

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I.

Nr. 11.

12. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. J. Backer, *Die sieben Metalle und die sieben Planeten*. Ausführungen über die mutmaßliche Begriffsverbindung von Mond-Ag, Sonne-Au, Merkur-Hg, Venus Cu, Mars-Fe, Jupiter-Sn u. Saturn-Pb in der babylon. Mythologie, übernommen von den Griechen u. Römern. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1630—32. 1923. Groningen.) GROSZFIELD.

Ch. M. van Deventer, *Ein Fall von Dissoziation, untersucht im 18. Jahrhundert durch die holländischen Chemiker*. Erwähnung einer Abhandlung von J. R. DEIMAN, A. PAETS VAN TROOSTWIJK, P. NIEUWLAND u. N. BOND „Mémoire sur la Nature des Sulfures Alcalins ou Foies de Soufre“ aus dem Jahre 1792, worin eine Unters. über das Verh. von NH_3 in Gasform u. H_2S über Hg beschrieben ist, wobei ein schwarzes Pulver (Hg_2S oder HgS) entstand. Das bei dem Vers. eintretende Dissoziationsgleichgewicht: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HS}$ wurde jedoch erst 1881 u. 1882 durch ISAMBERT genauer untersucht. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1650—51. 1923. Amsterdam.) GROSZFIELD.

Ernat Cohen, *Chemisch-Historische Notizen. Pasteur's Niederlage im „Institut“*. Schriftwechsel PASTEURS mit MITSCHERLICH in Zusammenhang mit PASTEURS vergeblicher Bewerbung um Mitgliedschaft der Academie für die Section der Mineralogie u. der Geologie im Jahre 1857. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1621 bis 1624. Utrecht.) GROSZFIELD.

Jozef Zawidzki, *Erinnerungen an Jan Babinski und seine wissenschaftlichen Arbeiten. Nekrolog*. J. BABINSKI wurde geboren 1873, gest. 12. Juli 1922. Er arbeitete besonders auf dem Gebiete der Zuckerchemie u. physikal. Chemie. (Rozniki Chemji 2. 57. 1921.) RABINOWITSCH.

Edgar F. Smith, *Charles Baskerville* †. Nachruf auf den am 18. 6. 1870 geborenen, am 28. 1. 1922 in New York gestorbenen Forscher. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3421—22. 1923.) JOSEPHY.

J. W., *Alexander Crum Brown* †. Lebensbeschreibung u. Würdigung der Werke des am 26. 3. 1838 zu Edinburgh geborenen am 28. 10. 1922 gestorbenen Gelehrten der Chemie, Krystallographie u. Physiologie. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3422—31. 1923.) JOSEPHY.

G. Rohde und P. Lipp, *Andreas Lipp*. (19. II. 1855—21. X. 1916.) Nachruf auf den Professor an der Techn. Hochschule in München nebst Inhaltsangabe u. Verzeichnis seiner Arbeiten. (Journ. f. prakt. Ch. 106. 77—107. 1923.) POSNER.

W. R. Dunstan und B. A. Keen, *Charles Mann Luxmoore* †. Nachruf auf den 1857 geborenen, 6. 4. 1922 gestorbenen Chemiker, Pharmaceuten u. Agrikulturchemiker. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3431—35. 1923.) JOSEPHY.

—, *Herbert McLeod*. Nachruf auf den am 9/2. 1841 in Newington geborenen u. am 3/10. 1923 verstorbenen Forscher. (Nature 112. 628. 1923.) BECKER.

Frank Wigglesworth Clarke, *Edward Williams Morley* †. Nachruf auf den am 29. 1. 1838 in Newark, New Jersey, geborenen, am 24. 2. 1923 gestorbenen Forscher der Chemie u. Physik. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3435—40. 1923.) JOSEPHY.

James Hopwood Jeans, *Gedächtnisrede auf van der Waals*. Nachruf auf den am 23. 11. 1837 in Leyden geborenen, am 8. 3. 1923 gestorbenen Gelehrten. Eingehende Betrachtungen der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3398—3414. 1923.) JOSEPHY.

J. E. Verschaffelt, *Über die Eigenschaften der Flüssigkeiten im gesättigten Zustande in der Nähe des kritischen Punktes*. Die vom Vf. entwickelte Methode zur Ableitung der Eigenschaften gesätt. Zustände in der Nähe des krit. Punktes aus der charakterist. Gleichung der Fl. besteht in der Reihenentwicklung des Drucks bezogen auf $v - v_k$ u. $T - T_k$ u. der Anwendung thermodynam. Prinzipien auf diese Zustandsgleichung in der Nähe des krit. Punktes. Vf. wendet diese Methode an auf eine besondere Zustandsgleichung, in der zum Ausdruck gebracht wird, daß jede Isotherme in einem bestimmten Punkt (krit. Isotherme beim krit. Punkt) eine analyt. Diskontinuität darstellt, die anscheinend durch die diesbezüglichen Beobachtungen bestätigt wird. Vf. hebt hervor, daß diese analyt. Diskontinuität im Verhalten der Isothermen, falls sie reell ist, nicht mit der physikal. Kontinuität der fl. u. gasförmigen Zustände, die lediglich verlangt, daß die Zustände homogener Fl. durch ein u. dieselbe charakterist. Gleichung darstellbar sind, im Widerspruch steht. Bzgl. der rechner. Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 158—69. 1923.) K. WOLF.

H. v. Euler und Erick G. Rudberg, *Reaktionskinetische Studien*. I. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 244; C. 1923. III. 1534) Vf. wenden ihr bei in wss. Lsg. verlaufenden hydrolyt. Rkk., die von verd. Säuren oder Basen katalysiert werden, aufgestelltes Grundprinzip auf die umkehrbare Rk. *Äthylacetat* \rightleftharpoons *Essigsäure* + *A.* an. Es berechnet sich für die reaktionsvermittelnden Ionen (Äthylacetatlg. im Gleichgewicht bei 20°; Esterkonz. = 0,05 n.; Essigsäure = *A.* = 0,87 n.; Katalysator 0,10 n. HCl) die Konz. $5 \cdot 10^{-9}$. Demnach ergibt sich für K_b der Essigsäure die Größenordnung 10^{-21} . Für den Umsatz im Gleichgewicht ergibt sich $k = 1,5 \cdot 10^6 = \log 0,05 - \log (0,05 - x)$; $x = 1,7 \cdot 10^{-6}$ Mol/Min. = $1,0 \cdot 10^{-4}$ Mol/Sek. Die Darst. des reagierenden Systems bringt im Sinne der Elektronentheorie zum Ausdruck, daß die im Estermol. dem C- u. O-Atom gemeinsame, eingezeichnete Elektronenbahn durch das H' abgelenkt wird. Dadurch wird das Radikal OC_2H_5 abgetrennt u. im Rest CH_3CO das abgegebene Elektron durch das OH' ersetzt. Bzgl. der Spaltung des Äthylacetats zeigt sich, daß der Temp.-Koeffizient der sauren Hydrolyse sehr angenähert gleich dem für die OH-Umwandlung von α -Glucose gefundenen ist (vgl. v. EULER u. HEDELIUS, Biochem. Ztschr. 107. 150; C. 1920. III. 581). Demnach ist der Temp.-Koeffizient der Rk. gegeben durch den der Ionisation der beteiligten Molekülararten (Ester u. W.). Für die Hydrolyse des Äthylacetats ist der Temp.-Koeffizient nur wenig größer als derjenige des Ionenprod. des W., woraus folgt, daß die Salzbildungswärme auch in diesem Falle gering ist. (Ztschr. f. Physik 16. 54—62. 1923. Stockholm.) K. WOLF.

P. N. Pawlow, *Über den molekularen Zustand reiner Flüssigkeiten*. III. (II. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1175; C. 1923. III. 1054.) Das Verhältnis des reduzierten Vol. einer Fl. zu dem von (als Bezugskörper angesehenen) CCl_4 hat für Alkohole, Eg. u. W. ein Minimum bei mittleren Temp., für übrige Fl. ist seine Temperaturabhängigkeit viel geringer. In der Reihe gesätt. KW-stoffe wächst es der Anzahl von C-Atomen proportional. Die Ggw. eines Ringes erniedrigt es, die Doppelbindung erhöht. Der Einfluß der Einführung von O, N usw. kann nicht durch additive Zahlen wiedergegeben werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1728—44. 1916. Odessa.) BIKERMAN.

M. N. States, *Der Viskositätskoeffizient von Helium und die Gleitung von Helium und Sauerstoff mittels der konstanten Abweichungsmethode*. Die Arbeiten von STACY (Physical Review [2] 21. 239; C. 1923. III. 1629) u. VAN DYKE (Physical Review [2] 21.

250; O. 1923. III. 1630) veranlaßten Vf., weitere Verss. über die *Gleitung*, unter Benutzung verschiedener Oberflächen u. anderer Gase, anzustellen. Beschreibung des von VAN DYKE benutzten durch Vf. abgeänderten App. Die Meßresultate sind in 6 Tabellen geordnet. Sorgfältig gereinigtes He , das nur eine spektroskop. Spur von H_2 aufwies, ergab für den Viscositätskoeffizienten bei 23° : $\eta_{23} = 1962,3 \cdot 10^{-7}$. Für polierte u. unpolierte Silberoxydoberflächen ergaben sich folgende Werte für die *Gleitung* $\zeta_{10} \cdot 10^7$: für die unpolierte Oberfläche, 123 (He); 61,1 (O_2), für die polierte Oberfläche, 160 (He) u. 70 (O_2). Für die früher beobachtete Änderung der *Gleitung* mit der Zeit wird das Freiwerden von adsorbierten Gasen an der Oberfläche, hauptsächlich O_2 im Falle einer Silberoxydoberfläche, verantwortlich gemacht. (Physical Review [2] 21. 662—71. 1923. Chicago, Univ.) K. WOLF.

W. Herz, *Über das b der van der Waalschen Gleichung*. Vf. weist auf die Proportionalität von b_k u. dem krit. Molvol. $M : d_k$ hin. Berechnet nach den Daten aus den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN u. HERZ u. NEUKIRCH (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 433; C. 1923. III. 1124) ist $(M : d_k) : b_k$ bei 58 von 72 Fällen zwischen 2,0 u. 2,4. Neben einigen Fl. weichen Ne, H u. He ab. In der Reihe der Edelgase stellt Ne in bezug auf b_k u. $M : d_k$ eine Unstimmigkeit vor. b_0 u. $M : d_0$ fallen sehr nahezu zusammen; in homologen Reihen organ. Verbb. wächst $M : d_0$ etwas stärker als b_0 mit steigendem Mol.-Gew. Die berechneten Werte sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 527—30. 1923. Breslau, Univ.) BEHRENDT.

W. C. M. Lewis, Doris E. Merriman und T. Moran, *Die Hydratation von Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure und die die Aktivität des Wasserstoffions bestimmenden Faktoren*. Vf. bestimmen die EK. der Kette: n. Kalomelektrode/gesätt. KCl-Lsg./n. Essigsäure + Saccharose/ H_2 bei 30° . Die Saccharosekonz. steigen von 0—1,755 Mol. pro l Lsg. Dementsprechend sinken die EK. von 0,4208 bis 0,4014 Volt, während die *Aktivitäten der H'* von 0,00476—0,0110 steigen. Weiter bestimmen Vf. die EK. der Kette: n. Kalomelektrode/gesätt. KCl-Lsg./0,1-n. HCl-Lsg. + Essigsäure/ H_2 bei 30° . Die Essigsäurekonz. steigen von 0—2 Mol. pro l. Die EK. sinken von 0,3477—0,3419 Volt u. die *Aktivitäten der H'* steigen von 0,0794—0,0996. In Übereinstimmung mit der *Aktivität der H'* u. der $[H^+]$ pro Einheit freien Wasserraums in der Saccharoselsg. ergeben sich 3 Mol. H_2O als Hydratationswasser der Essigsäure. — Vf. bestimmen weiter die EK. der Kette: n. Kalomelektrode/gesätt. KCl-Lsg./0,1-n. HCl + Saccharose/ H_2 bei 25° . Die Saccharosekonz. steigen von 0—2,047 Mol. pro l, die *Aktivitäten der H'* von 0,080—0,288. Die *Aktivitätsänderungen* lassen sich nicht allein durch die Raumkorrektur infolge Ggw. der Saccharose erklären. Die durch Einbeziehung der Verdünnungswärme berechneten *Aktivitätswerte* betragen 80—90% der experimentell bestimmten Zahlen. Der noch bleibende Überschuß ist möglicherweise auf die vermehrte Ionisation der Säure durch die Saccharose zurückzuführen. Auf Grund der Ergebnisse von FALES u. MORELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2071; C. 1923. I. 295) leiten Vf. aus den kinet. Verhältnissen der Saccharoseinversion durch HCl-Lsgg. den mittleren *Hydratationsgrad der HCl-Lsgg.* zu etwa 7 Mol. H_2O ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 702—12. 1923. Liverpool, Univ.) K. LINDNER.

David Charles Jones, *Binäre kritische Lösungstemperaturen als Kriterien der Reinheit von Essigsäure*. Vf. gibt die Löslichkeitskurven der Systeme *Essigsäure-Petroleum*, *Essigsäure-Cyclohexan*, *Essigsäure- CS_2* , aus denen sich der Punkt vollständiger Mischbarkeit (krit. Lösungstemp.) bestimmt, u. untersucht den Einfluß, den Ggw. von W. auf die binären krit. Lösungstemp. der 3 Systeme hat. — Die Löslichkeitsbest. wurden in kleinen, ca. 6 cm langen Glasröhrchen ausgeführt, durch deren seitliche Ansatzrohre die zu untersuchenden Substanzen mittels sorgfältig geeichter Pipetten eingeführt wurden. F. der *Essigsäure* bei Unters. des

Systems Essigsäure-Petroleum 16,5°, bei Unters. der beiden anderen Systeme 16,58°. Das Petroleum war von etwa vorhandenen arom. Verunreinigungen durch mehrtägiges Erhitzen am Rückflußkühler mit HNO_3 u. H_2SO_4 , durch Schütteln mit SiO_2 -Gel u. fraktionierte Dest. gereinigt worden. Zur Verwendung kam die zwischen 185 u. 195° übergehende Fraktion. — Die Löslichkeitskurven zeigen die n. gewölbten Formen. Im System Essigsäure-Petroleum liegt die krit. Lösungstemp. bei 50,15°; die Löslichkeitskurve wird bei 14° von der Gefrierpunktskurve geschnitten. Krit. Lösungstemp. für das System Essigsäure-Cyclohexan 4,2°, für das System Essigsäure- CS_2 3,9°. Bei diesen beiden Systemen liegen die Gefrierpunktskurven oberhalb der Löslichkeitskurven. — Ggw. von W. in der Essigsäure erhöht die krit. Lösungstemp. nahezu linear; u. zwar erhöht im System Essigsäure-Petroleum die Ggw. von 1% W. um etwa 32°. In den beiden anderen Systemen ist der Einfluß von W. wesentlich geringer. Diese Abhängigkeit der krit. Lösungstemp. von der Ggw. von W. liefert in der Best. der krit. Lösungstemp. eine empfindliche Methode, um den W.-Gehalt von Essigsäure in den untersuchten Systemen festzustellen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1374—84. 1923.)

MUGDAN.

David Charles Jones, *Ternäre kritische Lösungstemperaturen als Kriterien der Reinheit von Flüssigkeiten*. (Vgl. ORTON u. JONES, Journ. Chem. Soc. London 115. 1055; C. 1920. IV. 110 u. vorst. Ref.) Die Best. ternärer krit. Lösungsphänomene ist rasch u. leicht auszuführen u. hat besonders 2 Vorteile: Durch passende Wahl zweier Komponenten u. genaue Feststellung ihrer Konz. ist es möglich, 1. die Methode auf eine große Anzahl organ. Fl. auszudehnen, u. 2. den Punkt vollkommener Mischbarkeit bei Atm.-Druck innerhalb eines gewissen Temp.-Gebietes zu bringen. Der Vf. prüft die Anwendbarkeit seiner Methode an einer Anzahl einfacher organ. Verbb., die in *Essigsäure* vollkommen u. in W. nur teilweise l. sind, deren Unters. daher bei zunehmender Verd. der Säure notwendig zu ternären krit. Lösungstemp. führen muß. Eine graph. Übersicht der Ergebnisse für die ternären Systeme Essigsäure-W. u. 1. *Petroleum*, 2. *Gasolin*, 3. *Cyclohexan*, 4. OS_2 , 5. *Brommesitylen*, 6. CCl_4 , 7. *Xylol*, 8. *Toluol*, 9. *Bzl.*, 10. *Thiophen*, 11. *Phenctol*, 12. *Nitrobenzol* u. verwandte Verbb. gibt Figur 1 im Original; verd. man die Essigsäure entsprechend einer Verschiebung des F. von +17 bis -5°, so erhält man mit den als Ordinaten aufgetragenen organ. Fl. eine ternäre krit. Lösungstemp. von ca. 20°, falls das Verhältnis Essigsäureleg. : organ. Fl. wie 0,5824 ccm : 0,4959 ccm ist.

Löslichkeitsbeziehungen in den Systemen: Essigsäure-Cyclohexan, Essigsäure-Nitrobenzol u. Essigsäure-p-Nitrotoluol. Figur 2 des Originals gibt die Löslichkeitskurven für *Cyclohexan*-wasserfreie Essigsäure (A), Cyclohexan-99,72%ig. Essigsäure (B), Cyclohexan-98,8%ig. Essigsäure (C), p-Nitrotoluol-83,2%ig. Essigsäure (D) u. Nitrobenzol-83,2%ig. Essigsäure (E). Sehr deutlich ist der Unterschied in den Löslichkeitskurven für binäre Systeme (A), ternäre Systeme, in denen die dritte Komponente nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, (B u. C) u. ternäre Systeme, in denen alle 3 Komponenten in verhältnismäßig großen Mengen vorhanden sind. (D u. E) Im System wss. Essigsäure-Nitrobenzol erhält man bei Benutzung einer Essigsäure vom F. = -5,4° (83,2%ig.) eine krit. Lösungstemp. bei 17,3°. Mit dem Nitrobenzol verwandten organ. Fl. erhält man bei Anwendung einer Säure vom F. = 11,8° u. denselben Mengenverhältnissen der Komponenten folgende krit. Lösungstemp.: Nitrobenzol 22,5°, m-Nitrotoluol 52°, o-Chlornitrobenzol 56,8°, o-Nitrotoluol 42,55°, p-Nitrotoluol 46°, Brommesitylen 2°. Die Einführung einer zweiten Nitrogruppe scheint einen Löslichkeitseffekt in entgegengesetzter Richtung zu bewirken, wie die Einführung der ersten. Der Einfluß der Methylgruppe scheint derselbe zu sein im Falle Bzl.-Toluol u. Nitrobenzol-Nitrotoluol.

— Bzl.-wss. Essigsäure: Die krit. Lösungstemp. mit einer Essigsäure vom $F. = 0,9^{\circ}$ (88,3%, ig.) liegt bei etwa 15° . Von den typ. Verunreinigungen des Benzols: Thiophen, Toluol, Gasolin, Cyclohexan u. n-Butylalkohol beeinflussen Gasolin u. Cyclohexan die krit. Lösungstemp. fast gleich. Die Methode erweist sich als sehr geeignet, um die Konz. von n-Butylalkohol in Bzl. zu bestimmen. — CS_2 -wss. Essigsäure: Best. von S in CS_2 : Die krit. Lösungstemp. mit einer Essigsäure vom $F. = 15,3^{\circ}$ liegt bei $12,4^{\circ}$. Sie ist sehr empfindlich gegen Anwesenheit von S: 1% S erhöht sie um $4,7^{\circ}$. 1% Bzl. erniedrigt die krit. Lösungstemp. des Systems um $1,5^{\circ}$.

Sowohl auf binäre als auf ternäre krit. Lösungstemp. hat jede Verunreinigung ihre spezif. Wrkg., die man kennen muß, um die Anwendbarkeit der Methode zur Best. dieser Verunreinigung zu ermessen. — Ggw. einer Verunreinigung in der zweiten Komponente kann bei Best. binärer krit. Lösungstemp. nicht festgestellt werden. Dieser Fehler kommt bei Best. ternärer krit. Lösungstemp. nicht in Betracht. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1384–94. 1923. London, HOPKINS UNIV.)

MUGDAN.

G. Tammann, *Das chemische Verhalten fester Stoffe*. Zusammenfassender Vortrag über das chem. u. physikal. Verh. der Mischkrystalle, binärer Schmelzen, pulverförmiger Gemenge, Gläser, Legierungen an Hand neuerer Arbeiten. Vfl. weist besonders auf die Bedeutung des Auftretens innerer Diffusion, sowie auf die Schutzwrkkg. der inaktiven Atomkomplexe hin. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 509 bis 518. 1923. Göttingen.)

K. LINDNER.

C. Kelber, *Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur*. VI. Der Einfluß des Sauerstoffs auf Nickelkatalysatoren. Der Einfluß von Wasser auf Nickelkatalysatoren bei erhöhter Temperatur. Reduktionstemperatur und Aktivität. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2255; C. 1921. III. 1403.) Das Übertragungsvermögen von Träger-Nickel-Katalysator gegenüber zimtsaurem Na ist ungefähr gleich der Aktivität von Ni enthaltendem trägerfreiem Katalysator. — Schüttelt man den Trägerkatalysator nach dem Einsaugen von W. mit O, so nimmt er ungefähr die gleiche Menge auf wie der trägerfreie, obwohl er nur den sechsten Teil Ni wie jener enthält. Ersterer ist dann, wenn auch in geringem Maße, wieder akt. im Gegensatz zu dem trägerfreien Katalysator. Längeres Behandeln mit H_2 gibt beiden Katalysatoren wieder eine ziemliche Aktivität. (Über die einzelnen Verss. vgl. Tabellen im Original). — Der in W. suspendierte schwarze Trägerkatalysator geht beim Erhitzen in H_2 -Atmosphäre unter bedeutender Vermehrung des H_2 -Vol. über Grau in Graugrün über u. erleidet eine starke Abnahme seiner Aktivität. Zieht man bei der Einw. von W. auf den Trägerkatalysator einen Schluß aus der Menge des entwickelten H_2 auf die Art des entstandenen Oxyds, so ergibt sich, daß weniger H_2 entsteht, als Ni bei der Umwandlung in Nickeloxydul aus W. entwickelt wurde. Es bildet sich wohl in der Hauptsache NiO, die tieferliegenden Teilchen werden aber nicht oder nur unvollständig angegriffen. Die noch vorhandene mäßige Aktivität wird durch die Ggw. geringer Mengen elementaren Ni erklärt, das sich der Oxydation durch W. entzogen hat. — Die aus W. u. Ni-Metallträgerkatalysator durch Oxydation entstehenden Oxydkatalysatoren sind fast inaktiv, im Gegensatz zu den aus Oxyden durch Red. gewonnenen. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der akt. Anteil des durch Red. bei $200-220^{\circ}$ von WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 131; C. 1921. I. 758) erhaltenen Katalysators nicht NiO, sondern metall. Ni ist u. das Oxyd nur als Träger dient. Nickelsuboxyde als katalyt. wirksamen Anteil anzunehmen, ist irrig. — Unter den Bedingungen, bei denen der Trägerkatalysator durch W. unter Abgabe von H_2 oxydiert wird, gelang eine Oxydation des trägerfreien Ni-Katalysators nicht, es ist weder die Entw. von H_2 ,

noch Abnahme der Aktivität festzustellen. — Während die ohne Träger über 400° hergestellten Katalysatoren eine wesentliche Einbuße ihrer Aktivität erleiden (bei 550° ist er schon prakt. inaktiv), besitzt der auf Träger niedergeschlagene Ni-Katalysator auch nach der Red. bei Temp. über 400° ein gutes Übertragungsvermögen. Das Optimum der Aktivität liegt bei 350°, dann erfolgt eine ständige Abnahme der Aktivität, aber, auch bei 1000° reduziert, ist noch ein bescheidenes Übertragungsvermögen beim Trägerkatalysator vorhanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 136—41. Heilbronn, Lab. v. KRAEMER & FLAMMER.) BUSCH.

C. Kelber, *Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur. VII. Hydrierungen mit elementarem Nickel unter Ausschluß von Sauerstoff.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat Hydrierungen mit Ni-Katalysatoren angestellt, bei denen sowohl die zu hydrierende Substanz wie das Lösungsm. frei von gel. u. gebundenem O waren, um den Einwand von WILLSTÄTTER u. SEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1394; C. 1923. III. 378) auszuschalten, daß der nötige O aus der wss. Lsg. entnommen werden könnte. — *Diphenyldiacetylen* u. *Azobenzol* wurden mit bei verschiedenen Temp. im H₂ reduziertem Nickelcyanür als Katalysator in Hexan als Lösungsm. glatt u. schnell hydriert. Es muß also elementares Ni sein, das die Hydrierung katalysiert. — Ebenso wie der bei 300° aus Nickelcarbonat hergestellte Katalysator eine wesentlich erhöhte Aktivität gegenüber dem bei 450° gewonnenen zeigt (vgl. KELBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 55; C. 1916. I. 289), zeigt auch der aus Nickelcyanür hergestellte Katalysator ein ähnliches Verh. Ausschließlich die durch die erhöhte Temp. bedingte Oberflächenänderung des Katalysators ist es also, die eine Verminderung der Aktivität hervorruft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 142—43. Heilbronn, Lab. von KRAEMER & FLAMMER.) BUSCH.

N. Zelinsky und P. Borisoff, *Über die katalytische Hydrogenisation von Pyridin.* Beim Überleiten von Pyridindämpfen über platinierter 40%ig. Asbestfäden in einer H₂-Atmosphäre bei 150° entsteht reines Piperidin. — Wird gleich hinter dem Pyridin Benzol durch das Rohr getrieben, so entsteht Cyclohexan; demnach wird Platinschwarz bei 150° durch Pyridin nicht vergiftet. — Gebraucht man den zur Red. von Pyridin benutzten platinieren oder palladierten Asbest zur Dehydrogenisation von Piperidin, welche Rk. schon bei ca. 250° sehr glatt verläuft, so büßt der Katalysator die Fähigkeit, Hydrogenisationsprozesse zu vermitteln, gänzlich ein, sowohl gegenüber Pyridin, als auch gegenüber Bzl.; er ist nun nicht mehr imstande, die Dehydrogenisation von Cyclohexan zu bewirken, behält aber weiter die Fähigkeit, Piperidin zu dehydrogenisieren. — Mit 45%ig. Palladiumasbest wurde ebenso Bzl. zu Cyclohexan hydrogenisiert; wurde das Rohr unmittelbar danach zur Hydrogenisation von Pyridin verwandt, so entsteht Piperidin. Der Pd-Katalysator ist nach der geleisteten Red. von Pyridin für das Bzl. vergiftet u. hat sein Reduktionsvermögen gegenüber diesem KW-stoff eingebüßt. Dagegen bleibt seine Aktivität gegenüber Pyridin erhalten. — Auch 10%ig. Palladiumasbest besitzt noch gute Red.-Wrkgg. gegenüber Pyridin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 150—53. Moskau, Org. Lab. d. I. Univ.) BUSCH.

W. D. Cohen, *Die Lichtoxydation von Alkohol. III. Der photokatalytische Einfluß einiger Ketonreihen auf die Lichtoxydation von Äthylalkohol.* (II. vgl. BOESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 433; C. 1921. III. 1318.) Um festzustellen, welcher Zusammenhang zwischen der Konfiguration eines Ketons u. seinem photokatalyt. Einfluß auf die Oxydation eines Alkoholes besteht, untersuchte Vf. den Einfluß einiger Ketonreihen auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Alkohol. — Beschreibung des benutzten Lichtthermostaten. — Bei der Rk. Licht + Keton + A. + O₂ = Keton + Aldehyd + H₂O verschwindet eine gewisse Menge O₂; ein Maß für die photokatalyt. Aktivität ist die Geschwindigkeit der O₂-Aufnahme. Als Lösungsm.

bezw. zu oxydierende Fl. wurde absol. A. benutzt. Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 244; C. 1921. III. 785) berichtet seine frühere Schlußfolgerung, daß für die photochem. Red. der Ketone W. ein starker Antikatalysator sei, da Verss. keine nennenswerte antikatalyt. Wrkg. von W. ergaben. (Vgl. HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organ. Chemie, 2. Aufl. [1922.] Bd. II. S. 983.) — Es wurden folgende Verbb. untersucht: *Benzophenon*, *Phenylcyclohexylketon*, *Dicyclohexylketon* (bei allen Konz. inakt.), *Phenyl-n-hexylketon*, *Di-n-hexylketon* (bei allen Konz. inakt.) *Acetophenon*, *Propiophenon*, *Phenylbenzylketon*, *Diphenylacetophenon*, *Triphenylacetophenon* (β -Benzpinakoline) (inakt.), *Aceton* (bei allen Konz. inakt.), *Monophenylacetone*, *s. Diphenylacetone*, *a. Diphenylacetone*, *Triphenylacetone-1,1,2*, *s. Tetraphenylacetone*, *Phenylfurylketone*, *Diacyl*, *Benzil*, *Acetylbenzoyl*, *Furil*, *Benzfuril*, *Terephthalophenon*, *Isophthalophenon*, *Phenanthrenchinon*, *Anthrachinon*, *Campherchinon*, *Fluorenon* (bei allen Konz. inakt.), α -*Hydrindon*, β -*Hydrindon* (als Photokatalysator unbrauchbar), *Indandion-1,2*, *Pentantriketone* (inakt.), *Diphenyltriketone* (inakt.), *Allozan* (äußerst geringe Aktivität). Die Versuchsergebnisse führen zu nachstehenden Folgerungen. Die Aktivierungsgeschwindigkeiten sind innerhalb ziemlich weiter Grenzen unabhängig von der Konz. des Ketons. Für die Photoaktivität der Monoketone ist im allgemeinen der „aromat.“ Charakter noch an den mehr oder weniger s. Bau des Mol. gebunden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 555–67. 1923. Delft, Techn. Hochsch.) K. WOLF.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

G. C. Evans, *Eine Bohr-Langmuir-Transformation*. Vf. betrachtet das Bohrsche u. das Langmuirsche Atom hinsichtlich der Frage, ob alle „Vorgänge“ des einen Systems denen des anderen äquivalent sind. Die mathemat. Ausführungen sind im Original nachzulesen. Vf. schließt, daß das Langmuirsche statische Atom (für chem. Vorgänge) dem Bohrschen (für Strahlungserscheinungen) äquivalent ist. Die Transformation von dem einen System zum anderen wird als mechan. Vorgang aufgefaßt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 230–36. 1923. Rice Institut.) K. WOLF.

J. F. T. Young, *Über eine Anwendung der Theorie des Magnetismus zur Berechnung der Atomdurchmesser*. Vf. berechnet aus der magnet. Suszeptibilität für das Atommodell von BOHR u. von LANGMUIR die Atomdurchmesser. Für die Halogene stehen die berechneten Werte mit den durch die Röntgenstrahlenanalyse an Kristallen bestimmten Zahlen einigermaßen in Einklang, während die vom Vf. berechneten Radien der Metallatome durchweg viel tiefer liegen als die gemessenen Werte.

	Magnet. Suszeptibilität (Vf.)		Viscosität RANKINE	Kompressibilität RICHARDS	Atomstruktur LANDÉ	Röntgenstrahlen	
	Bohrmodell	Langmuirmodell				DAVEY	BRAGG
Cl	1,4	1,7	1,43	1,4	1,6	1,56	1,05
Br	1,3	1,3	1,59	1,5	1,8	1,73	1,19
J	1,5	1,5	1,75	1,7	2,0	1,98	1,4

(Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. Sekt. III. 49–61. 1922.)

BECKER.

Gregor Wentzel, *Über den Elektronen absorbierenden Querschnitt der Atome*. Vf. leitet durch eine Betrachtung der Gesetze des kontinuierlichen Röntgenspektrums den inneren Radius r ab, welcher als Wirkungsquerschnitt der Atome gegen langsam bewegte Elektronen für die Durchlässigkeit derselben durch die zentralen Atombereiche in Betracht kommt. Ist l der Abstand des Elektrons am Kern, in welchem der Betrag der potentiellen Energie des Elektrons den Betrag seiner ur-

sprünglichen kinet. Energie erreicht, a eine konstante Länge, etwa 1 \AA ., so ergibt sich empir. $1/r = 1/l + 1/a$. Diese Formel ist auch anwendbar für die Berechnung des ringförmigen Umladungsquerschnittes von H^+ -Kanalstrahlen u. α -Strahlen. (Ztschr. f. Physik 15. 172—97. 1923.)

BECKER.

P. Weiß, *Über das Atommoment von Sauerstoff*. Hinsichtlich der klass. Berechnung der Atommomente führt die Quantelung der Elektronenbahnen nach SOMMERFELD u. nach PAULI (Physikal. Ztschr. 21. 615; C. 1921. I. 704) zu Widersprüchen. Vf. nimmt an, daß in den Atomen u. in den Moll. magnet. oder elektrostat. Felder vorhanden sind. Diese Felder sind, bezogen auf das äußere magnet. Feld, als sehr starke aufzufassen. Die Bahnenquantelung läßt sich mit Bezug auf die Richtung der vom Mol. mitgeführten intramolekularen bzw. intraatomaren Felder durchführen. Die in der Magnetentheorie benutzten Atommomente werden unter der Voraussetzung berechnet, daß das magnet. Mol. die an ein Atom der paramagnet. Substanz gebundene Masse ist. Für O_2 ergibt sich folgendes. Die spezif. Wärme bei konst. Vol. u. das Verhältnis der beiden spezif. Wärmen bei diesem Gas verlangen 5 Freiheitsgrade u. demnach die starre Verbindung der 2 Atome. Demnach ist das magnet. Mol. $O_2 = 32$. Die molekulare Curiekonstante ist $C = 32 \cdot 0,03158$, demnach das molekulare Moment $\sigma_0 = \sqrt{3RC}$; für die Magnetonzahl im O_2 ergibt sich $n = 14,132$. Nach der neuen Elektronentheorie ist das magnet. Mol. das Atom selbst u. die molekulare Curiekonstante $C = 16 \cdot 0,3158$, woraus sich die Magnetonzahl pro Atom zu $n = 9,992$ ergibt. (Journ. de Physique et le Radium [6.] 4. 153—57. 1923.)

K. WOLF.

Saul Dushman, *Elektronenemission aus Metallen als Funktion der Temperatur*. (Vgl. DAVISSON u. GERMER, Physical Review [2.] 20. 300; C. 1923. III. 1376.) Vf. leitet unter der Voraussetzung, daß die Elektronenemission aus einem Metall thermodynam. der Verdampfung eines einatom. Gases äquivalent ist, eine Gleichung ab, indem er das NERNSTSCHE Wärmethorem auf einatomige Dämpfe anwendet. Diskussion der Vorteile dieser Gleichung gegenüber der RICHARDSONSchen. Aus den experimentellen Daten wurden die Werte der Arbeitsfunktion in Volt berechnet u. ergaben für W 4,53; Th 2,94; Mo 4,31; Ta 4,40; Ca 2,24 bis auf $\frac{1}{2}$ —1%. Die Werte für U 3,28; Zr 3,28; Y 3,19; Ce 3,07 sind obere Grenzwerte. Im allgemeinen sind die Werte um so niedriger, je größer das Atomvolumen. (Physical Review [2.] 21. 623—36. 1923. Schenectady [N. Y.]

K. WOLF.

Saul Dushman, *Theorie der Elektronenemission*. (Vgl. vorat Ref.) Vf. diskutiert den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit u. Feldstärke auf die Elektronenemission, unter Hinweis auf seine in Gang befindliche experimentelle Prüfung der Theorie von SCHOTTKY (Ztschr. f. Physik 14. 63; C. 1923. I. 1522). Wählt man solche kathodische Feldstärken, daß die Arbeitsfunktion der Emission bis fast auf Null sinkt, so wird die Elektronenemission unter diesen Verhältnissen nicht länger einem Exponentialgesetze gehorchen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 125—40. 1923. Schenectady. N. Y. Sep.)

K. WOLF.

Oliver Lodge, *Der Äther und Elektronen*. Ausblick auf Beziehungen zwischen der Natur des Weltäthers u. der der Elektronen. (Nature 112. 185—92. 1923.) BE.

J. A. Gray, *Die Umwandlung von Elektronenenergie in elektromagnetische Energie*. Wenn eine bestimmte Anzahl von Elektronen (Kathoden- oder β Strahlen) dünne Schichten von verschiedenen Substanzen mit bestimmter Geschwindigkeit durchqueren, dann wird ein Anteil ihrer Energie in elektromagnet. Strahlung umgewandelt, der dem Quadrate der Atomnummer der Substanz proportional ist. Unter diesen Umständen hängt die umgewandelte Energie nur von der Masse der durchstrahlten Schicht u. von der Anzahl der β -Teilchen ab, ist aber von der Geschwindigkeit unabhängig. Dieses wird durch eine einfache mathemat. Überlegung klar gestellt. (Nature 111. 878. 1923. Montreal, Univ.)

BECKER.

C. Davisson, *Die Elektronenzerstreuung durch einen positiven Kern mit begrenztem Feld.* (Vgl. WILSON, Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 9; C. 1923. I. 10; SCHONLAND, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 101. 299; C. 1923. I. 278.) Vf. stellt eine einfache Theorie für die Elektronenzerstreuung auf, unter Vernachlässigung der Elektronenmassenänderung mit der Geschwindigkeit. Bzgl. der mathemat. Einzelheiten u. entwickelten graph. Methode sei auf das Original verwiesen. (Physical Review [2.] 21. 637—49. 1923.) K. WOLF.

E. O. Hulburt, *Die Ablenkung eines Elektronenstromes durch elektromagnetische Strahlung.* Vf. zeigt, daß die klass. Berechnung für die maximale Winkelablenkung den Ausdruck $He/m\omega$ liefert, worin $\omega/2\pi$ die Strahlungsfrequenz u. H die entsprechende Feldstärke ist. Für Sonnenlicht ($H = 0,04$) ergibt sich nur $4 \cdot 10^{-10}$, ein experimentell nicht nachweisbarer Betrag, während intensive X-Strahlen zu einem Betrag von der Größenordnung 10^{-13} führen. Sollten weitere Unterss. die von LAPP (Physical Review [2.] 20. 104. [1923]) erzielte, beobachtbare Ablenkung mit X-Strahlen bestätigen, so würde ein direkter Widerspruch mit der klass. Theorie entstehen, auf den Vf. hinweist. (Physical Review [2.] 21. 650—52. 1923. Jowa, Univ.) K. WOLF.

M. F. Skinker und I. V. White, *Die Bewegung von Elektronen in Kohlenoxyd, Stickoxydul und Stickoxyd.* (Vgl. SKINKER, Philos. Magazine [6] 44. 994; C. 1923. III 972.) Vff. messen wie früher bei CO_2 die Geschwindigkeit W eines Elektrons in Richtung eines elektr. Feldes u. die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Feldstärke z bei einem bestimmten Gasdruck p . Die Gase kann man nach ihrem Verh. in 2 Gruppen einteilen: 1. solche wie N_2 , H_2 , Ar , CO_2 , in welchen die Elektronen keine Neigung zur B. von Ionen zeigen, u. wo die Geschwindigkeiten Funktionen von z/p sind, u. 2. solche wie O_2 , welche Ionen bilden u. wo die Geschwindigkeiten für einen gegebenen Wert von z/p sinken, wenn p ansteigt. Vff. fanden, daß CO_2 u. CO sich wie die erste Gruppe verhalten, während N_2O Ionen zu bilden vermag. Mit NO wurden verschiedene Resultate erhalten. Für kleinere Werte von z/p sind hier die Geschwindigkeiten Funktionen von z/p , u. mittels direkter Messung waren hier eine geringe Anzahl von Ionen nachweisbar. Bei einem größeren Verhältnis z/p , wenn viel Ionen nachweisbar sind, hörte diese Proportionalität auf. Die Meßergebnisse sind im Original in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. (Philos. Magazine [6] 46. 630—38. 1923. Oxford.) BECKER.

H. D. Smyth, *Die Ionisation von Stickstoff durch Ionenstoß.* (Vgl. Nature 111. 810; C. 1923. III. 351.) Vf. untersuchte das Ionisierungspotential des N_2 nach einer ähnlichen Methode, wie sie für Hg angewendet wurde. Die von einem Glühdraht ausgesandten Elektronen werden zuerst durch ein beschleunigendes elektr. Feld geschickt u. dann auf ihrem weiteren Weg derart verzögert, daß sie nicht den Spalt einer Kammer zur Analyse positiver Strahlen erreichen können. Andererseits wurden die Ionen durch die beiden letzten Felder beschleunigt u. gelangen mit einer gewissen Geschwindigkeit in die Kammer. Aus den m/e Messungen ergab sich, daß die bei 16,9 Volt einsetzende Ionisation durch die B. einfach geladener Molekularionen bedingt ist. ($\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+$). Zweifach geladene Atomionen treten bei $24,1 \pm 1,0$ Volt auf ($\text{N}_2 \rightarrow \text{N}^{++} + \text{N}$) u. einfach geladene Atomionen werden bei $27,7 \pm 0,8$ Volt gebildet ($\text{N}_2 \rightarrow \text{N}^+ + \text{N}^+$). Bei höheren Spannungen trat zwischen 350 u. 400 Volt eine starke Zunahme der Atomionen auf. Dies entspricht der K-Grenze des N_2 , welche von FOOTE u. MOHLER (The Origin of spectra [1922]) zu 375 Volt bestimmt wurde. Es wurden auch eine geringe Anzahl negativ geladener Molekülionen, jedoch keine negativen Atomionen beobachtet. Auch wurden kleine Mengen OH^+ - oder OH_2^+ -Ionen gemessen. Aus den Energiegleichungen ergibt sich unter der Annahme einer Dissoziationsarbeit des N_2 von 6 Volt (138000 cal.) als erstes Ionisierungspotential des N-Atoms 11 Volt, als zweites

Ionisierungspotential 18 Volt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 104. 121—34. 1923.) BECKER.

K. T. Compton, *Ionisation und Aktivierung von Gasen*. (Vgl. CARIO u. FRANCK, Ztschr. f. Physik 11. 161; C. 1923. I. 1114.) Rückblick auf die bisher durchlaufenen Erkenntnisstufen bei der Gasionisation. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 115—23. 1923. Princeton, Univ. Sep.) K. WOLF.

A. Günther-Schulze, *Der Einfluß der Kathodenform auf die normale Stromdichte der Glühentladung*. Die mit einer U-förmigen Kathode in H_2 durchgeführten Verss. zeigen, daß bei geeignetem Gasdruck die n. Stromdichte zwischen den Schenkeln der Kathode ein Vielfaches derjenigen einer flachen Kathode ist. Werden die Schenkel einander genähert, so nimmt die Dicke des Dunkelraumes ab. Diese Erscheinungen werden dadurch erklärt, daß die emittierten Elektronen im Dunkelraum Ionen erzeugen. Weitere Verss. werden mit Rücksicht auf die analogen Erscheinungen im Felde des abnormalen Kathodenfalles vorbehalten. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 361—70. 1923. Berlin. Sep.) K. WOLF.

Werner Braunbek, *Kraft und Feld an der Kathode einer elektrischen Glimmentladung*. (Ztschr. f. Physik 21. 204—18. Stuttgart, Techn. Hochsch.) BEHRE.

H. Bateman, *Lichtquanten und Interferenz*. Es wird der Unterschied zwischen einem Elektron u. einem Lichtquantum hervorgehoben. Vf. bemerkt, daß der von COMPTON (S. 395) betrachtete Absorptionstypus nicht der einzig mögliche ist u. durch Ausstattung des Quantums mit einem Feld die nach COMPTON durch ein Quantum in einer großen Anzahl Atomen erzeugten kleinen Schwingungen möglich sind. Demnach ist die Interferenzerscheinung mit der Quantentheorie durchaus verträglich. (Nature 112. 239. 1923. Pasadena, Technol. Inst.) K. WOLF.

Fritz Weigert, *Zur Photochemie der photographischen Trockenplatte*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 99. 499; C. 1922. I. 608.) Vf. erklärt die von EGERT u. NODDACK (Sitzungaber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1923. 116; C. 1923. III. 973) gemachte Annahme, daß die Absorption der Platten im Rot nur ein Gelatineeffekt ist, für unrichtig. Wenn man der Absorption der Gelatine eine so große Wrkg. auch zuschreibt, so muß sie allerdings anders berechnet werden; bei korrekter Rechnungsweise erreicht aber das „Güteverhältnis“ keineswegs den Wert 1. (Ztschr. f. Physik 18. 232—37. 1923. Leipzig.) BIKERMAN.

Albert Nodon, *Beziehungen zwischen der Radioaktivität des Radiums und der Aktivität der Sonnenstrahlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1086; C. 1923. I. 1345.) Eine radiograph. Platte, die mit einem mit kleinem Loch versehenen Bleischirm geschützt war, befand sich in einem Gestell aus schwarzer Pappe, an dessen Außenseite ein wenig Ra-Salz befestigt war. Die Einw. auf die empfindliche Platte erwies sich als abhängig vom Grade der elektromagnet. Aktivität der Sonnenstrahlung u. der Ultrastrahlung. Ohne Zwischenschaltung radioaktiver Substanzen war die photograph. Platte auch bei längster Sonnenbestrahlung unempfindlich. Auch Erhöhung der Temp. blieb ohne Einfluß auf die Resultate. Die auf photograph. Wege gemachten Messungen fanden ihre Bestätigung durch das Elektrometer. Die Strahlungsintensität ist bei bedecktem Himmel abgeschwächt u. im Innern eines Raumes geringer. Sie wächst mit ansteigender Horizontalkomponente proportional der Sonnenstrahlungsstärke u. dem Stand der Sonne am Horizont. Das Absorptionsvermögen verschiedener Substanzen für die Ultrastrahlung wächst in der Reihenfolge: Celluloid, Al, Glimmer, Pappe, Blei u. ist dem der γ -Strahlung vergleichbar. Die stärkste Absorption erfolgt durch Substanzen mit hoher Atomzahl. Langsame Strahlen werden bei geringer Schichtdicke absorbiert, solche mit größerer Geschwindigkeit hindurchgelassen, bei größerer Schichtdicke werden nur jene mit sehr kurzer Wellenlänge hindurchgelassen. — Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die Wrkg. radioaktiver Substanzen — denn nur in ihrer Anwesenheit konnten

die Erscheinungen auf der Platte u. am Elektrometer wahrgenommen werden — von der Aktivität der Sonnenstrahlung stark beeinflußt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1705—7. 1923.)

HORST.

Irène Curie, *Über die Längenverteilung der α -Strahlen.* (Vgl. HENDERSON, Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 56; C. 1923. I. 878.) Die die Ionisationsänderung auf dem Wege eines α -Strahlenbündels darstellende Braggsche Kurve ist sowohl von der Änderung des Ionisationsvermögens entlang der durchlaufenden Strahlenstrecke, wie von dem Längenverteilungsgesetz der Strahlen des Bündels abhängig. Vf. bestimmt die Längenverteilung der α -Strahlen auf photograph. Wege, mit Hilfe des Wilsonschen App. Es werden *Poloniumstrahlen* benutzt. Die Verss. ergeben, daß die Längen der α -Strahlen von Polonium sich nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz verteilen, mit Ausnahme der kurzen Strahlen, die im Überschuß auftreten. Die wahrscheinlichste durchlaufene Strecke beträgt ca. 3,85 cm in trockner Luft, bei 15° u. 760 mm Hg-Druck. Das Wahrscheinlichkeitsgesetz unterscheidet sich nur wenig von dem, das BOHR theoret. voraussagte. Auf Grund dieses Verteilungsgesetzes u. der Ionisationskurve wird in Übereinstimmung mit der Braggschen Annahme festgestellt, daß das Ionisationsvermögen der einzelnen α -Strahlen kurz vor dem Strahlenende ein Maximum durchläuft u. hierauf rasch abnimmt. Bezüglich der kurzen Strahlen, die dem Wahrscheinlichkeitsgesetz nicht gehorchen, werden verschiedene Deutungsmöglichkeiten gestreift. Kurvenbilder u. photograph. Aufnahmen erläutern den Text. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 170—84. 1923.)

K. WOLF.

E. Rüdhardt, *Über den Zusammenhang zwischen Kernneutralisierung und Sekundärstrahlung bei den α -Strahlen und Kanalstrahlen.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 15. 164; C. 1923. III. 424.) Die Formel für die Weglänge L eines Kernes von der Ordnungszahl ϵ , $L = m^2 v^4 / 4 N \pi e^2 \epsilon^2$, worin m u. e die M. bzw. die Ladung des Elektrons, v die Geschwindigkeit des Kernes u. $N = N_0 \cdot n \cdot p / 760$ (N_0 die Loschmidtsche Zahl pro ccm bei 300° K, n die Zahl der pro gaskinet. Zusammenstoß des Kernes mit einem Gasmol. freigemachter Elektronen) bedeuten, kann einer Prüfung unterzogen werden, wenn man $n = s/Q$ setzt, wo s die „differentiale Sekundärstrahlung“ (vgl. BAERWALD, Ann. d. Physik [4] 65. 167; C. 1921. III. 805) u. Q die Zahl der gaskinet. Zusammenstöße des Kernes pro cm ist. Die Übereinstimmung mit den Messungen BAERWALDS ist befriedigend; desgleichen mit den Messungen RUTHERFORDS (S. 124) an α -Teilchen in der Luft. — Eine experimentelle Unters. zeigte, daß die Abhängigkeit der freien Weglänge der H-Kanalstrahlen von der Geschwindigkeit im H₂ u. im Ne-He-Gemisch verschieden ist. (Ann. d. Physik [4] 73 228—36. München, Univ.)

BIKERMAN.

B. F. J. Schonland, *Der Durchgang von Kathodenstrahlen durch die Materie.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 101; 299; C. 1923. I. 278.) Vf. bestimmt mit einer ähnlichen Versuchsanordnung wie WHIDDINGTON (Proc. Royal Soc. London Serie A. 89. 545; C. 1914. I. 1398.) die Absorption von β -Strahlen mit $6,0 \cdot 10^9$ bis $1,2 \cdot 10^{10}$ cm/Sek. Geschwindigkeit in Al, Cu, Ag, Au-Folien u. jenen Anteil der Kathodenstrahlen, welcher durch die Metalle hindurchgeht. Die Sekundenstrahlung konnte eliminiert werden. Der absorbierte Anteil der Strahlung hängt von der Foliendicke u. der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen für alle untersuchten Metalle in der gleichen Weise ab. Dagegen ist die Reichweite des durchgelassenen Anteils von der Art des absorbierenden Materials abhängig. Es zeigte sich für ein u. dieselbe Geschwindigkeit das Prod. aus Reichweite \times D. für sämtliche verwendeten Metalle konstant, während das Prod. Reichweite $+$ Ordnungszahl mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt. Vf. erklärt diese Resultate aus der Bohrschen Absorptionstheorie, mit welcher sie quantitativ im Einklang sind. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 104. 235—47. 1923.)

BECKER.

A. V. Douglas, *Die Absorption und der effektive Weg von β -Strahlen im Radium E*. Als Strahlenquelle wendet Vf. RaE an, da dieses homogene β -Strahlen von definierter Geschwindigkeit emittiert. Es zeigt sich, daß bei der Streuung unter großen Winkeln weniger als 10% an Energie verloren werden. Die Reichweiten der β -Strahlen in verschiedenen absorbierenden Medien nehmen mit wachsender Ordnungszahl der Absorber fast linear ab. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. Sekt. III. 113—124. 1922.) BECKER.

J. A. Gray, *Primäre und sekundäre β -Strahlen*. Vf. weist darauf hin, daß er ähnliche Verss. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 87. 487; C. 1913. I. 495), wie DOUGLAS (vgl. vorst. Ref.) unternommen hatte, bei welchen er fand, daß primäre Röntgen- u. β -Strahlen bedeutend stärker absorbiert werden als sekundäre. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. Sekt. III. 125—128. 1922.) BECKER.

J. A. Gray, *Das Weicherwerden sekundär ausgesandter X-Strahlen*. (Vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung früherer Verss. (Philos. Magazine [6] 26. 611; C. 1913. II. 1544) weiß Vf. die Massenabsorption primärer u. die relative Intensität sekundärer Röntgenstrahlen bei Verwendung von Paraffin, Papier, Al, Cu u. Sn als Streustrahler. Dabei zeigt sich, daß ein großer Teil der Streustrahlung weicher war als die Primärstrahlung. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. Sekt. III. 129 bis 135. 1922.) BECKER.

C. T. R. Wilson, *Untersuchungen von X-Strahlen und β -Strahlen nach der Nebelmethode*. I. Teil. X-Strahlen. Vf. untersucht das Verh. von Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Luft nach der Nebelmethode, welche vor der Verwendung der Ionisationskammer den Vorteil bietet, daß die Anzahl u. Art der ausgelösten β -Strahlen direkt quantitativ bestimmt werden, während mittels einer Ionisationskammer nur die Gesamtionisation des Gases gemessen wird. Als Strahlenquelle wurde eine Röntgenröhre mit Pt-Antikathode verwendet, welche mit etwa 45000 Volt betrieben wurde. Es wurden im Innern der Nebelkammer Cu-, Pt- oder Ag-Folien angebracht u. als Sekundärstrahler verwendet oder das primäre Röntgenstrahlenbündel wird direkt untersucht. Auf diese Weise wurden mehrere hundert stereoskop. Bilder aufgenommen, welche die Anzahl, Verteilung einer Austrittsrichtung der in Luft ausgelösten β -Teilchen zeigten. Bei Verwendung von Wellenlängen kleiner als 0,5 Å wurden 2 Arten von β -Teilchen gefunden. Solche, deren ausgesandtes Elektron die einem Quant des einfallenden Röntgenstrahls entsprechende kinet. Energie besitzt, u. zweitens β -Teilchen von bedeutend kürzeren Spuren. Die Elektronen dieser kurzspurigen Teilchen wurden in der Richtung des einfallenden Strahls ausgesandt. Sie sind mit einer J-Strahlung vergleichbar. Die gewöhnlichen langspurigen β -Teilchen kann man nach der Austrittsrichtung der Elektronen in 3 Klassen einteilen. Die Mehrzahl liegt in Richtung des Primärstrahls, etwa 20% werden unter einem rechten Winkel dazu ausgesandt u. die übrigen treten seitwärts aus. Eine teilweise Polarisation des primären Strahls macht sich dadurch bemerkbar, daß die Austrittsrichtung einer Anzahl von β -Teilchen in einer Ebene liegen, in welcher die Richtung der Kathodenstrahlen der Röntgenröhre liegt. Die ausgelösten β -Teilchen treten häufig in Paaren oder Gruppen auf. Je nach der Anordnung kann man folgende 5 Typen unterscheiden: 1. Ein kurz- u. ein langspuriges Teilchen gehen von demselben Punkt aus. 2. 2 oder mehr kurze meistens gekrümmte Spuren treten nahe am Ausgangspunkt einer langen Spur auf. 3. Es tritt ein β -Teilchenpaar mit kurzen Spuren allein auf, ohne daß langspurige Partikel mit ihnen verbunden sind. 4. 2 langspurige Teilchen mit meistens einfacher Spur entspringen nahe beieinander. 5. 2 Teilchen mit langer Spur entspringen aus demselben Punkt. — Diese Paare bestehen wahrscheinlich aus einem K-Elektron, welches durch die primäre Wrkg. des Röntgenstrahls herausgeworfen wurde, u. aus einem zweiten emittierten Elektron, welches durch die vereinigte Wrkg. der

Primärstrahlung u. der K-Strahlung des Atoms, aus dem das K-Elektron entfernt wurde, entstanden ist. — Die β -Teilchenspuren, welche durch die K-Strahlung des Cu ausgelöst werden, sind 1,3–1,7 cm lang, jene, welche durch die K-Strahlung des Ag entstehen 11–15 mm. (Proc. Royal Soc. London Serie A 104. 1–24. 1923. Cambridge.)

BECKER.

C. T. R. Wilson, *Untersuchungen an X-Strahlen und β -Strahlen nach der Nebel-methode*. II. Teil. β -Strahlen. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Spuren der β -Teilchen erstrecken sich oft über einen Bereich von mehreren cm. Im letzten Ende des Weges tritt ein Knick ein. Nach der Art dieser Abbiegungen unterscheidet man drei Arten: 1. Ein plötzlicher Knick unter einen Winkel bis zu 180°. Dieser tritt ein, wenn das β -Teilchen sich dem Kern des Atoms sehr weit nähert. 2. Ein plötzlicher Knick bis zu 45°. Dieser rührt von der Annäherung eines Elektrons her, welches von dem Primärstrahl ausgelöst wurde u. unter einem Winkel von 90° zu diesem austritt. 3. Eine allmähliche Abbeugung, welche durch Häufung der Typen 1. u. 2. entsteht. Die Länge der Spur eines β -Teilchens ist annähernd proportional dem Quadrat der kinet. Energie oder der 4. Potenz der Geschwindigkeit für Spuren von 0,1–1,5 cm. Für eine Länge von 1 cm ist die kinet. Energie des Partikelchens etwa 21000 Volt äquivalent. Für eine Geschwindigkeit von 10^{10} cm pro Sek. ist die primäre Ionisation durch den β -Strahl (d. i. die Anzahl der Atome, aus welchen durch die Wirkg. des Primärbündels Elektronen austreten) 90 pro ccm. Die totale Ionisation, welche außer diesem Effekt noch die Wirkg. der sekundär ausgelösten β -Teilchen berücksichtigt, ist etwa 3–4 mal größer als die primäre. Nach der angewendeten Methode können nicht nur die Elektronen, sondern auch die Ionen sichtbar gemacht werden. Die Anzahl der Spuren, welche eine Kernabbeugung durch Annäherung des β -Teilchens anzeigen, ist in guter Übereinstimmung mit der Rutherford'schen Theorie. Eine Berechnung der Kernladung ergab 6,5 statt des für N theoret. Wertes von 7. Wenn eine Verzweigung der Spuren eintritt, so ergibt sich das Verhältnis der Geschwindigkeiten aus den beiden neuen Spurlängen in derselben Größe wie das Verhältnis ihrer Winkel. Doch ergeben sich auch manchmal Ausnahmen, indem eine kleine Abweichung vom Primärstrahl trotzdem eine sehr lange Spur bedingen kann. — Den Originalen ist eine große Anzahl von Aufnahmen unter den verschiedensten Bedingungen beigegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 192–212. 1923. Cambridge.)

BECKER.

B. Hartree, *Über Atomstruktur und Reflexion von X-Strahlen durch Krystalle*. (Vgl. BRAGG, JAMES u. BOSANQUET, Philos. Magazine [6] 44. 433; C. 1922. I. 1262.) Vf. versucht aus den Röntgenstrahlenreflexionen an Krystallflächen einen Aufschluß über die Elektronenbahnen eines Atoms u. über die relativen Phasen der Elektronen in diesen verschiedenen Bahnen zu erhalten u. führt für verschiedene Annahmen theoret. Berechnungen des Bragg'schen Faktors F (proportional der Anzahl u. Anordnung der Elektronen eines streuenden Atoms) für Na, K u. Cl durch. (Philos. Magazine [4] 46. 1091–1111. 1923. Cambridge.)

BECKER.

W. H. Bragg, *X-Strahlen und Krystalsymmetrie*. Vf. hält BARKER (S. 124) gegenüber die Bedeutung der Röntgenstrahlanalyse für die Erforschung der Krystalstruktur aufrecht. (Nature 112. 618. 1923.)

BECKER.

B. Walter, *Über die Reflexion der charakteristischen Röntgenstrahlen der chemischen Elemente eines Krystals durch diesen*. Vf. prüft die Verss. von CLARK u. DUANE (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 126; C. 1923. III. 104.) nach, welche bei Verwendung von Br, J u. Cs-haltigen Verbb. als Spektrometerkrystalle neben den Maxima der Primärstrahlung auch die Maxima der Br-, J- u. Cs-Strahlung in gleicher Intensität erhalten hatten. Im Gegensatz zu CLARK u. DUANE verwendet Vf. die photograph. Aufnahmetechnik unter Benutzung eines KBr-Kry-

stalls u. K-Mo-Strahlung. In keinem Fall wurde jedoch eine sichere Andeutung einer Br-Eigenstrahlung gefunden. Dasselbe negative Resultat wurde auch bei einem Vers. mit einem KJ-Krystall u. W-Strahlung erhalten. Da die Spektren von CLARK u. DUANE auch auf der langwelligen Seite einen sehr steilen Abfall zeigen, der bei den Aufnahmen des Vfs. nicht auftritt, glaubt dieser diesen Effekt einer Besonderheit ihrer Versuchsanordnung zuzuschreiben. Damit würde auch die anscheinend größere Intensität der β Linien bei CLARK u. DUANE gegenüber den α -Linien geklärt. (Ztschr. f. Physik 20. 257—71. 1923. Hamburg, Univ.) BECKER.

C. E. M. Jauncey und Carl H. Eckart, *Tritt bei der Reflexion von X-Strahlen durch Krystalle ein Wechsel in der Wellenlänge ein?* COMPTON (S. 395) hatte bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen durch amorphe Körper einen Wechsel in der Wellenlänge gefunden. Vff. diskutieren die Frage, ob diese Erscheinung auch bei der Reflexion an Krystallen stattfindet. Durch Verknüpfung der Bragg'schen Formel: $n\lambda_1 = 2d \sin \theta_1$ mit der von COMPTON abgeleiteten Formel für die Änderung der Wellenlänge: $\lambda_2 = \lambda_1 + 2\gamma \sin^2(\theta_1 + \theta_2)/2$, $\gamma = h/mc = 0,024 \text{ \AA}$. kommen sie zu dem Schluß, daß bei der Reflexion von einem Krystall eine Wellenlängenänderung nicht stattfindet. (Nature 112. 325—26. 1923. St. Louis, Washington Univ.) BK.

P. A. Ross, *Wechsel in der Wellenlänge durch Streuung.* (Vgl. COMPTON, S. 395). Theoret. Überlegungen ergeben als Änderung der Wellenlänge $\Delta\lambda = 2h/mc \sin^2 \theta/2$ (h = Plancksche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit, m = Masse eines Elektrons, θ = Winkel zwischen dem gestreuten u. dem Primärstrahl). Verss. des Vfs. mit der Hg-Linie 5461 \AA . an Paraffin u. versilbertem Glas für $\theta = 180^\circ$ zeigten keinen Effekt. Wurde jedoch als primäre Wellenlänge die Mo-K α -Strahlung von $0,708 \text{ \AA}$. benutzt u. deren Streuung an Paraffin für $\theta = 90$ gemessen, so ergab sich für $\Delta\lambda = 0,025 \text{ \AA}$. Neben dieser abgelenkten Linie war auf dem Film noch eine schwächere, unabgelenkte Linie von der Wellenlänge des Primärstrahls zu bemerken. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 246—48. Stanford, Univ.) BECKER.

George L. Clark und William Duane, *Die Wellenlänge sekundärer X-Strahlen.* (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 117. 126; C. 1923. III. 104.) Vff. messen die Wellenlängen der Sekundärstrahlung von KJ, BaCl₂, La₂O₃, Pr₂(CO₃)₃, Nd₂(CO₃)₃, welche diese Substanzen bei einer primären Bestrahlung mit einer Röntgenröhre mit W-Antikathode bei 80—90000 Volt aussenden. Die Röntgenröhre, welche durch Kondensatoren auf einer konstanten Spannung gehalten wurde, war von dem Spektrographen durch eine dicke Mauer mit Bleischutz getrennt. Blindverss. ergeben, daß ohne Sekundärstrahler die Ionisationskammer keinerlei Strahlung registrierte. Die aufgenommenen Spektren der Sekundärstrahler zeigten sämtlich außer den Wellenlängen der Fluoreszenzstrahlung des jeweiligen Sekundärstrahlers in fast gleicher Intensität mit dieser die KW-Strahlung. Vergleiche dieser sekundär gemessenen Wellenlängen mit den primären Emissionsspektren der betreffenden Elemente ergaben vollkommene Übereinstimmung beider Werte, sowohl was die Fluoreszenzstrahlung als auch die sekundär emittierte KW-Strahlung anbelangt. Eine Änderung der Wellenlänge bei der Streuung konnte also nicht nachgewiesen werden. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 413—18. 1923.) BECKER.

George L. Clark und William Duane, *Die Wellenlänge sekundärer X-Strahlen.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. prüfen die Verss. von COMPTON (S. 395) u. ROSS (vorvorst. Ref.) nach. Als Streustrahler verwenden Vff. Graphit, S, Al u. Cu. Bei Verwendung einer W-Antikathode der primären Strahlenquelle trat auch in dem Spektrum der Sekundärstrahlung die KW-Strahlung auf. Das Maximum der K α -Linie lag zwischen den theoret. Werten der α_1 - u. α_2 -Emissionslinien. Die K β -Linie war um 1% zu langwellig, was aber in der Fehlergrenze liegt. Bei einer einzigen Aufnahme des Graphitspektrums (von vier) u. bei den Cu Spektren trat in sehr geringer Inten-

sität ein etwas langwelligerer Anteil der Strahlung als die K_{α} -W-Linie auf. Doch ist die Differenz dieser beiden Wellenlängen größer, als sie sich aus der Compton'schen Theorie ergeben würde. Aus der Beziehung $h\nu = h\nu_1 - h\nu_2$ ($\nu =$ Frequenz der gestreuten Strahlung, $\nu_1 =$ Frequenz der Primärstrahlung, $\nu_2 =$ Frequenz der krit. Absorption des Sekundärstrahlers) ergibt sich als Wert für die Wellenlängenänderung bei der Streuung $\lambda - \lambda_1 = \lambda_1^2/(\lambda_2 - \lambda_1)$. Für C ($\lambda_1 \approx 42 \text{ \AA}$) würde sich daraus eine Wellenlängendifferenz in der Größenordnung von $0,012 \text{ \AA}$, für Cu eine solche von $0,037 \text{ \AA}$ ergeben, was mit den von den Vf. beobachteten sehr schwachen Maxima übereinstimmt. Die von COMPTON u. ROSS beobachtete Sekundärstrahlung könnte nach Ansicht der Vf. durch Maxima des kontinuierlichen Spektrums hervorgerufen sein. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 419—24. 1923. Harvard Univ.)

BECKER.

D. Coster, *Über die Röntgenstrahlenspektren von Hafnium und Thulium*. Vf. gibt gegenüber den früheren Veröffentlichungen über die Auffindung des Hf (vgl. v. HEVESY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1503; C. 1923. III. 354) eine ausführlichere Beschreibung der bei der Unters. benutzten physikal. Methoden, die an verschiedenen Photometerkurven näher erläutert werden, insbesondere des röntgenspektrograph. Nachweises des Hf durch Zumischen von Ta. Dann werden die Messungen der L-Serie (übereinstimmend mit ŽAČEK, Ztschr. f. Physik 15. 31; C. 1923. III. 107) u. der M-Serie von Hf in Tabellen mitgeteilt. Nach Eingehen darauf, welchen anderen Elementen die beiden von DAUVILLIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1347; C. 1922. III. 478) dem Element 72 zugeschriebenen schwachen Linien zugehören können, bezw. welche Schwierigkeiten bei ihrer Identifizierung mit bekannten Hf-Linien vorliegen, teilt Vf. die Messungen der L-Serie des Thuliums mit, ausgeführt an einem konz. Tu-Präparat von AUER von WELS-BACH. (Philos. Magazine [6] 46. 956—63. 1923. Kopenhagen, Univ.)

BEHRLE.

W. W. Shaver, *Funken-, Bogen- und Absorptionsspektrum von Argon*. (Vgl. Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. III. 7; C. 1922. III. 471. Proc. Royal Soc. London, Serie A., 100 200; C. 1922. I. 1134.) Vf. photographiert das Spektrum, welches Ar unter dem Einfluß eines Elektronenbombardements (in einer einfachen Lampe mit drei Elektroden) aussendet. Bei 10,1 Volt beschleunigender Spannung treten die Linien 4335,4, 4300,2, 4259,3, 4198,4, 4158,7, 4055,9 mit den Intensitäten 0,0, 1, 2, 2,1 auf. Bei 16 Volt (Ionisierungspotential) machte sich eine größere Anzahl von Linien des roten Ar-Spektrums bemerkbar, zu welchen bei 31 Volt noch Linien des blauen Spektrums hinzu kamen. Von 54 Volt an treten sämtliche Linien auf, welche mit der Bohrschen Theorie im Einklang stehen. Ein Erhöhen der Spannung bis 240 Volt ließ dann keine neuen Linien mehr entstehen. — Weiter wurde das Absorptionsspektrum des ionisierten Ar zwischen 2150 u. 7000 \AA . bei einem Druck von 2,5 u. 115 mm aufgenommen, doch wurde keinerlei Absorption festgestellt. Das gleiche Resultat ergab sich bei neutralem Ar bei 102,4 at. Druck. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 16. Sekt. III. 135—44. 1922. Toronto, Univ.)

BECKER.

G. Hertz, *Über die Anregungs- und Ionisierungsspannung von Neon und Argon* (Nachschrift). Bei der früher vom Vf. gemessenen Anregungs- u. Ionisierungsspannung von Ne u. Ar (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 249; C. 1923. I. 885) wurden diese Werte auf die von FRANCK u. KNIPPING gemessene Anregungsspannung des He (20,45 Volt) bezogen. Neuere opt. Messungen von LYMAN (Nature 110. 278. [1922]) zeigten, daß dieser Wert um 0,7 Volt zu hoch liegt, so daß nach FRANCK (Ztschr. f. Physik 11. 155; C. 1923. I. 1113) der wahre Wert der Anregungsspannung des He 19,75 Volt ist. Dadurch müssen die früheren Resultate des Vf. korrigiert werden: Anregungsspannung: Ne 16,65 u. 18,45 V., Ar 11,55, 13,0 u. 14,0 V.; Ionisierungsspannung: Ne 21,5,

Ar 15,3 V. (Koninkl. Akad. von Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 506. 1923. Eindhoven.) BECKER.

A. Landé, *Zur Struktur des Ne-Spektrums*. Vf. gibt in einer Übersicht die Konstanten des Ne-Spektrums wieder. Aus der Termfolge werden Schlüsse auf ein beginnendes Quintett-, zwei Triplett- u. ein Singulettssystem gezogen. Aus Anomalien des Zeemantypus des zweiten Triplettsystems von den normalen Triplett schließt Vf., daß sowohl das L₁- als auch das L₂-Niveau der Störung der L₂-Gruppe u. des L₃-Niveaus durch Störung der L₁-Gruppe entsteht. (Ztschr. f. Physik 17. 292—94. 1923.) BECKER.

R. Whiddington, *Über eine einfache Methode zur Erzeugung der Balmerserie von Wasserstoff in einer Vakuumröhre*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 1116; C. 1923. I. 147.) Bei Innehaltung folgender Versuchsbedingungen 1. tiefer Druck, 2. ein dauerndes u. starkes Bombardement des Gases durch Elektronen, gelingt es dem Vf., ein sehr intensives u. scharfes Balmerpektrum zu erhalten. Verwendet wurde eine Glühkathodenröhre, welche bis auf 0,001 mm Hg evakuiert wurde. (Philos. Magazine [6] 46. 605—7. 1923. Leeds, Univ.) BECKER.

S. Barratt, *Der Einfluß fremder Gase auf das Nebenspektrum des Wasserstoffs*. Zwischen 6500 Å. u. 5667 Å. wird durch Beimengungen von Ar u. He die Intensitätsverteilung im Nebenspektrum stark geändert. He zeigt eine weitgehende Verstärkung des Spektrums, während der Einfluß von Ar geringer war. Andere Gase waren ohne sichtbare Wrkg. (Philos. Magazine [6] 46. 627—29. 1923. Oxford.) BECKER.

Louis A. Turner, *Die Beziehung zwischen den Spektren und Größen der Alkalimetallatome*. Vf. entwickelt eine Theorie, welche die Beziehung zwischen den Energien u. Quantennummern der Bahnen der Valenzelektronen zu den Atomgrößen angibt. Dabei ergibt sich aus den Frequenzen der äußeren Bahnen der Alkalimetalle, daß die Kernstruktur für die 4 Metalle geometr. gleich, aber in der Größe verschieden ist. Die berechnete relative Größe dieser Kerne stimmt gut mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten überein. Als Folgerung aus der Theorie des Vf. ergibt sich, daß für Bahnen mit derselben Quantennummer die Frequenz für die Atome mit dem größeren Kern ebenfalls größer sein muß. Die Quantennummern für die p-, d- u. b-Terme nach der neuesten Bohrschen Theorie über die Atomstruktur geben die beste Übereinstimmung in der Berechnung des Vf. Weiter wird der maximale Radius für die Valenzelektronenbahn aus der Frequenz der azimutalen Quantennummer, der Feldstärke des Kerns im äußersten Punkt der Bahn berechnet. Daraus ergeben sich Funktionen, welche für Na, K, Rb u. Cs die Feldstärke des Kerns in der Abhängigkeit von der Atomgröße darstellen. Die Atomradien selbst ergeben sich zu Li 2,38 Å., Na 2,72 Å., K 3,45 Å., Bb 3,61 Å., Cs 3,94 Å. Wendet man diese Methode auf die 4 b-Terme der Spektren der Erdalkalien an, so zeigt sich, daß hier der Kern kleiner als jener der entsprechenden Alkalimetalle sein muß. (Astrophys. Journ. 58. 176—94. 1923. Princeton [New Jersey].) BECKER.

J. C. Mac Lennan, R. A. Millikan, A. Fowler und Niels Bohr, *Die Spektren der leichteren Elemente*. Zusammenfassende Darst. (mit Tabellen) der derzeitigen Forschungen über die Spektren der leichteren Elemente u. deren Übereinstimmung mit der von der Bohrschen Theorie geforderten Gestalt. (Nature 113. 217—24.) BE.

H. M. Hansen und S. Werner, *Das optische Spektrum des Hafniums*. Vf. geben 246 Linien für das Funken- u. Bogenspektrum des Hf zwischen 2997,00 u. 3505,20 Å an. (Nature 112. 618—19. 1923. Kopenhagen, Univ.) BECKER.

B. E. Moore, *Erregungsgrade in offenen Lichtbogenspektren*. III. Teil. Blei, Quecksilber, Thallium, Magnesium. (II. vgl. Astrophys. Journ. 54. 246; C. 1922. III. 1075.) Vf. untersucht die Anregungsstufen im Niederspannungsbogen von Pb,

Hg, Tl u. Mg. Dabei zeigt sich, daß der Bogen mit einer Entladung gebildet wird, welche von einem Punkt der Spitze des negativen Pols ausgeht. Bei dieser Spitzentladung tritt keine Ionisation ein. Besteht der Pol aus einem zweiwertigen Element, dann sind Linien sichtbar, welche zu der Rydberg-4N-Grenze gehören, u. welche durch eine Rückkehr des zweiten Valenzelektrons zum Kern bedingt sind, vorausgesetzt, daß die Temp. u. die Elektronengeschwindigkeit hoch genug sind, um eine merkliche Dissoziation des Atoms zu bewerkstelligen. Bei Pb können alle zu beobachtenden Linien leicht hervorgerufen werden. Diese gehören wahrscheinlich alle der Stufe I an. Zwei verschiedene Stufen, u. vielleicht auch noch eine dritte, wurden beim Hg beobachtet, dessen Linien schwächer zu entwickeln sind als die von anderen Metallen. Tl zeigt zwei Anregungsstufen, dagegen Mg vier. Diese entsprechen einer Resonanz, einer ersten Ionisation, einer zweiten Resonanz u. einer zweiten Ionisation. Der Wechsel ist wenig ausgeprägt u. die einzelnen Stufen überdecken einander. Das Zahlenmaterial ist im Original ausführlich angegeben. (Astrophys. Journ. 58. 86—103. 1923. Nebraska, Univ.) BE.

B. E. Moore, *Erregungsgrade in offenen Lichtbogenspektren*. IV. Teil. *Wasserstoff, Luft, Wasserdampf, Druckeffekt, gemischte Elektroden*. (III. vgl. vorst. Ref.) Läßt man den Lichtbogen in H₂ statt in Luft oder N₂ brennen, so ist die Mitte des Bogens kälter, dagegen sind die Elektroden heißer, u. es ist ein Einfluß auf das Spektrum des Elektrodenmaterials zu bemerken. Daneben tritt das Viellinienspektrum des H₂ auf, welches leichter angeregt wird als die Balmerreihe. Nimmt der Druck ab, dann steigt die Temp. an, u. es werden dadurch die Linien schärfer. Die Spektrallinien erscheinen zuerst am negativen Pol, selbst wenn sich die Substanz am positiven Pol befindet. Ist die Substanz leicht flüchtig, dann nimmt die Intensität in der Mitte des Bogens zu, wenn eine schwerer flüchtige Verb. als negativer Pol verwendet wurde. Je nachdem wie rasch eine Elektrode verdampft, wird das H₂-Spektrum verschieden stark beeinflusst. — Der Einfluß von Druck u. Temp. mit wechselnder Elektronengeschwindigkeit genügt, um die Unterschiede in den Spektren, welche unter verschiedenen Bedingungen beobachtet wurden, zu erklären. (Astrophys. Journ. 58. 104—112. 1923. Nebraska, Univ.) BE.

Arthur E. Ruark, F. L. Mohler, Paul D. Foote u. B. L. Chenault, *Die Spektren von Metallen der fünften Gruppe*. Vff. photographierten das Absorptionsspektrum des Bi u. das Spektrum thermionischer Entladung bei Potentialen zwischen 4 u. 60 Volt. Das Spektrum des neutralen Atoms ist gekennzeichnet durch breite Dubletts u. die meisten der erkannten Energieniveaus waren vom p-Typus. Mit **Oswald Rognley** wurden elektr. Messungen des Bogenpotentials u. der Potentiale des unelast. Stoßes angestellt. Das erste Resonanzpotential bei 2 V stellt das Mittel der Anregungsspannungen einiger schwacher Linien dar, bei 4 V erscheinen die starken Reststrahlen 3067 u. 4722 Å. Das erste Funkenspektrum tritt bei ca. 14 V auf. Das Absorptionsspektrum bei 800—1000° zeigt zum Atom gehörige Linien u. hervorstechende noch nicht beschriebene Banden, welche letztere bei tieferen Temp. verschwinden. — Fast alle Linien des As zwischen 3119 u. 2000 Å. lassen sich mittels der konstanten Differenzen klassifizieren. Das Potential des unelast. Stoßes (vgl. FOOTE, ROGNLEY u. MOHLER, Physical. Review [2] 13. 59; C. 1920. III. 32) bei 4,7 V entspricht dem Mittel der Wellenzahlen der Reststrahlen. Nach der Klassifikation des Spektrums muß das Ionisationspotential mindestens 10,6 V sein (experimentell gefundener Wert 11,5 V). (Nature 112. 831. 1923. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) BEHLE.

H. I. Eadie u. John Satterly, *Die Änderung des Brechungsindex von Sauerstoff mit dem Druck und die Absorption von Licht durch Sauerstoff bei hohen Drucken*. Vff. bestimmen den Brechungsindex für O₂ bei Drucken von 16 bis 39½ at u. finden in diesem Intervall eine Abnahme des Wertes $n - 1$ von

0,01000 auf 0,00404. $(n - 1)/\rho = \text{konstant} = 0,1934$ ($\rho = D$), was der Gladstone- u. Daleschen Brechungsformel entspricht. Mit zunehmendem Druck ändert sich der Brechungsindex in der Nähe einer Absorptionsbande sehr wenig, da er gegen das langwellige Ende der Bande gegen Null, gegen das kurzwellige Ende gegen unendlich konvergiert. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. Sekt. III. 63 bis 73. 1922. Toronto, Univ.)

BECKER.

Louis V. King, *Das komplexe anisotrope Molekül in Beziehung zur Theorie der Dispersion und Zerstreuung des Lichts in Gasen und Flüssigkeiten*. Vf. gibt unter ausgiebigem Literaturnachweis Formeln für die Zerstreuung des Lichts in aus komplex anisotropen Molekülen zusammengesetzten gasförmigen u. fl. Mitteln, wobei seine Ergebnisse die Hypothese von der kristallinen Struktur der Fl. stützen. (Nature 111 667. 1923. Montreal, Univ.)

BEHRLE.

C. V. Raman, *Die Zerstreuung des Lichts durch anisotrope Moleküle*. Vf. erachtet die Formeln von KING (vorst. Ref.) als auf unrichtigen Annahmen aufgebaut, u. nach seiner Meinung verlangen weder die durch Zerstreuung des Lichts noch die durch Röntgenstrahlen erhaltenen Ergebnisse die Annahme der Existenz kristalliner Aggregate in Fl. (Nature 112. 165—66. 1923. Calcutta, Bowbazaar Street 210.)

BEHRLE.

J. D. Tear, *Optische Konstanten einiger Flüssigkeiten für kurze elektrische Wellen*. Es wurden die opt. Konstanten für kurze elektr. Wellen von 4—27 mm Wellenlänge für *W.*, Glycerin, CH_3OH , *A.* bestimmt. Beschreibung der Meßoperationen; tabellar. Zusammenstellung der Versuchsdaten. Glycerin, CH_3OH , *A.* zeigen anomale Dispersion in dem beobachteten Bereich; der Brechungsindex erreicht in jedem Falle bei $\lambda = 0,42$ cm einen von dem im sichtbaren Spektrum beobachteten nur wenig verschiedenen Wert. *W.* zeigt Absorptionsmaxima bei $\lambda \lambda$ 20; 7 u. vielleicht 2 mm; sein Brechungsindex sinkt von 8,7 für 40 mm bis auf 5,3 für 4 mm. Die experimentellen Werte sind in Übereinstimmung mit den von RUBENS gemäß der Debyeschen Theorie für $40 < \lambda < 0,2$ mm berechneten. (Physical Review [2] 21. 611—22. 1923. Cleveland.)

K. WOLF.

Franz Schacherl, *Über den Einfluß des Druckes auf das Brechungsvermögen des Wasserstoffs*. Vf. untersucht nach der Methode von POSEJPAL (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 85; C. 1922. I. 170) das Brechungsvermögen des elektrolyt. aus NaOH gewonnenen H_2 für $\lambda = 0,54623$ bei Drucken unterhalb 1 at. Die Versuchsanordnung (Jaminscher Refraktometer kombiniert mit dem Lummer-Brodhunschen Spektrophotometer) wird, wie auch die Durchführung eines Vers., eingehend beschrieben. Bezogen auf 760 mm Hg u. 0° ergibt sich als Durchschnittswert: $(n - 1) \cdot 10^6 = 139,65$. H_2 zeigt, abweichend von dem Verh. von Luft, CO_2 u. O_2 , ein zunehmendes Brechungsvermögen bei abnehmendem Druck. (Publications de la fac. des sc. de l'univ. Masaryk [Brünn] 1923. Nr. 33. 1—28. Prag, Tschech. Univ. Sep.)

K. WOLF.

Arthur Schleede, *Über das Phosphoreszenzzentrum*. Gestützt auf die Erfahrung, daß Lumineszenzfähigkeit an den kristallisierten Zustand gebunden ist (vgl. SCHLEEDE u. GANTZKOW, S. 733; TIEDE u. SCHLEEDE, Ztschr. f. Elektrochem. 29. 304; C. 1923. III. 1537; TIEDE u. TOMASCHEK, Ztschr. f. Elektrochem. 29. 303; C. 1923. III. 1537), verfeinert Vf. die Lenardsche Vorstellung dahin, daß bei phosphoreszierenden anorgan. Stoffen einige Metallatome des Grundmaterials durch fremde Atome ersetzt sind; das Lenardsche Phosphoreszenzzentrum wäre dann ein solches Metallatom mit der umgebenden Schar von gittermäßig angeordneten Atomen des Grundmaterials. Betont wird die Abhängigkeit der Abklingungsdauer von der Gitterdeformation: rasche, also gestörte Krystallisation bewirkt Gitterdeformation u. langdauernde Phosphoreszenz, langsame, ungestörte Ausbildung der

Krystalle bedingt erhebliche Verminderung der Abklingdauer bei ungeschwächter Luminescenz. Beim phosphoreszierenden ZnS ist die Störung des Gitteraufbaues röntgenograph. nachweisbar. Die Übertragung dieser Vorstellungen auf Organophosphore bereitet keine Schwierigkeiten. (Ztschr. f. Physik 18. 109—12. 1923. Berlin.)

RICHTER.

Arthur Sohleede, *Über die Schwärzung des Zinksulfids durch Licht.* (Nach gemeinsamen Verss. mit M. Hertor u. W. Kordatzki.) Verss. an nach SCHLEEDE u. GANTZCKOW (S. 733) hergestelltem ZnS von hohem Reinheitsgrad ergaben folgendes: Gefälltes, ungeglühtes ZnS zeigt keinerlei Schwärzungsfähigkeit. — Schmelzmittel-freies, geglühtes ZnS zeigt Lichtempfindlichkeit gegen Quarzultraviolett, wenn die Glüh-temp. so hoch war, daß merkbare Mengen Wurtzit entstehen konnten. Die reine Blendeform ist vollkommen lichteht. Schwermetallgehalt in phosphoreszenz-chem. Größenordnung ist ohne merklichen Einfluß. — Durch Halogengehalt beim Glühprozeß wird ZnS auch gegen Glasultraviolett empfindlich. Schwermetall-zusatz (1 : 10000) verstärkt den Schwärzungseffekt erheblich. Durch Auswaschen wird die Schwärzungsfähigkeit gegen Glasultraviolett nahezu aufgehoben, die gegen Quarzultraviolett u. die Phosphoreszenzfähigkeit werden nicht beeinflußt. Durch Eindampfen mit KCl-Lsg. läßt sich die Empfindlichkeit gegen Glasultraviolett wieder teilweise regenerieren, weitgehender durch Glühen mit KCl. Anscheinend wird die Lichtempfindlichkeit gegen Glasultraviolett durch Zusammenkrystallisieren von ZnS (Wurtzit) u. Halogenid hervorgerufen. Sowohl beim schmelzmittelfreien wie beim schmelzmittelhaltigen ZnS tritt Schwärzung nur in Ggw. von Feuchtigkeit auf. Die Schwärzung geht an der Luft in $\frac{1}{2}$ —1 Tag zurück, im Exsiccator oder in feuchter H₂- oder N₂-Atmosphäre bleibt sie bestehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 386—98. 1923. Berlin, Univ.)

HERTER.

A₃. Elektrochemie. Thermochemie.

Theodor Sexl, *Zur Frage der elektrischen Ladungen submikroskopischer Probekörper.* BÄR (Ann. der Physik [4] 59. 393; C. 1919. III. 899) hat unter Zugrundelegung des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes mit einem bekannten Koeffizienten A aus der Beziehung $\alpha/\beta A = a$ den Radius der beobachteten Partikel u. dann aus dem Widerstandsgesetze selbst die D . berechnet. Eine vom Vf. aufgestellte Tabelle zeigt ein Wachsen der β - u. ein Abnehmen der α -Werte. Für $\sigma_{Pt} = 21,4$ ergibt sich demgemäß ein systemat. Wachsen der A -Werte. Für $A = 0,815$ dagegen erhält man eine kontinuierlich größer werdende D . (8, 12, 21, 31, 275), womit sich die Angabe von BÄR, daß die wirkliche D . dieses Pt-Teilchens 14 oder gar 7,6 sein solle, als unhaltbar erweist. Auch wird man bei einer Pt- D . von 31,2 wohl kaum von einer „schwammartigen Struktur“ des Teilchens sprechen wollen. Mit dem Vers., die Subelektronen an allen, nicht nur an Pt-Partikelchen, durch Abweichungen von der Kugelgestalt zu deuten, sind außerdem die Befunde von EHRENHAF (Naturwissenschaften 10. 980; C. 1923. I. 276) u. SCHIRMANN (Physikal. Ztschr. 23. 441; C. 1923. III. 1059) unvereinbar. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß weder der Schillersche Vers. (Ztschr. f. Physik 14. 6; C. 1923. III. 99), die Subelektronen durch Abweichungen von der Kugelgestalt, noch der Bärtsche (Ann. der Physik [4] 67. 157; C. 1922. I. 1124), sie durch Dichteunterschreitungen, noch der Kaufmann-Begenersche, sie durch eine adsorbierte Gasschicht zu erklären, einer krit. Prüfung standhält. (Ztschr. f. Physik 16. 34—41. 1923. Wien, Univ.)

K. WOLF.

Emile Cherbuliez, *Über die Bestimmung des Dissoziationsgrades eines binären Elektrolyten durch Messung seiner Leitfähigkeit.* Für die dem Verdünnungsgesetz folgenden Elektrolyten gelten die Beziehungen $\alpha_2 = (r - q^2)/(r - q)$ u. $\alpha_1 = (r - q^2)/q(r - q)$, wo α_1 u. α_2 den Dissoziationsgrad bei den Verd. v_1 u. v_2 ,

$r = v_2/v_1$, $q = \lambda_2/\lambda_1$ sind. Dieses, wie auch ein drittes graph. Verf. zur Best. von α gibt genügend genaue Resultate nur im Falle ziemlich starker Elektrolyten ($\alpha > 0,35$). (Journ. de Chim. physique 20. 464—70. 1923. Genf, Univ.) BIKERMAN.

Fritz Thorén, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Ausfällung von Nickel in disperser Form*. Bei kleinen Stromstärken ist der Ni-Nd. dicht u. homogen, bei größeren ist er grau, rauh, aus unregelmäßigen Teilchen von wechselnder Größe (Typ A), bei noch größeren werden tiefschwarze, weiche, eierförmige Partikeln (Typ B) abgeschieden. In ammoniakal. Ni-Lsgg. ist die Stromdichte, bei welcher Typ A entsteht, der Ni-Konz. proportional; das konstante Verhältnis: Stromdichte in Milliamp./qcm durch Konz. in Grammäquivalent/l ist ca. 500. Die bei dieser Stromdichte abgeschiedenen Partikeln haben Durchmesser von 0,5—0,8 μ ; bei ca. zweifacher Stromverstärkung werden maximale Partikeln (1 μ —1,7 μ Durchmesser) erzeugt. Die Teilchen des Typus B sind bei allen Stromdichten 0,6 μ (für Konz. $< 0,04$ n.) bis 0,8 μ (für Konz. 0,05—0,1 n.) groß. — Das Kathodenpotential wurde bei Elektrolyse mit intermittierendem Strom nach LE BLANC (Ztschr. f. physik. Ch. 5. 467 [1890]) gemessen. Die Lsg. enthielt 3% NH_3 . Der homogenen Nd.-B. entspricht das Potential $-0,26$ V. (das Potential der n. HgCl-Elektrode = 0,56 V.), dem Typ A $-0,34$ V., dem Typ B $-0,56$ V.; zwischen diesen Hauptwerten können aber keine scharfe Grenzen angezeigt werden. Die H_2 -Entw. tritt gleichzeitig mit dem Typ B oder etwas später ein. — In neutralen Lsgg. sind zur Erzeugung der dispersen Fällung höhere Stromdichten nötig als in einer NH_3 -Lsg. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 20—29. Stockholm, Hochschule.) BIKERMAN.

N. Vasilescu Karpen, *Die elektromotorische Kraft der Elemente, chemische Affinität und molekulare Anziehungskraft*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 96; C. 1923. III. 178). Vf. modifiziert auf Grund seiner früheren Einwände die Nernstsche osmot. Theorie der EKK., indem er die auf die Moll. u. Ionen in der Trennungsfläche zweier verschiedener Dispersionsmittel ausgeübte Laplacesche Anziehungskraft in die Berechnung einführt. Vf. leitet eine Formel für die EK. zwischen einem Metall u. der Lsg. eines seiner Salze ab u. gelangt zu einer Formel für die EK. eines Daniellelementes, die mit der Helmholtzschen ident. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 449—51. 1923.) K. WOLF.

René Audubert, *Einfluß der Polarisation auf den photovoltaischen Effekt. Mechanismus der Erscheinung*. Sind die bestrahlte u. die unbestrahlte Elektrode mit Hilfe zweier Nebenelektroden so polarisiert, daß ihre Potentialdifferenz sich gleich bleibt, so ändert sich die Lichtwrkg. folgendermaßen. Bei Metallen, die bestrahlt als Anode fungieren (Pt, Cu, Hg, vgl. S. 402), wird der Photoeffekt durch positive Polarisation abgeschwächt, durch die negative verstärkt; bei sich umgekehrt verhaltenden Metallen (Au, Ag) begünstigt die positive Polarisation die Lichtwrkg., die negative hindert dieselbe. Bei genügender positiver (negativer) Polarisation wird jedes belichtete Metall Kathode (Anode). Das Potential der Elektrode, bei welchem der Effekt verschwindet, ist also positiv bei Pt, Cu u. Hg, negativ bei Au u. Ag. — Die Einw. der Polarisation wird verständlich, wenn man die Erscheinung als photoelektr. Effekt auffaßt u. das an der Grenze Elektrode/Elektrolyt bestehende Feld berücksichtigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1110—12. 1923.) BIKERMAN.

Carl Fred Holmboe, *Einfluß des elektrolytischen Kurzschlußeffektes auf die Passivität der Eisenkathoden*. Wird eine elektrolyt. Zelle mit Fe-Elektroden, die in NaOH-Lsg. als Elektrolyten tauchen, nach einigem Stromdurchgang unter Gasentw. kurz geschlossen, so verhält sie sich nach dem Wiedereinschalten des Stromes wesentlich anders als nach einfachem Ausschalten des Stromes. Vf. führt die Verss. mit einer Batterie von H_2/O_2 -Erzeugern aus, die aus 200 hintereinandergeschalteten Zellen besteht. Die Stromaufnahmefähigkeit der vorher kurz ge-

geschlossenen Batterie ist durchweg bei gleichen Versuchstemp. erheblich größer als die der offen gelassenen Batterie. Die gesteigerte Schluckfähigkeit bei gleicher Spannung hat ein schnelleres Ansteigen der Elektrolyttemp. zur Folge. Vf. deutet die Erscheinung durch die chem. Passivität des Fe. H₂ bildet Legierungen mit der Kathode u. beschleunigt die chem. Betätigung. O₂ u. OH' bilden intermediäre Oxyde u. bedingen so Passivität, hemmen die elektromotor. Betätigung des Fe u. entfernen das Potential der Elektrode von Gleichgewichtswert. Nach n. Stromausschaltung tritt Entladung ein. Es ist ein galvan. Element entstanden, dessen Strom zwischen den Polen u. der Erde zu schwach ist, um eine nennenswerte chem. Wrkg. auszuüben. Beim Kurzschluß entsteht jedoch ein kräftiger Strom, welcher H-Ionenstrahlung von der Betriebskathode verursacht. Diese hat Dehydrierung der Kathode u. Hydrierung der Anode zur Folge. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 530—34. 1923. Kristiania.)

K. LINDNER.

Carl Fred Holmboe, *Über den Einfluß der CO₂-Aufnahme auf die Leitfähigkeit des NaOH-Elektrolyten der offenen Wasserstoff-Sauerstoffzeuger.* Die Leitfähigkeit einer reinen 15%ig. NaOH-Lsg. beträgt bei 18° $345 \cdot 10^{-3}$, die der entsprechenden Na₂CO₃-Lsg. nur $83,6 \cdot 10^{-2}$. Vf. untersucht NaOH-Lsg. mit verschiedenen Konz. an Na₂CO₃. Ein Vers. mit 7,21 g Na₂CO₃ pro 100 g Elektrolyt ergibt einen Leitfähigkeitsrückgang um 39,2%. Die dadurch bewirkte Verschlechterung des elektrochem. Wirkungsgrades der Zellen hat eine Verschlechterung der Wirtschaftlichkeit einer Großanlage für H₂/O₂-Herst. zur Folge. Die CO₂-Aufnahme hängt von den Betriebsverhältnissen ab, doch bedingen häufige Reparaturen schnellere B. von Na₂CO₃. Nach 1½ Jahren wird in der Regel die Erneuerung der Elektrolyten wirtschaftlich sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 535—37. 1923. Kristiania.)

K. LINDNER.

Kurt Arndt und Wilhelm Kalaß, *Leitfähigkeitsmessungen an Kryolith-Tonerdeschmelzen.* Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein Platintiegel, in welchem eine Pt-Scheibe (10 mm Durchmesser, 0,5 mm Dicke) aufgehängt wurde. Wichtigste Störungen verursachten das Klettern der Schmelze über den Rand des Tiegels u. Verdampfung von AlF₃. Erforschte Temperaturstrecke: 900—1040°. Bei 1000° betragen die Leitfähigkeiten (reziproke Ohme): von *Kryolith* 2,23; von *Kryolith-Tonerde*-Schmelzen mit 5% Al₂O₃ 2,12, mit 10% Al₂O₃ 2,05, mit 15% 1,92, mit 20% 1,78; von *NaF* 3,15 (F. ist mit 993° gemessen); von *KF* 2,79; von Gemisch aus 81,8% *Kryolith*, 9,1% Al₂O₃ u. 9,1% *NaF* 2,18; von der Schmelze aus 90% *NaF* u. 10% *CaF₂* 3,02. Ist die Gerade, die die Abnahme der Leitfähigkeit bei steigendem Al₂O₃-Gehalt wiedergibt, bis zu 100% Al₂O₃ verlängert, so ergibt sich die Leitfähigkeit von Tonerde zu 0. Man kann Na₃AlF₆-Al₂O₃-Schmelzen als Lsgg. von *Kryolith* in dem nichtleitenden Lösungsm. Al₂O₃ auffassen, was an das Verh. von CaO u. SiO₂ in Schmelzen (vgl. ARNDT u. LOEWENSTEIN, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 784; C. 1909. II. 1790) erinnert. Der Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten von *NaF* u. Na₃AlF₆ deutet darauf hin, daß die Leitfähigkeit des *Kryoliths* durch das in ihm enthaltene *NaF* bedingt ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 12—17. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

P. Debye, *Über Ionen und deren Aktivität.* Die Ergebnisse sind bereits nach DEBYE u. HÜCKEL (Physikal. Ztschr. 24. 185. 305; C. 1923. III. 334. 1924. I. 623) wiedergegeben. (Chem. Weekblad 20. 562—68. 1923.)

K. WOLF.

F. Haber und H. Wolff, *Über Nebelexplosionen.* Explosible Flüssigkeitsnebel kann man im Prinzip aus allen Stoffen herstellen, die brennbare Dämpfe geben u. bei der Versuchstemp. tropfbar fl. sind. Man kann zu ihrer Herst. von den fl. Brennstoffen ausgehen u. sie in Luft zerstäuben oder von den erhitzten Gemischen brennbarer Dämpfe mit Luft u. diese rasch auf die Versuchstemp. abkühlen. Vf. haben nur den zweiten Weg gangbar gefunden. Die Versuchsanordnung ist in

einer Figur schemat. wiedergegeben. Die Fl., die entweder aus *Petroleum* (180 bis 220°) oder aus *Tetrahydronaphthalin* (Tetralin) oder aus *Chinolin* bestand, wurde mit Preßluft aus dem Ölgefäß in einen elektr. geheizten Kanal gedrückt, durch den von dem einen Ende her ein Luftstrom mit rund 4-Liter-Min. Geschwindigkeit hindurchstrich. Weitere Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im Original nachzulesen.

Die Beobachtungen ergeben vornehmlich 3 Resultate. Das erste betrifft die *untere Explosionsgrenze des Nebels*, das heißt den Mindestgehalt an tropfbarflüssiger, brennbarer Substanz, dessen es in der Luftmasse bedarf, damit sich eine Flamme in dem Nebel fortpflanzt. Diese untere Explosionsgrenze erweist sich als unabhängig davon, ob der Brennstoff inhomogen in Tröpfchen in der Luft verbleibt oder ihr in Gasform gleichmäßig beigemischt ist. Aus Tabellen ist die experimentelle Grundlage obigen Satzes ersichtlich. Das zweite Ergebnis bezieht sich auf eine Größe, die man passend den *Grenznebel der vollständigen Verbrennung* nennen kann. Bei den homogenen Gasluftmischungen erfolgt die Verbrennung vollständig, verläuft also ohne B. anderer Prodd. als CO₂ u. Wasserdampf, solange ein stöchiometr. O₂-Überschuß in der Brennstoffmischung vorhanden ist. Der inhomogene Nebel dagegen erfordert einen bedeutenden O₂-Überschuß zur vollständigen explosiblen Verbrennung u. zwar einen um so größeren, je größer seine Teilchen sind. Das Gemisch von Brennstofftröpfchen u. Luft, bei welchem die Verbrennung noch eben vollständig ist u. Prodd. unvollständiger Verbrennung im Explosionsgas noch nicht erscheinen, ist deshalb bei verschiedener Verteilung fl. Brennstoffes auf die einzelnen Größenklassen der Tröpfchen ein verschiedenes. Für jede gegebene Verteilung aber wird der Grenznebel der vollständigen Verbrennung einen Brennstoffgehalt in der Raumeinheit der Nebelgase aufweisen, der erheblich hinter dem stöchiometr. Äquivalent des anwesenden Luftsauerstoffs — berechnet auf dessen Verbrauch zur vollständigen Überführung des Brennstoffes in CO₂ u. Wasserdampf — zurückbleibt. Die beobachteten Daten über die Zus. der Grenznebel vollständiger Verbrennung sind tabellar. zusammengefaßt. Das dritte Ergebnis betrifft die *Explosionsgeschwindigkeit*. Die beobachteten Werte sind in einer Tabelle zusammengetragen. Sie lehren, daß die Explosionsgeschwindigkeit im Nebel kleiner ist als in der homogenen Dampf-Luftmischung, die durch Erwärmen daraus hervorgeht. Zum Verständnis sind dieselben Betrachtungen dienlich, die hinsichtlich des Grenznebels der vollständigen Verbrennung mitgeteilt worden sind. Hinzuzufügen ist ihnen lediglich der Hinweis auf den Le Chatelierschen Satz, nach welchem die untere Explosionsgrenze eines Brennstoffgemisches das verhältnismäßige Mittel aus den unteren Explosionsgrenzen der Mischungsbestandteile ist. Dieser Erfahrungssatz bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß molekulare Ungleichheiten in den Fortpflanzungsbedingungen der Entzündung zur Einstellung eines Mittelwertes führen. Dasselbe gilt offenbar von den molaren Ungleichheiten, die in der der Brennfläche jeweils vorgelagerten Schicht bei erheblicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bestehen. Die Verzögerung der Fortpflanzung durch die tröpfchenförmige Beschaffenheit des Brennstoffes ist der andere Punkt, der für die motor. Verbrennung zu beachten ist. Er vermehrt die Überlegenheit der dampfförmigen Brennstoff-Luftmischung über die chem. gleichbeschaffene nebelartige. In Zusammenfassung ergibt sich, daß explosible Brennstoff-Luftmischungen mit tröpfchenförmigem Brennstoff im Vergleich mit solchen, die gleiche Mengen an Brennstoff in Dampf-Form aufweisen, dieselbe untere Explosionsgrenze, geringere Fähigkeit zu vollständiger Verbrennung u. kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme zeigen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 373—77. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser

WILHELM-Inst.)

K. WOLF.

E. Berl und H. Fischer, *Untersuchungen an explosiblen Gas- und Dampf-Luft-*

gemischen. Das Vermischen der Gase wurde mittels einer injektorartig arbeitenden Mischdüse bewerkstelligt, welche die Konz. auf 0,01% genau zu erhalten gestattete. Zur Analyse der Brennstoff-Luftgemische u. zur Feststellung der erfolgten Explosion diente der HABER-LÖWESCHE Gasinterferometer (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1393; C. 1910. II. 833). Gefundene Explosionsbereiche in einer Glaskugel von 27 mm Durchmesser bei Zimmertemp. (Vol.-%): CO: 15,40—71,60; H₂: 9,42—65,92; CH₄: 5,82—13,60; C₂H₂: untere Grenze bei 2,39; C₂H₄: untere Grenze bei 3,34; A. 2,78 bis 12,30; CS₂: 2,22—31,20; Aceton 4,03—8,53; Ä. 2,38—6,51; Bzl. 1,78—6,20. Für Ben. sind die Grenzen in g/cbm angegeben: 63,7—174,0. Der Explosionsbereich nimmt mit dem Verkleinern des Gefäßdurchmessers u. mit der Erhöhung des Wärmeleitvermögens der Gefäßwand ab. Die Temp.-Erhöhung (100, 200 u. 300°) erweitert den Bereich, namentlich wird die untere Explosionsgrenze verschoben; der Einfluß ist stärker als der sich ergebende, wenn man die dem Entzündungsfunken durch äußere Erhitzung ersparte Wärme berücksichtigt. — An C₂H₂, C₂H₄, A., Bzl. u. CS₂ wurde eine Vorverbrennung beobachtet, indem man die Explosionsgrenzen nach 1 bzw. 2 Min. dauerndem Anheizen des Gasgemisches bestimmte. — Die Explosion führt zu CO₂ u. W. nicht restlos, es entstehen auch Zwischenprodd., die wiederum zur Explosion gebracht werden können (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 297; C. 1923. III. 1551). — An CO-Luftgemischen studierten Vff. den Einfluß des Unterdruckes: mit sinkendem Druck nähern sich die Explosionsgrenzen, bis sie bei 230 mm Hg zusammenfallen. Ersetzen eines Induktoriums mit 15 mm langen Funken durch ein Induktorium mit Funkenlänge von 150 mm erweitert den Explosionsbereich, besonders bei H₂: 8,50—81,50 Vol.-%. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 29—35. Darmstadt, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

E. C. KEMBLE und J. H. van VLECK, *Zur Theorie der Temperaturvariation der spezifischen Wärme von Wasserstoff.* (Vgl. KEMBLE, Philos. Magazine [6] 42. 123; C. 1921. III. 1343 u. REICHE, Ann. der Physik [4] 58. 657; C. 1919. III. 479.) Vff. geben eine verbesserte Berechnung der spezif. Wärme eines elast. Modells eines 2-atomigen Gasmoleküls. Die Energien der stationären Zustände werden auf Grund der Bohr-Sommerfeldschen Quantenhypothese abgeleitet u. ein Ausdruck für die spezif. Wärme erhalten. Für das H-Mol. wurden folgende Konstanten berechnet: Kernzwischenraum $0,488 \cdot 10^{-8}$ cm; Trägheitsmoment $1,975 \cdot 10^{-41}$ g·cm²; Wellenlänge entsprechend der n. Schwingung 2,05 μ. Für die spezif. Wärmen von H₂ u. Wasserdampf werden folgende empir. Formeln für Temp. zwischen 300° u. 2300° K aufgestellt: für H₂, $c_v = 4,87 + 0,539 \cdot 10^{-3} t + 0,146 \cdot 10^{-6} t^2$; für Wasserdampf, $c_v = 6,03 + 4,2 \cdot 10^{-3} t - 4,07 \cdot 10^{-6} t^2 + 1,95 \cdot 10^{-9} t^3$. (Physical Review [2] 21. 653—61. 1923. HARVARD-UNIV.)

K. WOLF.

G. HERTZ, *Über die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in einem strömenden Gas.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 23. 433.) (Koninkl. Acad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 497—505. 1923. — C. 1923. I. 232. 1924. I. 736.)

BECKER.

A₂. Kolloidchemie.

H. v. Euler und Ragnar Nilsson, *Gleichgewicht kolloider Aluminium- und Lanthanhydroxyde mit verdünnten Säuren und Basen.* Zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Sorptionsfähigkeit u. amphoteren Eigenschaften des kolloiden Al(OH)₃ wurde mit ihm Lanthanhydroxyd verglichen, da dieses zwar aus alkal. Lsg. ähnlich wie Tonerde ausfällt, aber keine sauren Eigenschaften, also auch keinen isoelekt. Punkt erkennen läßt. Die Ergebnisse früherer Arbeiten (S. 540 u. EULER u. ERIKSON, Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 1; C. 1923. III. 892) gelten nur für die in echter Lsg. gedachten Gleichgewichtskomponenten. Die ausgefallenen Hydroxyde altern, wobei sie eine Reihe von Oxyhydratformen mit abweichenden elektrochem. Konstanten durchlaufen; gleichzeitig sinkt die Löslichkeit, bis die-

jenige der krystall. Form erreicht ist. — Untersucht wurden frischgefällte Hydroxyde, die für die Aufsuchung der Beziehungen zu den Sorptionseigenschaften besonders berücksichtigt werden müssen, sowie stark gealterte Al- u. La-Hydroxydpräparate, nämlich Tonerde A ($p_H = 6,1$) u. D ($p_H = 7,0 - 7,6$) nach WILLSTATTER u. KRAUT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 149. 1117; C. 1923. I. 637; III. 186) sowie La(OH)₃ ($p_H = 9,37$) nach EULER u. ERIKSON (l. c.). — Die Neutralisation von gealtertem Al(OH)₃ mit CH₃COOH bleibt bei $p_H = 5,37$ stehen; die Säure wird also nicht vollständig neutralisiert, vielmehr geht die Neutralisation umso weniger weit, je größer die Konz. der Säure in der Mischung ist. Mit 0,0002-n. H₂SO₄ wird bei $p_H = 5,85$ das Gleichgewicht erreicht, mit 0,05-n. NaOH bei $p_H = 12,28$, mit 0,0025-n. NaOH bei $p_H = 7,21$. — Bei Zusatz geringer Säuremengen zu La(OH)₃ wird die Säure vollständig neutralisiert, wobei fast die p_H der Suspension selbst (9,37) erreicht wird. Der Grund für die Unterschiede der beiden Hydroxyde liegt jedoch nicht in den verschiedenen Eigenschaften von Al u. La, sondern im verschiedenen „Alter“ der angewandten Präparate. An frisch dargestellten Präparaten von Al(OH)₃ wurde die isoelekt. Zone als um $p_H = 6,5$ liegend festgestellt, woraus man schließen kann, daß Al(OH)₃ als Säure u. als Base gleich stark ist. — In Lsgg. von Aciditäten außerhalb $p_H = 5,5 - 7,1$ ist Tonerde nicht stabil; die näheren Grenzen dieser für ihre Anwendung als Sorptionsmittel wichtigen Erscheinung wechseln je nach Form des Hydroxydes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 217—21. Stockholm, Univ.)

A. R. F. HESSE.

N. Isgarischew und A. Pomeranzewa, *Über die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen in Gelen unter Stromwirkung*. Die Wanderungsgeschwindigkeit der H⁺-Ionen in Gelatine-Gel wurde in Ggw. von verschiedenen Elektrolyten untersucht. Es wurde eine eigentümliche „Trägheit“ der H⁺-Ionen bei Änderung der Spannung beobachtet u. diese dadurch erklärt, daß das Gel eine starre Struktur besitzt, in der auch Ionen einbegriffen sind, die ihren freien Zustand u. die Fähigkeit zur fortschreitenden Bewegung teilweise verloren haben, wobei diese Struktur von der angewandten Spannung abhängig ist. Die Geschwindigkeit der H⁺-Ionen ist um so größer, je größer das At.-Vol. des Kations im Gel ist. Zur Erklärung werden zwei Theorien angegeben, von denen die eine sich auf verschiedene Komplexbildung der Kationen mit dem Gel bezieht, während die andere die Änderung der elektrost. Wrkg. der Ionen mit der Vol.-Änderung berücksichtigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 581—86. 1923. Moskau, Wiss. Chem. Inst.)

HERTER.

A. Janek, *Die Koagulation von dispersoiden Lösungen an Grenzflächen sich berührender Phasen*. (Vgl. VON WEIMARN u. JANEK, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1044). Hydrosole von Au₂S₃ u. ZnS (aus einer Zn(OH)₂-Aufschwemmung) werden im Laufe einer Min. durch gleiche Voll. Bzl., Chlf. CS₂, Ä., Gemisch von Bzl., W. u. A. (3:1:6) oder von Chlf. + W. + A. (1:3:4) vollständig ausgeflockt; bei Verwendung der Gemische bildet sich an der Grenze der wss. u. der unwss. Schicht ein Nd. — CuS koaguliert langsamer. Au, mit Phenylhydrazin reduziert, wird von genannten Fll. (mit Ausnahme von Ä.) in 3 Min. ausgeflockt. Au, mit Tannin reduziert, koaguliert weder mit Bzl. noch mit dem Bzl.-Gemisch; dasselbe Sol, mit HCl bis zum Umschlag der purpurroten Farbe in die violette angesäuert, wird in einigen Sek. ausgeschieden. — Fe(OH)₃ u. Al(OH)₃-Sole flocken bei ähnlicher Behandlung nicht aus; nur CS₂ vermag Fe(OH)₃ teilweise auszuschleiden. — Ein Gemisch von Au- u. Fe(OH)₃-Sol koaguliert nach Zusatz von Bzl. oder Bzl.-Gemisch um so vollständiger, je länger das Gemisch gestanden. Ein Gemisch von angesäuertem Au-Sol u. Fe(OH)₃-Sol wird fraktioniert ausgeflockt. (Berichte d. Berginst. Ural zu Ekaterinburg [Russisch] 1. 1—16. 1919. Sep.)

BIKERMAN.

Paul Woog, *Zerreißfestigkeit, einseitige Kompression und Gleichgewicht monomolekularer Schichten von verschiedenen auf dem Wasser ausgedehnten Körpern*. Ein

auf eine mit *Tristearin* bedeckte Wasseroberfläche gebrachter Tropfen von einem ungesätt. *Mineralöl* oder von *Ölsäure* bewirkt eine Sprengung des Tristearinhäutchens, die bei *Ölsäure* stärker ist. Aufeinanderfolgende auf feste Tristearininseln aufgetragene Tropfen büßen ihre Wrkg. allmählich ein. Desgleichen wird eine Stearinsäureschicht von *Ölsäure* durchgebrochen; ist das untenstehende W. angesäuert, so bildet die Öffnung einen Kreis; wurde es alkal. gemacht, so ist die Öffnung polygonal. Ein auf Tristearin oder Stearinsäureschicht gebrachter Tropfen einer Lsg. von Stearinsäure in Mineralöl pulsiert, weil er dem W. seine Säure abgibt. Ein auf einer *Ölsäureschicht* liegender geebneter *Ölsäuretropfen* zieht sich zusammen, wenn man auf die Schicht noch ähnliche Tröpfchen bringt, weil jedes ein Ausdehnungsbestreben hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1107—09. 1923.) BIK.

René Dubrissay und Pierre Picard, *Über die in Gegenwart der Fettsäuren und der Alkalien auf die Trennungsfäche von Wasser und einer organischen Flüssigkeit ausgeübte Oberflächenspannung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 589; C. 1924. I. 143.) Das Donnansche Phänomen ist bei Ggw. gesätt. Fettsäuren um so höher, je größer das Mol.-Gew. ist, bei ungesätt. Säuren geringer, am geringsten bei Ricinusölsäure. Der Einfluß des NaCl macht sich überall in gleichem Sinne wie bei Oleaten geltend. Bei *Ölsäure* u. Ricinusölsäure sinkt die Oberflächenspannung mit steigender Konz. bis zu einem Minimum, um dann wieder gegen den in Abwesenheit von Alkali beobachteten Wert anzusteigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 205—8.) SPIEGEL.

E. Demoussy, *Über die Verdrängung der Säuren durch Diffusion.* Der Ersatz stärkerer Säuren durch schwächere in Fällen, wo Membranen Fll. verschiedener Acidität trennen, läßt sich durch die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Säuren u. ihrer Salze erklären. Dies wird durch Verss. bewiesen, die auf Unters. verschiedener Schichten einer wss. Lsg. beruhen, auf deren Boden die zu untersuchenden Fll. gebracht wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 208—11.) SPIEGEL.

E. B. R. Prideaux und W. E. Crooks, *Membranpotentiale und ihre Betrachtung als Diffusionspotentiale.* Die meisten Membranen wie Pergament, Agar oder Gelatine gestatten eine langsame Elektrolytdiffusion. Die Potentialdifferenzen an diesen Membranen stellen im Gegensatz zu denen von HABER, LOEB u. anderen betrachteten ähnlich wie die Diffusionspotentiale Nichtgleichgewichtspotentiale dar. Das Membranpotential ist dem Logarithmus des Bruches der Ionenkonz. proportional. $E_a = 0,058 (1 - 2 n_A) \log \alpha_1 C_1 / \alpha_2 C_2$ bei 25°. Die Überführungszahl des Anions n_A ist hier kleiner als bei freier Diffusion. Vf. prüfen die daraus folgende Verminderung der Anionenbeweglichkeit gegenüber der des Kations an *K-Benzooat* u. *K-Salicylat* durch Messungen der Leitfähigkeiten, Zähigkeiten, Diffusions- u. Membranpotentiale bei 25°. Bei unveränderter Beweglichkeit der Kationen ist die des Benzoats im Verhältnis 0,725—0,745 u. die des Salicylats im Verhältnis 0,66 vermindert. (Chemistry and Ind. 42. 955. 1923.) K. LINDNER.

H. Bechhold, *Silberkohle und Silberbolus.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. 23. 35; C. 1918. II. 792.) Die Adsorptionsverss. wurden an Methylenblau u. an Bakterienemulsionen vorgenommen. Die Einzelkörnchen von Ton u. Kohle höchster Adsorptionskraft wurden mit einer zarten Ag-Schicht bedeckt. Diese Silberkohle mit einem Gehalt von 0,5—0,2%, Ag u. Silberbolus mit 0,5—1% Ag haben ein noch höheres Adsorptionsvermögen für Bakterien (geprüft: Coli, Typhus, Paratyphus, Staphylokokken) u. Methylenblau als die unversilberten Präparate, weiter ist die Silberkohle unter gleichen Bedingungen dem Silberbolus außer gegenüber Staphylokokken weit überlegen. Die adsorbierten Bakterien werden durch den Ag-Gehalt außerordentlich geschädigt, so daß die Zahl der entwicklungsfähigen Keime auf Null herab-

gesetzt werden kann. Schlundsondenfütterung von Kaninchen mit 0,5%ig. Silberkohle war ohne nachteilige Einw. Hersteller: Chem. Fabr. VON HEYDEN. (Münch. med. Wchschr. 70. 1149—51. 1923. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) WOLFF.

J. W. Mc Bain, *Adsorption oder Sorption*. Vf. bespricht die Theorien der Adsorption an Hand von Beispielen, die insbesondere die Gasadsorption durch Kohle u. Adsorptionserscheinungen bei Färbevorgängen betreffen. Unter Würdigung der zahlreichen Theorien weist Vf. besonders auf LANGMUIRS Lehre vom monomolekularen Lager hin. (Journ. Soc. Dyers Colourists 39. 233—37. Bristol, Univ.) K. LINDNER.

F. Choucron, *Adsorptionselektroskopie. Kolloide und Membrane*. (Schluß aus Journ. de Chim. physique 20. 352; C. 1924. I. 142.) Um einen Aufschluß über den elektr. Zustand koagulierter Micellen zu gewinnen, preßte die Vf. die abgetrennten Flocken zu einer Membran zusammen u. maß die Geschwindigkeit der Elektroosmose durch dieselbe. $Fe(OH)_3$ mit NH_3 gefällt, bleibt positiv; As_2S_3 mit HCl gefällt, $Fe_3[Fe(CN)_6]_3$ mit $FeCl_3$ gefällt, u. $Cu_2Fe(CN)_6$ mit $CuSO_4$ gefällt, bleiben negativ. Die Ausflockung ist also nicht durch Neutralisation der oberflächlichen Ladung bedingt. Der Ladungssinn der Wand kann durch einen Alkali-(Säure)-Zusatz im Falle von Ferrihydroxyd (Arsentrisulfid) nicht geändert werden; die Ferrocyanide werden umgeladen. — Eine aus mit Albumin geschützter *Mastix* hergestellte Membran kann, wie Albumin, durch H^+ u. OH^- umgeladen werden; ist das Albumin durch die *Gelatine* ersetzt, so behält die Membran ihre negative Ladung auch in Säurelsgg., wie reine *Mastix*, so daß hier die Umhüllungstheorie der Schutzwirkg. nicht anwendbar ist. In Säurelsgg. steigt sogar die Osmosegeschwindigkeit gegen die im W. oder in alkal. Lsgg. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß in Säurelsgg. positiv geladene Mastixpartikeln an dem Elektrizitätsstrom teilnehmen u. daß sie dabei eine größere Wassermenge mitreißen. Auch $MgCl_2$ (0,001-n.) erhöht die Osmosegeschwindigkeit in alkal. Lsgg. Reine *Mastix*membranen weisen diese Anomalie nicht auf. Ein Gelatinezusatz zur 0,001-n. Alkalilauge, die durch eine $CrCl_3$ -Membran im elektr. Felde fließt, verringert die Osmosegeschwindigkeit, als ob negative Gelatinemicellen das W. in entgegengesetzter Richtung fortschleppen. Der Rückgang der Elektroosmose kann auch, anstatt mit Gelatine, mit $HCOOK$, CH_3COONa , C_2H_5COONa u. C_2H_7COOK beobachtet werden, was die Vf. als Beweis der Hydratation der Fettsäureanionen deutet. Naphthalinsulfosaures Na steigert die Elektroosmose durch $CrCl_3$, verringert die durch eine Glascapillare. Die von Micellen übergeführten Volumina sollen der vierten Potenz der Capillarendicke proportional sein, während die elektroosm. übergeführten mit der zweiten Potenz wachsen. Dementsprechend tritt die durch Anwesenheit von großen Anionen bewirkte Abnahme der Elektroosmose (in 0,002-n. $NaOH$) deutlicher in einer 0,6 mm starken Capillare hervor, als in einer 0,1 mm starken. Die Abhängigkeit dieser Abnahme von der Konz. ist für *Fettsäuresalze* einerseits u. *Oleate* u. *Guttate* andererseits verschieden. — Einschaltung einer Membran ändert die EK. einer Flüssigkeitskette; um klar zu machen, daß die Polarisation der Membran dazu unerlässlich ist, trennte die Vf. 0,1-n. HCl von 0,02 n. HCl bzw. 0,02 n. HCl von 0,0001 n. HCl durch eine in 0,02 n. HCl gewaschene Gummiguttmembran, welche in dieser Lsg. ungeladen ist, u. fand keine Beeinträchtigung der EK. In übrigen Lsgg. verhalten sich *Mastix*- u. Gummiguttmembranen wie tierische Membranen (vgl. GIBARD, Journ. d. Chim. physique 17. 383; C. 1920. I. 807); eine aus 1μ großen Körnchen gepreßte Gummiguttwand ist wirksamer, als eine aus 4μ großen Körnchen gebaute. (Journ. de Chim. physique 20. 411—436. 1923. Paris, Sorbonne.) BIKERMAN.

J. B. Katz, *Ein erster Typus von Quellbarkeit mit einer sekundären Komplektion: Stoffe, welche beim Quellen ihre Farbe ändern*. $Cu_2Fe(CN)_6$ zeigt bei der

Wasseraufnahme ein anderes Verh. wie andere quellbare Körper, indem die Quellungskurven einen etwas anderen Anstieg aufweisen. Auch ist die Farbe des $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ vom Wassergehalt abhängig. Während das trockene Pulver violett-schwarz ist, geht mit zunehmender Quellung die Farbe in lichtbraun über. Vf. erklärt dieses Verh. aus der B. eines dissoziierten Hydrats nach Art der Werner-schen Komplexverb. (Koninkl. Acad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 542—49. 1923.)

BECKER.

B. Anorganische Chemie.

William Wardlaw und Norman Darby Sylvester, *Schwefeldioxyd als Oxydationsmittel*. Aus dem Verh. von SO_2 als Oxydations- u. Reduktionsmittel schließen Vf., daß, wenn SO_2 als Oxydationsmittel wirkt, eine molekulare u. keine Ionenrk. stattfindet. SO_2 wird dabei wahrscheinlich zu *Sulfoxylsäure*, H_2SO_3 , reduziert. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3417—18. 1923. Birmingham, Univ.) JOSEPHY.

Kurt Wohl, *Die Dissoziation von Chlor und Wasserstoff in die Atome*. 1. Teil. *Die Dissoziation des Chlors*. Nach der Explosionsmethode wurde die mittlere Molarwärme C_v u. die Dissoziation von Cl_2 bestimmt. C_v ist zwischen 291 u. 1335° K. 6,83 cal. \pm 1,3%. Die Dissoziationswärme von Cl_2 beim absol. Nullpunkt beträgt 57000 \pm 2000 cal., bei höheren Temp. 57000 + 2,978 $T - E$, wo E die Energie der Atomschwingungen im Cl_2 ist. Die Gleichung der Cl_2 -Dissoziation: $\log K = -57000/4,571 T + 1,5 \log T - F/4,571 T + 1,366$, worin

$F = T^2 E d T / T^3$ bedeutet. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 36—46. Berlin, Univ.) BRX.

Józef Zawadzki, *Über die katalytische Oxydation des Ammoniaks und des Cyanwasserstoffs*. I. Einführung. Geschichte des katalyt. NH_3 -Oxydationsprozesses, sowie Übersicht der verschiedenen Ansichten über seinen Verlauf. (Roczniki Chemji 2. 145—58. 1922.)

RABINOWITSCH.

Józef Zawadzki und Jan Wolmer, *Über die katalytische Oxydation des Ammoniaks und des Cyanwasserstoffs*. II. Experimenteller Teil. (I. vgl. vorst. Ref.) Zu den Unters. diente ein App. aus einem im elektr. Ofen geheizten Quarzrohr, eine Vorlage (Zehnkugelhöhre, mit H_2SO_4); als Katalysator diente ein Platinnetz, sowie Fe_2O_3 .

Die Konstanz der Zus. der Ausgangsgase ($\text{NH}_3 + \text{Luft}$) während des ganzen Vers., wurde besonders beachtet. Nach Beendigung des Vers. wurde der Stickoxydgehalt der H_2SO_4 in einem Lungeschen Nitrometer, HNO_3 -Gehalt mittels Titration mit KMnO_4 bestimmt; daraus ergab sich das $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_5$ in den Rk.-Prodd. Der unzers. durchgegangene NH_3 wurde in einer Probe titrimetr. oder colorimetr. bestimmt. Die Messungen führten zu folgenden Ergebnissen: a) NH_3 -Oxydation bei 4mal zusammengelegtem Platindrahtnetz (akt. Oberfläche von 0,2 qcm.) u. Strömungsgeschwindigkeit von 2—42 l pro Stde.). NH_3 wird zu 98—99% zerlegt. Nur bei Temp. von 350° u. tiefer blieben bedeutende Mengen NH_3 unverändert. Die Ausbeute an Stickoxyden bei gegebener Temp. steigt mit der Geschwindigkeit der Gasströmung bis zu einem gewissen Maximum, um dann wieder zu fallen. Einer jeden Geschwindigkeit entspricht ein Optimum der Temp., das desto höher liegt, je höher die Geschwindigkeit ist. Für einen Kontakt kann kein bestimmtes Optimum der Temp. angegeben werden; dagegen kann man jeden Kontakt durch ein Kurvensystem charakterisieren. (Kurven vgl. im Original.) Der Begriff des Optimums im gewöhnlichen Sinne bei Gleichgewichtsrrk. ist hier nicht anwendbar. Das Optimum hängt übrigens auch von der Beschaffenheit des Katalysators ab. Für die Technik sind diejenigen Bedingungen die besten, bei denen das Optimum möglichst hoch u. die Strömungsgeschwindigkeit möglichst groß ist. Die Konz. von

NH_3 übt verhältnismäßig geringe Wrkg. aus. Die Menge von N_2O_5 im Verhältnis zu NO , ist desto größer, je größer die Strömungsgeschwindigkeit. Die Vff. sind der Meinung, daß dieses Verhältnis nichts mit der Kontaktkrk. selbst zu tun hat, sondern ausschließlich von der Weglänge zwischen Kontaktkörper u. Vorlage abhängt. Für die Bestimmung der Reaktionswärme u. Temperaturerhöhung kommt ausschließlich die Oxydation zu NO in Betracht (mit Korrektur auf N_2 -Bildung).

b) HCN -Oxydation. Unter obigen Bedingungen oxydiert sich HCN zu CO_2 , N_2 u. Stickoxyden. Hierbei mußte der Apparat modifiziert werden, um die Verbrennung des HCN noch vor dem Kontakt zu vermeiden. Die durchschnittlichen Ausbeuten an Stickoxyden waren höher als bei der NH_3 -Oxydation: bei steigender Temp. bis 97% (bei 600° u. 6 l pro Stde.) sodann wieder geringer. Die Stickoxyde bestanden in einzelnen Verss. (bei Fe_2O_3 -Kontakt) zu 100% aus N_2O_5 . Nach Meinung der Vff. zerfällt zuerst NH_3 (bzw. HCN) in freie Atome; dann folgt die Vereinigung $\text{N} + \text{N} = \text{N}_2$ u. $\text{N} + \text{O} = \text{NO}$. Zwecks guter Ausbeuten muß die erste Rk. langsam im Vergleich zur zweiten verlaufen. — Pt als Kontakt befördert, wenn auch nur im geringen Maße, die Dissoziation des NH_3 in Elemente; meßbar wird die Dissoziation bei Temp. $> 650^\circ$. Der Katalysator aktiviert aber außerdem (wahrscheinlich analog wie bei der SO_2 -Oxydation) den O_2 . Die Verminderung der Ausbeute bei höheren Temp. führten NEUMANN u. ROSE (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 41; C. 1920. II. 685) ausschließlich auf die Rk. $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ zurück; dieser Auffassung widerspricht aber die vom Vf. festgestellte Abhängigkeit der Ausbeute von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Ursache dieser Verminderung ist vielmehr der Zerfall von NO . Besondere Verss. zeigten, daß dieser Zerfall tatsächlich stattfindet, u. daß seine Größenordnung bei verschiedenen Temp. u. Strömungsgeschwindigkeiten den Schwankungen der Ausbeute an Stickoxyden entspricht. Bzgl. der schlechten Ausbeuten bei niedrigen Temp. kann an eine Rk. NH_3 mit N_2O_5 oder NO , gedacht werden, die nur unterhalb 600° möglich ist. Die Rk. $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} = 5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nach NEUMANN u. ROSE (l. c.) findet, wie Verss. ergaben, unterhalb 550° nicht statt. (Roczniki Chemji 2. 158—183. 1922. Lab. f. anorg. Großindustrie, Polytechn. Warschau.)

RABINOWITSCH.

George L. Clark, *Sekundärvalenz im Lichte neuer Untersuchungen. I. Anorganische Ammine*. Es werden eine große Zahl komplexer Ammine (experimentelle Einzelheiten der Darst. usw. sind nicht gegeben) dargestellt u. die Zus.-Temp.-Isobaren, Zus.-Druck-Isothermen u. Dampfdrucke dieser Verbb. bestimmt, desgleichen die einer Anzahl von anderen Autoren beschriebener Salze. Im allgemeinen nimmt die Stabilität mit fallendem At.-Vol. der Kationen u. steigendem At.-Vol. der (einfachen oder zusammengesetzten) Anionen zu. Unter Zuhilfenahme der Atom- u. Mol.-Radien u., soweit darüber Angaben vorliegen, der Raumgitterkonstanten werden Schlüsse auf die Konst. der Ammine sowie die Art der Bindung gezogen, wobei auch das Verh. von Amminen berücksichtigt wird, bei denen ein oder mehrere H-Atome durch die Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe ersetzt sind. In diesem Zusammenhang wird auch die cis-trans-Isomerie der Diamminoverbb. besprochen. Die Einzelheiten entziehen sich einer kurzen Wiedergabe, es muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Science SILLIMAN [5] 7. 1—23. Harvard-Univ.)

HERTER.

Edward J. Weeks, *Die Darstellung und Eigenschaften von festem Arsenwasserstoff*. Teil I. n. NaOH wurde mit Pt-Anode u. As-Kathode unter Anwendung eines Diaphragmas mit einer Stromdichte von 100 Milliampère/qcm elektrolysiert. Es entwickelte sich gasförmiges AsH_3 , beim Filtrieren der Kathodenfl. wurde fester Arsenwasserstoff als braunes, auch bei mkr. Unters. amorphes Pulver erhalten. (Chem. News 128. 54. Aldgate, The Sir JOHN CASS Inst.)

HERTER.

Sheikh D. Muzaffar, *Das Atomgewicht von Antimon verschiedener Herkunft*.

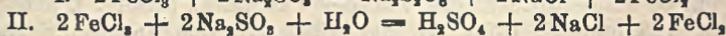
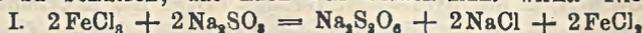
I. *Vorläufige Mitteilung.* Aus Proben von Grauspießglanz aus Ungarn, Bolivien, Borneo u. Peru wurde nach dem Verf. von GROSCHUFF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 193. 164; C. 1918. II. 698) reines Sb dargestellt durch Lösen in HCl, mehrfache fraktionierte Dest. des SbCl_3 , Überführung in $\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCl} \cdot 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, Hydrolyse dieser Verb., Red. des Oxyds mit KCN u. mehrfaches Umschmelzen des freien Sb. Die Titration mit KBrO_3 unter Verwendung von Methylorange als Indicator ergab für das At.-Gew. des Sb aus Ungarn 121,14, aus Borneo 121,56, aus Bolivien 122,37, aus Peru 121,72. Die KBrO_3 -Lsg. wurde gegen Ag u. gegen As_2O_3 eingestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2009—13. 1923. Cambridge [England], Univ.)
HERTER.

Bryan A. Rice, *Studien über die Erweichung von Silicaten und Aluminiumsilicaten der Alkalien.* Die ternären Systeme $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ u. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ wurden auf ihre Erweichungspunkte untersucht. Im binären System $\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2$ wurden zwei „Erweichungseutektika“ festgestellt: 55 K_2O , 45 SiO_2 bei 780° u. 17,5 K_2O , 82,5 SiO_2 bei 870° . Im ternären System wurde ein Erweichungseutekticum: 17,41 K_2O , 5,16 Al_2O_3 , 77,43 SiO_2 bei 870° gefunden. Eine große Anzahl weiterer Erweichungspunkte sind an der Hand von dreiseitigen Diagrammen gegeben. Weiter ergaben sich binäre Eutektika 51,5 Na_2O , 48,5 SiO_2 bei 830° , 18,4 Na_2O , 81,6 SiO_2 bei 860° , ternär 17,55 Na_2O , 33,5 Al_2O_3 , 77,12 SiO_2 bei 800° . Ferner wird angegeben reiner Kalifeldspat: 16,90 K_2O , 18,36 Al_2O_3 , 64,74 SiO_2 : 1350° ; reiner Natronfeldspat 11,83 Na_2O , 19,47 Al_2O_3 , 68,70 SiO_2 : 1250° . (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 525—47. 1923. Elyria [Ohio], Elyria Enamels Products Co.)
MABCKWALD.

G. v. Hevesy und V. Thal Jantzen, *Die Trennung des Hafniums vom Zirkon.* (Vgl. von HEVESY, Chem. Ind. 42. 920; C. 1923. III. 1256.) Zur Trennung größerer Mengen nehmen Vf. die fraktionierte Krystallisation der NH_4 -Doppelfluoride. Sie geben deren Darst. aus Alvit u. eine mit Tabellen belegte ausführliche Beschreibung der Zns. der einzelnen Fraktionen. Durch häufige Krystallisation aus sd. W. reicherte sich das Hf schließlich bis 99% neben 1% Zr u. Spuren von Ti, Nb u. Mn u. äußerst geringen Spuren von V u. Ge an. Nb wurde von Hf durch Herauslösen des Hf-Salzes aus der Mischung der Doppelfluoride mit h. W. getrennt. Zum Konzentrieren des größeren Teils des Hf aus obigem Mineral wurden 650 Krystallisationen ausgeführt. (Chem. News 127. 353—55. 1923. Kopenhagen, Univ.) BE.

T. L. Walker, *Hafnium oder Jargonium.* Zum Prioritätsproblem des Hafniums bzw. Keltiums teilt Vf. mit, daß SOBRY 1869 (Chem. News, Bd. 20) in einigen Zirkonen bis zu 10% eines neuen Elements Jargonium gefunden habe, das vom Zr leicht spektr. zu unterscheiden war u. von ihm durch verschiedene Löslichkeit der Chloride in HCl getrennt werden konnte. 3 Jahre später meinte COCHRAN, Zirkon u. Jargonerde seien identisch. (Nature 112. 831. 1923. Toronto, Univ.) BEHRLE.

Joh. Pinnow, *Über die Reaktion zwischen Ferrisalz und schwefliger Säure und ihre Katalysierung.* Die langsame Oxydation einer Lsg. schwefliger Säure durch Luftsauerstoff bei Ggw. von Hydrochinon (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 72; C. 1923. II. 212) gab die Anregung, FeCl_2 als Oxydationsmittel zu benutzen, das nach den beiden Rkk. wirkt. Niedrige $[\text{H}^+]$ ist



günstig für Rk. I. Chinon u. Hydrochinon sowie deren Sulfosäuren wirken als Übertragungskatalysator u. fördern Rk. II. In an sich saurer Lsg. tritt die Wrkg. des Katalysators weniger hervor. Die verstärkte Sulfatbildung bei Ggw. von Chinon spricht gegen die Auffassung von MEES u. SHEPPARD (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 2. 5. [1904]), daß sich Dithionat bilde. Chinon geht bei der Rk. in Sulfosäure über. Regenerierung des Hydrochinons bzw. seiner

Sulfosäure läßt sich nicht in den diese Substanzen enthaltenden photograph. Entwicklerlsgg. (da sie alkal. reagieren), sondern nur in saurer Lsg. realisieren. Die katalyt. Wrkg. des Chinons läßt sich durch Farbenwechsel demonstrieren. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 547—52. 1923. Bremen, Staatslab.)

BEHRENDT.

John H. Mennie, *Die Periode des Protactiniums*. Vf. bestimmt die mittlere Lebensdauer des *Protactiniums* durch Vergleich mit der α -Strahlenaktivität des Ioniums in einem gealterten Uransalz. Es werden nämlich in Uranpräparaten beide Zerfallsprodd. in einem konstanten Verhältnis nachgebildet, so daß bei bekannter Lebensdauer des Ioniums u. bei bekanntem Abzweigverhältnis aus dem Verhältnis beider Aktivitäten jene des *Protactiniums* zu messen ist. Als Ausgangsmaterial diente ein 1909 von SODDY gereinigtes Uranpräparat. Als mittlere Lebensdauer des *Protactiniums* ergab sich unter Verwendung des von HAHN u. MEITNER angegebenen Wertes von 3% für das Abzweigverhältnis ein Wert von 18000 Jahren, was mit der früher von HAHN u. MEITNER (Physikal. Ztschr. 19. 208; C. 1918. II. 106) bestimmten Halbwertszeit von 12500 Jahren in guter Übereinstimmung steht. Man kann die Halbwertszeit des *Protactiniums* auch direkt durch Vergleich mit dem U bestimmen. Durch diese Methode erhält der Vf. für die Halbwertszeit 16400 Jahre, welche aber zu hoch sein dürfte. (Philos. Magazine [6] 46. 675—85. 1923. Oxford.)

BECKER.

Erich Krause, *Notiz über Bleitetrachlorid*. Reines $PbCl_4$ ist l. in Bzl. u. dessen Homologen mit intensiv braunroter Farbe, die beim Verd. mit CCl_4 , $CHCl_3$, Aethylenbromid, Eg. oder Ae. verschwindet. Eine Red. zu $PbCl_2$ findet hierbei nicht statt. Die braune Lsg. wird auch erhalten, wenn man die durch Eintragen von Ammoniumplumbichlorid in konz. H_2SO_4 erhaltene Suspension von $PbCl_4$ -Tröpfchen mit Bzl. ausschüttelt. In der Kälte u. im Dunkeln sind die braunen Lsgg. (besonders bei Ggw. von konz. H_2SO_4) mehrere Stdn. haltbar, allmählich tritt Zers. ein unter B. von $PbCl_2$. Konz. Lsgg. zersetzen sich auch in der Kälte plötzlich explosionsartig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 318. Berlin, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

M. C. Gaudefroy, *Die kristallographischen und optischen Verhältnisse des Ammoniumsilbercarbonats* $CO_3 \cdot Ag_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$. (Vgl. DERVIN u. OLMER, C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1662; C. 1922. III. 862). Die beim Verdunsten der ammoniakal. Silbercarbonatlsg. über Ätzkalk u. Ammoniumsalz oder die beim Abkühlen einer gesätt. w. Lsg. entstehenden hexagonalen Prismen zeigen kleine Kegel auf den Basisflächen. Leitet man NH_3 durch die Lsg., so sind die Prismen u. Basisflächen sehr klein, während die Kegel sehr lang sind, so daß der Krystall einer hexagonalen Doppelpyramide sehr ähnlich ist. Sie zersetzen sich nicht bei Ausschluß von Luft u. Licht u. sind in $C_{10}H_7Br$ ziemlich beständig. System: orthorhomb. $a : b : c = 0,577 : 1 : 0,768$. Werte für $2H$, $2E$, μ_g — u_g sind im Original in Tabellen zusammengestellt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 46. 20—34. 1923.)

BEHRENDT.

V. Kohlschütter und E. Krähenbühl, *Zur Morphologie fester Reaktionsschichten an Metallen*. Die Einw. von Cl_2 , Br_2 u. J_2 im gasförmigen Zustand auf Cu u. Ag wird mkr. u. mikrogravimetr. verfolgt. Bzgl. des Reaktionsmechanismus kommen Vf. zu einer Ansicht, die von der TAMMANN'S (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 78. 123. 196; C. 1920. III. 226. 1923. III. 189) abweicht. Nach ihrer Theorie bildet sich zunächst eine hochdisperse, als „pseudomorph“ bezeichnete Schicht des Reaktionsprod., die sich, wie beobachtet werden konnte, gleichmäßig über die Metalloberfläche ausbreitet u. infolge ihrer glasartigen Durchsichtigkeit als Bestandteil der Krystallite erscheint. Bei längerer Dauer des Vers. geht sie über in eine trüb bis weiß erscheinende, u. Mk. nicht differenzierbare, adsorptionsfähige Schicht, die selbst die gleichen Krystallite unter Umständen ungleichmäßig

bedeckt, sich aus der Fläche heraushebt, aber in sich zusammenhängt u. noch fest am Metall haftet. Sie wird als „idiomorph“ bezeichnet u. durch B. von winzigen Krystallen im Gitter des Reaktionsprod. erklärt. Schließlich entsteht eine dritte Schicht von deutlich größerer bis feinkrystalliner Beschaffenheit, deren Zusammenhalt u. Haftung am Metall merklich gelockert ist. Ihre Entstehung wird auf „Sammelkrystallisation“ zurückgeführt. Die erste Schicht scheint stetig aus der Periode der Anlauffarben hervorzugehen, sie schreitet gemäß den Beobachtungen von REBOUL (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1376; C. 1913. II. 202) von den Rändern zur Mitte vor, verläuft aber ziemlich gleichmäßig u. mit mäßiger Geschwindigkeit, verglichen mit der zweiten Form, die unvermittelt auf getrennten Punkten der gleichen Krystallfläche hervortritt, nicht nur an Stellen größter Oberflächenkrümmung, u. sich äußerst rasch entwickelt. Der Vergrößerungsprozeß vollzieht sich langsam u. stetig, jedoch ebenfalls regellos u. punktförmig auf der ganzen Fläche; er wird durch Wasserdampf deutlich beschleunigt, was für das zweite Stadium nur wahrscheinlich ist. Die Zeitkurve der Gewichtszunahme läßt sich auf Grund dieser Beobachtungen u. Annahmen zwanglos erklären. Bei Cu z. B. tritt eine Komplikation ein durch intermediäre B. von CuBr_2 . (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 570–80. 1923. Bern, Univ.)
HERTER.

R. Schenck, J. Giesen und F. Walter, *Über die Säurezerlegung metallographisch definierter Eisen- und Mangancarbidgelegungen*. Berichtigung zu Ztschr. f. angew. Ch. 127. 101; C. 1924. I. 290. Hinweis u. Klarstellung einiger möglicherweise zu Mißverständnissen führenden Angaben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 108. 1923. Münster i. W., Univ.)
REGLIN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Alfred Schoep, *Über die Krystallform des Becquerelits und des Schoepits; über ihre chemische Zusammensetzung und über den Polymorphismus des Uraniumhydroxyds $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . WALKER (Journ. of the Miner. Soc. of Am. 1923. 67) berichtete über ein Uranmineral (Schoepit) aus Chinkolobwe (= Kasolo), Belgisch Congo: „Es hat eine schwefelgelbe Farbe, diamantartigen Glanz, ist orthorhomb., Schiffe parallel zur Prismenzone zeigen starken Pleochroismus“. Vf. findet Schoepit in der Pechblende von Chinkolobwe, bestimmt $a : b : c = 0,426 : 1 : 0,875$. Die Analyse (11,24% H_2O ; 84,99% UO_3 ; 0,97% PbO ; 0,49% Fe_2O_3) führt zu $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wenn Fe u. Pb als nebensächliche Bestandteile angesehen werden. — Da Schoepit dem Becquerelit stark ähnelt (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1240; Bull. Soc. Chim. Belgique 93. 1140; C. 1923. III. 293. 1446), untersucht Vf. zum Vergleich ein Becquerelit von dunkelgelber Farbe. (Die zweite Abart ist von kanariengelber Farbe). Orthorhomb., $a : b : c = 0,5722 : 1 : 0,6173$. Die Analysen (10,02% H_2O ; 82,73% UO_3 ; 5,38% PbO , daneben nicht bestimmtes Fe, Si) führen zu $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wenn der Gehalt an PbO vernachlässigt wird. Ob man $(\text{UO}_3\text{Pb})\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ annehmen muß, kann erst durch Unterss. an Krystallen anderen V. entschieden werden. — Die künstlich hergestellte Verb. von RIBAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 93. 1140. [1831]) scheint ein drittes Isomeres zu sein, während die von ALOY (Bull. Soc. Chim. de France 23. 368; C. 1900. II. 22) beschriebene Verb. mit Becquerelit ident. zu sein scheint. (Bull. Soc. franç. Minéral. 46. 9–18. 1923.)
BEHRENDT.

Georg Kalb und Maximiliane Bendig, *Chalmersit von Tunaberg in Schweden*. Als neuer Fundort für Chalmersit, CuFe_3S_4 , wird Tunaberg in Schweden nachgewiesen. Farbe des Minerals fahlgelb, wenig härter als Kupferkies, weicher als Zinkblende, doppelbrechend, stark magnet., läßt mit KOH langsam bunt an, nach mehrstdg. Einw. braun. Wahrscheinlich ist Chalmersit mit dem von BREITHAUP-

beschriebenen *Cuban* identisch. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 643—46. Berlin, Univ.) MUGDAN.

Naum Nikoloff, *Vorläufige Notiz über den Serpentin von Gorna Machala und Begowo (Bezirk Karlowo) in Bulgarien*. Der Serpentin beider VV. ist ein massives, tiefgrünes, an den Klüften u. Rissen rostigbraun gefärbtes Gestein. U. Mk. zeigt das Material von „Belöwa Mogila“ im durchscheinenden Lichte wasserhell bis grünlich gefärbte M. ohne Individualisierung u. ohne Pleochroismus; schwachgraue bis bläuliche Polarisationsfarben; Lichtbrechung etwa gleich oder wenig höher als diejenige des Canadabalsams; Einlagerungen von *Glimmer*, *Magnetit* u. *Hämatit*. Im Serpentin von „Derwischowa Mogila“ findet man u. Mk. neben der Serpentin-substanz noch *Chlorit*, *Calcit*, *Magnetit* u. *Chromit*. Hämatit u. *Limonit* sind wie bei „Belöwa Mogila“ nur schwach vertreten. D. (im Mittel) für das Gestein von „Belöwa Mogila“ 2,6, für dasjenige von „Derwischowa Mogila“ 2,5. Beide brausen mit verd. HCl nicht auf, lösen sich in konz. HCl unter Hinterlassung von SiO_2 . — Gelegentlich dieser Unters. wurden Verss. gemacht, *Olivin* von Kapfenstein in Steiermark künstlich zu hydratisieren mit dem Ergebnis, daß mit dest. W. bei einer Maximaltemp. von 350° u. 80 at. Druck nach 400 Stdn. nebst *Magnesia* auch SiO_2 abgespalten wird, wobei das Verhältnis $\text{MgO} : \text{SiO}_2 < 2$ ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 646—51.) MUGDAN.

M. H. Arsandaux, *Über deformierte Steinsalzkristalle aus der Grube Sainte-Thérèse bei Bollweiler*. Vf. berichtet über das V. von NaCl in an Kalkspat-Rhomboeder erinnernden schiefen Prismen in einer Tonschieferschicht, die zwei Sylvinschichten trennt. Nach Befreiung von einer umgebenden ockerbraunen Schicht sind die Kristalle farblos u. durchsichtig. D. 2,165. Die chem. Analyse läßt nur K in äußerst geringer Menge erkennen. Spaltet vollkommen. Ist die äußere Form des Prismas ein Rhomboeder, so fällt die dreizählige Achse mit der zweizähligen der Spaltungswürfel zusammen. Vf. sieht die Ursache der jetzigen Gestalt in der Einw. mechan. Kräfte auf die ursprüngliche kub. Kristallform durch die umgebende Tonschieferschicht. (Bull. Soc. franç. Minéral. 46. 38—42. 1923.) BEHRENDT.

S. P. Alexandrow, *Tuya-Muyun-Radium-Expedition im Jahre 1922*. Das Ra-Vorkommen in Fergana, Turkestan, ist von ökonom. u. geolog. Bedeutung. Kurze Beschreibung. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 944—46. 1923. Petersburg.) WILKE.

D. C. Wysor, *Diasporon von Arkansas und Missouri*. Der Diasper findet sich in Gruben unter feuerfestem Ton von hohem Tonerdegehalt. Die Gruben sind in charakterist. Weise in Sandstein eingebettet von etwa eiförmiger Gestalt, die äußere Schicht besteht aus dem erwähnten Ton, der Kern aus Diaspor. Der Gehalt an Tonerde beträgt bei dem Arkansasprod. 70—75% Al_2O_3 , bei dem Missouriprod. ca. 65%, daneben 4—5% Titanoxyd u. im Arkansasprod. 9% Fe_2O_3 u. 1% SiO_2 , im Missouriprod. 1,2% Fe_2O_3 , neben 15% SiO_2 . (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 501—9. 1923.) MARCKWALD.

Hewitt Wilson, A. Lee Bennett und Fred T. Heath, *Vorläufiger Bericht über Kaolin und Feldspat primärer Lagerung im Nordwest*. Ausgedehnte VV. primärer Kaoline, gebildet aus Granit, an der Grenze von Washington u. Idaho werden beschrieben. Eine Anzahl von Brennverss. mit den Kaolinen zeigen, daß sie etwas magerer sind wie China Clay. Für den Transport nach dem Osten dürften die Kaoline nicht in Frage kommen, jedoch vielleicht als Grundlage von Porzellan u. Steingutindustrie im Osten. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 475—90. 1923. Univ. of Washington, Bureau of Mines.) MARCKWALD.

W. Petrascheck, *Kohlengeologie der österreichischen Teilstaaten*. IV. Das *Schatzlar Schwadowitzer Steinkohlenrevier*. Die Geologie der einzelnen Schichten wird beschrieben. (Montan. Rundsch. 16. 21—26. Leoben.) FRANCKENSTEIN.

H. Höfer-Heimhalt, *Verwerfung und Ölqualität*. Verwerfungen beeinflussen die Zus. des Erdöls, u. zwar nimmt die D. mit der Annäherung zur Verwerfung ab, während der Gehalt an Gasolin zunimmt, das Öl wird also durch die Verwerfung methanisiert u. dadurch verbessert. (Petroleum 20. 83. Wien.) FRANCK.

Gilbert J. Fowler und M. A. Malandkar, *Eine chemische Prüfung von Wasserproben und von Molluskenschalen aus dem Inléale*. Es sollte festgestellt werden, ob ein Zusammenhang besteht zwischen den anorg. Bestandteilen des W. des Inléesees u. seiner Zuflüsse (Staat Yawngghwa [China], Hochland von Shan) u. der Fauna des Sees. Hierzu wurden 10 verschiedene Wasserproben u. 7 Schalen verschiedener Molluskenarten, die in dem See u. seinen Zuflüssen vorkommen, untersucht. Es zeigte sich, daß, trotzdem die WW. MgO enthalten, die Schalen prakt. frei davon sind. Der SiO₂-Gehalt der Schalen wechselt. Einen Zusammenhang (s. o.) lassen die Ergebnisse nicht erkennen. In einem Anhang fügt Annandale noch einige zool. Bemerkungen hinzu. (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 185—93. [1923.] Bangalore.) RÜHLE.

Otto Haehnel, *Kohlendioxyd- und Schwefeldioxydgehalt der Berliner Luft*. Messungen an Berliner Luft auf einem 20 m über dem Straßenniveau liegenden Dach ergab einen Gehalt an CO₂ von 0,2 Vol.-% u. an SO₂ von 0,00112 Vol.-%. Der relativ große SO₂-Gehalt wirkt stark korrodierend auf den Atmosphärien ausgesetzte Gebäudeteile; Verss. ergaben, daß in Luft mit 2,0 Vol.-% SO₂ stehendes W. in 10 Min. zu einer $\frac{1}{100}$ -n. schwefeliger Säure neben geringer Menge H₂SO₄ wurde, u. daß andererseits eine $\frac{1}{15}$ -n. H₂SO₄ von einem 1,4239 g schweren Cu-Draht in 5 Tagen 0,3 Gewichtsprozente Cu ablöste. — Zum Schluß berechnet Vf., daß auf 1 qm der Großstadt in 24 Stdn. 1,8084 l CO₂ u. 0,06939 l SO₂ zur Entwicklung kommen durch die Verbrennung von Holz, Kohle, durch Atmung usw. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 618—20. 1922.) BEHRLE.

Viktor Oberguggenberger, *Die durchdringende Strahlung des Bodens und der Atmosphäre in der weiteren Umgebung Innsbrucks*. Messungen der Ionisierungsstärke an mehr als 60 Orten in der Umgebung Innsbrucks ergaben, daß die Ionisierungsstärke von der geolog.-mineralog. Beschaffenheit des die Strahlung ausstrahlenden Gesteins abhängig ist. Die Unterschiede in der Intensität betragen bis zu 16 e/cm² sec. Die durchdringende Strahlung — wahrscheinlich der von oben kommende Bestandteil — zeigt in Höhen von 1500 m u. darüber unregelmäßige Schwankungen mit größerer Amplitude, als sie die Messungen in n. Seehöhen aufweisen. Die von oben kommende durchdringende Strahlung nimmt bei Erhebung bis zu 2000 m nur um geringe Beträge zu. Oberhalb 2000 m wächst sie ungleich stärker an u. ist in 3000 m bereits doppelt so groß wie in 2000 m Höhe. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIA. 132. 59—68. 1923. Innsbruck, Univ.) BÖ.

D. Organische Chemie.

Ronald Fraser und J. E. Humphries, *Die Oktetttheorie der induzierten abwechselnden Polaritäten: die von oktettabilen und oktettilinstabilen Zentren ausgefüllten Plätze*. (Vgl. Chem. News 126. 241; C. 1923. III. 121.) Gegenüber KERMACK u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 121. 427; C. 1923. I. 398) betonen Vf., daß Elektronenübertragung zwischen stabilen u. instabilen Oktetts mit dem Auftreten induzierter abwechselnder Polarität Hand in Hand geht. Zum Beweis stellen sie in Wiederholung von Arbeiten von JUNGFLIEß (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 911 [1867]) u. Le BAS (Philos. Magazine [6] 27. 988; C. 1914. II. 679) das mittlere Vol. der Chloratome in verschiedenen Chlorbenzolen fest, wobei sich ergibt, daß das mittlere Vol. eines Chloratoms am Benzolkern durch neu in den Kern eintretende oktettabile Cl-Atome vermehrt u. durch oktettilinstabile Cl-Atome

vermindert wird. Den größten Wert zeigt ein Cl-Atom in *m*-Dichlorbenzol, in dem beide Cl-Atome oktettstabil sind. (Philos. Magazine [6] 46. 331—34. 1923. Aberdeen, Univ.)

BEHRLE.

A. Lapworth und R. Robinson, *Die Polarität von Doppelbindungen*. An den Ausführungen von THOMSON (Philos. Magazine [6] 46. 497; C. 1923. III. 1259) bemängeln Vf., daß THOMSON einen Unterschied macht zwischen der Wrkg. eines elektr. Feldes auf einfach bzw. auf doppelt gebundene Atome, ferner daß die Wrkg. elektrostat. Induktion sich nur am Anfang u. Ende einer Kette geltend machen könnte, so daß zwischendrin sich keine Pole befinden würden, u. zuletzt daß seine Theorie bei der Anlagerung von HCl an Vinylchlorid zu dem Experiment widersprechenden Ergebnissen führt. (Nature 112. 722. 1923. Manchester, Univ.)

BE.

J. J. Thomson, *Die Polarität von Doppelbindungen*. Entgegnung auf die Einwürfe von LAPWORTH u. ROBINSON (vorst. Ref.). (Nature 112. 826. 1923. Cambridge, Trinity Lodge.)

BEHRLE.

Marcel Bouis, *Darstellung von Acetylenkohlenwasserstoffen durch Elektrolyse gewisser ungesättigter Säuren*. Die Elektrolyse wurde in einem U-Rohr ausgeführt; als Anode diente ein Platindraht, als Kathode ein großes Pt Blech. Stromstärke 3 Ampère. Untersucht wurden die über Hg aufgefangenen anodischen Gase. 1. Acrylsaures Na. Die mehrtägige Elektrolyse 40%ig. Legg. ergab stets die gleiche qualitative Zus. des Gases; die quantitative Zus. wechselte. Es wurde z. B. erhalten $\text{CO}_2 = 70\%$, $\text{C}_2\text{H}_2 = 6,3\%$, $\text{O} = 11\%$, $\text{CO} = 12,7\%$. Es wurde also Acetylen gebildet. — 2. Crotonsaures Na. Unter den gleichen Bedingungen entstand Allylen. Die Zus. des Gases war z. B. $\text{CO}_2 = 66\%$, $\text{C}_2\text{H}_4 = 6,9\%$, $\text{O} = 11\%$, $\text{CO} = 16,1\%$. Das bemerkenswerte Ergebnis ist, daß das Anion außer CO_2 auch 1 Atom H verliert unter B. der Acetylenbindung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1081—84. 1923. Paris, Ecole Normale Supérieure.)

SIELSCH.

N. Zelinsky, *Über die Kontaktkondensation des Acetylens*. Es wurde in Gemeinschaft mit B. Kasansky die Kondensation des Acetylens in Ggw. von aktivierter Holzkohle (Birken- oder Lindenkohle) als Kontaksubstanz untersucht. In den Poren der Kohle bewahren die Acetylenmole, die sich unter hohem Druck befinden, ihre Beständigkeit; es tritt auch im unverd. Zustand unter hoher Temp. (600—650°) weder Explosion noch Zers. ein, der normale Verlauf des Kondensationsprozesses erscheint gesichert. Es wurden so Teerausbeuten von über 70% erzielt. Die Fraktionierung des Kondensats ergab: 20—150° = 45%, 150—250° = 13,9%, 104—300° (13 mm) = 29%, Pech u. Ölrückstand = 12%. Einige Kondensate ergaben bis 50% Rohbenzol (Bzl. nebst geringer Beimengung von Toluol u. Xylol), die Fraktion 79—115° machte ca. 40% des gesamten Rohbenzols aus. — In den Fraktionen fanden sich: Diaetylen, $\text{CH}_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}$; Benzol von $D_{20}^{20} 0,8790$; bei $t = 20: n_D = 1,49678$, $n_D = 1,50148$, $n_F = 1,51350$, $n_G = 1,52375$; Gesamtausbeute an chem. reinem: im Minimum 35% des Teers; Toluol ($n_{15} = 1,5055$), nicht über 4%; Xylolfraktion ($n_{10} = 1,5200$) 0,42%; festgestellt hauptsächlich *p*-Xylol; weiter Styrol, Inden, Naphthalin (6,7%), Fluoren (ca. 1%) u. Anthracen, also sämtliche Hauptrepräsentanten der arom. KW-stoffe. Der unter der Kontaktwrkg. der Holzkohle entstehende Acetylenteeer unterscheidet sich scharf u. bestimmt von dem unter anderen Bedingungen erhältlichen; er hatte spez. Gew. 0,9620—0,9800, Leichtöl bis 170° (49,00%), Mittelöl bis 230° 11,70% hauptsächlich Naphthalin, Schweröl bis 270° 9,54% (grünlich, reichlich Fluoren enthaltend); granatrotes Anthracenöl 21,17%, Pech 6,80%, Verlust 1,78%. Die Red. der bis zu 150° sd. Anteile des Leichtöls über Ni ergab ein Gemenge cycl. KW-stoffe mit überwiegendem Gehalt an Cyclohexan. Das Prod. (Kp. 70—110°, $D_{20}^{20} 0,7805$, $n_{24} = 1,4238$) stellt ein synthet. Bensin von guter Qualität dar u. unterscheidet

sich stark von dem von SABATIER u. SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 250; C. 1900. I. 504) durch Red. über Ni unter anderen Verhältnissen gewonnenen Acetylenkondensat. — Bei der Kondensation über *akt. platinierem Asbest* (statt Holzkohle) bildet sich ein hellgelbes, ganz durchsichtiges aromat. Teerdestillat (Ausbeute 45—50%) von D.²⁰ 0,974 u. n₂₀ =³1,5809 u. von besonders geringem Gehalt an Pech. — Über *akt. Palladiumasbest* entsteht unter noch stärkerer Rußbildung als über platiniert. Asbest ein geringes Destillat von völlig anderen Eigenschaften, es enthält ungesätt. KW-stoffe, schwärzt sich u. verharzt an der Luft. Über reinen, ausgeglühten *Asbestfäden* wird ebenfalls unter Rußbildung ein dicker, schwarzer aromat. Teer (Ausbeute 40%) von D.¹⁹ 1,000 erhalten.

Es werden die Vorteile der Kondensation von C₂H₂ im Kontakt mit aktivierter Kohle auseinandergesetzt, von denen noch die Vermeidung der B. fester KW-stoffe (Cupren) u. das Ausbleiben der Hydrogenisation der entstehenden aromat. KW-stoffe hervorgehoben sei, u. die Frage besprochen, ob die Synthese des Bzls. aus C₂H₂ bezw. CaC₂ in nicht zu ferner Zukunft zu techn. Bedeutung gelangen könne. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 264—76. Moskau, Univ.) BLOCH.

O. Maass und D. M. Morrison, *Oxoniumverbindungen im Dampfzustand. Methyläther-Chlorwasserstoff*. Gleiche Voll. (CH₃)₂O u. HCl wurden bei gewöhnlichem Druck gemischt u. bei Temp. von 30 bis — 10° der Dampfdruck gemessen. Es wurde festgestellt, daß nach der Vereinigung der Gase beträchtliche Druckabnahme stattfand, u. daß schließlich ein Gleichgewicht, entsprechend der Gleichung: HCl + (CH₃)₂O = (CH₃)₂OHCl, eintrat. Die *Oxoniumverb.* existiert auch im Dampfzustand bis zu Temp., die 150° über dem F. der Verb. (— 96°) liegen. Man kann ihr Verb. mit dem von NH₄Cl vergleichen. Die überraschend große Beständigkeit der Oxoniumverb. könnte man darauf zurückführen, daß durch die Annäherung von H des polar gebauten HCl an den O von (CH₃)₂O letzterer induzierte Polarität erhält. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1675—82. 1923. Montreal, Univ.) HABERLAND.

Herbert H. Guest, *Dipropargylmethylenäther*. Der Äther wurde dargestellt nach der Reaktionsfolge:
 CH₂Br·CHBr·CH₂OH → (CH₂Br·CHBr·CH₂O)₂·CH₂ → (CH:C·CH₂O)₂·CH₂.
 Einw. von C₂H₅MgBr auf den Äther führte normal zur B. von C₂H₆, als Endprod. wurde jedoch ein harziges, nicht definierbares Prod. erhalten. Die Ag-Verb. des Äthers reagiert nicht mit Alkylhaloiden. — *Bis-2,3-dibrompropylmethylenäther*, C₇H₁₂O₂Br₄, durch Kondensation von Dibromhydrin + Paraformaldehyd mittels gasförmiger HCl, 6 Tage stehenlassen, mit Ä. extrahieren, viscoses Öl, Kp.₇ 220°, unl. in A., l. in Ä. u. Bzl. kann auch dargestellt werden aus Tribromhydrin + Trioxymethylen mit FeCl₃ als Katalysator bei 125—150°. — *Bis-α-bromallylmethylenäther*, C₇H₁₀O₂Br₂, aus vorigem in Ä. + Überschuß von fein gepulvertem NaOH bei Temp. unter 25°, Öl, Kp.₁₀ 135—140°, l. in organ. Lösungsmm. — *Dipropargylmethylenäther*, C₇H₈O₂, durch Zufügen von 4 Mol NaOH in 4facher Menge 95%ig. A. zu 1 Mol Dibrompropylacetal, nach 1/2 std. Stehen bei 25—30° 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzen; ölig, Kp.₁₀ 75—80°, Kp.₇₆₀ 162°. Ag-Salz, C₇H₆O₂Ag₂, wird bei 60° braun, explodiert bei 110°, unl. in NH₄OH, A., Ä. u. W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1804—07. 1923. Glastonbury [Conn.]) HABERLAND.

Rudolf Wilkendorf und Max Trénel, *Zur Kenntnis aliphatischer Nitroalkohole*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 611; C. 1923. I. 1151.) An 2-Chlor-2-nitroäthanol lassen sich außer HCHO (vgl. I. Mitt.) auch CH₃CHO u. C₂H₅CHO anlagern. Höhere einwertige *Nitroalkohole* lassen sich leicht darstellen aus der Na-Verb. des Chlornitroäthanol + Alkyljodid, wobei nur das Na der Nitromethangruppe reagiert, während das Alkoholat-Na anscheinend beim Lösen abgespalten wird. Aus dem Salpetersäureester des Chlornitroäthanol entsteht

1-Chlor-1-nitroäthylen: $\text{CH}(\text{Cl})(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2 \rightarrow \text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2) : \text{CH}_2 + \text{HNO}_3$, das durch Alkali leicht polymerisiert ist.

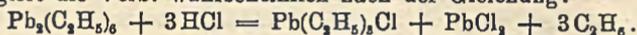
Versuche. *2-Chlor-2-nitrobutandiol-(1,3)*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{NCl}$, aus Chlornitroäthanol in W. + CH_3CHO + einige Tropfen gesätt. K_2CO_3 -Lsg., nach Aussalzen mit Ä. extrahiert; aus Essigester-Chlf. (1:3), Nadeln, F. 104° . — *2-Chlor-2-nitropentandiol-1,3*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$, aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (bei 45°), aus A.-Chlf. (1:3) Nadeln, F. 107° (Zers.). — *2-Chlor-2-nitropropanol-(1)*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl}$, aus Natriumchlornitroäthanol in CH_3OH + CH_3J (Wasserbad), aus Essigester-Chlf. F. 114° . — *2-Chlor-2-nitroäthanolnitrat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$, aus Chlornitroäthanol mit HNO_3 (D. 1,4) + konz. H_2SO_4 bei 15 – 20° (Rühren); farbloses Öl, fast unl. in W., von stechendem Geruch, D., 1,568, in frischem Zustand keine Rk. mit KJ-Stärkepapier detoniert bei schnellem Erhitzen heftig, anscheinend schlag- u. stoßsicher, bleibt fl. bei -20° . — *1-Chlor-1-nitroäthylen*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}$, aus vorigem durch Zers. bei 150° erhaltenes Öl wird aus Ölbad von 170° dest. Kp. 149 – 151° , Kp_{14} 54 – 55° , stark die Augenschleimhaut reizendes Öl. Wird durch NaHCO_3 nach einigen Stdn. in ein Polymeres verwandelt: schwach gelbe amorphe Substanz, F. 126 – 130° (Zers.), verpufft über freier Flamme, unl. in W., wl. in A., Ä., Chlf., Lg. u. Eg. — Die einfache Verb. wird auch aus *2-Chlor-2-nitroäthanol* + P_2O_5 bei 170° erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 306–9. Preuß. Geol. Landesanstalt.) HABERLAND.

Marcel Sommelet, Über die Darstellung des Monomethylamins. Bei Anwendung des Verf. von BROCHET u. CAMBIER (Bull. Soc. Chim. de France [3] 13. 534 [1895]) resultiert ein Salz, das noch die Chlorhydrate von NH_3 u. Trimethyltrimethylentriamin enthält. Vf. kondensiert die durch Alkali freigemachte Base mit Benzaldehyd, reinigt die Schiffsche Base (Kp. 180°) durch Dest. u. spaltet sie mit HCl. Noch vorhandene kleine Mengen des Triamins können dem so gewonnenen Chlorhydrat durch Ausziehen mit A. von 85 – 90° entzogen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 217–19.) SPIEGEL.

Fritz Bischoff und Homer Adkins, Die Alkyltitanate. Titansäureester stellen Vf. aus TiCl_4 + 4–5 Mol Natriumalkylat her. Sie fanden, daß die von DEMARÇAY (C. r. d. l'Acad. des sciences 80. 51 [1875]) als Tetraäthylester der Titansäure beschriebene Verb. in Wirklichkeit Oxyester waren. Mit Ausnahme des Tetramethylesters sind alle übrigen unten beschriebenen farblose, destillierbare Fl. — *Tetraäthyltitanat*, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 78 ccm TiCl_4 im Laufe von 2 Stdn. zutropfen lassen zu Lsg. von 67 g Na in 1 l absol. A., 3 Stdn. unter Rückfluß kochen; Kp.₁₅₆ 205° , Kp._{8,5} 145° , D.₂₀²⁰ 1,107, l. in A., Bzl. u. „Fractol“ (= Petroleumfraktion 60 – 100° , ungesätt. KW-stoffe). — *Tetraisopropyltitanat*, Kp.₇₄₀ 230° (leichte Zers.). — *Tetranbutyltitanat*, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Kp._{10–11} 185 – 187° , l. in Bzl., Fractol, Butylalkohol u. A. — *Tetramethyltitanat*, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, weißes, an Luft sehr leicht hydrolysierbares Prod., Krystallisationspunkt 209 – 210° , Kp.₅₂ 243° (korr.). Entsteht auch aus der Tetraäthylverb. + sd. CH_3OH . — Verb. $\text{TiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$, weißes amorphes Pulver, Darst. nach DEMARÇAY (l. c.). Einstd. Kochen mit überschüssigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ führt zu einer Verb. der annähernden Zus. $\text{TiO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus A. Zers. bei 250° ohne F. Bleibt eine konz. Lsg. mehrere Monate stehen, so scheidet sich ein Krystallgemisch ab, bestehend aus ca. 75% $\text{TiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ u. 25% $\text{Ti}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 256–59. Madison [Wisc.], Univ.) HABERLAND.

Thomas Midgley jr., Carroll A. Hochwalt und George Calingaert, Eine neue metallorganische Verbindung: *Diplumbihexäthyl*. Aus Triäthylbleichlorid + W. + NaOH wurde Triäthylbleihydroxyd dargestellt u. 60 g hiervon, gel. in 95%ig. A. mit Pb-Elektroden bei 0,01 Amp. pro qcm elektrolysiert. An der Kathode setzte sich dabei *Diplumbihexäthyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Pb}_2$, als schweres gelbes Öl ab, D. 1,94, unl. in A., mit Wasserdampf ohne Zers. destillierbar, Kp., ca. 100° , bei gewöhnlichem Druck nur unter Zers. destillierbar, bei -80° noch nicht fest. Mol.-Gew.

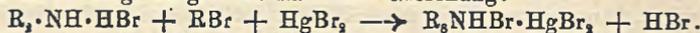
Bestat. in Bzl. zeigten, daß in verd. Lsg. Dissoziation in $2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ stattfindet. Mit HCl reagiert die Verb. wahrscheinlich nach der Gleichung:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1821—23. 1923. Cambridge [Mass.] Technol. Inst.)

HABERLAND.

Raymond M. Hann, *Methyl- und Äthylammoniummercuribromide*. Die Verbb. wurden in alkoh. Lsg. dargestellt nach der Gleichung:



1,2-Dimethylammoniummercuribromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NBr}_2\text{Hg}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br} \cdot 2\text{HgBr}_2$, aus A. weiße Krystalle, F. $171-172^\circ$, ll. in allen organ. Lösungsm. — *1,2-Diäthylammoniummercuribromid*, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NBr}_2\text{Hg}_2$, aus A. glänzende, weiße Tafeln, F. 158° . — *1,1-Trimethylammoniummercuribromid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NBr}_2\text{Hg}$, F. 102° , bei 100° erweichend; bei längerem Stehen werden die Krystalle durch Zers. der Oberfläche rot. — *1,2-Tridäthylammoniummercuribromid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NBr}_2\text{Hg}_2$, F. $124-125^\circ$ (gelbes Öl). — *1,1-Tetraäthylammoniummercuribromid*, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBr}_2\text{Hg}$, weiße Krystalle, F. 72° . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1763—64. 1923. Washington, Agrikulardepartement.)

HABERLAND.

Wilfrid B. S. Bishop, *Äthylformiat aus Oxalsäure, Glycerin und Äthylalkohol*. Bei der Einw. von Glycerin (200 g) auf wasserfreie Oxalsäure (90 g) bei 105° entsteht Ameisensäure. Durch Hinzutreten von A.-Dämpfen (46 g $95-98\%$ ig. A.) entsteht Äthylformiat (Kp. $54,4^\circ$), welches einen mit 65° warmem W. beschickten senkrechten Kühler passiert u. aus einer mit einer Kältemischung gekühlten Vorlage abdest. wird. Ausbeute an reinem Ester 74% der Theorie, Verseifungszahl 74,17; D_4^{20} 0,9376. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 401—2. 1923. Sydney, Univ.)

K. LINDNER.

D. Holde und S. Weill, *Über Linolsäure und ihr Anhydrid*. Die zur Unters. vorliegende Linolsäure wies folgende Konstanten auf. Jodzahl: 174,01, 179,5, 182,3 (ber. 181,1) SZ. 196,4, 197,02 (ber. 200,0) D_4^{20} 0,9025, Brechungsexp. $n_D^{20} = 1,4711$, Mol.-Refr. 86,73. F. -24 bis -25° . Die Anhydrierung ergab 85,7 bzw. 92% der Theorie. Das Anhydrid ist ein gelbes dickfl. nicht unangenehm riechendes Öl, es gelang aber nicht, dasselbe krystallin. zu erhalten. Beim Lösen in PAe. u. Abkühlen auf -75° fällt es als weißer pulveriger Nd. aus, dessen F-Best. noch nicht möglich war. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 205—6. 1923. Berlin.)

FRANCKENSTEIN.

Leslie Julius Harris, *Die basische Dissoziationskonstante von Valin*. Bekannte Mengen HCl werden zu Valin gefügt, die dann vorhandenen p_H mit der Chinhydron-elektrode (vgl. Proc. Royal Soc. London Serie B. 95. 440; C. 1924. I. 436) bestimmt. $14 - p_{k_2} = 2,3$ oder $k_2 = 2 \times 10^{-12}$ bei Verdünnung $1/30$ m. u. 25° . (Biochem. Journ. 17. 693—95. 1923. Cambridge, Biochem. Lab.)

WOLFF.

Shintaro Kodama, *Studien über die Aminosäuren. I. Über die Bildung von etwas flüchtigem Öl aus Leucin*. Einige pflanzliche Geruchsstoffe, wie die Amyl-ester im Apfelöl, stammen von Bestandteilen der Eiweißstoffe, besonders Leucin, her. Isovaleriansäureisoamylester entsteht aus Isovaleraldehyd, aus Anhydroleucinsäure in Wärme erhältlich, mit Al-Amylat. — Isocaproensäureester durch Einw. von NaNO_2 auf Leucinesterchlorhydrat in Ggw. von HCl. — Äthylester der l-Acetylleucinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, durch Kochen von l-Leucin mit alkoh. H_2SO_4 , u. Acetylierung des entstandenen Esters (Kp.₁₈₋₃₀ $87-89,5^\circ$). Kp.₂₀ $120-121^\circ$. — Methyl-ester derselben Säure, Kp.₁₁ $99-100^\circ$, $[\alpha]_D^{21} = 38,13^\circ$. — Äthylester der l-Benzoylleucinsäure, von terpeninartigem Geruch, Kp.₁₇ 174 bis 176° . — Äthylester der l-Isovalerylleucinsäure, von Pfefferminzgeruch, Kp.₁₀ 125 bis 128° . — Äthylester der l-Monochlorisocaprolyl-l-leucinsäure, Kp.₁₀ $152-153^\circ$. —

Amylester der l-Monochlorisocaprönsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$, Geruch nach überreifen Orangen, Kp.₁₀ 113—114°. (Journ. of biochem. 1. 213—17. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 370. 1923. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

Carl G. Schwalbe und Rudolf Schepp, *Die Umwandlung verholzter Pflanzenmaterie in Kohle*, I.: *Die Bildung kohligler Substanzen aus Cellulose*. Vff. sind der Ansicht, daß als Ausgangsmaterial für die B. der Kohle nicht wie FISCHER u. SCHRADER annehmen vorzugsweise *Lignin*, sondern ebensogut auch *Cellulose* in Betracht kommt. Aus letzterer könnte zunächst durch Hydrolyse *Traubenzucker* entstehen, der in kohlige Prodd. umgewandelt wird. Auch eine Entziehung von W. kommt eventuell in Frage. Als Hilfsstoffe für die Hydrolyse bzw. W.-Entziehung benutzten Vff. bei ihren Verss. vorzugsweise Stoffe, die auch bei der geolog. Kohlebildung in Betracht kommen könnten: Milchsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, HCOOH u. in Berücksichtigung der Tatsache, daß die bedeutendsten Kohlenlager in Meeresnähe entstanden sind, HCl (aus Chloriden hydrolyt. in der Natur abgespalten) u. Chloride, vor allem MgCl_2 .

Versuche bei 150—180°: 400 g Zellstoff + 4 l Kaliendlaug im Autoklaven erhitzt (12 Stdn.); anfangs schwache CO_2 -Entw. Im Destillat: HCl , Chloride, keine CH_3COOH . Autoklavenrückstand enthielt 230 g kohligler Substanz; dieselben Prodd. wurden auch bei längerem Erhitzen erhalten, die kohliglen Prodd. waren dunkler gefärbt. Verss. bei 135° (Glasretorte): 20 g Zellstoff + 200 ccm Kaliendlaug (8 Stdn.); nach anfänglicher Entwässerung beginnt Verkohlung bei 130°; Rk.-Prodd. wie vorher, 11 g kohlige Substanz. Bei Zusatz von CaCl_2 fand bei 135° geringe Abspaltung von HCl , aber keine Verkohlung statt. Der gleiche Vers. mit gesätt. ZnCl_2 -Lsg. ergab schon bei 125° schnelle Verkohlung, das entstandene Prod. hatte anthrazitähnliches Aussehen u. war schwer verbrennlich; im Destillat war etwas HCl nachweisbar. Mit einem Gemisch von fast wasserfreiem Glycerin + entwässertem Na_2SO_4 wurde bei 135° keine Verkohlung festgestellt. Man muß daher zunächst annehmen, daß bei den beobachteten Verkohlungen eine hydrolyt. Rk. stattfindet, der eine Wärmeentziehung durch das im Krystallw. schm. Chlorid folgt. Verss. bei 95°: Cellulose + MgCl_2 -Lauge (so weit entwässert, daß sie bei 95° eine dünnfl. Schmelze bildet) wurden 20 Stdn. erhitzt. Nach dieser Zeit erhebliche Verkohlung. Früher wurde gefunden, daß MgCl_2 sich in Ggw. der Fasern leichter als sie ohne zers. Die abgespaltene HCl verursacht den Abbau zu Zuckern oder ihnen nahestehenden Verb., die durch Säurewrkg. oder durch Wärmeentziehung mittels der Chloride in kohleartige Prodd. übergehen. Aus diesen Verss. ergibt sich aber, daß mit Hilfe der Salze des Meerwassers Cellulose in kohlige Substanzen bei verhältnismäßig niederen Temp. in kurzer Zeit umgewandelt werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 319—22. Eberswalde, Versuchsstation f. Holz- u. Zellstoff-Chemie.) HABERLAND.

R. O. Herzog, W. Jancke und M. Polanyi, *Zur Struktur der Cellulose- und Seidenfasern*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 3. 196. 343; C. 1921. I. 564.) Die l. c. beschriebene Struktur von Cellulosefasern wurde im Jahre 1913 von S. NISHIKAWA u. S. ONO (Tokyo Sugaku-Butwigakkwai kizi [2] 7. No. 8) zuerst erkannt. (Ztschr. f. Physik 20. 413. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) BIK.

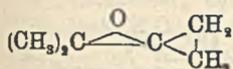
Ross Phillips und H. T. Clarke, *Darstellung von Alkylguanidinen*. *Methylguanidinsulfat*, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}$, durch Zugeben von 33%ig. wss. Lsg. von CH_3NH_2 zu einer wss. Suspension von Methylisothioharnstoffsulfat, zum Auffangen von entweichendem CH_3NH_2 u. CH_3SH werden Waschflaschen mit HCl u. NaOH vorgelegt. Bei 30° beginnt lebhaftes Rk., die durch Erhitzen zum Kp. beendet wird. Der Kolbeninhalt wird im Vakuum konz., zurückbleibende sirupartige M. erstarrt bei — 5°; nach Waschen mit CH_3OH F. 239—240°, Ausbeute 82%. Nitrat aus W. F. 149—159°; Pikrat F. 199—200°. — α,α -Dimethylguanidinsulfat, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}$,

B. analog vorigem aus $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$. F. 285–288° (Zers.); Pikrat F. 229–230°. — *Na-Salz des Methylmercaptans*, CH_3SNa , $5\text{H}_2\text{O}$, lange Nadeln, an Luft zerfallend unter Abgabe des W., ll. in W. u. CH_3OH , bei 200° Zers. unter B. von Na₂S. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1755–57. 1923. Rochester [N. York], Kodak Comp.)

HABERLAND.

P. Bruylants, *Beitrag zum Studium der cyclischen Trimethylenverbindungen*.

1. *Einwirkung von Brom auf Trimethylencarbonsäure*. Entsprechend der α -Chlortrimethylencarbonsäure (vgl. BRUYLANTS u. STASSENS, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 702; C. 1922. I. 1229) ließ sich auch die entsprechende gebromte Säure aus dem Chlorid oder Anhydrid der Säure mit Br gewinnen, doch entsteht stets in der Hauptmenge die von KISHNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 659; C. 1909. II. 1130) bei Bromierung der Säure selbst erhaltene u. als α,γ -Dibrombuttersäure angesprochene dibromierte Verb., deren Konst. durch Vergleich des Amids mit dem aus α,γ -Dibrombuttersäurechlorid dargestellten erwiesen wird. Die Reaktionsprodd. wurden zunächst in die Ester übergeführt, wobei sich diejenigen der Monobromsäure gleich denen der Monochlorsäure als sehr beständig erwiesen, leicht durch NH_3 in die entsprechenden Amide u. durch Verseifung in die Br-Säure überführbar. Mit $\text{CH}_3\cdot\text{MgBr}$ bildet der Methyl ester das Bromhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$, das bei Behandlung mit $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ nur schwer, besser mit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ das Acetylprod. liefert; bei ersterem Verf. scheint wesentlich ein Chlorobromid, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$, zu entstehen, das unter Abspaltung von HCl im CH_2 : $\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ übergeht. Aus dem Bromhydrin wurde durch Erhitzen mit festem KOH im Wasserbade eine Verb. von Kp. 121–125° (unscharf) gewonnen, wahrscheinlich das erwartete Äthylenoxyd (Formel nebenst.).



Trimethylencarbonsäureanhydrid, Kp.₇₆₂ 232°, D.₂₀⁴

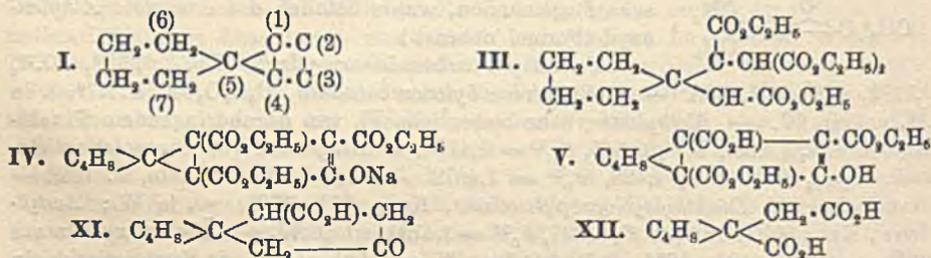
1,1132, $n_D^{20} = 1,4628$. — α -Bromtrimethylencarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}$, F. 77°, l. in Ä., unl. in W. — *Methylester*, sehr bewegliche Fl. von durchdringendem Fruchtgeruch, Kp.₇₀₂ 168°, D.₂₀⁴ 1,545, $n_D^{20} = 1,4784$. — *Äthylester*, von ebensolchem Geruch, Kp.₇₈₈ 178°, D.₂₀⁴ 1,428, $n_D^{20} = 1,4678$. — *Amid*, feine Nadeln, F. 108°. — *Bromhydrin des Dimethylcyclopropylmethans*, Kp.₇₆₈ 171–172°, wl. in W.; *Acetylderiv.*, Kp.₇₆₁ 180–182°, D.₂₀⁴ 1,327, $n_D^{20} = 1,4731$, wl. in W. — *Äthylenoxyd* daraus (vgl. oben), Kp. 121–125°, D.₂₀⁴ 0,886, $n_D^{20} = 1,419$. Gibt mit Semicarbazid ein Additionsprod., das bei 115° zu schmelzen beginnt, aber erst gegen 140° vollständig geschm. ist, von starker Reduktionsfähigkeit. — *Methylester der α,γ -Dibrombuttersäure*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$, Kp.₁₄ 113–114°. — *Amid derselben Säure*, Krystalle (aus Bzl.), F. 80–82°, wl. in W., wird durch sd. W. zum Oxyderiv. verseift. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 358–67. 1923. Louvain, Univ.)

SPIEGEL.

Christopher Kelk Ingold, Eric William Lanfear und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung und Stabilität von Spiroverbindungen*. Teil XI. *Brücken-spiroverbindungen aus Cyclopentan*. (X. vgl. BAKER u. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 123. 122; C. 1923. I. 1119.) Vf. beweisen, daß gemäß den Voraussagen ihrer Arbeitshypothese (BEESLEY, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 107. 1080; C. 1915. II. 829) Verb. der Struktur I. in ihrem chem. Verh. der gem. Dimethylringstruktur [C-Atome in (6) u. (7) eine gem. Dimethylgruppe] durchaus ähneln, da bei beiden der von den C-Atomen (6) u. (7) eingeschlossene Winkel fast gleich ist, während bei Verb., bei denen die C-Atome (6) u. (7) einem Cyclohexanring angehören, abweichende Ergebnisse vorliegen. Der Zusammenschluß der Bindung (3 : 4) ergibt beim Cyclohexanring ca. 25% Ausbeute, bei der gem. Dimethylgruppe ca. 65%, während ausgehend vom Cyclopentan-1,1-dibromdiessigester (II.) über den Cyclopentanspiro-1-methylcyclopropan-1,2- ω,ω -tetracarbonsäuretetraäthylester (III.) mit NaOC_2H_5 der Natriumcyclopentanspirodicyclopentan-3-on-1,2,4-tricarbon-

säuretriäthylester (IV.) in ca. 63% Ausbeute erhalten wird. Bei mehrstd. Erhitzen auf 75° war die Ausbeute von IV. aus III 73%, in der Dimethylgruppierung 75%, beim Cyclohexanring 29% (vgl. Kurve im Original).

Während bei der Cyclohexanreihe die Bindung (4:5) mit alkal. Reagenzien leicht aufgespalten wird, bleibt diese bei der gem. Dimethyl- u. dem Cyclopentanring unter denselben Versuchsbedingungen intakt. Einw. von k. alkoh. KOH auf IV. führt über ein Dikaliumderiv. zum Cyclopentanspirodicyclopentan-3-on-1-carbonsäure-2,4-dicarbon säureäthylester (tautomere Form von V.) u. nach Kochen mit alkoh. KOH zum Cyclopentanspirodicyclopentan-3-on-1,2-dicarbon säure-4-carbonsäureäthylester (VI.), welch letzterer gegenüber alkoh. KOH unter Bedingungen, bei denen das entsprechende Cyclohexanderiv. aufgespalten wurde, stabil ist. — Auch die Bindung (1:4) wird in der Cyclopentanreihe — analog der gem. Dimethylreihe — viel weniger leicht aufgespalten als bei der Cyclohexanreihe. Einw. von Mineralsäuren bildet aus IV. erst Cyclopentanspirodicyclopentan-3-on-1,2,4-tricarbon säuretriäthylester (VII.), dann Cyclopentanspirodicyclopentan-3-on-1(2)-carbonsäure-2(1)-carbonsäureäthylester (VIII.), dann Cyclopentanspirodicyclopentan-3-on-1,2-dicarbon säure (IX.) u. Cyclopentanspirodicyclopentan-3-on-1-carbonsäure (X.). Aufspaltung erfolgt mit Na-Amalgam zu Cyclopentanspirocyclopentan-3-on-1-carbonsäure (XI.), deren Konst. aus der Ringsprengung mit verd. HNO₃ zu Cyclopentan-1,1-diessigsäure u. 1-Carboxycyclopentan-1-essigsäure (XII.) folgt. Ein Diagramm im Original veranschaulicht die vergleichenden Red.-Vers., die dartun, daß die Red. bei der Cyclopentanreihe — noch langsamer als in der gem. Dimethylreihe — nur ca. halb so schnell verläuft als in der Cyclohexanreihe.

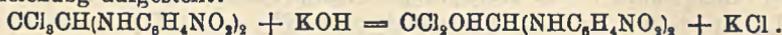


Versuche. III., C₂₀H₃₀O₆, aus II. mit alkoh. NaOC₂H₅, farbloses Öl, Kp.₁₁ 245—253°. — IV., C₁₈H₂₈O₇Na, aus II. mit Na-Malonester u. NaOC₂H₅, 60—65°, oder aus III. mit 55—73% Ausbeute. Aus A. hellgelbe Nadeln. — VII., C₁₈H₂₄O₅, aus IV. mit k. verd. HCl, farbloses Öl, weinrot mit FeCl₃. Dikaliumderiv. von V. C₁₆H₁₈O₇K₂, aus IV. mit 2,5-n. alkoh. KOH, kanariengelber Nd. — V. aus dem Dikaliumderiv. mit verd. HCl, F. ca. 60°, ll. — V., Ag-Salz, C₁₆H₁₈O₇Ag₂. — VI., aus IV. mit 3-n. alkoh. KOH, aus Ä. oder W., F. 124°. — VI., Ag-Salz, C₁₄H₁₄O₇Ag₂, weiß. — Anhydrid von VI., C₁₄H₁₄O₆, mittels Acetylchlorid im Rohr, Öl, unl. in k. Alkali. — VIII., C₁₃H₁₄O₆, aus IV. oder VII. mit 20%ig. HCl (3 Stdn. Erhitzen). Viscoser Gummi, braune Färbung mit FeCl₃. — IX., C₁₁H₁₂O₆, aus IV. oder VII. mit 20%ig. HCl (5 Stdn. Erhitzen), Nadeln aus b. W., F. 160°, Ca-Salz unl. — Anhydrid von IX., C₁₁H₁₀O₄, aus Bzl., F. 162°. — Cyclopentanspirodicyclopentan-3-on-1(2)-carbonsäure-2(1)-carbonsäure-p-xylylamid, C₁₉H₂₁O₄N, aus dem Anhydrid von IX u. p-Xylidin in Bzl., Nadeln aus A., F. 173°. — X., C₁₀H₁₂O₆, bildet sich als wl. Nd. bei der Darst. von IX., Isolierung über das Ca-Salz, Nadeln aus Ä., F. 217°. Ca-Salz l. in W. — X., Semicarbazon, C₁₁H₁₂O₆N₂, Blättchen aus Eg., F. 258° (Zers.). — XI., C₁₀H₁₄O₆, aus X. mit 3%ig. Na-Amalgam, dichte Prismen aus Ä. + Lg., F. 73—74°. — XI., Oxim, C₁₀H₁₅O₆N, Prismen aus W., F. 176°. — XI., Phenylhydrason, C₁₆H₂₀O₆N₂, Nadeln aus verd. A., F. 99°. — XI., Semicarbazon, C₁₁H₁₇O₆N₂,

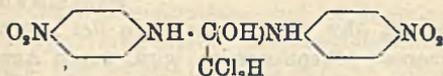
Nadeln aus h. Eg., F. 217° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 3140—51. 1923. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

BEHLE.

Alvin S. Wheeler und Samuel C. Smith, *Die Konstitution der Dichloroxy-äthylidenbisnitroaniline*. In früheren Arbeiten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1862; C. 1920. I. 615) hatten Vff. für die Einw. von KOH auf Schiffsche Basen die Gleichung aufgestellt:

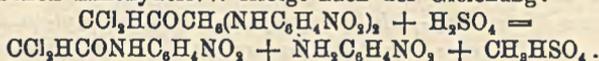


Nach der jetzigen Unters. hat sich herausgestellt, daß der Dichloräthylidenverb.



nebenstehende Konst. zukommt, denn durch Zers. mit h. 30%ig. H_2SO_4 zerfiel die Verb. in *p*-Nitroanilin u. *p*-Nitrodichlor-

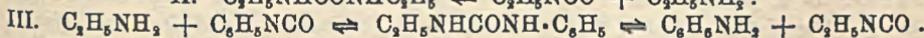
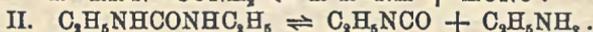
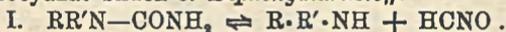
acetanilid; dieses wurde zum Vergleich synthet. dargestellt. Die Zers. der früher (l. c.) beschriebenen Alkoxyderiv. erfolgt nach der Gleichung:



Die den o- u. p-Deriv. entsprechenden Oxy- u. Alkoxyverbb. des Trichlor-äthylidenbis-*m*-nitroanilins konnten nicht dargestellt werden. — *p*-Nitrodichloracetanilid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$, aus 50%ig. A. hellgelbe Nadeln, F. 127°, unl. in W., l. in Aceton, A., Bzl. u. Chlf., gegen Alkali unbeständig, wird aus Lsgg. in Säuren unverändert ausgefällt. — *o*-Nitrodichloracetanilid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$, aus 70%ig. A. gelbe Tafeln, F. 70—72°, unl. in W., l. in Aceton, A., Ä., Bzl. u. Chlf. — *m*-Nitrodichloracetanilid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$, nur durch Synthese aus *m*-Nitroanilin + Dichlor-essigsäure (P_2O_5 als Kondensationsmittel), aus A. fast farblose Nadeln, F. 103°, l. in Aceton, A., Ä., Bzl. u. Chlf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1839—42. 1923. Chapel Hill [Nord-Carolina], Univ.)

HABERLAND.

Tenny L. Davis und Kenneth C. Blanchard, *Harnstoffabbau* II. (I. vgl. DAVIS u. UNDERWOOD jr., Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2595; C. 1923. I. 1354.) Die Darst. der monosubstituierten Harnstoffe aus Harnstoff u. Aminen gelingt nicht nur wie in der vorigen Mitt. (l. c.) beschrieben, sondern auch schon durch einfaches Kochen der wss. Lsgg., aus denen bei längerem Sieden durch Kondensation mit abgespaltener H₂NCO bezw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ sich *s. disubstituierte Harnstoffe* bilden. — Wird $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ mit salzsaurem Methylanilin u. mit salzsaurem Äthylanilin gekocht, so entstehen die *a. disubstituierten Harnstoffe* (Gleichung I.). *S. Diäthylharnstoff* zerfällt bei Einw. von Anilin nur nach der Gleichung II. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ vereinigt sich mit überschüssigem Anilin zu *s. Äthylphenylharnstoff*, der nach 2 Arten (III.) zerfallen kann. Beim Erhitzen entweichen die flüchtigen Verb. u. Anilin + Phenylisocyanat bilden *s. Diphenylharnstoff*.



Versuche. *s. Diphenylharnstoff* durch Kochen von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in W. Die nach einiger Zeit sich abscheidenden Krystalle des Diphenylharnstoffs werden h. abfiltriert, aus dem k. Filtrat scheidet sich *Phenylharnstoff* aus, dieser wird ebenfalls filtriert u. das Filtrat in gleicher Art 4-mal behandelt. Wird $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ mit der 5-fachen Menge $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in W. gekocht, so steigt die Ausbeute an *s. Diphenylharnstoff* auf 90%. — *s. Dimethylharnstoff* durch Erhitzen (160—170°) von salzsaurem Methylamin + Harnstoff; Nebenprod. NH_4Cl ; aus A. F. 99,5—100°. — *s. Diäthylharnstoff*, aus A. Nadeln, F. 112°. Erhitzen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ auf 160—170° ergab *s. Diphenylharnstoff* u. im Filtrat *s. Äthylphenylharnstoff*, aus W. + A. weiße Nadeln, F. 98—99°, beim Erhitzen auf 160° in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ + *s. Diphenylharnstoff* zerfallend. — *s. Di-n-butylharnstoff*, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ON}_2$, aus Bzl. F. 70,5

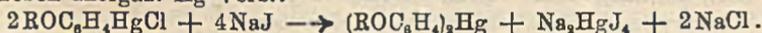
bis 71°, wl. in W. Mit Anilin auf 160° erhitzt B. von s. Diphenylharnstoff u. wahrscheinlich s. *n*-Butylphenylharnstoff, weiße Flocken, F. 65°. — s. *Di-n*-amylharnstoff, C₁₁H₂₄ON₂, aus h. W. F. 92,8°, weiße Flocken. — *Diisoamylharnstoff*, aus A. durchsichtige Tafeln, F. 37,5°. — s. *Dibenzylharnstoff* aus A. F. 167°. — *Monobenzylharnstoff*, F. 146,6. Wird durch Kochen mit W. nicht in Dibenzylharnstoff übergeführt. — a. *Äthylphenylharnstoff* aus salzsaurem Äthylanilin + CO(NH₂)₂ in sd. W., aus Lg. weiße Platten, F. 62°. — a. *Methylphenylharnstoff*, aus Lg. Tafeln, F. 150°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1816—20. 1923. Cambridge [Mass.], Technol. Inst.)

HABERLAND.

Walter G. Christiansen, *Beobachtungen über die Eigenschaften des Arsphenamins*. Aus methylalkoh. Lsg. von Salvarsan (Arsphenamin) wird durch Aceton die Verb. C₁₂H₁₄O₂N₂Cl₂As₂ · 2 H₂O · (CH₃)₂CO gefällt. Beim Trocknen dieser Verb. im CO₂-Strom bei 98° gehen 2 H₂O fort, jedoch nicht das Aceton. Wird die Verb. in CH₃OH gel. u. mit Ä. gefällt, so bleibt das Aceton am Salvarsan. Analoge Verbb. wurden mit *Methyläthyl*-, *Methyl-n-propyl*-, *Methyl-n-butyl*- u. *Methylisobutylketon* erhalten. — Wird eine wss. Salvarsanlsg. in Ggw. von NaAsO₂ mit H₃PO₄ (50%/ig.) reduziert, so wird die schwach gelbe Lsg. orangerot u. schließlich rot, allmählich setzt sich ein Nd. (orangerot) ab; das Ganze wird in 2 Voll. HCl (1 : 1) gegossen. Der Nd. ist eine *Polyarsenverb. des Salvarsans*, C₁₂H₁₄O₂N₂Cl₂As₄. Aus *3-Amino-4-oxypyphenylarsinoxyd* bildet sich analog ein rotes Prod., l. in W. mit roter Farbe. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Polyarsenverbb. bilden, hängt von der Art der Darst. des Salvarsans ab u. scheint auf seinen physikal. Eigenschaften zu beruhen. — Die Ausfällung des Salvarsans aus alkal. wss. Lsg. mittels HCl gibt je nach der Art der Darst. des Salvarsans verschieden tox. Prodd. Die unter genauer Einhaltung der Reduktionsbedingungen dargestellten wenig tox. Prodd. erfordern mehr HCl als die mehr tox.; in ersteren existiert das Salvarsan in feiner verteilter Zustand. Die physikal. Eigenschaften des Salvarsans beruhen hauptsächlich auf der Menge der zur Umwandlung der Base in das Dichlorhydrat angewandten HCl. Ein geringer HCl-Überschuß über die für 2 HCl berechnete Menge ist vorteilhaft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1807—11. 1923. Boston [Mass.], Harvard Medical School.)

HABERLAND.

Frank C. Whitmore und Edmund Burrus Middleton, *Einige Quecksilberderivate von Phenoldthern*. Alkylierung der OH-Gruppen in mercurierten Phenolen hat dieselbe Wrkg. wie Acylierung (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 619; C. 1921. I. 944): die Stabilität der C-Hg-Bindung wird gegenüber der Einw. von Jodiden, Thiocyanaten u. Thiosulfaten vergrößert. Es entstehen hierbei *Bismercuri*-verbb. neben anorgan. Hg-Verb.:



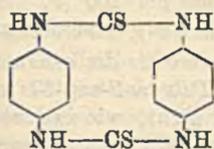
Aus o-Verbb. bilden sich die Bismercuri-prodd. leichter, als aus p-Verbb. — Versuche. o- u. p-Phenetolmercurijodid, 5 g Phenolmercurichlorid in 50 cem 50%/ig. A. + 0,7 g NaOH + 3,5 g C₂H₅J durch 1-std. Erhitzen. — o-Anisolmercurijodid, B. analog vorigem. Gibt mit sd. [alkoh. KJ] o-Dianisylquecksilber, aus A. F. 108°, neben anorgan. Hg-Verb. Aus der Phenetolverb. entsteht analog o-Diphenethylquecksilber, aus A. F. 81°. Die entsprechenden Verbb. werden auch mit KSCN u. Na₂S₂O₃ erhalten. — Aus HgCl₂ in A. + Hg-Dianisyl oder -Phenetyl entstehen durch kurzes Erhitzen Anisol- bzw. Phenetolmercurichlorid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1753—55. 1923. Evanston [Ill.], Univ.)

HABERLAND.

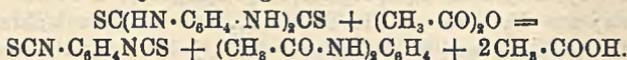
Augustin Boutaric und Yvonne Nabot, *Einfluß einer dritten Substanz auf die Mischbarkeit von Phenol und Wasser*. (Journ. de Chim. physique 20. 484—90. — C. 1923. III. 370.)

BIKERMAN.

C. Ernest Bolser und Elden B. Hartshorn, *Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Phenylendiamin*. Bei der Einw. von CS₂ auf p-Phenylendiamin



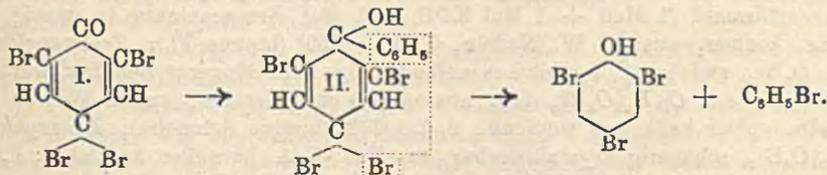
bildet sich zunächst *p,p'*-Diaminodiphenylthioharnstoff, der sich mit mehr CS_2 dann in *Diphenylthioharnstoff* (vgl. nebenst. Formel) umwandelt. Phenylthioharnstoff entsteht nicht. — *Diphenylthioharnstoff* wird durch sd. Essigsäureanhydrid langsam unter B. von *p*-Phenylendisothiocyanat zerlegt:



p-Aminophenylisothiocyanat ist in freiem Zustand in Lsg. nicht existenzfähig.

Experimentelles. *Diphenylthioharnstoff*. Färbt sich von 200° an dunkel u. zers. sich lebhaft bei etwa 280° . — *p,p'*-Diaminodiphenylthioharnstoff, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$. Aus sd. W. Tafeln, F. 194— 195° . — *p*-Diacetylaminodiphenylthioharnstoff, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$. F. 235— 237° . — *p*-Acetylaminophenylisothiocyanat, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\text{S}$. Aus A. Nadeln, F. 195— 196° . — *Acobenzol-p*-isothiocyanat, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$. Aus *p*-Aminoazobenzol u. CSCl_2 . Aus 80% ig. Essigsäure lachsfarbene Nadeln, F. 94— 95° . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2349—55. 1923. Hanover [N. Ha.].) SONN.

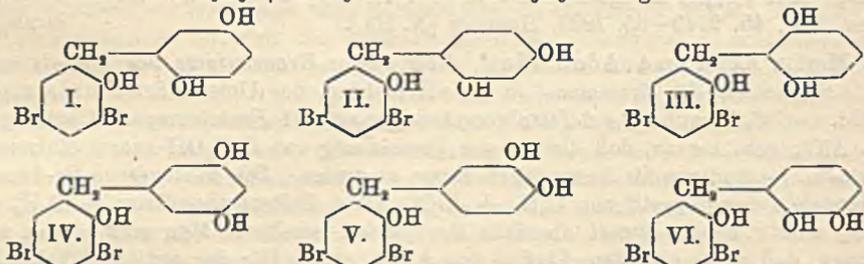
Moritz Kohn und Adolf Fink, *Über einige Bromderivate des Phenols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben*. Aus der Unters. der Einwirkungsprodd. von C_6H_5 auf 2,3,4,6-Tetrabromphenol sowie auf Pentabromphenol bei Ggw. von AlCl_3 geht hervor, daß die bei der Bromierung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ zuerst eintretenden o- u. p-ständigen Br-Atome auch zuerst austreten. Die m-ständigen Br-Atome widerstehen dem Angriff von $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{AlCl}_3$. Aus Tribromphenolbrom + $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{AlCl}_3$ wurde neben Phenol ebenfalls Brombenzol erhalten. Man muß hierbei annehmen, daß sich unter dem Einfluß von AlCl_3 intermediär der tertiäre Alkohol II. bildet, aus dem Tribromphenol entsteht, das weiter zerfällt:



Versuche. *m*-Bromphenol durch mehrstd. Sieden von Tetrabromphenol + Bzl. + AlCl_3 . Benzolat, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrO}_2$, aus A. Nadeln, F. 87— 89° . — *Pentabromphenol*: zu 100 cem trockenem Br (Steigröhre) gibt man allmählich 3 g frisch abgekiffener Al-Stückchen; nach Erkalten werden 10 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ portionsweise zugefügt, 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen; nach Verjagen des Br wird der zerkleinerte Rückstand mit verd. HCl verrührt, mit verd. HCl gewaschen. Aus Eg. oder A. F. 225° . — *1-Oxy-3,5-dibrombenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OBr}_2$, aus vorigem in Bzl. + AlCl_3 , Kp.₇₅₀ 274— 276° , aus PAe. F. 81° ; Benzoylderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_2$, aus h. A. Nadelchen, F. 80° . Nebenprod. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. — *2,4,6-Tribromphenol* ist ohne Zers. destillierbar, Kp.₇₄₆ 282— 290° ; Dest.-Rückstand ist dunkel, l. in Toluol, durch A. als bräunliche, pulverige M. fällbar. — *Tri-, Tetra- u. Pentabromanisol* sind aus den entsprechenden Phenolen + $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ darstellbar. *2,4,6-Tribromanisol*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}$, aus A. weiße Nadeln, F. 87° , Kp. 297— 299° ohne Zers. — *2,3,4,6-Tetrabromanisol*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}$, aus A. Nadelchen, F. 105— 106° . — *Pentabromanisol*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}$, aus A. mkr. Nadelchen, F. 173— 174° , swl. in sd. A. — *Hexabromäthylendiphenyläther*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_6$, aus Tribromphenol in $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{Äthylbromid}$ (Olbad), aus w. Bzl. + A. Nadeln, F. 222— 223° . — *Hexabromtrimethylendiphenyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_6\text{O}_2$, aus Trimethylbromid; aus Bzl. + A. Nadeln, F. 163— 165° . — *Octobromäthylendiphenyläther*, Nadeln, F. 177° . — *Octobromtrimethylendiphenyläther*,

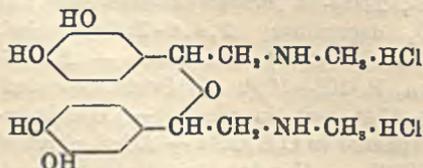
$C_{16}H_8Br_2O_2$, aus Bzl. + A. gallertartiger Nd., nach Trocknen bei $100^\circ F.$ 149° . (Monatshefte f. Chemie 44. 183—95. 1923. Wien, Handelsakademie.) HABERLAND.

Moritz Kohn und Marzell Jawetz, *Über einige Bromderivate des o-Kresols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben*. Aus 3,5-Dibrom-2-oxy-1-brom-methylbenzol u. Dioxybenzolen bei Ggw. von Alkali entstehen nicht, wie erwartet, die gebromten Oxybenzyläther $C_6H_4Br_2(OH)CH_2OC_6H_4(OH)$, sondern *Dibromtrioxydiphenylmethane*; aus *Hydrochinon* die Verb. (I.), aus *Resorcin* wahrscheinlich aus Analogiegründen (z. B. B. von Resacetophenon) II., jedoch eventuell auch III. oder IV., aus *Brenzcatechin* anscheinend (V.), da für VI. keine Analogiefälle bekannt sind. — Im Anschluß an die Arbeit von KOHN u. FINK (vorst. Ref.) wurde die Einw. von $C_6H_6 + AlCl_3$ auf *Tetrabrom-o-kresol* untersucht u. dabei die Entstehung von *1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrombenzol* festgestellt. Aus *Dibrom-o-oxybenzylbromid* + $C_6H_6 + AlCl_3$ entsteht *Phenol*, indem intermediär gebildetes *Dibromoxydiphenylmethan* wahrscheinlich in 2,4-Dibromphenol gespalten wird, das durch weitere Einw. von $C_6H_6 + AlCl_3$ in *Phenol* u. C_6H_5Br umgewandelt wird.



Versuche. *Dibromtrioxydiphenylmethan*, $C_{18}H_{10}O_6Br_2$ (V.), aus *Dibrom-o-oxybenzylbromid* (1 Mol) + 1 Mol KOH + 1 Mol *Brenzcatechin* in wenig W., 1 Stde. kochen, aus h. W. Nadeln, F. $157-159^\circ$ (braune Fl.); *Tribenzoylderiv.*, $C_{24}H_{12}O_6Br_2$, swl. in sd. A., hieraus anfangs ölig, nach längerer Zeit fest werdend, F. 75° . — *Verb.* $C_{18}H_{10}O_6Br_2$ (II.), analog (V.) aus *Resorcin*; aus h. W. von 190° ab gelb, später hellbraun werdend, fl. bei 202° (braune Schmelze); *Benzoylderiv.*, $C_{24}H_{12}O_6Br_2$, schwierig krystallisierbar, aus Bzl. + A. bisweilen krystallin; F. unscharf, bei 132° , vorher Erweichen. — *Verb.* $C_{18}H_{10}O_6Br_2$ (I) aus *Hydrochinon*, von 160° ab Dunkelfärbung, bei höherer Temp. verkohlend; *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{12}O_6Br_2$, F. unscharf, fl. bei 145° . — *1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrombenzol*, $C_7H_8OBr_2$, aus *Tetrabrom-o-kresol* + sd. $C_6H_6 + AlCl_3$, aus PAe. Nadeln, F. $98-101^\circ$; *Benzoylverb.*, $C_{14}H_{10}O_6Br_2$, aus A. Nadeln, F. $91-93^\circ$. Krystallograph. Messungen vgl. Original. (Monatshefte f. Chemie 44. 197—207. Wien, Handelsakademie.) HABERLAND.

Casimir Funk und Louis Freedman, *Einige neue Derivate des synthetischen Adrenalins (Suprarenins)*. Durch Erhitzen von synthet. rac. *Adrenalin* mittels Alkoholen u. gasförmigem HCl gelang die Darst. von Äthern, bei denen die sek. OH-Gruppe der Seitenkette substituiert wurde. Längere Einw. führte unter W.-Abspaltung aus den sekundären Alkoholgruppen von 2 Mol. *Adrenalin* zu einem Äther nebenstehender Konst.

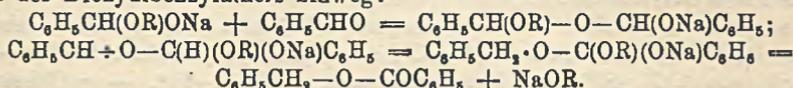


Versuche. *rac. 3,4-Dioxyphenyläthyl-äthanolmethylaminhydrochlorid (Äthyläther des rac. Adrenalins)*, $C_{11}H_{15}O_3NCl$, 4,4 g salzsaures *Adrenalin* in 44 ccm absol. A. + 0,02 Mol. gasförmige HCl werden 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht;

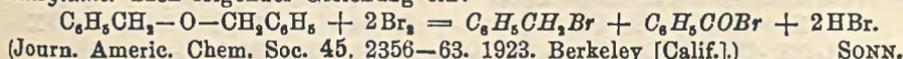
weiße Krystalle, F. 163° (Zers.), nach 4-maligem Umkrystallisieren aus A., F. 169° (korr.), ll. in absol. A. u. W.; aus wss. Lsg. + NH_4OH fällt eine l., leicht oxy-

dierbare Base. Rkk. des Äthers gleichen denen des Adrenalins; mit FeCl_3 dunkelgrüne Färbung, bei Stehen oder durch Zufügen von NH_4OH kaatanienbraun werdend; mit HgCl_2 + Na-Acetat gibt wss. Lsg. orange- bis hellrote Färbung; mit NaNO_2 + HCl entsteht ein gelbes Öl, das die Liebermannsche Nitrosaminrk. gibt. — *Dichlorhydrat des Diäthers*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$ (nebensteh. Formel), aus 45 g salzsaurum Adrenalin in 450 ccm absol. A. + 36,5 g gasförmige HCl , 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, aus 70%ig. A. (worin ein Teil des vorigen Äthers zurückbleibt), Prismen, F. 166—174°, nach Verreiben u. Waschen mit 95%ig. A. schließlich F. 180—183°; gibt mit FeCl_3 tiefgrüne Färbung, beim Stehen oder Zugeben von NH_4OH rotviolett, schließlich violett werdend; mit HgCl_2 + Na-Acetat graublauer Nd., der beim Stehen dunkel wird; mit NH_4OH grauer Nd., l. im Überschuß, Lsg. purpurrot; mit Phosphorwolfram- u. -Molybdänsäure grauweiße Ndd. — *Methyläther des rac. Adrenalinchlorhydrats*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{NCl}$, aus CH_3OH Prismen, F. 172—173° (Aufschäumen), aus A. Prismen, F. 175° (korr.), ll. in absol. CH_3OH , wl. in absol. A. Farbkk. wie beim Äthyläther. Der Diäther läßt sich hieraus nicht darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1792—95. 1923. New York, Lab. H. A. METZ.) HA.

Arthur Lachman, *Die Benzilumlagerung. V. Cannizzaros Reaktion.* (IV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1529; C. 1923. III. 1272.) Bei der Cannizzaroschen Rk. entsteht aus Benzaldehyd als primäres Prod. Benzylbenzoat, u. zwar über ein Deriv. des Dioxydibenzyläthers hinweg:



Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit seiner Na-Verb. bildet sich Dibenzyläther: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaOH}$. Dibenzyläther wird durch Erhitzen zerlegt in Toluol u. Benzaldehyd. Br wirkt auf Dibenzyläther nach folgender Gleichung ein:

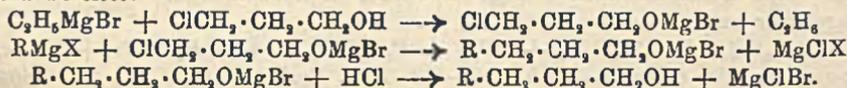


L. Chas. Raiford und E. P. Clark, *Diacyllderivate des Orthooxybenzylamins.* Durch Benzoylierung von *o*-Oxybenzylacetamid konnten Vff. feststellen, daß die in früheren Arbeiten (vgl. RAIFORD u. IDLES, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 469; C. 1923. III. 1560) als für die diacylierten *o*-Aminophenole charakterist. dargelegte Acylwanderung nicht stattfindet, wenn die NH_2 -Gruppe in einer Seitenkette sitzt. — Versuche. *o*-Oxybenzylamin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$, aus Salicylaldoxim in 50%ig. A. + Na-Amalgam (unterhalb 55°, Lsg. während der Red. durch Zugeben von HCl schwach alkal. halten); aus A. + PAe. F. 129° (Erweichen bei 126°). — *o*-Acetyloxybenzylacetamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, aus vorigem durch langsames Eintragen in h. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ + wenig H_2SO_4 , aus Chlf. (konz. Lsg.) + PAe. hexagonale Tafeln, F. 102—103°. — *o*-Oxybenzylacetamid, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, aus vorigem durch Hydrolyse; aus Chlf. + PAe. rechteckige Tafeln, F. 140°. — *o*-Benzoyloxybenzylacetamid, F. 116°. — *o*-Oxybenzylbenzamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, durch Benzoylieren der freien Base oder durch Verseifen nachfolgender Dibenzoylverb. Aus A. + PAe. Nadeln, aus Chlf. + PAe. rhomb. Platten, Erweichen bei 140°, F. 142—143°. — *o*-Benzoyloxybenzylbenzamid, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, aus der freien Base + 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, aus A. + PAe. Nadeln, Erweichen bei 137°, F. 142—143°. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ durch Acetylieren des *N*-Benzoylderiv. aus Bzl. + PAe. Nadeln, Erweichen bei 80°, F. 85°. Hydrolyse gibt *o*-Oxybenzylbenzamid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1738—43. 1923. Iowa City [Iowa], Univ.) HABERLAND.

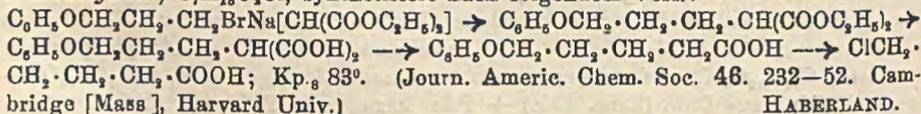
J. B. Conant und W. R. Kirner, *Die Beziehung zwischen der Struktur organischer Haloide und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit anorganischen Jodiden.* I. Das Problem der wechselnden Polarität in offenen Verbindungen. Bei verschie-

denen Temp. (0, 25, 50°) wurde die Rk.-Geschwindigkeit zwischen KJ in Aceton u. folgenden Gruppen organ. Cl-Verbb. ermittelt: 1. $C_6H_5COCH_2Cl$, $C_6H_5COCH_2 \cdot CH_2Cl$ u. $C_6H_5CO(CH_2)_3Cl$; 2. Ester: $ClCOOC_2H_5$, $ClCH_2COOC_2H_5$ usw. bis $Cl \cdot (CH_2)_4COOC_2H_5$; 3. Verbb. der allgemeinen Formel $C_6H_5(CH_2)_nCl$ von $C_6H_5CH_2Cl$ bis η -Phenylheptylchlorid. Die erhaltenen Werte wurden für Vergleichszwecke auf 50° umgerechnet. Aus den tabellar. Daten u. den Kurven des Originals lassen sich folgende Schlüsse ziehen: in den Verbb. RCH_2Cl ($R = C_6H_5CO$, C_6H_5 oder $COOC_2H_5$) ist das Halogenatom reaktionsfähiger als in RCl oder $R \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Der Einfluß von R auf das Cl-Atom in Verbb. RCH_2Cl fällt in der Reihenfolge: $C_6H_5CO > COOC_2H_5 > C_6H_5$, entspricht somit derselben Folge, in der diese Gruppen die Beweglichkeit des α -H-Atoms beeinflussen, ihrer Negativität. In der Reihe der Benzoylverbb. ist $C_6H_5COCH_2 \cdot CH_2Cl$ 80 mal reaktionsfähiger als ein gewöhnliches Alkylchlorid (n-Butylchlorid); bei den Phenyl- u. $COOC_2H_5$ -Reihen ist die Aktivität der entsprechenden Verb. gleich der von Alkylchlorid. Verbb. $R(CH_2)_2Cl$, worin $R = C_6H_5CO$ oder C_6H_5 , sind reaktionsfähiger als Verbb. $R(CH_2)_3Cl$; deutlich tritt dies besonders bei $R = C_6H_5CO$ hervor. Bei $R = COOC_2H_5$ ist solche Zunahme nicht merkbar. Beim nächst höheren Homologen ist die Rk.-Fähigkeit bei Verbb. mit $R = C_6H_5$ oder $COOC_2H_5$ gleich der von n-Butylchlorid. Benzoylverbb. dieser Art waren nicht verwertbar. Phenylamyl-, hexyl- u. heptylchlorid gleichen einander ebenso wie n-Butylchlorid.

Versuche. Ein Teil der neu dargestellten Verbb. soll später beschrieben werden. β -Chlorpropioiphenon, C_9H_9OCl , aus β -Chlorpropionsäurechlorid + C_6H_6 bei Ggw. von $AlCl_3$ (80°), aus PAe. oder verd. A., F. 49–50°. — γ -Chlorbutyrophenon, $C_{10}H_{11}OCl$, aus PAe. bei –20° F. 19–20°. — Die zur Darst. der Phenylalkylchloride erforderlichen Alkohole wurden im allgemeinen nach folgendem Schema bereitet:



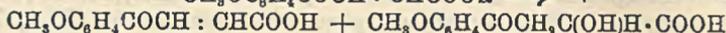
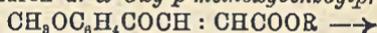
β -Phenyläthylchlorid, C_8H_9Cl , aus dem entsprechenden Alkohol + rauchender HCl (Bombenröhre, 140°, 4–5 Stdn.), Kp. 68,5–69°. — Phenylpropylchlorid, $C_9H_{11}Cl$, Kp. 85–87°. — δ -Phenylbutylchlorid, $C_{10}H_{13}Cl$, Kp. 100–101°. — ε -Phenylamylchlorid, $C_{11}H_{15}Cl$, Kp. 111–112°. — ζ -Phenylhexylchlorid, $C_{12}H_{17}Cl$, Kp. 115 bis 116°. — Phenylheptylchlorid, $C_{13}H_{19}Cl$, unrein, Kp. 120–140°. — δ -Chlorvaleriansäureäthylester, $C_7H_{13}O_2Cl$, synthetisiert nach folgendem Verf.:



HABERLAND.

Grace Potter Rice, Die isomeren Ester der para-Methoxybenzoylacrylsäure. Die stabilen gelben Methyl- u. Äthylester der Methoxybenzoylacrylsäure werden ebenso wie die nicht p-substituierten Ester (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 222; C. 1923. I. 917) in Bzl.-Lsg. durch Sonnenlicht in ihre farblosen Isomeren verwandelt. Durch Zugabe einer Spur J zu den Lagg. der farblosen Verb. kann die gelbe Form wieder zurückgebildet werden. Bemerkenswert ist, daß der stabile Methylester in Analogie mit den früheren Verbb. einen höheren F. hat als die labile Form, während beim Äthylester abweichend die labile Form um 4° höher schm. als die stabile Form. Anders verhalten sich beide gelbe Ester auch, wenn sie in festem Zustand der Sonne ausgesetzt werden: der Äthylester wird unter Verflüssigung in die farblose Form übergeführt, der gepulverte Methylester dagegen bildet schnell eine farblose polymere Verb., die als Cyclobutanderiv. anzusprechen ist. Auch die freie Säure dieses Esters wird durch Sonne in eine polymere Säure ver-

wandelt. — Die gelben Ester sind leichter verseifbar als ihre farblosen Isomeren. Mit k. konz. HCl oder verd. sd. Säure entstehen aus beiden Isomeren die entsprechenden ungesätt. Säuren u. α -Oxy-p-methoxybenzoylpropionsäure:

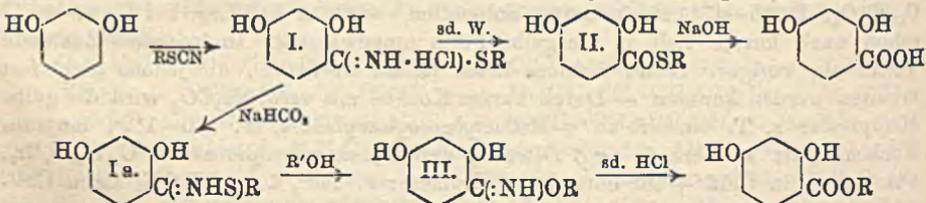


Auch gegen Semicarbazid reagierten die gelben Ester anders als die früher (l. c.) untersuchten unsubstituierten Verb. Mit 1 Mol. Semicarbazid entstanden Gemische isomerer Semicarbazone mit Semicarbazidadditionsprodd. Dieselben Verb. bildeten sich mit 2 Mol. Semicarbazid u. außerdem in diesem Falle noch die Semicarbazone der Additionsprodd. Mit den farblosen Estern u. 1 Mol. Semicarbazid entstanden die Semicarbazidadditionsverb., die sich neben ihren Semicarbazonen auch bei Einw. von 2 Mol. Semicarbazid bildeten. Isomere Semicarbazone entstanden mit diesen Estern nicht.

Versuche. *p*-Methoxybenzoylacrylsäuremethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (gelbe Form), Darst. aus *p*-Methoxybenzoylpropionsäureester nach KOHLER u. ENGELBRECHT (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 764; C. 1919. III. 600); aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 71 bis 72°, l. in Ä., Bzl., CH_3OH u. A. — *p*-Methoxybenzoylacrylsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Kp.₁₁ 210–215°, aus A. gelbe Krystalle, F. 42–43°, ll. in CH_3OH , A., Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton, wl. in Lg. Beide Ester geben mit Br in Chlf. *Dibromide*: aus h. CH_3OH nur ein *Dibromid des Methylesters*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$, F. 115°, *Dibromide des Äthylesters*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2$, aus CH_3OH F. 51 u. 66°. — *Farbloser Methylester der p-Methoxybenzoylacrylsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus CH_3OH F. 62°, ll. in organ. Lösungsmm. außer Lg. Beständig in trockenem Zustande gegen Sonne, Lsg. in Bzl. + wenig J färbt sich bald gelb unter Rückb. des isomeren Esters. — *Farbloser Äthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 46–47°, ll. in organ. Solventien, wird in Bzl.-Lsg. bei Ggw. von J schon nach kurzer Zeit in die gelbe Form umgewandelt. In trockenem Zustande Verh. wie voriger. Beide farblose Ester bilden Br-Verb., die jedoch nicht fest erhalten werden konnten. — Durch kurzes Kochen mit verd. Na_2CO_3 wird der gelbe Methylester z. T. verseift zu *p*-Methoxybenzoylacrylsäure, F. 130–132°, längeres Kochen führt zu Zers. — α,β -*Dibrom-p*-methoxybenzoylpropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Br}_2$, aus voriger in Chlf. + Br entstehen 2 Isomere: F. 140°, l. in CH_3OH , Eg. u. Chlf. u. F. 164° (Gasentw. u. Verkohlen), unl. in CH_3OH , l. in w. CH_3OH , Eg. oder sd. Chlf.; beim Bromieren der Säure in Eg. entsteht nur das Prod. mit F. 140°. Bei 10std. Kochen des Methylesters mit verd. HCl (1 : 4) entsteht außer der freien ungesätt. Säure noch Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_8$, farblose Nadeln, F. 180°, wl. in Ä., l. in W., ident. mit dem durch Sonne aus *p*-Methoxybenzoylacrylsäure erhaltenen Polymerisationsprod., ferner entsteht: α -Oxy-*p*-methoxybenzoylpropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$, aus Chlf. F. 122°, ll. in CH_3OH , A., sd. W. u. h. Chlf. Verseifen des gelben Methylesters durch Stehenlassen mit konz. HCl gibt dieselben Verb. Der farblose Äthylester wird durch sd. Na_2CO_3 (verd.) noch langsamer verseift als der Methylester. Bei 1-std. Kochen bleiben 50% unverändert, es entstehen die Säure mit F. 180° u. die gelbe Form der freien Säure. — *p*-Methoxybenzoylacrylsäure wird durch k. konz. HCl nur langsam in die bei 180° schm. Säure übergeführt; dabei entstehen Spuren von der α -Oxysäure; bei 1-std. Kochen mit verd. HCl entstehen dagegen 50% der letzteren. — *Isomere Semicarbazone des p-Methoxybenzoylacrylsäuremethylesters*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, 2 g gelber Ester in CH_3OH + wss. Lsg. von 1 g salzsaurem Semicarbazid + 1 g CH_3COONa aus CH_3OH , 1. Fraktion gelbe Nadeln, F. 165°, 2. Fraktion farblose Tafeln, F. 178°, nach Eindampfen der Mutterlauge bleibt Gemisch beider zurück, aus dem beim Lösen in h. Eg. + W. die gelbe Verb. verschwindet. Aus dem anfänglichen CH_3OH -W.-Gemisch wurde eine Verb. mit F. 161°, farblos, isoliert, ident. mit der aus dem Ester + überschüssigem Semicarbazid erhaltenen Verb. — *Semicarbazone des α -Semicarbazido-p-methoxybenzoylpropionsäure-*

methylester, $C_{14}H_{20}O_5N_6$, aus dem gelben Ester in $CH_3OH + 2$ Mol. Semicarbazidchlorhydrat, farbloses Pulver aus CH_3OH , F. 178° (Gasentw.), wl. in organ. Lösungsm. — α -Semicarbazido-*p*-methoxybenzoylpropionsäuremethylester, $C_{15}H_{17}O_6N_6$, aus der Mutterlauge des vorigen nach Verdampfen des CH_3OH , aus CH_3OH F. 161°. — Nitroso- α -semicarbazido-*p*-methoxybenzoylpropionsäuremethylester, $C_{15}H_{16}O_6N_4$, aus vorigem + HNO_3 , aus CH_3OH F. 132° (Gasentw.). — Isomere Semicarbazone des *p*-Methoxybenzoylacrylsäureäthylesters, $C_{14}H_{17}O_4N_6$, aus gelbem Äthylester in A. + 1 Mol. Semicarbazid, durch fraktionierte Krystallisation aus A., danach aus Eg. + W. farblose Krystalle, F. 165°, gelbes Isomeres F. 124° u. Verb. mit F. 173°, ident. mit der aus 2 Mol. Semicarbazid zu erhaltenden. — Semicarbazone des α -Semicarbazido-*p*-methoxybenzoylpropionsäureäthylesters, $C_{16}H_{21}O_5N_6$, B. analog der Methylverb., F. 182°. — α -Semicarbazido-*p*-Methoxybenzoylpropionsäureäthylester, $C_{14}H_{19}O_6N_6$, aus der Mutterlauge des vorigen, farblose Krystalle, F. 173°. — Nitroso- α -semicarbazido-*p*-methoxybenzoylpropionsäureester, $C_{14}H_{18}O_6N_4$, farbloses Pulver, F. 124 bis 125° (Gasentw.). — Semicarbazone der *p*-Methoxybenzoylacrylsäure, $C_{13}H_{13}O_4N_6$, aus CH_3OH schwach gelbe Krystalle, F. 216° (Gasentw. u. Verkohlen), l. in sd. W., CH_3OH u. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 214—23. New York, Barnard Coll.) HA.

R. J. Kaufmann und Roger Adams, Die Darstellung von Imidothioestern durch Kondensation von Thiocyanaten mit Resorcin oder Phloroglucin. Alkyl- u. Arylthiocyanate lassen sich mit Resorcin oder Phloroglucin bei Ggw. gasförmiger $HCl + ZnCl_2$ zu salzsauren Imidothioestern (I.) kondensieren. Durch Hydrolyse entstehen aus ihnen Thioester (II.), die sich zu Carbonsäuren verseifen lassen. Beim Behandeln mit Alkoholen entstehen aus den Imidothioestern die entsprechenden Imidoester (III.), die durch sd. Säuren in die Carboxylester übergeführt werden.



Versuche. Methylthiol- β -resorcyylimidhydrochlorid, $C_8H_{10}O_2ClNS$ (I., R = CH_3), aus Resorcin + $CH_3SCN + ZnCl_2$ in A. + gasförmige HCl ; aus h. 15%ig. HCl weiße Krystalle, F. 244—245° (korr., Zers.). — Sulfat, $C_{10}H_{20}O_8N_2S_6$, aus 25%ig. H_2SO_4 , danach aus A. weiße Krystalle, F. 230—213,5° (korr.). — Äthylthiol- β -resorcyylimidhydrochlorid, $C_9H_{12}O_2NCIS$, aus 15%ig. HCl cremefarben, F. 229,5 bis 231,5° (korr., Zers.); Sulfat, $C_{18}H_{24}O_8N_2S_6$, aus A. oder Eg. weißes Pulver, F. 214 bis 217° (korr.). — *n*-Butylthiolresorcyylimidhydrochlorid, $C_{11}H_{16}O_2NSCl$, aus 95%ig. A. + 15%ig. HCl , F. 226—228° (korr., weiß). — Phenylthiol- β -resorcyylimidhydrochlorid, $C_{13}H_{12}O_2NCIS$, aus 22%ig. HCl , danach aus A. + Ä. weiße Krystalle, F. 220—222° (korr., Zers.); Zinksalz, $C_{12}H_{10}O_2NSIZn$, aus 95%ig. A. + gleichem Vol. konz. HCl hellgelbe Krystalle, F. 225—227° (korr., Zers.). — Methylthiol-2,4,6-trioxybenzolimidhydrochlorid, $C_8H_{10}O_5NCIS$, aus Phloroglucin. Aus 2 Voll. h. A. + 3 Voll. 15%ig. HCl , F. 255—256° (korr., Zers.), weiß. — Methylthiol- β -resorcyylimid, $C_8H_9O_2NS$ (Ia.), aus I. in W. + gesätt. $NaHCO_3$ -Lag., aus h. CH_3OH gelbe Nadeln, F. 197—199° (korr., Zers.). — Äthylverb., $C_9H_{11}O_2NS$, aus A. gelbe Krystalle, F. 196 bis 197° (korr., Zers.), darf mit A. nicht lange stehen, da Rk. eintritt. — *n*-Butylverb., $C_{11}H_{15}O_2NS$, aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 173—174° (korr., Zers.). — Phenylverb., $C_{13}H_{11}O_2NS$, aus A. + W. oder + Ä. gelbe Krystalle, F. 156—158° (korr., Zers.). — Methylthiol-2,4,6-trioxybenzolimid, $C_8H_9O_5NS$, swl. in allen Lösungsm., cremefarbenes Prod., F. 223—226° (korr.). — Monohydrat des β -Resorcinsäuremethyl-

thioesters, $C_8H_8O_3S \cdot H_2O$, aus I. + sd. sehr verd. HCl, aus 50%ig. A. farblose Nadeln, F. 70–71° (korr.), auf 55° u. später auf 70° erhitzt, wird W. abgespalten: *Verb.* $C_8H_8O_3S$ (II., R = CH_3), aus Bzl. oder Chlf., F. 97–98° (korr.). — *Bis-p-nitrobenzoylverb.*, $C_{22}H_{14}O_9N_2S$, aus $CH_3COOC_6H_5$ farblose Krystalle, F. 214–216° (korr.). — β -Resorcinsäureäthylthioester, $C_8H_{10}O_3S$, weiße Krystalle, F. 60–61°. — *Bis-p-nitrobenzoylverb.*, $C_{22}H_{10}O_9N_2S$, aus $CH_3COOC_6H_5$ weiße Krystalle, F. 190 bis 191° (korr.). — *n-Butylthioester* (II., R = C_4H_9), hellbraunes Öl, *Bis-p-nitrobenzoylverb.*, $C_{26}H_{20}O_9N_2S$, aus $CH_3COOC_6H_5$, F. 115–116° (korr.): 2,4,6-Trioxymethylthio-*benzoesäureester*, $C_8H_8O_4S$, aus 10%ig. A., F. 190° (korr.), weiß. — *Methyl- β -resorcylimid*, $C_8H_9O_3N$ (III., R = CH_3), aus Ia. + sd. CH_3OH , weiße Nadeln, F. 210° (korr.); salzsaures Salz, $C_8H_{10}O_3NCl$, aus 15%ig. HCl wahrscheinlich ein Hydrat mit F. 166–168°, im Vakuum wasserfrei werdend mit F. 224–226° (korr.). — *Äthylverb.*, $C_9H_{11}O_3N$, aus A., F. 214° (korr.). — β -Resorcylsäuremethylester aus III. + sd. verd. HCl, aus Bzl. oder 50%ig. A., F. 116–117° (korr.), entsteht auch aus I. + sd. W. — *Äthylester*, $C_9H_{10}O_4$, aus W., F. 69–70°, Kp._{13–15} 170–176°. — β -Resorcylsäure aus II. + h. 10%ig. KOH, aus W., F. 215–217° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1744–52. 1923. Urbana [III], Univ.) HABERLAND.

Harry Oskar Meyer, *Eine neue Synthese der Nitranilsäure*. Die Darst. der *Nitranilsäure*, $C_8H_8O_3N_2$, gelingt nach folgendem Verf.: 2 g Benzochinon eingetragen in 15–20 ccm rauchende HNO_3 (D. 1,459) u. einige Tage bei –5 bis –10° stehen lassen. Der gelbe, breiige Nd. wird dann bei –5 bis –10° in 150 ccm Ä. einfließen gelassen; Ausbeute 72–78% der Theorie; wasserfrei verpufft die Säure bei höherer Temp., beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr Explosion; die trockene Säure verbrennt lebhaft beim Berühren mit einem h. Glasstab; aus wenig W. + gleichem Vol. konz. HNO_3 citronengelbe Nadeln, F. 86–87°. K-Salz, $C_8O_3N_2K$, existiert in 2 Modifikationen (krystallograph. Messungen, von F. Heide, vgl. Original); Rubidiumsalz, $C_8H_8N_2Rb$, gelbe Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 326–28. Jena, Univ.) HABERLAND.

Fréd. Swarts, *Über die katalytische Hydrierung der organischen Fluoride*. 2. Mitteilung. *Hydrierung des Metatrifluorkresols*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 367–76. 1923. — C. 1924. I. 418.) SPIEGEL.

Erich Krause, *Über intensiv gefärbtes Triphenylborylnatrium, ein merkwürdiges Analogon zum Triphenylmethylnatrium*. (Vorläufige Mitteilung.) Preßt man zu einer gesätt. absol. äth. Lsg. von $B(C_6H_5)_3$ (vgl. KRAUSE u. NITSCHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1261; C. 1922. III. 140), in der sich noch ungel. Krystalle von $B(C_6H_5)_3$ befinden, unter N_2 -Atmosphäre Na-Draht u. schmilzt das Gefäß zu, so wird Na nach kurzer Zeit goldgelb, ebenso auch die Fl., die nach kurzem Schütteln rotgelb u. schließlich dunkelrubinrot wird. Aus dem am Boden befindlichen $B(C_6H_5)_3$ werden dabei weitere Anteile gel., u. aus der gesätt. Fl. scheiden sich orangegelbe, mkr. Prismen aus. Dieses „Natriumboryl“ ist sehr luftempfindlich: geringste Spuren bewirken Entfärbung. Die genaue Zus. der Verb. ist noch nicht feststellbar gewesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 216–17. Berlin, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

C. W. Porter, H. C. Ramsperger und Carolyn Steel, *Die Einwirkung ultravioletten Lichts auf Diketone*. Benzil u. Diacetyl wurden unter verschiedenen Bedingungen der Einw. ultravioletter Strahlen einer Quarzquecksilberlampe ausgesetzt. Benzil in luftfreiem Bzl. in N_2 -Atmosphäre mit Zugabe von Hg-Salzen wurde bei 7-std. Einw. nicht verändert. — Dampfförmiges Benzil wurde bei 200° durch ultraviolettes Licht zers. in CO u. $C_6H_5COC_6H_5$. In verd. alkoh. Lsg. bei Abwesenheit von Luft wird Benzil teilweise hydrolysiert zu *Benzoessäure* u. *Benzaldehyd*, ein Teil wird durch A. zu *Benzoin* reduziert. In wss.-alkoh. Lsg. bei Ggw. von Luft entsteht *Benzoessäure* u. *Salicylsäure*, letztere ist durch Oxydation von C_6H_5COOH entstanden. Aus wss.-alkoh. Benzillsgg. in N_2 -Atmosphäre entstanden *Benzoin*,

C_6H_5COOH , sowie durch Zers. des Lösungsm. kleine Mengen H_2 . Salicylsäure u. CH_3COOH (aus dem Lösungsm.) bildeten sich nicht. Aus 50%ig. alkoh. Benzilsäurelag. entstand bei Ggw. von Luft *Benzophenon*, bei Abwesenheit von Luft wird dieses schnell zu *Benzpinakon* reduziert. — Aus wss. Lsg. von *Diacetyl* wurden durch ultraviolettes Licht erhalten CH_3COOH u. CH_3CHO . Dampfförmiges *Diacetyl* zerfiel bei 100° in 2 Vol. CO u. 1 Vol. C_2H_6 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1827—30. 1923. Berkeley [Cal.], Univ.)
HABERLAND.

Euklid Sakellarios und Th. Kyrimis, Zur Kenntnis der Reaktion der Organomagnesiumverbindungen mit Kupfer-(2)-chlorid. Durch Einw. äquimolekularer Mengen C_6H_5MgBr in Ä. auf in Ä. suspendiertes $CuCl_2$ unter guter Kühlung entstand nicht, wie erwartet, Kupferdiphenyl, sondern unter Aufsieden verwandelte $CuCl_2$ sich in eine klebrige, dunkelgefärbte M., der Ä. wurde vorübergehend grün u. dunkelbraun, nach 1-std. Erwärmen auf dem Wasserbad wurden 90% *Diphenyl* neben geringen Mengen *Benzol* erhalten. Die Rk. ist demnach nach folgender Gleichung verlaufen: $2RMgX + 2CuCl_2 = R \cdot R + 2ClMgX + 2CuCl$. Aus den entsprechenden $MgBr$ -Verbb. wurden analog erhalten: *Di-p-tolyl*, *Dinaphthyl* u. *Dibenzyl*. — α, δ -*Diphenyl- α, γ -butadien* durch Zufießenlassen einer äth. Lsg. von ω -Bromstyrol-Mg zu einer Suspension von $CuCl_2$ in Ä., aus Bzl. F. 147°, Ausbeute 40—45%; *Hydrodicamphen*, 1,4 g Mg + 0,2 g C_6H_5Br in 1 g Ä. versetzt mit 10 g Pinenhydrochlorid in 8 g Ä.; nach beendeter Rk. (zum Schluß Wasserbad) mit 25 ccm Ä. verd. u. filtrierte Lsg. in Suspension von 8 g $CuCl_2$ einfließen lassen; aus Bzl. + Eg. F. 86°. — *Decan*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Isoamyl-MgBr + $CuCl_2$; Kp. 159—160°. Ausbeute 60%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 322—26. Neuphaleron, Farbwerke vorm. S. A. OEKONOMIDES & Co.)
HABERLAND.

Roger Adams und I. Levine, Vereinfachung der Gattermannschen Synthese von Oxyaldehyden. Vf. verwenden bei der Gattermannschen Synthese von *Oxyaldehyden* an Stelle von HCN Zinkcyanid. Sie erhielten aus *Resorcin*, α - u. β -*Naphthol*, *Orcin* u. *Pyrogallol* gute Ausbeuten an *Resorcylaldehyd*, F. 135—136°, α - (F. 178°) u. β -*Naphtholaldehyd* (F. 80—81°), *Orcinaldehyd*, F. 178—180°, u. *Pyrogallolaldehyd*, F. 158°.

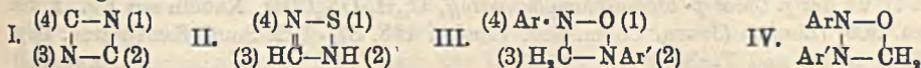
Experimentelles. Zur Darst. des Zinkcyanids löst man 1 Teil (+5% Überschub) techn. $NaCN$ in $\frac{1}{4}$ Tln. W., fügt so lange eine $MgCl_2$ -Lsg. hinzu, als noch ein Nd. erfolgt, filtriert u. versetzt das Filtrat mit 1 Mol. $ZnCl_2$ in konz. 50%ig. A. Es ist wesentlich, daß vom $ZnCl_2$ ein geringer Überschub vorhanden ist. Das Cyanid wird mit A. u. Ä. ausgewaschen u. im Luftbad bei 50° getrocknet. Das Prod., mit $AgNO_3$ -Lsg. titriert, ergab einen Reinheitsgrad von 90%. — Zur Darst. des Oxyaldehyds gibt man zu der Lsg. von 20 g Phenol in 150—200 ccm trockenem Ä. 1,5 Mol. $Zn(CN)_2$ u. leitet unter Rühren trockenes HCl ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2373—77. 1923. Urbana [Ill.])
SONN.

A. Sieglitz, Über eine Synthese der Fluorenon-1-carbonsäure. (Studien in der Fluoreneihe. VIII.) (VII. vgl. SIEGLITZ u. JASSOY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2032; C. 1922. III. 776.) Durch Verkochen des *Diazoniumsulfats* der *2'-Aminobenzophenon-2-carbonsäure* entsteht neben *2'-Oxybenzophenoncarbonsäure* auch *Fluorenon-1-carbonsäure*. — Gemisch von 20 g Aminobenzophenoncarbonsäure, 70 ccm W., 3,2 g $NaOH$ u. 6,2 g $NaNO_2$ bei 0° zuzießen lassen zu 50 ccm 20%ig. H_2SO_4 , nach 3-std. Stehen (10—15°) in gleiche Menge H_2SO_4 (80°) einrühren, alkal. machen, Filtrat (Rückstand besteht aus *Anthrachinon* u. *Fluorenon*), vorsichtig ansäuern, wobei zuerst *Fluorenon-1-carbonsäure* ausfällt, rötlichgelbe Nadeln, F. 192—193°. Danach bei weiterem Ansäuern *2'-Oxybenzophenon-2-carbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_4$, aus CH_3OH weiße Nadeln, F. 170—171°, l. in $NaOH$ mit intensiv gelber, in konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe. — *2'-Methoxybenzophenon-2-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_4$, aus Toluol Krystalle, F. 144—145°, l. in $NaOH$ mit schwach gelber, in H_2SO_4 mit roter Farbe.

— *1-Oxyanthrachinon* aus der *2'-Oxysäure* + 10-facher Menge konz. H_2SO_4 (140°), nach Sublimation F. 191°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 316—17. München, Akad. d. Wissensch.) HABERLAND.

Christopher Kelk Ingold, *Die additive Bildung von viergliedrigen Ringen*. Teil III. *Die Nomenklatur von viergliedrigen heterocyclischen Ringen und die Bildung und Eigenschaften einiger Derivate des Methylen-1,2,4-oxadiimins*. (II. vgl. INGOLD u. PIGGOTT, S. 1039.) Zur Nomenklatur von heterocycl. Vierringen macht Vf. folgende Vorschläge: 1. Es seien im Ring bezeichnet: $-CH_2-$ als methylen; $-O-$ als oxa; $-S-$ als thia; $-NH-$ als imin; $-CH=$ als methin; $-N=$ als azin; 2. die Zählung beginnt beim S-Atom, dann folgen O-, dann N- u. zuletzt die C-Atome, z. B. I. ist Dimethylen-1,3-diimin (in Mitt. I. u. II. als Dimethindiazidin bezeichnet), II. ist Methin-1,2,4-thiaiminazin.

Vf. zeigt, daß im Falle eines Zusammengebens eines Azomethins u. einer Nitrosoverb. — beide in bezug auf ihre wichtigste Gruppe aus Klassen ausgewählt, die eine starke Tendenz zur B. von viergliedrigen Ringen (also zur Dimerisation) zeigen — ein außergewöhnlich stabiler heterocycl. Vierring entsteht. Er nimmt dazu Azomethine des Typus $CH_2 : N \cdot C_7H_7$ u. Nitrosoverb. des Typus $O : N \cdot Ar$, die ohne weiteres zu Methylen-1,2,4-oxadiiminen (III.) zusammengehen, deren Konst. aus den Prodd. der therm. Spaltung, die in einem besonderen App. bei 170° vorgenommen wurde, erweisbar ist. Hierbei entstehen als Hauptprodd. Carbodiimide, $ArN : C : NAr'$, die leicht in Harnstoffe $ArNHCONHAr'$ übergehen. In einer der 4 oder mehr Nebenrkk. bilden sich je 2 primäre Amine, $ArNH_2$, u. 2 Isonitrile, $C : NAr$. Daß Konst. IV. ausgeschlossen ist, erhellt insbesondere noch daraus, daß die Methylenoxadiimine sowohl aus $ArN : O$ u. $Ar' \cdot N : CH_2$, als aus $Ar'N : O$ u. $ArN : CH_2$ entstehen. — Im Anschluß hieran polemisiert Vf. gegen die „Schlüsselatom“-Formulierungen von LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 121. 416; C. 1923. I. 398), die den in dieser Arbeit enthaltenen Tatsachen vollständig entgegengesetzte Voraussetzungen liefern.



Versuche. *Methylen-p-chloranilin*, $CH_2 : N \cdot C_6H_4Cl$. Aus 40%ig. CH_2O u. alkoh. *p*-Chloranilin. Nadeln aus PAe., F. 142°. — *Methylen-p-bromanilin*, C_7H_5NBr , Nadeln, F. 169°. Beide II. in k. A. u. Chlf., wl. in k. Bzl. u. PAe. — *p*-Chlornitrosobenzol, aus *p*-Chloranilin mit $(NH_4)_2C_2O_8$. Aus A., F. 90°. — *p*-Bromnitrosobenzol, F. 94°. — *2-Phenyl-4-p-tolylmethylen-1,2,4-oxadiimin*, $C_{14}H_{11}ON_2$, aus 5 g *Methylen-p-toluidin* u. 10 g Nitrosobenzol in möglichst wenig Chlf. bei gewöhnlicher Temp. nach 40 Stdn. Ausbeute an reiner Substanz 6 g. Nadeln aus Bzl., F. 150°. (Bei dieser u. den folgenden Kondensationen wird am besten ein Überschuß der Nitrosoverb. verwendet u. die Zeit des Stehenlassens genau ausprobiert, da sonst aus der Nitrosoverb. bei zu langer Dauer Azoxybenzole entstehen.) Zers. in der Hitze lieferte *Phenyl-p-tolylcarbodiimid*, $C_{14}H_{11}N_2$, gelbliches glasiges Destillat, Kp_{11} 170° (Hydrolyse ergab *Phenyl-p-tolylharnstoff*, Blättchen aus Eg., F. 218°), *Anilin*, *p-Toluidin*, *Phenyl-* u. *p-Tolylcarbylamin*, *Nitrosobenzol* u. *p-Nitrosotoluol*. — *2-Phenyl-4-p-chlorphenylmethylen-1,2,4-oxadiimin*, $C_{15}H_{11}ON_2Cl$. Aus *Methylen-p-chloranilin* u. C_6H_5NO in Chlf. (70 Stdn.). Nadeln aus Bzl., F. 162°. Therm. Zers. führte zu *Phenyl-p-chlorphenylcarbodiimid*, $C_{15}H_9N_2Cl$, sehr viscoso Fl., Kp_{11} 175° (durch Hydrolyse bezw. aus den Komponenten wurde *p-Chlordiphenylharnstoff*, F. 238—242°, erhalten), *p-Chlorphenylcarbylamin*, C_7H_7NCl , wurde auch, da neu, aus *p*-Chloranilin, KOH u. Chlf. hergestellt, an der Luft sich bräunende Nadeln aus Ä., F. 71°, *Phenylcarbylamin*, *Anilin*, *p-Chloranilin* neben nicht isolierten Nitrosoverb.

2-Phenyl-4-p-bromphenylmethylen-1,2,4-oxadiimin, $C_{18}H_{11}ON_2Br$. Aus Methylen-p-bromanilin u. C_6H_5NO (54 Stdn). Nadeln aus sd. Bzl., F. 171°. Therm. Zers. ergab *Phenyl-p-bromphenylcarbodiimid*, $C_{18}H_9N_2Br$, Kp.₁₁ 185° (daraus *p-Bromdiphenylharnstoff*, $C_{18}H_{11}ON_2Br$), *p-Bromphenylcarbylamin*, C_7H_4NBr , Darst. auch aus p-Bromanilin, F. 99°, Phenylcarbylamin, p-Bromanilin, Anilin, Nitrosobenzol u. p-Bromnitrosobenzol. — *4-p-Chlorphenyl-2-p'-tolylmethylen-1,2,4-oxadiimin*, $C_{14}H_{13}ON_2Cl$. Aus $CH_2 : NC_6H_7$ u. p- ClC_6H_4NO . Seidene Nadeln aus Bzl., F. 163°. Therm. Zers. ergab *p-Tolyl-p'-chlorphenylcarbodiimid*, Kp.₁₀ 175° (daraus wie auch aus den Komponenten *p-Chlorphenyl-p'-tolylharnstoff*, $C_{14}H_{13}ON_2Cl$, Nadeln aus Eg., F. 297—299° unter Zers.), p-Chlor- u. p-Tolylearbylamin, p-Toluidin u. p-Chloranilin neben Nitroverbb. — *4-p-Bromphenyl-2-p'-tolylmethylen-1,2,4-oxadiimin*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$. Aus $CH_2 : N \cdot C_6H_7$ u. p- BrC_6H_4NO . Nadeln aus Bzl., F. 158°. Therm. Zers. führte zu *p-Bromphenyl-p'-tolylcarbodiimid*, Kp.₁₀ 188° (daraus u. aus den Komponenten *p-Bromphenyl-p'-tolylharnstoff*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$, Nadeln aus Eg., F. 316 bis 318° unter Zers.), p-Tolyl- u. p-Bromphenylcarbylamin, p-Toluidin u. p-Bromanilin neben Nitroverbb. — *2,4-Di-p-chlorphenylmethylen-1,2,4-oxadiimin*, $C_{18}H_{10}ON_2Cl_2$, aus $CH_2 : N \cdot C_6H_4Cl$ u. ClC_6H_4NO . Nadeln aus Bzl., F. 171°. Therm. Zers. ergab *p,p'-Dichlordiphenylcarbodiimid*, $C_{18}H_8N_2Cl_2$, Kp.₁₀ 190° (daraus *p,p'-Dichlordiphenylharnstoff*, $C_{18}H_{10}ON_2Cl_2$), p-Chloranilin, p-Chlornitrosobenzol u. p-Chlorphenylcarbylamin. — *2,4-Di-p-bromphenylmethylen-1,2,4-oxadiimin*, $C_{18}H_{10}ON_2Br_2$, aus $CH_2 : NC_6H_4Br$ u. BrC_6H_4NO . Nadeln aus Bzl., F. 175°. Therm. Zers. führte zu *p,p'-Dibromdiphenylcarbodiimid*, Kp.₁₀ 202° (woraus der *p,p'-Dibromdiphenylharnstoff*, $C_{18}H_{10}ON_2Br_2$), p-Bromanilin, p-Bromnitrosobenzol u. *p-Bromphenylcarbylamin*, C_7H_4NBr , aus Ä., F. 99°. — *2-p-Chlorphenyl-4-p'-bromphenylmethylen-1,2,4-oxadiimin*, $C_{18}H_{10}ON_2ClBr$, Nadeln aus Bzl., F. 171°, wurde sowohl aus $CH_2 : NC_6H_4Cl$ (p) + BrC_6H_4NO (p), als auch aus $CH_2 : NC_6H_4Br$ (p) + ClC_6H_4NO (p) dargestellt, woraus die Gleichwertigkeit der 2- u. 4-Stellung in den Methylen-1,2,4-oxadiimin hervor geht. Therm. Zers. lieferte *p-Chlor-p'-bromdiphenylcarbodiimid*, Kp.₁₁ 198—200°, woraus der *p-Chlor-p'-bromdiphenylharnstoff*, $C_{18}H_{10}ON_2ClBr$, Nadeln aus Eg., F. bei ca. 300° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 125. 87—102. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

BEHRLE.

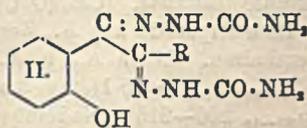
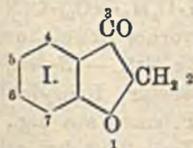
Lindley E. Mills und Roger Adams, *Mercurierte 1-Methyl-1,2-dihydrobenzofurane*. Nach der früher (vgl. ADAM, ROMAN u. SPEERY, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1781; C. 1923. I. 79) angegebenen Methode wurden weitere *mercurierte 1-Methyl-1,2-dihydrobenzofurane* dargestellt, in ihrem Verh. gegen Reagenzien geprüft u. mit Alkyl-Hg-Verbb. verglichen. Es wurde festgestellt, daß die neuen Verbb. in einigen ihrer Rkk. den Alkylmercurihalogenen gleichen, in anderen ähnlich reagieren wie die aus Olefinen u. Mercurisalzen gebildeten Verbb. Bei einigen Rkk. z. B. mit $KSCN$, KCN , $Na_2S_2O_3$ u. Na_2SnO_3 stehen sie zwischen beiden Typen. Alle Rkk. deuten darauf hin, daß diese Verbb. Additionsverbb. darstellen. — *1-Acetoxy- oder 1-Halogenmercurimethyl-1,2-dihydrobenzofurane* geben mit KBr oder KJ die entsprechenden Br- oder J-Mercuriverbb., ebenso entsprechende Derivv. mit KCN u. $KSCN$; Bisquecksilberverbb. entstehen hiermit nicht. Mit alkoh. KOH oder $NaOH$ werden Oxymercuriverbb. gebildet, die mit Säuren Salze bilden; mit Na_2SnO_3 geben die Halogenmercurimethylidihydrobenzofurane quantitativ das entsprechende Allylphenol u. metall. Hg, mit Sulfiden Allylphenole u. HgS ; mit $Na_2S_2O_3$ entsteht die 1- $Na_2S_2O_3$ -Verb., die ihrer Unbeständigkeit wegen leicht in HgS u. Allylphenol zerfällt; mit Na-Amalgam bilden sich Bismercuriverbb.; die Halogenverbb. reagieren nicht mit CH_3J oder CH_3COCl .

Versuche. Die nachstehend aufgeführten Verbb. sind fast alle weiße Krystalle, aus A. umkrystallisierbar. — Derivv. des 1,2-Dihydrobenzofurans: *1-Acetoxymercurimethyl-6-methyl*, F. 113°. — *1-Chlormercurimethyl-6-methylderiv.*, F. 91°.

1-Acetoxymercurimethyl-5-methyl, ölig. Entsprechende 1-Chlorverb., F. 127,5°. — 1-Acetoxymercurimethyl-4-methyl, ölig; 1-Chlorverb., F. 99,5°. — 1-Acetoxymercurimethyl-4-bromverb., ölig; 1-Chlorverb., F. 108°. — 1-Chlormercurimethyl-6-carbonsäure, F. 200° (Zers.). — 1-Chlormercurimethyl-6-carbomethoxyverb., F. 107° (Zers.). — 1-Chlormercurimethyl-4-carbonsäure, F. 212—213° (Zers.). — 1-Chlormercurimethyl-4-carboxyvinylverb., F. 300° (Zers.). — 1-Jodmercurimethyl-6-methylverb., F. 88°; 5-Methylverb., F. 131,5°; 4-Methylverb., F. 94°. — 1-Brommercurimethyl-4-bromverb., F. 93°; 1-Jodverb., F. 101°. — Nachgenannte Oxymmercuriverbb. wurden aus 95%_{ig}. A. umkrystallisiert; sie sind hierin ll., ebenso in den meisten organ. Lösungsm.; wl. in W., hierin gegen Lackmus schwach alkal. reagierend; meistens feste, weiße Verbb. 1-Oxymmercurimethylverb., F. 152°. — 1-Oxymmercurimethyl-6-methylverb., ölig; 4-Methylverb., F. 149°. — 1-Tartraddimercurimethylverb., F. 192° (Zers.). — 1-Oxalatverb., F. 175°. — 1-p-Nitrobenzoatmercurimethyl, gelb, F. 148°. — 1-p-Nitrobenzoatmercurimethyl-6-methyl, gelb, F. 162,5°; 4-Methyl, gelb, F. 136,5°. — 1-Thiocyanatmercurimethyl, weiß, F. 112,5°; 1-Cyan, F. 162°. — 1-Thiocyanatmercurimethyl-4-methyl, F. 102,5°; 1-Cyanverb., F. 148°. — 1-Natriumthiosulfatmercurimethyl-1,2-dihydrobenzofuran, $C_9H_8HgO_4S_2Na$, aus h. W. weiße Krystalschuppen, ll. in h. W., leicht zersetzlich, wird bei 120° dunkel; bei gewöhnlicher Temp. nach 12-std. Stehen vollständig zers. unter B. von rotem HgS. — 1-Natriumthiosulfatmercurimethyl-4-methyl-1,2-dihydrobenzofuran, $C_{10}H_{11}O_4HgS_2Na$, Eigenschaften wie vorige Verb. — 1,1-Mercuridimethylenbis-4-methyl-1,2-dihydrobenzofuran, $C_{20}H_{23}O_4Hg$, aus Ä. weiße Krystalle, F. 89,5°. — 4-Allyloxymethylcinnamat, $C_{18}H_{14}O_3$, aus dem Methyl ester der p-Cumarsäure + Allylbromid + K_2CO_3 in Aceton; aus 80%_{ig}. A. weiße Tafeln, F. 65,5°. — 3-Allyl-4-oxymethylcinnamat, aus vorigem bei 230—245°, braune M. — 3-Allyl-4-oxymethylcinnamat, $C_{18}H_{19}O_3$, aus 80%_{ig}. A. weiße Krystalle, F. 169°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1842—54. 1923. Urbana [Ill.], Univ.)

HABERLAND.

K. v. Auwers und G. Wegener, Über die Valenzbeanspruchung von Alkylen. Im Anschluß an die Verss. über die Alkylierung des Indazols (v. AUWERS u. SCHAICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1738; C. 1921. III. 1240) haben Vff. die Alkylierung einiger andersartiger Verbb. untersucht, um zu prüfen, ob hierbei ähnliche Verschiedenheiten in der Wrkg. der einzelnen Halogenalkyle auftreten. Bei der Umsetzung von Benzamid-Ag u. Halogenalkylen konnten, abgesehen von störenden Nebenrk. stets nur O-Äther, nicht, wie erhofft, Gleichgewichte mit den N-Äthern nachgewiesen werden. Auch die Alkylierung von *symm. Formylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$, ergab keine nachweisbare Verschiedenheit der verschiedenen Alkyle, sondern das Na-Salz lieferte in Ä. Alkylierung benachbart dem Formyl (β), während in A. das Alkyl benachbart dem Phenyl (α) eintrat, bei längerem Erhitzen unter Druck aber beide Isomeren nachweisbar waren. Über die Verss. zur Alkylierung von β -Oxy- α -cumarilsäureestern soll erst später berichtet werden. Es wurde dann geprüft, ob die früher beobachtete Lockerung des Ringgefüges im Cumaranon (I.) durch Eintritt von Substituenten in 2-Stellung von der Natur des eingetretenen Radikals abhängt. Untersucht wurde die Aufspaltung des Furanrings durch Semicarbazid, die zu Disemicarbazonen (II.) führt. Die



Verss. lassen erkennen, daß zwischen der Geschwindigkeit der Ringsprengung u. der Valenzbeanspruchung der Radikale ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht. Das Ergebnis entspricht im wesentlichen der Regel von MEEBWEIN, daß die

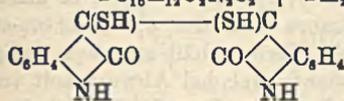
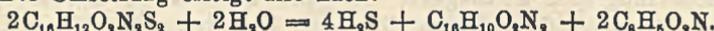
Valenzbeanspruchung der n. aliph. Alkyle mit zunehmender Länge der Kette abnimmt, jedoch period. wechselnd derart, daß die Radikale mit ungerader C-Anzahl mehr Affinität beanspruchen als die vorangehenden mit gerader C-Anzahl. $C_6H_5 \cdot CH_2$ wirkt ungefähr ebenso wie $CH_3 \cdot CH_2$ -. Auch vom Allyl scheint nur wenig Valenz beansprucht zu werden. Phenyl lockert entsprechend seiner starken Valenzbeanspruchung das Ringgefüge beträchtlich. Da aber bisher kein Cumaranon ohne 2-Substituenten durch Semicarbazid aufgesprengt werden konnte, so folgt daraus daß ein H-Atom weniger Valenz beansprucht als ein Alkyl. Widersprechend erscheint das Verh. der 2,2-Dialkylcumaranone. Diese übertreffen sogar die Stammsubstanzen an Beständigkeit während man eine weitere Ringschwächung durch Eintritt des zweiten Substituenten erwarten sollte. Dies wird man auf „sterische Hinderung“ zurückführen müssen. Allerdings wird in den 2-Oxy- oder 2-Alkoxy-2-alkylcumaranonem im Gegensatz zu den Dialkylcumaranonem der Ring besonders leicht geöffnet, vielleicht weil hier das Semicarbazid direkt auf die OH- oder OR-Gruppe einwirken kann. Auch die schwere Sprengbarkeit des 2-Isopropylcumaranonem wird man eher auf Raumerfüllung als auf geringe Affinitätsbeanspruchung zurückführen. Vff. erklären im Anschluß daran, warum im Gegensatz zu den Cumaranonem bei den Benzoxazalen die Aufsprengung mit zunehmender Valenzbeanspruchung der Radikale mehr u. mehr erschwert wird.

Versuche. *O-Methyläther des Benzamids*. Pikrat. Gelber Nd. in Ä., F. 163 bis 164°. — *O-Propyläther*, $C_{10}H_{11}ON$. Farbloses Öl. Kp_{12} 113–116°. Gibt in absol. äth. Lsg. mit Pikrinsäure Ammoniumpikrat. — β -Formyl- α -allyl- α -phenylhydrazin, $C_{10}H_{11}ON_2$. Kp_{18} 183°. Prismen aus Ä., F. 57–58°, ll. in den meisten organ. Lösungsm. außer Lg. — β -Formyl- α -benzyl- α -phenylhydrazin, $C_{14}H_{14}ON_2$. Rhomb. Prismen aus A., F. 108–109°, ll. in A., Eg., Bzl, wl. in Ä. u. Chlf. Gibt mit HCl das Chlorhydrat des α -Benzylphenylhydrazins. F. 176–177°. — Benzalbenzylphenylhydrazin. F. 108–109°.

α -Brom-n-valerylbromid, $C_6H_5OBr_2$. Kp . 190°. — α -Brom-n-capronylbromid, $C_8H_{10}OBr_2$. Kp . 201–210° (Zers). Kp_{12-13} 85–90°. — α -Bromnaphthylbromid, $C_7H_9OBr_2$. Kp_9 101–102°. — α -Brompalmitylbromid. Fest, nicht unzers. destillierbar. — o - α -Brom-n-valeryl-p-kresol, $C_{13}H_{15}O_2Br$. Aus α -Bromsäurebromid, p-Kresolmethyläther u. $AlCl_3$ in CS_2 . Hellgelbe Tafeln aus A., F. 51–52°, ll. in den üblichen organ. Lösungsm. — o - α -Brom-n-capronyl-p-kresol, $C_{15}H_{17}O_2Br$. Gelbe Nadeln aus verd. CH_3OH . F. 30,5–31,5°, ll. — o - α -Bromnaphthyl-p-kresol, $C_{14}H_{16}O_2Br$. Gelbe Nadelbüschel aus CH_3OH . F. 49–50°, ll. — o - α -Brompalmityl-p-kresol, $C_{18}H_{21}O_2Br$. Gelbe Krystalle aus A., F. 46–47°, zwl. in k. A., Eg. u. Chlf. — 5-Methyl-2-n-propylcumaranon, $C_{15}H_{14}O_2$ (vgl. I.). Aus α -Bromvaleryl-p-kresol u. Na-Acetat in sd. A. Hellgelbes Öl. Kp_{11} 133–134°. D_{20}^{20} 1,064, $n_D^{20} = 1,5445$. $E \sum$ für $\alpha = +1,43$, für $\gamma - \alpha = +95\%$. — 5-Methyl-2-n-butylcumaranon, $C_{14}H_{16}O_2$. Gelbliches Öl. Kp_{17} 166–168°. — 5-Methyl-2-n-pentylcumaranon, $C_{14}H_{18}O_2$. Gelbes Öl, Kp_{18} 175°. — 5-Methyl-2-tetrakaidecylcumaranon, $C_{28}H_{38}O_2$. Krystalle aus A., F. 68–69°, wl. in k. A. u. Eg., ll. in Ä., Bzl., Chlf. Gibt mit p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in sd. A. rasch das p,p-Dinitrosazon des p-Kresyltetrakaidecyldiketons, $(CH_3)(OH)C_6H_3 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_{14}H_{20}$. Rote Krystalle aus A., Zers. 164–165° (vorher Erweichung). Scheint 1–2 H_2O zu enthalten. Ll. in Ä., h. A., Chlf., wl. in Bzl. — 5-Methyl-2-benzylcumaranon, $C_{16}H_{14}O_2$. Aus 5-Methyl-3-oxycumarilsäureester, Benzylchlorid u. Na in sd. A. Kp_{18-14} 200–210°. Nadelbüschel aus A. Prismen aus Lg., F. 50–51°, ll. — p,p-Dinitrosazon des p-Kresylbenzyldiketons. Zers. 223° bei schnellem Erhitzen. — Benzyläther der 5-Methyl-3-oxycumarilsäure, $C_{17}H_{14}O_2$. Nadeln aus A., F. 146–147°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., wl. in Lg. — 5-Methyl-2,2-dibenzylcumaranon, $C_{22}H_{20}O_2$. Spieße aus Eg. + W. oder aus A. Rhomboeder aus Lg., F. 122–123°.

— *Disemicarbazon des p-Kresyl-n-propyldiketons*, $C_{14}H_{22}O_4N_6$. Zers. 212—213° bei schnellem Erhitzen. — *Disemicarbazon des p-Kresyl-n-butyldiketons*, $C_{16}H_{24}O_4N_6$. Zers. ca. 213—214°. — *Disemicarbazon des p-Kresyl-n-pentyldiketons*, $C_{18}H_{26}O_4N_6$. F. u. Zers. ca. 208—216°. — *Disemicarbazon des p-Kresylbenzyldiketons*, $C_{18}H_{22}O_4N_6$. F. 222° bei mäßig schnellem Erhitzen. Alle 4 Disemicarbazone sind Monohydrate. (Journ. f. prakt. Ch. 106. 226—52. 1923. Marburg, Univ.) POSNER.

A. Wahl und W. Hansen, *Umwandlung und Konstitution des Disulfisatyds*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1070; C. 1923. III. 143.) Für die Verb. wird die Laurentsche Formel $C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$ bestätigt. Die Umwandlung in Indin erfolgt je nach der Konz. des Alkalis in verschiedener Weise u. zeigte sich abhängig von Ggw. von Luft, da sie in Leuchtgasatmosphäre nicht erfolgt. Sehr gut geht sie vor sich bei Behandlung wss.-alkoh. Lsg. des Disulfisatyds mit wss. Lsg. von Na_2CO_3 , besonders bei Erwärmen. Man erhält aber nie mehr als ca. 40% Indin, u. es zeigte sich, daß die entstandene Lsg. bei Ansäuern H_2S entbindet u. *Isatin* enthält. Die Umsetzung erfolgt also nach:



Mit konz. Alkali bei Mangel an Luft wird wahrscheinlich das Indin durch den nascierenden S zu *Leukoisoindigo* reduziert. Dieser entsteht aus dem Disulfisatyd durch Red. mit Zn

in Essigsäure. Das Disulfisatyd wird danach als ein Thiopinakon von nebensteh. Konst. betrachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 214—16.) SPIEGEL.

Hans Fischer, *Berichtigung zu der Abhandlung Fischer und Pistor: Triindolymethane, sowie Aldehyde, Ketone, Ketonsäureester und Ketonsäurenitrile substituierter Indole*. Vf. weist darauf hin, daß der von FISCHER u. PISTOR (S. 183) beschriebene *2-Methylindol-3-aldehyd* bereits ähnlich früher von BARGER u. EWINS (Biochemical Journ. 11. 58; C. 1917. II. 226) synthetisiert worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 356.) HABERLAND.

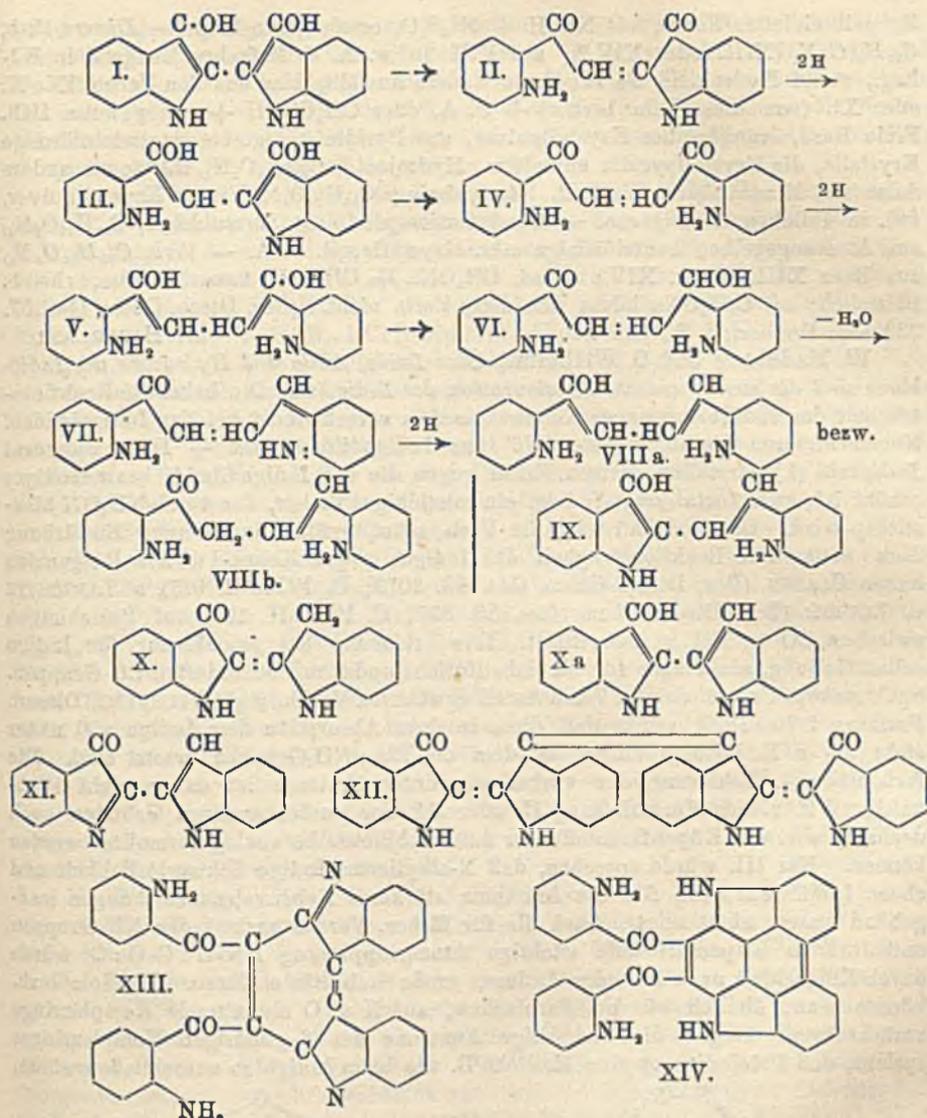
Walter C. Holmes, *Die Spektroskopie der sulfurierten Indigotine*. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 15. 833; C. 1923. IV. 824.) Die K-Salze von *Indigomono-, di-, tri- u. tetrasulfosäure* wurden in 80%ig. A. u. W. spektroskop. untersucht u. dabei gefunden, daß mit zunehmender Sulfurierung eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach dem violetten Ende des Spektrums stattfindet unter gleichzeitiger Abnahme der Absorptionsintensität. Das Intensitätsverhältnis beim Maximum in W. u. 80%ig. A. ist für das Mono-K-Salz 0,73, Di-K-Salz 0,99, Tri-K-Salz 1,04, Tetra-Salz 1,10. Wird eine wss. Lsg. der Salze mit Säuren oder Salzen versetzt, der ausfallende Farbstoff entfernt, so zeigen die zurückbleibenden kolloidalen Lsgg. zwei Absorptionsbände, von denen die eine auch für gewöhnliche Lsgg. charakterist. ist; durch Trocknen solcher Lsgg. kann diese zum Verschwinden gebracht werden. Das Absorptionsmaximum der Trisulfosäure wurde auf diese Weise von 603 $\mu\mu$ bis 560 $\mu\mu$ verschoben. Bei den Di- u. Tetrasulfosäuren ließ sich ähnliches nicht verwirklichen, woraus man vielleicht schließen kann, daß die Änderung der Absorption durch eine nur den asymm. substituierten eigene tautomere Form ermöglicht wird. Bei angesäuerten Lsgg. der Di-, Tri- u. Tetrasulfosäuresalze macht sich eine Abnahme der Absorptionsintensität bemerkbar, ohne daß die Form der Absorptionskurven sich merklich ändert. Bei längerem Stehen wird die ursprüngliche Intensität zum Teil wieder hergestellt. Beim Monosulfosalz machen sich geringe Säuremengen deutlich bemerkbar, größerer Säurezusatz führt zu den schon vorher erwähnten Ausfällungen. 2%ig. Salzlsgg. bewirken bei Di-, Tri- u. Tetrasulfosäure keine große Änderung, während beim Monosulfosalz schon 1%ig. Salzzusatz Farbstoffausscheidung hervorruft. Auf $P_H = 6,5$ gepufferte Farbstofflsgg. werden durch $KMnO_4$ sofort oxydiert; mit geringem Zusatz von $KMnO_4$

wird die relative Abnahme der Absorptionsintensität mit zunehmenden SO_3H -Gruppen größer. Der Einfluß der Alkalien auf Farbe u. Absorption der Lsgg. hängt von der Alkalikonz. ab. 0,1%ig. Na_2CO_3 u. 0,01%ig. NaOH bewirken allmähliche Abnahme der Absorptionsintensität, die allgemeine Form der Kurven, sowie die Farbe werden nur geringfügig geändert. Stärkere Änderungen (Kurven vgl. Original) treten auf mit konz. Alkali; auch hier wachsen die Veränderungen mit zunehmender Zahl der SO_3H -Gruppen, nur bei verd. Alkali ist die Monosulfosäure weniger stabil als Tetrasulfosäure. Die spektroskop. Unters. der Farbstofflsgg. mit verschiedenen Konz. von Alkali hat ergeben, daß zwischen $\text{pH} = 10,79$ u. $11,70$ eine deutliche Veränderung der Reaktionsprod. merkbar ist. Zur Best. der reinen Farbstoffe durch Absorption geben Vff. zum Schluß ihrer Arbeit eine Tabelle der Extinktionskoeffizienten der K-Salze der 4 Indigosulfosäuren bei Wellenlängen von 430 bis $700 \mu\mu$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 208—14. Washington, Ackerbaudepartment.)

HABELLAND.

W. Madelung und P. Siegert, *Über das Produkt der Einwirkung saurer Reduktionsmittel auf Indigo*. Durch Einw. von Fe-Pulver oder FeCl_2 auf in alkoh. HCl suspendierten Indigo scheidet sich das salzsaure Salz des *o,o'*-Diamino-*o*-styrylacetophenons (VIIIa bzw. b) aus. Die gleiche Verb. erhält man aus Indigweiß: trägt man dieses in alkoh. HCl ein, so entsteht (auch bei Abwesenheit von Luft) Indigblau u. im Filtrat ist das salzsaure Salz der Base VIII. enthalten. Hieraus geht hervor, daß Red.-Mittel nur die B. des Leukoderiv. zu bewirken brauchen; unter dem Einfluß der Säure erfolgt dann die Disproportionierung in Indigblau u. VIII. Die freie Verb. VIII. ist durch ihre außerordentlich leichte Dehydrierbarkeit gekennzeichnet, die je nach Art der dehydrierenden Agenzien durch Abgabe von H_2 , 2H_2 , oder 3H_2 erfolgen kann. Hierbei entstehen vermutlich wieder Indol- oder Diindolderiv., die sich zu dimeren Verb. vereinigen können. Die mutmaßliche Rk.-Folge vom Indigweiß zu Diaminostyrylacetophenon wird durch die Formeln I.—VIII. dargestellt. Die in 3 Stufen hierbei aufgenommenen H_2 werden stufenweise wieder abgegeben. Aus VIII. entsteht bei Abwesenheit von Säure durch Luftoxydation zunächst durch Abspaltung von 1H_2 *α-o*-Aminostyrylindoxyzyl (IX.), das durch genügend konz. Säure in eine dimere Verb. überföhrbar ist. Neben IX. entsteht als weiteres Dehydrierungsprod. Desoxyindigo (X.). Als wasserstoffärmeres Endglied der Dehydrierung erhält man schließlich ein als Indolyndolon (XI.) aufzufassendes Prod., das aber nicht aus X., sondern aus Xa entsteht, ebenso wie sich X. aus Xa unter dem Einfluß starker Alkalien bildet. Je nachdem in saurer oder alkal. Lsg. gehalten wird, entstehen verschiedene Dimere: in Pyridinlsg. bildet sich die indigoähnliche Verb. XII., in saurer Lsg. entsteht Verb. ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$)₂, der man vielleicht auf Grund ihrer Rk.-Fähigkeit mit Aldehyden (XI. reagiert damit nicht) die Konst. XIII. oder XIV. zuschreiben kann: entstanden durch Öffnung N-haltiger Ringe u. B. weiterer C-Verknüpfungen als in XII.

Versuche. *o,o'*-Diamino-*o*-styrylacetophenon, Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}$ (VIIIb oder a), 10 g Indigo + 5 g Fe-Pulver allmählich eintragen in 100 ccm gesätt. alkoh. HCl , Farbe wird allmählich hellbraun bzw. gelb, eventuell gelinde erwärmen, Nd. dann in 200 ccm A. gel. u. Schlemmkreide zufügen, Filtrat (mäßig warm) mit gasförmigem HCl behandeln; hellbraune Krystalle; Lsg. in A. hellbraun, in Pyridin dunkelbraun, grünlich schimmernd; l. in wss. Alkali + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mit hellbrauner Farbe, wobei stets unl. Rückstand bleibt; bei Abwesenheit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mit NaOH Rotförbung u. Dehydrierung; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelblichgrün, beim Erwärmen intensiv rot werdend. Perchlorat, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$. Acetylderiv., $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, aus A. Blättchen, F. 181° ; Perchlorat des Acetylderiv., $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}$. — Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, aus der Base + HCHO in A., grünlichgelbe Krystalle, beim Stehen an Luft dunkel werdend, beim Erhitzen Zers. ohne F. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, aus der Base + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$,

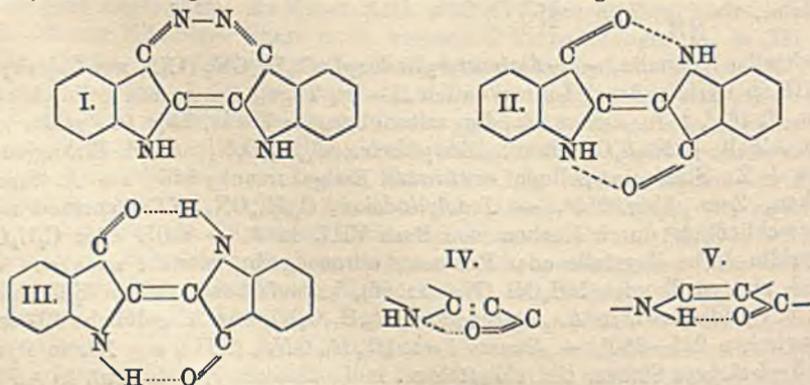


grünlichgelbe Krystalle. — *o*-Aminostyrylindoxyzyl, $C_{16}H_{14}ON_2$ (IX), aus Chlorhydrat von VIII. in Pyridin durch Luftyoxidation (1—1½ Tage), aus Aceton gelblichbraune Nadeln, F. 161°, l. in Aceton, A., Eg. mit rotbrauner Farbe, Lsg. in Pyridin grün, in wss. Alkali + $Na_2S_2O_4$ braun. *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, durch Eintragen des vorigen + Zn-Staub in gelinde erwärmtes Essigsäureanhydrid, aus A. farblose Blättchen, Zers. über 250°. — *Indolyndolon*, $C_{16}H_{10}ON_2$ (XI), entsteht neben IX. ausschließlich durch Kochen von Base VIII. in A. + KOH oder C_2H_5ONa , aus Pyridin derbe Krystalle oder Prismen, citronengelb; entsteht auch aus VIII. in A. + einigen Tropfen NH_4OH (Wasserbad), kakaofarbene, rhomb. Blättchen, l. in Eg. u. Pyridin, swl. in A. *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$, aus A. gelbliche Blättchen, Zers. zwischen 245—250°. — *Dimere Verb.* ($C_{16}H_{10}ON_2$), (XII), aus XI. in Pyridin durch 3—4-tägiges Stehen, tief violettblaue, indigoähnliche Nadeln, unl. in A., l. in

Eg. mit violetter Farbe, mit NaOH + Na₂S₂O₄ orangegelbe Küpe. — *Dimere Verb.* C₂₂H₂₀O₂N₄ (XIII. oder XIV.?), aus VIII. in w. A. + 3-facher Menge J in KJ-Lsg., wobei Hydrojodid als ziegelrote Nadeln ausfällt, oder aus den Verbb. IX., X. oder XI. (von dieser am besten) + w. A. oder CH₃COOH + wenig konz. HCl. Freie Base, orangegelbes Krystallpulver, aus Pyridin orangerote, wetzsteinförmige Krystalle, die Krystallpyridin enthalten. Hydrojodid, C₂₂H₂₀O₂N₄HJ, sowie andere Salze mit Mineralsäuren sind wl. *Acetylderiv.*, C₂₈H₂₄O₂N₄, rotes Krystallpulver, swl. in üblichen Lösungsm. — *Kondensationsprod. mit Formaldehyd*, C₂₈H₂₂O₂N₄, aus A. orangegelbe, hantelförmige mkr. Krystalle, ll. in A. — *Verb.* C₂₂H₂₀O₂N₄, aus Base XIII. (bezw. XIV.) + sd. CH₃ONa + CH₃OH, kanariengelbe, rhomb. Blättchen; mit C₂H₅ONa bildet sich diese Verb. nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 222—33. Freiburg i. B., Univ.)

HABERLAND.

W. Madelung und O. Wilhelmi, *Über Imide, Anile und Hydrazone des Indigblaus und die stereochemische Konfiguration der Indigoide.* Die bekannte Reaktions-trägheit des Indigblaus gegen Ketonreagenzien verschwindet bei den Indigoimiden. Neben anderen Verbb. konnten Vff. aus Indigodiimidacetat + Hydrazinhydrat *Indigazin* (I.) darstellen, dessen Farbe gegen die des Indigodiimids bezw. Indigos erhöht ist; sein Acetat zeigt in Lsg. ein rotstichiges Violett, das durch NH₄OH blauschichtig wird. Durch Alkali wird die Verb. grün, später findet unter Entfärbung Zers. statt. Die Reaktionsträgheit des Indigos gegen Keton- u. NH-Reagenzien haben CLAASZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2079; C. 1916. II. 917) u. LIFSCHITZ u. LOURIE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 897; C. 1917. II. 110) auf Beziehungen zwischen CO u. NH zurückgeführt. Ihre Erklärung hat jedoch nur für Indigo selbst Geltung, nicht aber für die Substitutionsprodd. mit veränderten CO-Gruppen. Spektroskop. Unters. der im Versuchsteil erwähnten Verbb. (vgl. WILHELMI, Dissert. Freiburg i. Br. 1920) zeigt, daß diese in ihrer Absorption dem Indigo viel näher steht als z. B. Diacetylintdigo, in dem die Ring-NH-Gruppen ersetzt sind. Die farben-theoret. Erklärung der vorher genannten Autoren ist daher nicht stichhaltig. Vff. ziehen Formulierung II. oder III. vor, unter anderen Gründen auch deshalb, weil die Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe analog formuliert werden können. Für III. würde sprechen, daß N-alkylierter Indigo Schwerlöslichkeit und chem. Indifferenz, die für die Annahme stärkerer Nebenvalenzbeziehungen maßgebend waren, nicht zeigt. Auch die für färber. Verwertbarkeit der NH-Gruppen enthaltenden Küpenfarbstoffe wichtige Atomgruppierung HN·C : C·C : O würde durch Ringschluß nach IV. oder V. deren große Stabilität erklären. Die Komplexb. könnte man, ähnlich wie bei Farblacken, auf N u. O enthaltende Komplexringe zurückführen. Gegen die endgültige Annahme des 6-gliedrigen Komplexringes spricht, daß Thioindigorot eine ähnliche B. wie beim Indigblau ausschließen würde,



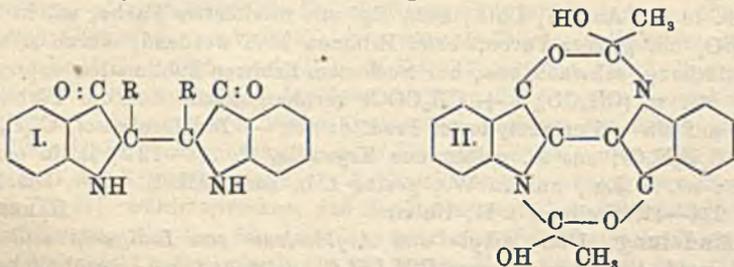
wenn auch gewisse Eigenschaften (große Beständigkeit, Schwerlöslichkeit) auf Nebenvalenzbeziehungen zwischen S u. CO hindeuten. Vf. heben schließlich hervor, daß die Ableitung der Indigoformel von der trans-Form des Dibenzyläthylens ihnen die wahrscheinlichere zu sein scheint, da diese stabilere Form durch die Nebenvalenzbeziehung jeder CO-Gruppe zu der am entfernteren Bzl.-Ring haftenden NH-Gruppe vollends zur begünstigten werden müßte.

Versuche. *Indigobisphenylhydrazonacetat*, $C_{28}H_{22}N_6$, $2C_6H_4O_2$, aus Indigodiimidacetat in Eg. + $C_6H_5NHNH_2$, aus Eg. grüne Krystallbüschel, F. 202–204°, l. in b. Eg.; in A. u. anderen Lösungsm. tritt Zers. in Eg. u. freie Base (Lsg. wird rot) ein. *Freie Base*, $C_{28}H_{22}N_6$, aus h. gesätt. alkoh. Lsg. des vorigen + K_2CO_3 , rote Nadeln, F. 219–220° (Zers.), ll. in A., Aceton, Bzl., unl. in W. u. Lg. Monohydrochlorid, $C_{28}H_{23}N_6$, HCl; Dipikrat, $C_{28}H_{22}N_6 \cdot 2C_6H_5O_2N_3$. — *Indigazin*, $C_{18}H_{10}N_4$, $C_8H_4O_2$ (I.), 2 g Indigodiimidacetat + 30 g Eg. + 5 g $NH_3 \cdot NH_2 \cdot H_2O$, Nadeln mit dunkelgrünem Oberflächenglanz; aus A. + Eg. F. über 300° (vorher Umwandlung), l. in A., Aceton, Eg. mit roter bis violetter Farbe. Freie Base konnte wegen großer Empfindlichkeit nicht rein dargestellt werden. — *Indigodianilidacetat*, $C_{28}H_{20}N_4$, $C_8H_4O_2$, aus dem Diimidacetat + Anilin + Eg. in A., aus CH_3COOH -haltigem A. blaugrüne Krystalle; *freie Base*, $C_{28}H_{20}N_4$, aus Aceton Nadeln mit dunkelviolettem Oberflächenglanz. — *Indigodimethylimidacetat*, $C_{18}H_{16}N_4 \cdot C_8H_4O_2$, aus dem Diimidacetat in A. + CH_3NH_2 , aus A. (Lsg. rein blau) Krystalle, F. 252–254°; *freie Base*, $C_{18}H_{16}N_4$, aus A. blaue Nadeln, ll. in A., Bzl., Aceton u. Chlf. mit blauer, in Eg. mit violettstichig blauer Farbe. — *Indigobisacetylimid*, $C_{30}H_{18}O_2N_4$, aus dem Diimidacetat + $(CH_3CO)_2O$, aus A. dunkelblaue Nadeln, F. 202°, ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., Eg. mit rotvioletter Farbe, wl. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, beim Erhitzen blau werdend; durch Alkali Zers. unter Entfärbung, schwach bas., bei trockenem Erhitzen Sublimation unter B. roter Dämpfe. Mit w. $(CH_3CO)_2O$ + CH_3COCl vorübergehende hellrote Färbung, was vielleicht auf ein weiter acetyliertes Prod. deutet. — *Indolazobenzol*, $C_{14}H_{11}N_3$, aus Indol u. $C_6H_5N_2Cl$; aus A. gelbbraune Krystalle, F. 133–134°, ll. in organ. Lösungsm.; wl. in Lg., unl. in W., gering l. in konz. Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 234–41. Freiburg i. B., Univ.)

HABERLAND.

W. Madelung, Über Alkyl- und Acylderivate von Indigweiß und Indoxyl. Aus Indigweiß + überschüssigem $C_6H_5CH_2Cl$ entstehen bei gewöhnlicher Temp. zwei isomere Verb. Ihrem Verb. nach muß die farblose Verb. (F. 192°) als der n. *Dibenzyläther des Indigweiß* angesprochen werden, während das gelblichgrüne Isomere (F. 203°) als ein *2,2'-benzyliertes Indigweiß* (I.) aufzufassen ist, denn unter geeigneten Bedingungen läßt es sich spalten in das *Indogenid des Benzaldehyds* u. dessen Leukoverb. *Benzyl-2-indoxyl*. Wird die Benzylierung bei erhöhter Temp. vorgenommen, so entstehen ebenfalls zwei isomere Dibenzylderiv.: *Dibenzyl-2,2'-indoxyl* gelb, ident. mit der von THESEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 23; C. 97. I. 862) als *O-N-Dibenzylindoxyl* beschriebenen Verb., u. der farblose *Benzyläther des Benzyl-2-indoxyls*. Aus diesen Befunden geht hervor, daß die Alkylierung von Indigweiß nicht auf der B. von einfachen Sauerstoffäthern (vgl. GRANDMOUGIN u. SEYDER, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 758; C. 1922. III. 372) oder Chinoläthern (TSCHILIKIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 539; C. 1916. I. 942) beruht, sondern daß sie nach I. konstituiert sein müssen. Mit dieser Formel ist jedoch die Konst. der Monoalkylderiv. noch nicht aufgeklärt, denn da Monobenzylindigweiß sich nicht in die Dibenzylverb. umwandeln läßt, kann die Konst. beider Deriv. durchaus verschieden sein. Nimmt man bei B. der Mono- u. Dibenzylderiv. primäre Benzylierung in 2- bzw. 2,2' an, so wird die 2,2'-Verb. ausgediehen, bezw. wie oben dargelegt, disproportioniert, während die Monoverb. eine ähnliche Umlagerung erleidet, wie sie KALB u. BAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2156; C. 1912. II. 1217)

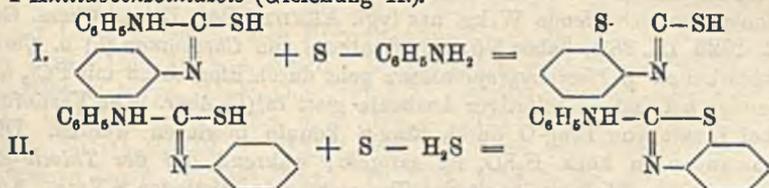
für Phenylindolon dargelegt haben u. woraus sich für das Monoderiv. dann eine nach Art der TSCHILIKINSCHEN Chinoläther konstituierte Verb. ergeben würde. Nach diesen Ergebnissen bei der Alkylierung von Indigweiß müssen auch die isomeren Diacetylderiv. des Indigweiß, die bisher als O- u. N-Deriv. angesehen wurden, eventuell als C-substituierte Deriv. betrachtet werden. Die Deutung, die LIEBERMANN u. DICKHUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 4131 [1891]) diesen Isomeren auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkali gaben, trifft nicht zu, da sich jetzt herausgestellt hat, daß das als Dienol angesehene β -Diacetylindigo in Alkali unl. (Druckfehler im Original?) ist. Gegen N-Deriv. spricht auch der Umstand, daß N-Acetylindoxyl mit Ketoreagenzien reagiert, während die isomeren Diacetylindigweiße indifferent dagegen sind. Nitrosoderiv. sind ebenfalls nicht darstellbar, sowohl die α - als auch β -Verb. werden durch HNO₃ dehydriert; diese Ähnlichkeit deutet auf Stereoisomerie, die bei O-Diacetylderiv. nicht voraussehen wäre, dagegen kann man bei C-Acetylindigweiß die 2,2'-C-Atome als ein Paar a. substituierte C-Atome ansehen. Das durch weiteres Acetylieren aus beiden Diacetylderiv. erhaltene gleiche Tetraacetylderiv. müßte dann durch gleichzeitige Umlagerung der weniger günstigen Konfiguration in die günstigere erklärt werden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Stereoisomerie der Diacetylderiv. ergibt sich auch aus der früher (vgl. MADELUNG, Ztschr. f. angew. Ch. 31. 487; C. 1921. III. 1281) aufgestellten Formel II.; die Stereoisomerie wird hier durch das Auftreten zweier a. C-Atome innerhalb der beiden neuen Ringe bedingt. Dem leicht dehydrierbaren α -Isomeren könnte man die cis-, dem β -Isomeren (schwer dehydrierbar) die trans-Konfiguration erteilen.



Versuche (mit O. Haller). *Dimethylindigweiß*, C₁₈H₁₆O₂N₂, zu 26 g Indigo + 26 g NaOH + 26 g Na₂S₂O₄ in 400 ccm W. allmählich 40 g Methylsulfat zugeben u. geschüttelt. Nd. aus Aceton umkrystallisiert, rhomb. schwach bläuliche Blättchen, beim Liegen an Luft dunkler werdend, bei 200° dunkelviolett werdend, F. über 235° (Zers.). Wl. in üblichen Lösungsm., Lsgg. fluorescieren; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelbgrün, unl. auch in h. Alkali. Pikrat, C₁₈H₁₆O₂N₂, C₉H₈O₇N₂, aus Bzl. dunkelviolette Nadeln, F. 173°. Wird durch w. Eg.-Dimethylsg. N₂O₃ geleitet, so entstehen neben *Indigo* gelbe Krystalle, die in Eg. sich ebenfalls in Indigo umwandeln. — *Monobenzylindigweiß*, C₂₂H₁₈O₂N₂, aus voriger Indigoküpe + 15 g C₆H₅CH₂Cl, aus Aceton ockergelbe Nadeln, F. 183°, wl. in Bzl. u. Chlf., ll. in anderen Lösungsm., unl. in wss. Alkali, Lsg. in konz. H₂SO₄ blaugrün. — *Dibenzylindigweiß*, C₃₀H₂₄O₂N₂ (I.), gelbgrün, aus der Indigoküpe + 35 g C₆H₅CH₂Cl, aus A. oder Xylol gelblichgrüne Krystalle, wl. in organ. Lösungsm., ll. in Pyridin; h. Lsgg. färben sich grün, bei längerem Erhitzen gelbbraun, besonders mit Eg. oder HCOOH. Verd. Lsgg. fluorescieren stark; durch k. HNO₃, (CH₃CO)₂O u. CH₃COCl keine Veränderung; F. 203°. Das farblose Isomere (n. *Dibenzyläther*) wurde beim Umkrystallisieren des vorigen aus Eg. gefunden. Nadeln, nach öfterem Umkrystallisieren aus Eg. farblos, F. 192° (Zers.), swl. in organ. Mitteln, l. in konz. H₂SO₄ mit schmutziggelber Farbe, acetone. KMnO₄-Lsg. wird entfärbt. — *Indogenid*

des Benzaldehyds, $C_{15}H_{11}ON$, aus gelbgrüner Dibenzylverb. + 10-facher Menge sd. Eg. Eigenschaften stimmen mit der von v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 784 [1882]) dargestellten Verb. überein. — *Dibenzylindoxyl (gelb)*, $C_{22}H_{19}ON$, Darst. analog I. bei 70–80°; Trennung vom farblosen Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus A., worin letzteres wl.; aus A. gelbe Krystalle, F. 174–175°, verd. Lsgg. fluorescieren stark, $KMnO_4$ wirkt nicht ein; *Nitrosoverb.*, $C_{22}H_{19}O_2N_2$, aus Eg. hellgelbe Blättchen, F. 135°. *Farbloses Isomeres*, Nadeln, F. 198–199°, wl. in organ. Mitteln, beständig gegen HNO_3 , durch $KMnO_4$ angegriffen. — *Phenylhydraxon des N-Acetylintoxyls*, $C_{16}H_{15}ON_2$, aus A. gelbliche Nadeln, F. 154°, ll. in organ. Mitteln, unl. in k., l. in w. NaOH mit gelber Farbe, Lsg. in konz. H_2SO_4 braun. — *Oxim des N-Acetylintoxyls*, Hydrochlorid, $C_{10}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, Nadeln aus A., F. 139°, ll. in A., Aceton u. Eg., Lsg. in w. NaOH blauviolett, in w. konz. H_2SO_4 moosgrün. — *Diacetylanhydroindigweiß*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus Indigo mit Zn-Staub + CH_3COCl . Aus A. gelbe Nadeln, F. 209–210°, ll. in organ. Lösungsmm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 241–52, Freiburg i. B., Univ.) HABERLAND.

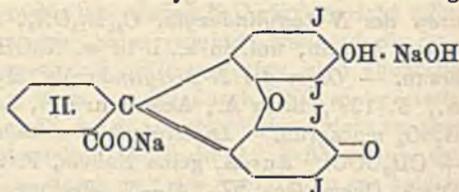
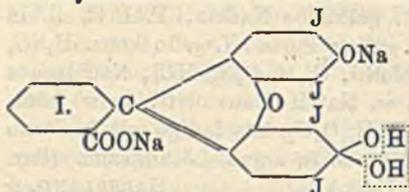
L. B. Sebrell und C. E. Boord, *Darstellung und Eigenschaften von 1-Mercaptobenzothiazole, seinen Homologen und Derivaten*. Vff. stellen Mercaptobenzothiazole her durch Erhitzen (bis 250° im Autoklaven) von disubstituierten Thioharnstoff u. S, des Zn- oder NH_4 -Salzes von Aryldithiocarbaminsäuren u. S oder schließlich von einem Gemisch eines Arylamins mit CS_2 u. S. Sie nehmen an, daß die Mercaptoverbb. sich aus den cis-Mercaptiformen der Thiocarbanilide durch direkte Schwefelung nach I. bilden. Als Nebenprodd. (in Alkali unl.) entstehen aus den trans-Mercaptiformen *1-Anilidobenzothiazole* (Gleichung II.).



Experimentelles. *Phenylidithiocarbaminsäures Ammonium* (vgl. LOSANITCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3022; C. 92. I. 59) ist recht beständig, wenn es bei Ggw. von starkem NH_4OH hergestellt u. sorgfältig getrocknet wurde. Die Zinksalze erhält man am besten durch Umsetzung mit Zinkacetat. — Reinigung der Benzothiazole. Die rohe Schmelze wurde aus dem Autoklaven mit h. verd. NaOH-Lsg. herausgepült, das freie Amin durch Wasserdampf abgeblasen, vom Ungel. filtriert u. dann die Mercaptoverb. durch HCl fraktioniert gefällt. — *1-Anilidobenzothiazol*, $C_{15}H_{10}N_2S$. Aus Bzl. hellgelbe Krystalle, F. 154°. — Die Mercaptoverbb. wurden mit alkoh. J-Lsg. zu den entsprechenden Disulfiden oxydiert. Die Zn-Salze erhielt man durch Fällung des NH_4 -Salzes mit Ammoniumzinkat, die bas. Pb-Salze durch Fällung in alkal. Lsg. — *1-Mercaptobenzothiazol*, $C_7H_5NS_2$. Aus verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 177°. L. in A., Bzl. u. Eg. — *Disulfid*. Amorphes gelbliches Pulver, F. 176°. — *1-Mercapto-3-methylbenzothiazol*, $C_8H_7NS_2$. Aus verd. A. u. dann 50%ig. Essigsäure weiße Nadeln, F. 186°. — *Disulfid*, $C_{16}H_{12}N_2S_4$. Aus Chlf. weiße Nadeln, F. 162°. — *1-Mercapto-4-methylbenzothiazol*, $C_8H_7NS_2$. Aus 75%ig. A., 50%ig. Eg. u. Bzl. hellgelbe Tafeln, F. 163°. — *Disulfid*, $C_{16}H_{12}N_2S_4$. Aus Bzl. weiße Tafeln, F. 195°. — *1-Mercapto-5-methylbenzothiazol*, $C_8H_7NS_2$. Aus 50%ig. Eg. u. Bzl., F. 181°. — *Disulfid*. Aus Chlf. weiße Nadeln, F. 201–202°. Unl. in A., l. in Bzl. — *1-Mercapto-3,5-dimethylbenzothiazol*, $C_9H_9NS_2$. Aus A., F. 250,5°. Nur etwas l. in Eg. u. Bzl. — *Disulfid*, $C_{18}H_{14}N_2S_4$. Aus Chlf. + A. weiße Nadeln, F. 193°. — *1-Mercapto-5-äthoxybenzothiazol*, $C_9H_9ONS_2$. Aus 75%ig. A. u. Bzl. Nadeln, F. 198°. — *1-Mercapto-5-methoxybenzothiazol*, $C_9H_9ONS_2$. Aus

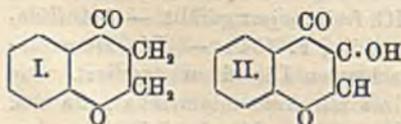
70%ig. A. u. Bzl. Nadeln, F. 201°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2390—99. 1923. Columbus [Ohio].) SONN.

H. Wales und O. A. Nelson, *Adsorptions- und Krystallwasser bei einigen gewöhnlichen Farbstoffen*. Aus den verschiedenen Formen der Dampfdruckkurven, die Verb. mit Adsorptionsw. oder Krystallw. geben, haben Vf. festgestellt, daß *Krystallviolett* u. *Tartrazin* Hydrate bilden, daß dagegen der Wassergehalt von *Methylenblau*, *Erythrosin* u. *Magenta* auf Adsorption beruht. Da die freie Säure des Erythrosins leicht zu entwässern ist, während das Erythrosin selbst hartnäckig



1 Mol. W. festhält, nehmen Vf. an, daß der Farbstoff nicht, wie GOMBERG und TABERN (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1117; C. 1923. I. 425) annehmen, nach I. konstituiert ist, sondern daß sich aus dem Mononatriumsalz + 1 Mol. NaOH eine Additionsverb. (II.) bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1657—66. 1923. Washington, Agrikulturabteilung.) HABERLAND.

F. Arndt und G. Källner, *Chromanon und Chromonol*. Um zu untersuchen, ob der Ersatz von Ring-O durch Ring-S wie beim Thioindigo u. Oxindigo, so auch beim Thiochromanon u. dem einfachen Chromanon bezw. den entsprechenden Chromonolen farbvertiefende Wrkg. hat (vgl. ARNDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1269; C. 1923 III. 383), haben Vf. eine Synthese von *Chromanon* (I.) u. *Chromonol* (II.) ausgearbeitet. β -Phenoxypropionsäure geht durch Ringschluß mit PCl_5 u. AlCl_3 nacheinander bei fast quantitativer Ausbeute glatt in (I.) über. Die Vertiefung der Farbe bei Ersatz von Ring-O durch Ring-S konnte bewiesen werden. Die Lsg. des Chromanons in konz. H_2SO_4 ist sattgelb, während die der *Thiochromanone* intensiv rot ist; im übrigen ähnelt das Chromanon der analogen S-Verb. Auch bei den entsprechenden Benzalverb. konnte die auffallende Farbvertiefung festgestellt werden. — Die Überführung von (I.) in (II.) wurde dadurch erschwert, daß das Kondensationsprod. mit p-Nitroso-N-dimethylanilin aus der alkoh.-alkal. Rk.-FL nicht in brauchbarer Form isoliert werden kann. Dieses wurde daher sofort nach dem Entstehen durch Hydrazobenzol in ein krystallisierendes Red.-Prod. übergeführt. Durch Oxydation mit Kaliumferricyanid u. NH_3 geht dieses quantitativ wieder in ein braunrotes Prod. über, das nun gut filtriert, in welchem Vf. das gewünschte *Anil* vermuten, da es durch konz. HCl unter B. von (II.) gespalten wird. —

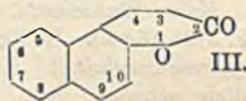
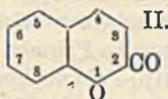
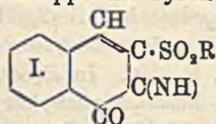


Auch (II.) gleicht sehr seinem S-Analogen. Der Farbunterschied ist hier nicht im Farbton, sondern in der Intensität der Farbe ausgeprägt: reines Chromonol ist farblos, die Salze schwach gelb, während reines *Thiochromonol* schwache, aber deutlich gelbe u. die Alkalisalze intensiv gelbe Farbe zeigen.

Experimentelles. β -Phenoxypropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Aus h. β -Chlorpropionsäure in W. u. KOH u. Phenol in KOH (5 Min. kochen). Aus Lg. weiße Blättchen, F. 97—98°. Ausbeute 36%. — *Chromanon*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (I.). Aus PAe. Nadeln, F. 38°, Kp₁₈, 127—128°, l. in organ. Lösungsm., in konz. H_2SO_4 l. mit sattgelber Farbe. — *Benzalchromanon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Platten aus A., F. 113°. Lsg. in konz. H_2SO_4 hellrot. — 3-(p-Dimethylaminophenylamino)-chromanon(?), $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus (I.) u. p-Nitroso-N-dimethylanilin in sd. alkoh. KOH, wozu eine h.-konz. alkoh.

Lsg. von Hydrazobenzol gegeben wird (einige Min. kochen). Aus A. goldgelbe Blättchen, F. 154°. — *Chromonol*, $C_8H_6O_2$ (II.). Aus A. Nadeln, F. 181°. Lsg. in konz. H_2SO_4 ist farblos. — *Benzoylchromonol*, $C_{16}H_{10}O_4$. Aus A. Nadeln, F. 177,5°. — *3-Bromchromanon*, $C_8H_5O_2Br$. Aus Lg. matte Kryställchen, F. 69—70°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 202—6. Breslau, Univ.) HORST.

J. Tröger und O. Grünthal, *Beiträge zur Fluorescenz*. Im Anschluß an die Arbeit von TRÖGER u. KÖPPEN-KASTROP (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 335; C. 1923. I. 846) haben die Vff. die Einw. von Arylsulfonacetonitrilen auf o-Oxyaldehyde untersucht, bei der *Pyronimide* (I.) entstehen konnten. Die erhaltenen Prodd. geben in gewissen Lösungsm. eine außergewöhnlich schöne smaragdgrüne Fluorescenz, die beim Stehen in eine blaue umschlägt. Die entstandenen Verbb. sind aber keine Pyronimide, sondern Acrylsäurederivv. von der Formel $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH=C(SO_2R) \cdot CN$. Das Auftreten von Fluorescenz scheint durch B. von Pyron bedingt zu sein, denn sie zeigt sich nur bei denjenigen Nitrilen, bei denen eine OH-Gruppe in o-Stellung zur fluorogenen Äthylengruppe steht, so daß durch Verseifung der CN-Gruppe ein Pyron entstehen kann.



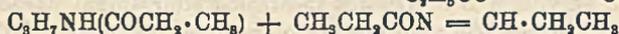
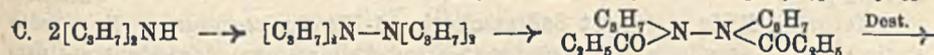
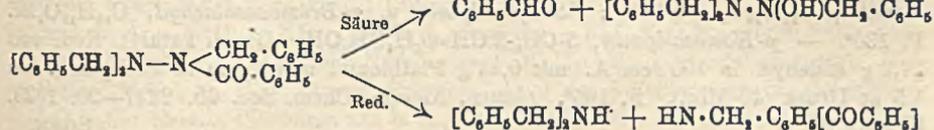
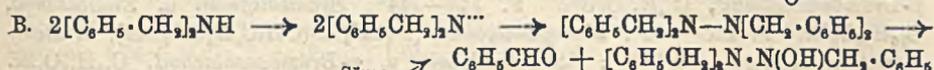
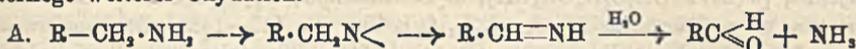
Versuche. α -Benzolsulfon- β (β)-oxynaphthylacrylnitril, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : C(SO_2C_6H_5) \cdot CN$. Aus β -Naphtholaldehyd u. Benzolsulfonacetonitril in h. A. + wenig NaOH. Citronengelbe Prismen aus A., F. 221° (Zers.). In Eg. grün (die Farb-angabe der Lsgg. bedeutet deren Fluorescenzfarbe), in konz. H_2SO_4 grün, nach 2 Tagen blau. Unl. in wss. NaOH. Liefert mit h. Essigsäureanhydrid 3-Benzolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{10}H_6O_4S$ (vgl. III.). Gelbe Prismen aus Anilin + A. F. hoch. In H_2SO_4 grün, in Eg. u. A. blau. — α (p)-Toluolsulfon- β (β)-oxynaphthylacrylnitril, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4) \cdot CN$. Analog mit Toluolsulfonacetonitril. Gelbe Prismen aus A., F. 232° (Zers.). In H_2SO_4 grün, in Eg. grün, nach mehreren Tagen blau. — 2-Toluolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{20}H_{14}O_4S$, F. 245° (Zers.). In H_2SO_4 grün, in A. u. Eg. blau. — α (p)-Chlorbensolsulfon- β (β)-oxynaphthylacrylnitril, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4Cl) \cdot CN$. Gelbe Prismen, F. 245° (Zers.). In H_2SO_4 grün, in Eg. grün, nach 2 Tagen blau. — 3-p-Chlorbensalsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{19}H_{11}O_4S$, F. 285° (Zers.). In H_2SO_4 grün, in Eg. u. A. blau. — α (o)-Anisolsulfon- β (β)-oxynaphthylacrylnitril, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4OCH_3) \cdot CN$. Gelbe Prismen aus A., F. 241° (Zers.). In H_2SO_4 grün, in Eg. sehr schwach grün. — 3(o)-Anisolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{20}H_{14}O_5S$. Rotgelbe Prismen, F. 280° (Zers.). In H_2SO_4 schwach, dann kräftiger grün, in Eg. u. A. allmählich schwach blau. — α (β)-Naphthalinsulfon- β (β)-oxynaphthylacrylnitril, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : C(SO_2C_{10}H_7) \cdot CN$. Gelbe Prismen aus A., F. 198° (Zers.). In H_2SO_4 schwach, dann intensiv grün, in Eg. schwach gelbgrün, dann blau. — 3(β)-Naphthalinsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{20}H_{14}O_4S$. Gelbe Prismen aus Anilin + A., F. 234° (Zers.). In H_2SO_4 allmählich schwach grün. — α -Benzolsulfon- β (β)-methoxynaphthylacrylnitril, $CH_3O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : C(SO_2C_6H_5) \cdot CN$. Prismen aus A., F. 188°. In H_2SO_4 allmählich grün. — α (p)-Toluolsulfon- β (β)-methoxynaphthylacrylnitril, $CH_3O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. Gelbe Prismen aus A., F. 197°. In H_2SO_4 allmählich grün. — α (p)-Chlorbensolsulfon- β (β)-methoxynaphthylacrylnitril, $CH_3OC_{10}H_6 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4Cl) \cdot CN$. Gelbe Prismen aus A., F. 206°. In H_2SO_4 allmählich grün. — α (p)-Toluolsulfon- β (2,7)-dioxynaphthylacrylnitril, $(OH)_2C_{10}H_5 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4) \cdot CN$. Gelbgrüne Prismen aus A., F. 288° (Zers.). Keine Fluorescenz. — 6-Acetoxy-3(p)-toluolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{22}H_{16}O_6S$, F. 251°. In Eg. u. A. blau. — α -Benzolsulfon- β (2,7)-dioxynaphthylacrylnitril, $C_{19}H_{12}O_4NS$.

Braungrüne Prismen, F. 246° (Zers.). Keine Fluorescenz. — α -Benzolsulfon- β (*o*)-oxyphenylacrylnitril, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN}$. Krystalle, F. 160°. Keine Fluorescenz. — 3-Benzolsulfoncumarin (vgl. II.). Krystalle, F. 219°. In Eg. ganz schwach bläulich. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (*o*)-oxyphenylacrylnitril, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CN}$. Krystalle, F. 152°, keine Fluorescenz. — 3(*p*)-Toluolsulfoncumarin. Krystalle, F. 22°. In Eg. schwach blau. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (*m*)-acetoxyphenylacrylnitril, $\text{CH}_3\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CN}$. Grauweiße Blättchen aus verd. A., F. 134°. Keine Fluorescenz. — α -Benzolsulfon- β (*p*)-oxyphenylacrylnitril, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN}$, Krystalle, F. 214°. Keine Fluorescenz. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (*p*)-oxyphenylacrylnitril. Gelbe Krystalle, F. 133–135°. Keine Fluorescenz. — α (*p*)-Chlorbenzolsulfon- β (*p*)-oxyphenylacrylnitril. Gelbe Krystalle, F. 154 bis 156°. Keine Fluorescenz. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (*p*)-methoxyphenylacrylnitril, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$. Gelbe Nadeln, F. 110°. In Eg. schwach gelb. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (2,5)-dioxyphenylacrylnitril, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CN}$. Gelbe Nadelbüschel, F. 224° (Zers.). In Eg. allmählich schwach grünlich. — 3(*p*)-Toluolsulfon-6-oxy-cumarin, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$ (vgl. II.). Rotgelbe Prismen, F. 270° (Zers.). Keine Fluorescenz. — 3(*p*)-Toluolsulfon-6-acetoxy-cumarin. Blaßgelbe Prismen, F. 216° (Zers.). In Eg. ganz schwach bläulich. — α -Benzolsulfon- β (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril. Kanariengelbe Prismen aus A., F. 159°. In H_2SO_4 u. Eg. allmählich schwach grün. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$. Kanariengelbe Prismen aus A., F. 150°. In H_2SO_4 u. Eg. allmählich schwach grün. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (3,4)-dioxyphenylacrylnitril, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CN}$. Gelbe Prismen aus verd. A., F. 183° (Zers.), carminrot l. in NaOH. Keine Fluorescenz. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (3,4)-methylenedioxyphenylacrylnitril, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CN}$. Schwach gelbe Blättchen aus A., F. 168°. In NaOH schwach violett, in Eg. schwach gelblich. — α -Benzolsulfon- β (2,4)-dioxyphenylacrylnitril, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN}$. Kanariengelbe Prismen, F. 237° (Zers.). In H_2SO_4 lila, in Eg. grün, nach 2 Tagen blau. Das mit NaOC_2H_5 dargestellte Na-Salz fluoresciert intensiv blau, die Lsg. des Nitrils in NaOH gar nicht. — 3-Benzolsulfon-7-oxy-cumarin. F. 268° (Zers.). In H_2SO_4 u. Eg. violett, in A. u. NaOC_2H_5 intensiv blau, in NH_3 schwächer blau, in NaOH gar nicht. — 3-Benzolsulfon-7-acetoxy-cumarin, F. 237°. In H_2SO_4 u. Eg. blau. — α (*p*)-Toluolsulfon- β (2,4)-dioxyphenylacrylnitril, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$. Gelbe Prismen, F. 247° (Zers.). In H_2SO_4 lila, in A. grün, in Eg. erst grün, dann blau. — 3(*p*)-Toluolsulfon-7-acetoxy-cumarin. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Nadeln, F. 244° (Zers.). In H_2SO_4 u. Eg. blau. — 3(*p*)-Toluolsulfon-7-oxy-cumarin, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$. Nadeln aus W., F. 236°. In W., A. u. NaOC_2H_5 blau, in H_2SO_4 u. Eg. violett. In wss. NaOH keine Fluorescenz. — α (*p*)-Chlorbenzolsulfon- β (2,4)-dioxyphenylacrylnitril, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\cdot\text{CN}$. Schwefelgelbe Prismen, F. 232° (Zers.). In H_2SO_4 lila, in A. grün, in Eg. erst grün, dann blau. — 3(*p*)-Chlorbenzolsulfon-7-oxy-cumarin. Prismen aus verd. A., F. 232° (Zers.). In H_2SO_4 violett, in A. u. NaOC_2H_5 blau. — α (*o*)-Anisolsulfon- β (2,4)-dioxyphenylacrylnitril, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\cdot\text{CN}$. Gelbe Prismen aus A., F. 198°. In H_2SO_4 nach 1 Tag lila, in Eg. grün, in A. blau. — α (β)-Naphthalinsulfon- β (2,4)-dioxyphenylacrylnitril, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)\cdot\text{CN}$. Gelbe Prismen, F. 253° (Zers.). In Eg. grün, in A. schwach grün. — α -Benzolsulfon- β (2,4)-dimethoxyphenylacrylnitril, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN}$. Gelbe Nadelbüschel aus verd. A., F. 154°. In Eg. schwach gelbgrün. Die Verseifungsgeschwindigkeit der vorstehend angeführten Nitrile wird annähernd bestimmt u. die Fluorescenz in einer Tabelle zusammengestellt. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 106. 173–202. 1923. Braunschweig, Techn. Hochschule.)

POSNER.

Stefan Goldschmidt und Viktor Voeth, Über die Oxydation aliphatischer Amine. VIII. Mitt. über Aminoxydation. (VII. vgl. GOLDSCHMIDT u. WURZ-

SCHMITT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3220; C. 1923. I. 234.) Durch Oxydation von $C_6H_5CH_2NH_2$ mit aceton. $KMnO_4$ in der Kälte wurde nur C_6H_5CHO erhalten. Die Rk. verläuft wahrscheinlich über das Aldehydimin nach Schema A. Aus *Dibenzylamin* wurde durch dasselbe Oxydationsmittel *Tribenzylbenzoylhydrazin* erhalten, dessen Zerfallprod. durch Red. bezw. Einw. von Mineralsäuren aus Schema B ersichtlich sind. Bei der Oxydation von *Dipropylamin* wurde, wahrscheinlich über ein ditertiäres Hydrazin (vgl. Schema C), das leicht zersetzliche α,β -*Dipropionyl- α,β -dipropylhydrazin* erhalten, das bei der Vakuumdest. in *Propylpropionamid* u. *n-Propylidenpropionamid* zerfällt. Diese Zersetzlichkeit kann man dadurch erklären, daß zunächst Dissoziation in Radikale stattfindet, die sich nach der Wielandschen Regel sofort unter Hydrierung u. Dehydrierung zers. — Aus *Piperidin* wurde ein ebenfalls leicht zersetzliches Öl erhalten, das als *Oxo-N,N-dipiperidyl* angesehen werden muß, denn bei der Vakuumdest. zerfiel es in *Tetrahydropyridin* u. α -*Piperidon*. Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß die Wrkg. des Oxydationsmittels bei aliph., besonders sekundären Aminen in einer Dehydrierung am N bestehen kann. Ihre Oxydation erfolgt also qualitativ gleichartig wie bei den aromat. Aminen. Die Stufe des ditertiären Hydrazins läßt sich hier jedoch nicht festhalten, sondern unterliegt weiterer Oxydation.

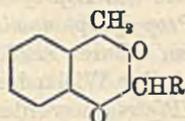


Versuche. α,α,β -*Tribenzyl- β -benzoylhydrazin*, $C_{23}H_{26}N_2O$, aus *Dibenzylamin* (5 g) in Aceton + Lsg. von 5 g $KMnO_4$ in Aceton (12 Stdn. unter Rühren zutropfen lassen). Synthesen: a) 5 g salzsaures *Tribenzylhydrazin* in 50 ccm Bzl. + K_2CO_3 (wasserfrei) + 2,5 g C_6H_5COBr 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, oder b) 1 g *Tetrabenzylhydrazin* in Aceton mit 0,5 g aceton. $KMnO_4$ versetzt. Aus h. Bzl. + w. Lg. weiße Nadeln, F. 181°, ll. in Aceton u. Bzl., wl. in A., unl. in Ä. u. Lg., k. NaOH wirkt nicht ein, verd. Mineralsäuren bewirken Lsg. unter Spaltung u. B. von C_6H_5CHO . Red. mit h. Eg. + Zn-Staub führte neben *Dibenzylamin* zu *Benzylbenzamid*, $C_{14}H_{18}NO$, aus sd. Bzl. + Lg., F. 106°. — α,β -*Dipropyl- α,β -dipropionylhydrazin*, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, aus *Dipropylamin* + $KMnO_4$ bei 0°; nach Abdampfen des Acetons im Vakuum Rückstand in Ä. gel., im Hochvakuum (0,4 mm) Ä. entfernt. Zurückbleibendes Hydrazin ist ein gelbes Öl, bei längerem Stehen braun werdend, Geruch schwach mentholartig, ll. in allen Lösungsm. Zers. beginnt schon bei 40°; mit Alkali in der Kälte, schneller mit w. Alkali Geruch nach Propionaldehyd. Durch wiederholtes Fraktionieren des Öles 2 Fraktionen: I. 64–65° (0,4 mm), II. Kp._{0.4} 87°. Fraktion I ist *Propylpropionamid*, $C_8H_{10}ON$, schwach gelbes Öl, acetamidartig riechend, ll. in allen Lösungsm.; bei längerem Stehen bräunlich werdend; läßt sich quantitativ verseifen. Fraktion II *Propylidenpropionamid*, $C_6H_{11}ON$, fast geruchloses, grünlichgelbes Öl. — α -*Oxo-N,N-dipiperidyl*, $C_{10}H_{16}ON_2$, aus *Piperidin* + aceton. $KMnO_4$, gelbrotes Öl, ll. außer in Lg., riecht deutlich nach *Tetrahydropyridin*, Geruch verschwindet jedoch bei längerem Stehen; Prod. wird dunkler. Unl. in k. verd. NaOH, in h. NaOH Zers., unl. in verd. HCl, beim Erwärmen Zers. u. leimartiger Geruch; l. in Eg. mit braunroter Farbe. Durch

Dest. bei 0,4 mm u. 80° wurde α -Piperidon, C_6H_9ON , ölig, $Kp_{0.4}$ 64—65°, erhalten neben Tetrahydropyridin, Chlorhydrat aus absol. A. + Ä. weiße Nadeln, F. 229°, Zers. beginnt bei 220°. (LIEBIGS Ann. 435. 265—77. Würzburg, Univ. u. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

Roger Adams, A. W. Sloan und B. S. Taylor, *Aryl-1,3-benzodioxane (Arylmethylensaligenine)*. (Vgl. ADAMS, FOGLEER u. KREGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1126; C. 1923. III. 55.)



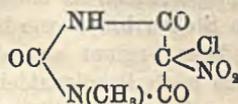
Benzaldehyd u. seine Substitutionsprodd. kondensieren sich beim Erhitzen auf dem Wasserbad leicht mit Saligenin u. substituierten Saligeninen zu 2-Aryl-1,3-benzodioxanen (Formel nebenst.). Beim Benzaldehyd oder Nitrobenzaldehyd u. Saligenin bewirkt ein Zusatz von Benzoesäure eine starke Beschleunigung

der Rk. — Zimtaldehyd verhält sich wie Benzaldehyd, während einfache aliphate Aldehyde keine Kondensationsprodd. liefern.

Experimentelles. 1,3-Benzodioxane aus: Saligenin u. *p*-Chlorbenzaldehyd, $C_{14}H_{11}O_3Cl$. F. 107—107,5°; Saligenin u. *p*-Brombenzaldehyd, $C_{14}H_{11}O_3Br$. F. 117 bis 117,5°; Saligenin u. *m*-Nitrobenzaldehyd, $C_{14}H_{11}O_4N$. F. 88—89,5°; Bromsaligenin, [5-(Br)-2-(OH) $C_6H_4CH_2OH$], u. Benzaldehyd, $C_{14}H_{11}O_3Br$. F. 85°; Bromsaligenin u. *p*-Chlorbenzaldehyd, $C_{14}H_{10}O_3BrCl$. F. 147—148°; Bromsaligenin u. *p*-Brombenzaldehyd, $C_{14}H_{10}O_3Br_2$. F. 143—144°; Bromsaligenin u. Zimtaldehyd, $C_{16}H_{13}O_3Br$. F. 118—120°; Methylsaligenin, [5-(CH_3)-2-(OH) $C_6H_4CH_2OH$], u. Benzaldehyd, $C_{15}H_{14}O_3$. F. 90°; Methylsaligenin u. *p*-Brombenzaldehyd, $C_{15}H_{13}O_3Br$. F. 130°. — *p*-Homosaligenin, 5- CH_3 -2-OH- $C_6H_4CH_2OH$. Durch katalyt. Red. von 27,2 g Aldehyd in 100 ccm A. mit 0,23 g Platinoxid u. 0,1 ccm n. $FeCl_3$ -Lsg. bei 1,5 at Druck (40 Min.). F. 105°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2417—20. 1923. Urbana [III.])

SONN.

Heinrich Biltz und Kurt Sedlatscheck, 5-Nitrobarbitursäuren. Es werden methylierte u. äthylierte Dilitursäuren (5-Nitrobarbitursäuren) dargestellt auf dem Weg der Oxydation von Alloxanoximen (Violursäuren) mit konz. HNO_3 . Die festen Nitrobarbitursäuren sind farblos, ihre Lsgg. gelb; sie sind starke einbas. Säuren. Die Nitrobarbitursäure u. ihre Monosubstitutionsderivv. sind gegen Laugen recht beständig. Offenbar zeigt sich leichte Verseifbarkeit bei denjenigen Verb., die das austretende CO neben zwei H-freien N-Atomen enthalten, nicht aber bei Stoffen mit nur einem benachbarten Alkyl. Der neben der Nitrogruppe stehende H ist leicht durch Cl oder Br zu ersetzen; der am N stehende H reagiert dabei nicht. Die Halogenide sind gegen W., besonders h. W. unbeständig; aus Chlornitrobarbitursäure z. B. wird — wohl unter Zwischenbildung von Nitrobarbitursäure u. unterhalogeniger Säure — Chlorpikrin, aus Bromnitrobarbitursäure Brompikrin frei. Außerdem entsteht noch der betreffende Harnstoff. Wird Chlorkalk zugesetzt, so



spaltet sich die Gesamtmenge Nitrohalogenbarbitursäure völlig zu Halogenpikrin u. Harnstoff auf. — Die Beständigkeit der Nitrohalogenbarbitursäuren gegen W. wächst mit der Alkylierung über die Monoalkylderivv. zu den bei 50° kaum veränderten Di-alkylderivv. Auch Schmelzpunktsbeziehungen nicht alkylierter u. alkylierter Verb. der Nitrobarbitursäure-, Barbitursäure- u. verwandter Reihen (s. nebenst. Formel) werden erörtert.

Versuche. Violursäure; Rötung von etwa 220° ab, Zers. bei 240—241° (Tiefrotfärbung); wird mit konz. HNO_3 übergeführt in 5-Nitrobarbitursäure (Dilitursäure), Prismen aus W.; Zers.-Punkt 180—181° (tiefgelbe Schmelze); gibt in W. mit Cl 5-Chlor-5-nitrobarbitursäure, $C_4H_3O_5N_3Cl$; Nadeln aus Bzl., Zers.-Punkt 86 bis 87°; sll. in A., Ä. u. Aceton; ll. in Chlf, wl. in W., durch welches langsam

Zers. erfolgt in 5-Nitrobarbitursäure u. *Chlorpikrin*, bezw. *Harnstoff*. — 5-Brom-5-nitrobarbitursäure, $C_4H_4O_5N_3Br$; aus 5-Nitrobarbitursäure u. Bromwasser unter Eiskühlung; Nadeln aus Bzl., Zers.-Punkt 108° ; zers. sich mit W. in Nitrobarbitursäure u. *Brompikrin*. — 1-Methyl-5-nitrobarbitursäure (*Monomethyläditursäure*), $C_5H_5O_5N_3$; aus Methylviolursäure mit konz. HNO_3 ; Nadeln aus W. u. HCl mit $2H_2O$; Zers.-Punkt $142-143^\circ$ (tiefgelbe Schmelze); ll. in h. A., Aceton, Eg., swl. in Ä. — $NH_4 \cdot C_5H_4O_5N_3$; seidige Nadeln (aus W.). — $K \cdot C_5H_4O_5N_3$; Nadeln; wl. in W. — $Na \cdot C_5H_4O_5N_3 + H_2O$; verfilzte Nadelchen. — $Ba(C_5H_4O_5N_3)_2 + H_2O$, Nadelchen, wasserfrei gelblich. — 1-Methyl-5-chlor-5-nitrobarbitursäure, $C_5H_4O_5N_3Cl$, (Formel nebenstehend); sechsseitige Tafeln aus A., Zers.-Punkt $122-123^\circ$; ll. in h. Chlf., sll. in Aceton, Bzl. u. Ä., wl. in PAe.; W., besonders kochendes, spaltet zu Methylnitrobarbitursäure, *Methylharnstoff*, *Chlorpikrin* u. CO_2 . — 1-Methyl-5-brom-5-nitrobarbitursäure, $C_5H_4O_5N_3Br$; Prismen aus A., Zers.-Punkt $137-138^\circ$. — 1,3-Dimethyl-5-nitrobarbitursäure (*Dimethyläditursäure*); aus 5-Chlornitrobarbitursäure u. Diazomethan; Nadeln aus h. W. + HCl ; Zers.-Punkt $148-149^\circ$ (tiefgelbe Schmelze). — $Na \cdot C_6H_6O_5N_3 + 4H_2O$; gelbe Nadelchen. — K-Salz, gelb. — Die Säure geht bei der Chlorierung über in 1,3-Dimethyl-5-chlor-5-nitrobarbitursäure, Oktaeder aus A.; Zers.-Punkt 150° ; gegen Lackmus neutral; unl. in $NaOH$; bei längerem Kochen mit W. *Chlorpikringeruch*. — 1,3-Dimethyl-5-brom-5-nitrobarbitursäure, Oktaeder aus A.; Zers.-Punkt 152° . — 1-Äthyl-5-nitrobarbitursäure (*Äthyläditursäure*), $C_6H_7O_5N_3$; aus Äthylviolursäure u. konz. HNO_3 ; Nadeln aus h. W. + HCl mit 1 Mol. H_2O ; Zers.-Punkt $132-133^\circ$ (tiefgelbe Schmelze); ll. in A., Aceton, kaum l. in Ä. u. Chlf. — $NH_4 \cdot C_6H_6O_5N_3$, Nadeln. — $K \cdot C_6H_6O_5N_3$; gelbe Nadelchen. — $Na \cdot C_6H_6O_5N_3 + H_2O$, gelbe Nadeln. — $Ca(C_6H_6O_5N_3)_2$; Nadelchen (aus h. W.). — $Sr(C_6H_6O_5N_3)_2 + H_2O$, kurze Prismen. — 1-Äthyl-5-chlor-5-nitrobarbitursäure, $C_6H_6O_5N_3Cl$; rhomb. Blättchen aus h. A., Zers.-Punkt $127-128^\circ$; ll. in Aceton, Chlf., Ä., Bzl.; liefert beim Kochen mit W. *Chlorpikrin*. — 1-Äthyl-5-brom-5-nitrobarbitursäure, $C_6H_6O_5N_3Br$; Blättchen aus h. A.; Zers.-Punkt $138-139^\circ$. — 1,3-Diäthyl-5-nitrobarbitursäure (*Diäthyläditursäure*), $C_8H_{11}O_5N_3$; aus Diäthylviolursäure u. konz. HNO_3 ; Oktaeder aus h. W.; Zers.-Punkt $116-117^\circ$ (tiefgelbe Schmelze); sll. in Aceton, Chlf., Ä. u. Bzl., zll. in A. — $NH_4 \cdot C_8H_{10}O_5N_3$; seidenglänzende Nadeln. — Die Säure entsteht auch durch unmittelbares Nitrieren von 1,3-Diäthylbarbitursäure mit HNO_3 ; das Filtrat enthielt *Diäthylalloxan*, beim Eindunsten krystallisiert *Tetraäthylalloxantin* (harte, glasglänzende Krystalle vom Zers.-Punkt $161-162^\circ$ unter Rötung) aus. — 1,3-Diäthyl-5-chlor-5-nitrobarbitursäure, $C_8H_{10}O_5N_3Cl$; eisblumenähnlich vereinigte sll. Nadelchen (aus Bzl.); Zers.-Punkt 53° ; gegen Lackmus neutral; wl. in Laugen. — 1,3-Diäthyl-5-brom-5-nitrobarbitursäure, $C_8H_{10}O_5N_3Br$; sll. Nadelchen aus Bzl.; Zers. bei $63-64^\circ$. — Die Prüfung des *Violantins* von BAEYER (LIEBIGS Ann. 127. 223 [1863]) — durch Krystallisation u. Mischen h. Legg. von Violursäure u. Dilitursäure aus W. oder Eg. oder A. — führte zu Zweifeln an der Existenz einer Verb. dieser beiden Säuren. Neben den Krystallen der beiden Säuren dürften sich nur Mischkrystalle ausgeschieden haben. — Gemische von Methylviolursäure u. Methyläditursäure oder der äthylierten Säuren ergaben ausschließlich die Krystalle dieser Säuren zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 339 bis 349. Breslau, Univ.)

BLOCH.

Arthur W. Dox und Lester Yoder, *Einige Dialkylbarbitursäuren mit tertiärer Aminogruppe*. Zwecks physiol. Unters. sollten aus Dialkylbarbitursäure u. Verb. mit bekannter physiol. Wrkg. Prodd. hergestellt werden, in denen die Bindung eine Hydrolyse u. somit getrennte physiol. Wrkg. der einzelnen Komponenten verhinderte.

Versuche. Bei der doppelten Alkylierung des Malonsäureesters ist es ratsam, das nicht substituierte Alkyl zuerst einzuführen, da die Alkylbromide leicht zur

B. cycl. Derivate neigen, bei denen beide H des Esters substituiert sind. *Äthyl- γ -brompropylmalonsäureäthylester*, $C_{12}H_{21}O_4Br$, aus Na-Äthylmalonsäureester + Trimethylenbromid in sd. Bzl., ölig, Kp.₃₀ 169–174°. — *Äthyl- γ -diäthylaminopropionsäureäthylester*, $C_{18}H_{31}O_4N$, aus vorigem + $(C_2H_5)_2NH$; nach Schütteln mit NaOH zurückbleibendes Öl ist gelb, Kp.₆ 143–149°. — *5-Äthyl-5- γ -diäthylaminopropylbarbitursäure*, $C_{13}H_{23}O_5N_3$, aus vorigem + Harnstoff + C_2H_5ONa im Autoklaven bei 108°; aus W. F. 165–166°, unl. in konz. Alkali, Ä., Bzl., ll. in W. u. A., bildet mit Säuren Salze. — *Äthyl- γ -acetanilinopropylmalonsäureäthylester*, $C_{20}H_{39}O_6N$, aus dem Na-Salz von Acetanilid + erstgenanntem Ester in Bzl., gelbes Öl, Kp.₁₇ 244 bis 250°. — *5-Äthyl-5- γ -acetanilinopropylbarbitursäure*, $C_{17}H_{31}O_6N_3$, aus vorigem + C_2H_5ONa + Harnstoff; aus Bzl. + wenig A. Krystalle, F. 180°, ll. in A., wl. in Bzl. u. h. W. — *Äthyl- γ -acetphenetidinopropylmalonsäureester*, $C_{22}H_{33}O_6N$, B. analog der Acetanilidverb., ölig, Kp.₄ 237–240°. — *5-Äthyl-5- γ -acetphenetidinopropylbarbitursäure*, $C_{19}H_{29}O_6N_3$, aus Bzl. Krystalle, F. 158–159°, ll. in A., wl. in Bzl. u. h. W. — *iso-Amyl- γ -brompropylmalonsäureester*, $C_{15}H_{27}O_4Br$, ölig, Kp.₁₃ 175 bis 182°; es hinterbleibt reichliche Menge einer Verb. mit höherem Kp. — *iso-Amyl- γ -diäthylaminopropylmalonsäureester*, $C_{19}H_{37}O_4N$, gelbes Öl, Kp.₆ 155–161°. — *5-iso-Amyl-5- γ -diäthylaminopropylbarbitursäure*, $C_{16}H_{30}O_6N_3$, aus W., F. 133°, wl. in W., l. in A., Ä. u. Bzl. — *iso-Amyl- γ -äthylanilinopropylmalonsäureester*, $C_{23}H_{37}O_4N$, gelbes Öl, Kp.₄ 194–201°. — *5-iso-Amyl-5- γ -äthylanilinopropylbarbitursäure*, $C_{20}H_{30}O_6N_3$, aus Bzl. + Lg. Nadeln, F. 135°, unl. in W., ll. in Bzl., Ä. u. A. — *Isoamyl- γ -acetphenetidinopropylmalonsäureester*, $C_{25}H_{39}O_6N$, gelbes Öl, Kp.₁ 245 bis 250°. — *5-Isoamyl-5- γ -acetphenetidinopropylbarbitursäure*, $C_{22}H_{31}O_6N_3$, aus Bzl. + A. Krystalle, F. 155°, unl. in W., wl. in Bzl., ll. in A.

Physiol. Eigenschaften. Alle beschriebenen Barbitursäuren haben einen bitteren, veronalähnlichen Geschmack. Sie zeigen nicht die charakterist. hypnot. Wrkgg. der einfacher substituierten Dialkylbarbitursäuren. Die Unwirksamkeit kann einerseits auf ihre Unlöslichkeit u. dadurch bedingte Absorptionsunmöglichkeit zurückgeführt werden, andererseits auch auf die Änderung des Verteilungskoeffizienten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1757–62. 1923. Detroit [Mich.], PARK, DAVIS & CIE.)

HABERLAND.

Arthur W. Dox und Adrian Thomas, *5,5-Diarylbarbitursäuren*. Diphenylmalonsäureäthylester u. Di-p-tolylmalonsäureester lassen sich mit $CO(NH_2)_2$ u. C_2H_5ONa nicht zu arylsubstituierten Barbitursäuren kondensieren, da sie hierbei CO_2 abspalten. Sitzt in den Phenylgruppen jedoch eine OH-Gruppe, so findet Kondensation statt. Vff. gelang die Darst. der *5,5-Di-p-oxyphenylbarbitursäure*, die jedoch keine merkl. hypnot. Wrk. besitzt.

Versuche. *Diphenylmalonsäureäthylester*, $C_{19}H_{29}O_4$, durch Kondensation von Oxomalonsäureester + C_6H_6 bei Ggw. von konz. H_2SO_4 (Ölbad von 70°, 7 Stdn. rühren); dickes, gelbes Öl, Kp.₉ 180–200°, nach mehrtägigem Stehen kristallin. erstarrend, aus A. F. 58–59°, weiße Prismen, ll. in A. Beim Vers., den Ester mit $CO(NH_2)_2$ + C_2H_5ONa zu kondensieren, wurden erhalten *Diphenylessigsäure*, $C_{14}H_{13}O_3$, u. *Diphenylacetamid*, $C_{14}H_{13}NO$. — *Di-p-tolylmalonsäureäthylester*, F. 91 bis 92°; gibt mit $CO(NH_2)_2$ + C_2H_5ONa *Di-p-tolylessigsäure* u. *Di-p-tolylacetamid*, $C_{16}H_{17}NO$, aus verd. A. weiße Nadeln, F. 190°, unl. in W., ll. in A. — *Di-p-oxyphenylmalonsäureäthylester*, $C_{21}H_{21}O_6$, durch Kondensation von Oxomalonsäureester + C_6H_5OH + gasförmige HCl, aus h. W. flache Nadeln, F. 133–134°, wl. in W., ll. in A. u. verd. Alkali, gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung. — *5,5-Di-p-oxyphenylbarbitursäure*, $C_{18}H_{17}N_3O_6$, aus vorigem + $CO(NH_2)_2$ + C_2H_5ONa im Autoklaven; aus h. W. Nadeln, F. 288–290°, wl. in h. h. W., ll. in verd. Alkali u. A., gegen $FeCl_3$ wie voriges. — *Diphenoxymalonsäureäthylester*, $C_{21}H_{21}O_6$, aus C_6H_5ONa + Dibrommalonester, ölig, Kp.₆ 195–204°. — *5,5-Diphenoxybarbitursäure*, $C_{16}H_{13}N_3O_6$, aus

Bzl. u. A. weiße Nadeln, F. 192°, unl. in W., wl. in Bzl., ll. in A., Geschmack stark bitter, physiolog. wirkungslos. — *Di-4-oxy-3-methylphenylmalonsäureester*, $C_{22}H_{28}O_6$, aus verd. A. weiße Prismen, F. 107—108°; fällt aus alkoh. Lsg. + W. anfangs ölig; mit $FeCl_3$ Blaufärbung. — *5,5-Di-4-oxy-3-methylphenylbarbitursäure*, aus verd. A. weiße Prismen, F. 217—219°, unl. in W., ll. in A., geruch- u. geschmacklos, mit $FeCl_3$ Blaufärbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1811—16. 1923. Detroit [Mich.], PARK, DAVIS u. Company.)

HABERLAND.

Arthur W. Dox und Bruce Houston, *Acetonylbarbitursäure und einige ihrer Derivate*. *Acetonylbarbitursäure*, $C_7H_7N_2O_4$, durch Zufügen einer Lsg. von 41,5 g kristallisiertem CH_3COONa + 28,2 g Monochloraceton in 300 ccm 80%ig. A. zu sd. Lsg. von 50 g Barbitursäure in 250 ccm W. Aus verd. $NaOH$ + HCl gelbe Krystalle, F. 238—240° (Zers.), wl. in k. W., l. in h. W., fast unl. in A., ll. in verd. Alkalien; macht aus Acetaten CH_3COOH frei. Hypnot. Wrkg. vermindert gegenüber anderen alkylsubstituierten Barbitursäuren Nebenprod.: *Diacetonylbarbitursäure*, weiße Nadeln.

Acetonylbrombarbitursäure, $C_7H_7N_2O_4Br$, durch Bromieren der Acetonylbarbitursäure in W., aus h. W. weiße Nadeln, ohne Geschmack, Zers. ohne F. bei 143°. — *Acetonylchlorbarbitursäure*, $C_7H_7N_2O_4Cl$, aus h. W. weiße Nadeln, F. ca. 245°, Zers. beginnt bei 175°. — *Diacetonylbarbitursäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_6$, weiße Nadeln, F. 264 bis 266° (Zers.), unl. in k. W. u. A., l. in Alkali, Geschmack bitter. — *Acetonylallylbarbitursäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_4$, aus A. weiße, bitter schmeckende Krystalle, F. 216 bis 217°. — *Acetonylbenzylbarbitursäure*, $C_{14}H_{14}N_2O_4$, aus A. prismat. Krystalle, bitter schmeckend, F. 224—225°, unl. in W., ll. in A. — *Acetonylläthylbarbitursäure*, $C_9H_{11}N_2O_4$, aus A. flache Krystalle, F. 238—239°, Geschmack bitter, wl. in W., l. in A. Die hypnot. Wrkg. aller dieser Verbb. ist bedeutend schwächer als die des Veronals. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 252—56. Detroit, PARK, DAVIS u. Comp.)

HABERLAND.

Ryuzo Iwatsuru und Masaji Chikano, *Über die Entstehung des Uracils aus dem Cytosin durch Fäulnis*. Durch faulendes Pankreasgewebe in einer aus Witte-schem Pepton, Traubenzucker u. Spuren $MgSO_4$ u. Na -Phosphat hergestellten, Überschuß von $CaCO_3$ enthaltenden Nährlsg. wurde Cytosin bei 37° in 34 Tagen zu schuß von Uracil verwandelt. (Journ. of biochem. 2. 279—81. 1923. Osaka, Med. Akad.; Ber. ges. Physiol. 20. 371. Ref. KAPFFHAMMER.)

SPIEGEL.

Rasik Lal Datta, Loknath Mirsa und Jogendra Chandra Bardhan, *Die Explosionstemperatur endothermischer Stoffe. II. Trinitro-n-kresolate und ihre Explosionstemperaturen*. (I. vgl. DATTA u. CHATTERJEE, Journ. Chem. Soc. London 115. 1006; C. 1920. I. 850.) Die *Explosionstemp.* (E.) einer vollkommen reinen Substanz ist eine physikal. Konstante wie Kp. oder F. — Trinitro-m-kresol = T. — *Acenaphthen-T*, $C_{12}H_{10}$ ·T. Aus A. gelbe federartige Krystalle; F. 120°; E. 451°. — *Fluoren-T*, $C_{12}H_{10}$ ·T. Aus Bzl. tiefgelbe Nadeln; F. 109°; E. 421°. — *Allylamin-T*, C_3H_7N ·T. Aus A. + Bzl. durchsichtige gelbe Krystalle; F. 165°; E. 265°. — *Benzylamin-T*, C_7H_9N ·T. Aus W. goldgelbe Nadeln; F. 185°; E. 406°. — *Camphylamin-T*, $C_{10}H_{19}N$ ·T. Aus salzsaurem Amin u. Kresol in h. W. Aus W. citronengelbe Nadeln; F. 183°; E. 391°. — *Menthylamin-T*, $C_{10}H_{21}N$ ·2T. Aus h. W. citronengelbe Nadeln; F. 200° (Zers.); E. 410°. — *Piperazin-T*, $2C_4H_{10}N_2$ ·T. Aus A. + W. (1 : 3) citronengelbe Nadeln; F. 220—225° (Zers.); E. 359°. — *α -Naphthylamin-T*, $C_{10}H_9N$ ·T. Aus salzsaurem Amin u. Kresol. Aus W. gelbe Nadeln; F. 165—170° (Zers.); E. 470°. — *p-Chloranilin-T*, C_6H_4NCl ·2T. Aus W. citronengelbe Nadeln; F. 170—172°; E. 449°. — *p-Bromanilin-T*, C_6H_4NBr ·2T. Aus A. + W. citronengelbe körnige Krystalle; F. 172,5°; E. 441°. — *p-Jodanilin-T*, C_6H_4NJ ·2T. Aus verd. A. hellgelbe Nadeln; F. 152°; E. 466°. — *o-Anisidin-T*, $C_6H_4(OCH_3)NH_2$ ·T. Aus A. hellgelbe Nadeln; F. 178° (Zers.); E. 349°. — *o-Phenetidin-T*, $C_6H_4(OC_2H_5)$ ·

NH_2 -T. Aus A. hellgelbe Nadeln; F. 165°; E. 385°. — *Hexamethylentetramin-T*, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ -T. Aus A. + Bzl.; F. 175°; E. 325°. — *Pseudocumidin-T*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ -2T. Aus A. gelbe Nadeln; F. 183° (Zers.); E. 477°. — *Triphenylguanidin-T*, $(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3\text{CNC}_6\text{H}_5$ -T. Aus A. gelbe prismat. Nadeln; F. 182°; E. 454°. — *Dimethyl- α -naphthylamin-T*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -T. Aus Bzl. Tafeln; F. 154°; E. 358°. — *α -Naphthol-T*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$ -T. Aus verd. A. orangegelbe seidige Nadeln; F. 159°; E. 472°. — *β -Naphthol-T*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$ -T. Aus verd. A. orangefarbene Nadeln; F. 124°; E. 452°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2430—33. 1923. Calcutta [Indien].) SONN.

Karl Landsteiner und Michael Heidelberger, *Unterscheidung von Oxyhämoglobinen mit Hilfe wechselseitiger Löslichkeitsproben*. Messung der elektr. Leitfähigkeit in Lsgg. salzfreier Hämoglobinkristalle von verschiedenen Tierarten zeigte durch Zusatz von einem zum anderen deutliche Unterschiede gegenüber Zusatz desselben. Die Hämoglobinkristalle von Pferd, Hund, Ratte u. Meerschweinchen erwiesen sich als verschieden, die von Pferd u. Esel als gleich. (Journ. Gen. Physiol. 6. 131—35. 1923. ROCKEFELLER-Inst.) MÜLLER.

M. Nierenstein, *Notiz zum Nachweis des Resorcinkerns im Gerbstoff des Quebrachoholzes*. Mit Bezug auf die Veröffentlichung von EINBECK u. JABLONSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1906; C. 1923. III. 1327) weist Vf. darauf hin, daß er bereits vor längerer Zeit (Collegium 1905. 70; C. 1905. I. 936) *Resorcin* aus genanntem Gerbstoff erhalten hat, u. daß PERKIN u. GUNNEL (Journ. Chem. Soc. London 69. 1303 [1896]) *Fisetin* im Quebrachoholz gefunden haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 356. Bristol.) HABERLAND.

Masaji Takada, *Über die Proteinverbindungen mit Säuren oder Laugen*. Kryoskop. Verss. mit 5 \times umkristallisiertem u. unter Druck 4 Wochen lang dialysiertem *Oovalbumin* für sich (kein Δ) u. nach Zusatz von Säure oder Lauge. Bei Konz. von 0,004-n. HCl u. 0,75% Albumin ist Δ wie bei reiner HCl, geht bei zunehmender HCl-Konz. bis 0,016-n. zurück, um dann konstant zu bleiben. Mit NaOH bis 0,031-n. keine Änderung von Δ gegenüber reiner NaOH-Lsg., erst bei höheren Konz. Erniedrigung, die bei Zusatz von NH_4OH noch weiter abnimmt. Vf. nimmt an, daß bei der langen Dialyse Bindung zwischen NH_2 eines Mol. u. COOH eines anderen eintritt, die durch Säure oder Lauge getrennt wird, so daß die Anzahl der Albuminmolekeln vermehrt, der osmot. Druck also gesteigert wird (Konstanz erst nach 20—30 Min.). Bei der maximalen Ionisation des Albuminchlorids (vgl. oben) sind gleichviel Albumin- u. Cl-Ionen vorhanden. Da somit die Hälfte der Depression durch jene herbeigeführt ist, läßt sich das Mol.-Gew. zu 1982 berechnen. (Journ. of biochem. 2. 103—15. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 372—73. 1923. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

A. J. J. Vandevelde, *Die Fällung der Milcheiweißstoffe durch die Kupfersalze*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 620; C. 1923. III. 1083.) Der Inhalt deckt sich mit dem der zitierten Arbeit. Es findet sich ferner eine bibliograph. Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Arbeiten über Verb. oder Additionsprodd. der Cu-Salze mit verschiedenen Eiweißstoffen, bei denen diejenigen der Milch kaum berücksichtigt waren. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 376—86. 1923. Gand, Inst. agron. sup.) SPIEGEL.

Keizo Kodama, *Über die Löslichkeit von Globulin in neutraler Salzlösung*. *Edestin* geht in Lsg., wenn es sich mit Säuren oder Basen verbindet. Bei gesteigerter HCl-Menge wird die Viscosität der Lsg. bis zu einem Maximum vermehrt, dann wieder vermindert, während die Viscosität der NaOH-Lsg. von der Menge NaOH weitgehend unabhängig ist. Der Änderung der Viscosität bei der HCl-Verb. geht diejenige der Leitfähigkeit parallel, bei der NaOH-Verb. nimmt sie mit der Menge gebundenen Alkalis zu. Bei dieser wird die Dissoziation durch andere Na-Ionen nicht so stark zurückgedrängt wie bei jener durch andere Cl-Ionen, u. die

Edestinanionen sind weniger stark hydratisiert als die Edestinkationen. Die Löslichkeit in NaCl-Lsgg. hängt von deren Konz. ($>0,2-n.$) u. p_H (nicht $>5,9$) ab. Auf der sauren Seite von $p_H = 5,9$ ist es als HCl-Verb. gel., auf der bas. Seite als $R < \begin{matrix} NH_2Cl \\ \diagup \\ OONa \end{matrix}$, das bei Überschuß von Na^+ deutlich erst von $p_H = 8,0$ an, bei Salzüberschuß unter Abdissoziation von Na^+ in Lsg. geht, bis dahin in NaOH u. unl. Edestin dissoziiert ist. (Journ. of biochem. 1. 419—32. 1922. Tokyo, Univ. Ber. ges. Physiol. 20. 371—72. 1923. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

Elmer B. Brown und Treat B. Johnson, *Der Zucker in Tuberkulinsäure, der Nucleinsäure der Tuberkelbazillen*. Tuberkulinsäure (3,8 g) + 30 ccm W. + 10 ccm konz. H_2SO_4 wurden 25 Stdn. unter Rückfluß auf 125° erhitzt, nach beendeter Rk. wurden 50 ccm W. zugefügt u. aus der Reaktionsfl. 50 ccm abdest. In diesem Destillat konnten Vf. Ameisensäure nachweisen. Der Kolbenrückstand enthielt Lävulinsäure, identifiziert als Ag-Salz, $C_6H_7O_6Ag$. Die so festgestellten Zers.-Prodd. zeigen, daß die Nucleinsäure der Tuberkelbazillen eine Hexose als Zuckerkomponente enthält. Von Pyrimidinen wurden gefunden Cytosin (9% vom Gewicht der Nucleinsäure) u. Thymin (11,8%), Uracil war abwesend. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1823—27. 1923. New Haven [Conn.], Yale Univ.) HABERLAND.

E. Biochemie.

E. Wertheimer, *Über irreciproke Permeabilität*. IV. *Der Salzeffekt an der lebenden Membran*. (III. vgl. S. 346.) Bas. Farbstoffe in dest. W. gel., gehen viel schwerer, nach gründlichem Auswaschen so gut wie nicht mehr durch die Froschhautmembran hindurch, während der gleiche Farbstoff in einer Elektrolytlsg. durch die gleiche Membran glatt hindurch geht. Das gleiche erfolgt, wenn man den Farbstoff statt in W. in einer isoton. Nichtleiterlsg., wie Rohrzucker, Traubenzucker, Glykokoll, Harnstoff aufnimmt. Auf diese Weise läßt sich der Salzeffekt LOEBS an einer lebenden Membran demonstrieren. Für saure Farbstoffe gilt diese Elektrolytwrkg. nicht. Die Durchlässigkeit der gleichen Membran für NaCl unterliegt ebenfalls dem Salzeffekt, umgekehrt ist Zucker nur durchgängig, wenn die Membraninnenseite mit einem Nichtleiter in Berührung steht, ebenso verhalten sich Aminosäuren u. Peptone. Die Kombination von Nichtelektrolyt + Narkoticum (A.) wirkt der Nichtelektrolytwrkg. entgegen. Die Durchlässigkeit für Salze wird reversibel gesteigert. Für die Außenseite der Froschhaut ist es belanglos, ob sie von einer Elektrolyt- oder Nichtelektrolytlsg. umspült wird. Mit einer ganz geringen Menge Alkali oder Säure durchlässiger gemacht, ist auch an ihr der Salzeffekt deutlich nachweisbar. An der abgetöteten Membran gilt weder der eigentliche, noch der umgekehrte Salzeffekt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 488—502. 1923. Halle, Univ.) FRANK.

E. Wertheimer, *Weitere Studien über die Permeabilität lebender Membranen*. V. *Über die Kräfte, die die Wasserbewegung durch eine lebende Membran bedingen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Wasserbewegung durch die lebende Froschhautmembran wird bestimmt durch den osmot. Druck der Lsgg., durch die elektr. Ladung der Elektrolyte u. durch eine noch nicht geklärte physiol. Triebkraft, die bewirken kann, daß, wenn innerhalb u. außerhalb der n. Froschhaut genau die gleiche Elektrolytlsg. oder Plasma oder W. sich befindet, eine Wasserbewegung von außen nach innen stattfindet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 591—602. 1923. Halle, Univ.) FRANK.

W. W. Radsimowska, *Die Wirkung verschiedener Säuren auf die Gewebezellen warmblütiger Organismen*. (Vgl. KRONTOWSKI u. RADZIMOWSKA, Journ. of Physiol. 56. 275; C. 1922. III. 1147.) Auf den Verlust der Lebensfähigkeit der Milzgewebe-

zellen junger Kaninchen ist bei $\frac{1}{2}$ -std. Einw. von Säurelsgg. sowohl p_H der Lsg. wie der Charakter der angewandten Säure von Einfluß. Nach ihrem Giftigkeitsgrade ist zu ordnen: HCl , $H_2SO_4 < H_3PO_4 < Citronensäure < Milchsäure < Essigsäure$. Am widerstandsfähigsten sind die Gewebszellen der Milz gegenüber HCl u. H_2SO_4 , deren H^- -Grenzkonz. bei $p_H = 2,85$ liegt. Am giftigsten ist die Essigsäure; ihre H^- -Grenzkonz. für das Wachstum lag bei $p_H = 5,21$ bis $5,10$. Eine entscheidende Rolle bzgl. des Giftigkeitsgrades von Lsgg. mit gleicher $[H^-]$ spielen die undissoziierten Moll. der Säure. Die H^- -Ionen dringen nicht in das Innere der unbeschädigten Zelle ein, aber sie fördern das Eindringen der undissoziierten Säuremoll. Die verschiedenen Arten von Zellen des Milzgewebes des Kaninchens verhalten sich gegenüber der angewandten Säure nicht gleich. (Biochem. Ztschr. 142. 36—43. 1923. Kiew, Bakteriolog. Inst.) WOLFF.

Rudolf Höber, *Die Wirkung der Ionen an physiologischen Grenzflächen*. Jede elektr. Reizung von Zellen geht mit Bewegung von Ionen einher, muß also auch von einer Änderung in der Konz. derselben begleitet sein, die in der Zelle das osmot. Verh. ändert. Da nach Ansicht des Vfs. das osmot. Verh. nur durch die Annahme von Membranen um die Zelle herum zu erklären ist, so ändern Ionenverschiebungen die Funktionen der Zellmembran. Ionenwrkkg. auf Zellen sind daher Wrkkg. auf Zellgrenzflächen, die elektr. Ladung der Zellen selbst durch Phasengrenzpotentiale bedingt. Zur Erklärung jener Ionenwrkg. kann man nach OSTWALD eine für Ionen verschieden durchlässige Membran (Ionensieb) oder im Sinne von HABER u. a. Veränderung eines Grenzflächenpotentials annehmen. Für die größere Wahrscheinlichkeit der ersten Annahme sprechen Verss. an Pflanzenzellen, nach denen deren osmot. Verhältnisse (Plasmolyse, Deplasmolyse) durch bestimmte Ionen verändert werden. (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 87. 255—71. 1922; Ber. ges. Physiol. 20. 358—59. 1923. Ref. HANDOVSKY.) SPIEGEL.

K. Spiro, *Die Wirkung der Ionen auf Zellen und Gewebe*. Jedem Elektrolyten kommt eine bestimmte Rolle im Leben der Organismen zu, u. zwar in jedem Organ eine für dieses charakterist. Wrkg. Das gilt auch bzgl. der Synergismen u. Antagonismen einzelner Ionen. Der Gesamtorganismus hat die Aufgabe, die Ionen-gleichgewichte in den einzelnen Organen zu regulieren u. aufeinander abzustimmen, wofür im Zwischenhirn besondere Zentren vorhanden zu sein scheinen, worin aber auch chem. Prozesse (Komplexbildung) Änderungen hervorrufen können. Patholog. veränderte Zellen haben veränderte Ionengleichgewichte. (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 87. 272—98. 1922; Ber. ges. Physiol. 20. 359. Ref. HANDOVSKY.) SP.

Otto Fürth, *Über einige Fragen des Kohlehydratabbaues und -aufbaues in der lebenden Zelle*. Zusammenfassender Vortrag über neuere Forschungen. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 1—3. 11—13.) JUNG.

E₁. Pflanzenchemie.

A. Eibner und K. Schmidinger, *Erste quantitative Analyse eines Leinöls. Zur Konstitution der Leinöle*. Ein holländ. Leinöl mit den Kennzahlen Jodzahl 173,6, SZ. 2,3, Oxysäuren 0,50% enthielt Unverseifbares nach MORAWSKI u. DEMSKI 1,0%, Glycerin nach WILLSTÄTTER u. MADINAVETIA 4,1%, freie Fettsäuren nach EIBNER u. MÄGENTHALER 92,2%, gesätt. Fettsäuren nach FARNSTEINER 8,25%. Sowohl aus der Hexabromidzahl von 50,6 unter Anwendung der Wickschen Korrektur wie auch aus der Hexatetrabromidbest. ergab sich übereinstimmend 20,1% α -Linolensäure, 17,0% α -Linolsäure. Im Filtrat der Hexatetrabromidbest. wurde durch Bromieren in Ätherlsg. u. Fällung mit P.Ae. nach Entfernung des Br_2 -Überschusses, Entbromung des Nd. nach ROLLET u. anschließende erneute Bromierung, wobei Hexabromlinolensäure, Ausbeute 11,6%, entstand, 2,7% Isolinolensäure nachgewiesen. Durch Berechnung wurden dann weiter 41,8%

β -Linolsäure u. 4,5% Ölsäure erhalten. Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an β -Linolsäure bei dem geringen Ölsäuregehalt. α - u. β -Linolsäure sind also im Leinöl der entscheidende Trockenfaktor, auch der niedrige Ölsäuregehalt; denn ein Öl trocknet um so normaler, je niedriger sein Ölsäuregehalt ist. — Durch Einleitung von N_2O_8 in das Öl nach vorhergehender Entfernung der festen Glyceride bei Ggw. von Aceton nach TOMONE wurden 0,6% Dielsaidopalmitin erhalten. Mithin muß die Ölsäure, deren Gesamtgehalt 4,5% betrug, in weiterer Bindung, aber nicht als Triolein, vorkommen. Durch Bromierung des Leinöles in Ä. wurden 54,2% eines weißen Prod., F. 139—140°, Br-Gehalt 56,7% erhalten, das in der 20-fachen Menge Tetralin gel. u. unter Zusatz von Aceton krystallisiert wurde. Die Analyse ergab die Zus. des Bromides des *Dilinolenmonolinolsäureglycerides*, Br 59,39%, Glycerin 1,82%, C 32,0%, H 4,5%, F. 155—156°, α -Modifikation der Linol- u. Linolensäure, weil das Bromid in Ä. wl. ist. Einsäurige Glyceride sind anscheinend nicht vorhanden. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 293—302. 1923. München, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Gasaburo Hattori und Shigeru Komatsu, *Das Protamin von Coix lacryma L.* Das mit 80%ig. A. aus dem kleifreien Mehl gewonnene Protamin, Coicin, hatte, nach OSBOBNE u. HARRIS untersucht, 19,82% NH_3 -N, 4,44% Basen-N, 1,39% Nichtbasen-N, 32,81% Monoamino-N, 41,54% Imino-N, bezogen auf Gesamt-N. Es fanden sich 20,65% Glutaminsäure, 4,10% Leucin, 1,46% Tyrosin, 0,20% Arginin 1,88% Histidin, 0,76% Lysin. (Journ. of biochem. 1. 365—69. 1922. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 373. 1923. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

H. v. Euler und K. Josephson, *Saccharase III.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1097; C. 1923. III. 73.) Bei neuen Verss. (Reinigung mit A., Tonerde, Kaolin, Tonerde) erhielten Vff. Präparate ähnlichen Reinheitsgrades wie in den früheren Arbeiten, der sich auch durch Wiederholung der Kaolinadsorption nicht mehr steigern ließ; hieraus schließen Vff., daß ein Wert von $J_f = 250$ eine angenäherte Grenze für die Reinigung mit diesen Methoden bedeutet. Vff. betonen, daß ihre Werte für den Reinheitsgrad sich stets auf die Aktivität der nicht eingeeengten dialysierten Lsg. beziehen; sie halten es für wahrscheinlich, daß der N-Gehalt ihrer Präparate zum größten Teil dem Enzym zuzuschreiben ist. Die Bindungsart des N im Saccharasekomplex erinnert an diejenige in gewöhnlichen Eiweißstoffen; freier Amino-N ist wenig vorhanden, dagegen findet man nach Hydrolyse mit HCl 60—70% des vorhandenen N als Amino-N. Hinsichtlich der sog. typ. Eiweißrkk. weichen die Saccharasepräparate erheblich von den bisher untersuchten Proteinen ab; die Eiweißstoffe kommen aber den Eigenschaften der hochaktiven Saccharasepräparate am nächsten; die Auffassung der Saccharase als „proteinähnlicher“ Substanz steht mit den Angaben von WILLSTÄTTER u. KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 28; C. 1923. I. 1129) kaum im Widerspruch; die spezif. Enzymwrkg. der Saccharase hängt nahe mit den amphoterer Eigenschaften des Enzymproteins zusammen. — An Präparaten verschiedenen Reinheitsgrades (1:20) ermittelten Vff. durch Diffusionsmessungen das Mol.-Gew. des Saccharasekomplexes zu rund 20000. — Der bisher von Vff. wie von WILLSTÄTTER, GRASER u. KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 1; C. 1923. I. 352) gefundene hohe Aschengehalt ist auf Verunreinigungen zurückzuführen; Vff. erhielten jetzt durch 18tägige Dialyse eines sehr reinen Präparates ($J_f = 242$; 5% Asche) ein nur wenig in seiner Aktivität geschwächtes Präparat ($J_f = 213$) mit 0,13% Asche; es kann noch nicht entschieden werden, ob dieser geringe Aschengehalt auch den Verunreinigungen zuzuschreiben ist. An diesem Präparat wurde die saure u. bas. Dissoziationskonstante vorläufig zu $K_a = 10^{-7}$ bzw. $K_b = 10^{-11}$ ermittelt, woraus sich der isoelektr. Punkt der Saccharase für 20° zu $pH = 5$ berechnet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 299—302. Stockholm, Univ.) A. R. F. HESSE.

B. Fricke und P. Kaja, Über Fermentreinigung durch Elektrodialyse und Elektroosmose. I. Malzdiastase. Durch aufeinanderfolgende Elektrodialyse u. Elektroosmose erhielten Vff. ein Diastasepräparat von 4,6mal größerer Aktivität, das außer ganz schwacher Rk. nach MILLON keine Eiweißrkk., dagegen sehr stark die Rk. auf Kohlenhydrate nach MOLISCH zeigte. Als Ausgangsmaterial diente „Diastase absol.“ von MERCK, die bis auf 12% Rückstand mit brauner Farbe im W. l. war. 1 ccm der 5%ig. Lsg. baute bei 23° 10 ccm 1%ig. Lsg. von KAHLBAUMS l. Stärke in 55 Min. bis zum Verschwinden jeder Färbung mit Jod ab; die Wirksamkeit der Lsg. nahm in den ersten Tagen bis zur Erreichung des angegebenen Höchstwertes zu. Die Wirksamkeit der erhaltenen Präparate wird beurteilt nach den Zeiten bis zum Verschwinden jeder Färbung mit Jod bei Vergleichsansätzen mit gleichem Trockengehalt an Ferment, gleichem Stärkegehalt u. Gesamtvoll.

Die erste Reinigung erfolgte in einem elektrol. Dreizellenapp. aus Steinzeug (Kohlenanode; Eisendrahtnetzkatode). Die in der mittleren Zelle befindliche 1 bis 5%ige neutrale Fermentlg. ist von den beiden mit dest. W. gefüllten Seitenzellen durch 12%ige Eg.-Kollodiummembranen getrennt; die Herst. der Membranen, deren Undurchlässigkeit für Diastase geprüft wurde, wird beschrieben. Stieg nach Anlegung von 220 bzw. 22 V Klemmenspannung die Stromstärke auf 4,5 bis 6 Amp. $\times 10^{-3}$ /qcm, so wurde das dest. W. erneuert u. dies so oft wiederholt, bis bei einer neuen Füllung mit W. die Stromstärke nicht mehr zunahm. Die Temp. im Mittelraum stieg so nicht über 30°. — Die von einem flockigen Nd. (Globuline) abfiltrierte heller gefärbte Enzymlg., deren Trockengewicht auf 13–18% vermindert war, war 2,1–2,5mal wirksamer als die Ausgangslsg. Die durch teilweises vorsichtiges Ausfrierenlassen weiter gereinigte Lsg. gab nur noch schwach die Miltonsche, dagegen starke Rk. nach MOLISCH. In der von 5% auf 1% verminderten Asche fand man K', PO₄', SO₄', während vor der Reinigung außerdem von Ca'', Mg'', Na', Cl' vorhanden waren; N-Gehalt von 6,14 auf 3,51% vermindert. — Die so gereinigte Fermentlg. unterwarf man der Elektroosmose in einem 5-Zellenapp., dessen Mittelzelle mit für Diastase durchlässigen (Pergament-) Membranen, dessen Seitenzellen gegen die Elektrodenräume mit undurchlässigen Membranen versehen waren. Nach 5tägiger Elektroosmose war die Aktivität der Fermentlg. (39% der angewandten Menge) auf $\frac{1}{3}$ gesunken; das anodisch Gewanderte (32%) zeigte keine Wirksamkeit, während das kathodisch Gewanderte (16%) „hochreine Diastase war, deren Aktivität 4,6 (gegen das Ausgangspräparat = 1) betrug“. Millon schwach; alle anderen Eiweißproben negativ; Molisch stark; 3,28% N. Verluste fanden statt durch Adsorption an Membranen; bei Arbeiten mit 220 V (anstatt 22 V) Klemmenspannung trat Enzymzerstörung ein (vgl. FRÄNKEL u. HAMBURG, Beitr. z. Physiologie 8. 389; C. 1906. II. 804). — Mit Frl. E. Hofmeister fanden Vff. Vervierfachung der *Invertin*aktivität eines durch Elektrodialyse gereinigten Hefeautolysates bei Verschwinden der Eiweißproben bis auf schwache Xanthoproteinrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 310–13. Münster i. W., Univ.) A. R. F. HESSE.

B. Fricke und P. Kaja, Über Inhomogenität und sonstige Eigenschaften von Malzdiastase. Mit einer von den Vff. als nicht sehr empfindlich bezeichneten Methode (Einzelheiten s. Original) war eine Verschiebung des Aktivitätsverhältnisses der dextrin- u. der maltosebildenden Funktion der Diastase bei der Reinigung (s. vorst. Ref.) nicht nachzuweisen. — Viscositätsmessungen in Abhängigkeit von der Zeit deuten dagegen auf eine mit zunehmender Reinheit im Verhältnis zur übrigen Aktivität erfolgende Abnahme des Verflüssigungsvermögens hin. — Bei Ulfiltration erwies sich Malzdiastase als sehr feinteilig. — Aktivierung oder Hemmung durch Salzgemische bzw. Auszüge der Fermentasche wurden nicht beobachtet. — Trypsin hatte in schwach sodaalkal. Lsg. bei 30° keinen Einfluß auf die Wirksamkeit der ungereinigten Diastase, ein Zeichen für die Unwichtigkeit

des vorhandenen Eiweißes. — Uranylacetat (u. ähnlich Pb-Acetat) schadete in geringen Mengen nicht, wenn noch Eiweiß in der Enzymflsg. war. Setzte man aber soviel Uransalz zu, daß dieses nicht mehr mit dem Eiweiß vollständig ausgefällt wurde, so trat Schädigung ein. Eiweiß ist demnach kein wesentlicher Bestandteil der Malzdiastase. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 313—16. Münster in W., Univ.)

A. R. F. HESSE.

Suguru Miyake, *Chemische Studien über Maispollen. I. Isolierung von Phytosterin und Inosit.* Der Pollen stammte von einer japan. Zahnmaissorte (Southern Horse Tooth) u. enthielt W. 43,42, Rohprotein 14,33, Rohfett 1,55, Rohfaser 5,12, Rohasche 1,79, N-freien Extrakt 33,79, Reinprotein 10,32, Stärke 16,19, Dextrin 0,80, reduzierende Zucker 0,59 (als Glucose), nichtreduzierende Zucker 7,80, Pentosan 5,73%. (Journ. of biochem. 2. 27—32. 1922. Sapporo, Hokkaido Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 415. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

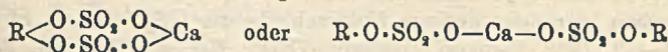
A. J. Ultée, *Stickstoffreiche Milchsäfte.* Durch merkwürdig hohen N-Gehalt zeichneten sich folgende Milchsäfte aus:

Nr.	Milchsafft von	Trocken-	N	N in der
		substanz		
		%	%	%
1.	Artocarpus integra Merr. . .	24,09	1,23	5,10
2.	Antiaris toxicaria Lesch. . .	26,42	1,37	5,20
3.	Broussonetia papyrifera Vent. .	36,55	1,63	4,49
4.	Ficus cordifolia Bl.	25,76	3,28	12,72
5.	Ficus callosa Willd.	29,27	4,25	14,52

Die Säfte 1—3, mit viel Harzen, waren milchig, 4 noch deutlich trübe, 5 sieht wie eine Gummiarabicumlsg. aus: alle Säfte waren arm an oder ganz frei von Kautschuk. Säfte nahe verwandter Pflanzen waren wie von Ficus fulva mit 0,26%, Artocarpus communis Forst mit 0,32% arm an N. Die N-reichen Milchsäfte lassen sich schwierig durch A. koagulieren, die N-armen sehr leicht. (Bull. Jardin. botan. Buitenzorg 5. 245—46. 1923. Sep. v. Vf.)

GROSZFELD.

Paul Haas und Barbara Russell-Wells, *Über die Bedeutung des Aschengehaltes einiger mariner Algen.* Vergleich des Sulfatgehaltes der Asche u. des bei Hydrolyse erhaltenen zeigt an, daß in vielen Algen Ca-, Na- oder K-Salze von Ätherschwefelsäuren der Formulierung:



vorkommen; namentlich in Chondrus crispus, Ceramium rubrum, Delesseria sanguinea, Delesseria alata, Polysiphonia fastigiata, Plumaria elegans, Ascophyllum nodosum u. Laminaria digitata, dagegen nicht in Cetraria islandica. Man benutzt für derartige Unterss. am besten ein wss. Dialysat. (Biochemical Journ. 17. 696 bis 706. 1923. Cambridge, Univ.-Coll.)

WOLFF.

E. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

J. Noguchi, *Über die Hexosemonophosphatase der Takadiastase.* In der Takadiastase ist ein Ferment enthalten, das imstande ist, die Salze der Hexosemonophosphorsäure bei 37° zu zerlegen. So wird aus dem hexosemonophosphorsäuren Barium Ba-Phosphat in Form eines Gels in Freiheit gesetzt. Wählt man die zugesetzte Fermentmenge genügend groß, so wird das Substrat prakt. vollständig gespalten. (Biochem. Ztschr. 143. 190—94. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie u. Biochemie.)

LINHARDT.

H. Hérisséy und J. Cheymol, *Synthetisierende Wirkung der α -D-Mannosidase in Gegenwart einiger einwertiger Alkohole.* (Vgl. HÉRISSEY, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 779; C. 1923. III. 1232.) Daß, wie anzunehmen, das genannte Ferment nicht nur auf α -Methyl-D-mannosid, sondern auch auf die entsprechenden Mannoside mit höheren Alkoholen spaltend wirkt, konnte nicht erwiesen werden, da diese Mannoside nicht bekannt sind. Es wird nun die Umkehrung der Rk., die Synthese der Mannoside durch das Ferment, durch Verschwinden von Mannose in Gemischen mit A., n. u. Isopropylalkohol u. n. Butylalkohol nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 123—25.) SPIEGEL.

Marc H. van Laer und B. Duvinage, *Die Entwicklung des Phosphors im Verlauf der Keimung.* Eingeweichte Gerste verliert bei der Keimung ca. 10% des P; der Verlust betrifft das Stroh, aber auch Endosperm u. Samen. Im Laufe der Keimung wandert P aus dem Endosperm in den Keimling. Darren des Gerstenkorns bedingt nur geringe Änderungen, Entkeimen des Malzes führt zu neuem Verlust. Die Verhältnisse liegen für I. P ähnlich wie für Gesamt-P, die Keimung führt zu einer beträchtlichen Löslichmachung, u. offenbar ist es der so veränderte P, der zum Keimling wandert; doch bleibt stets ein Teil des P in den Würzelchen als unl. zurück. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 355—57. 1923. Gand, Inst. sup. des ferment.) SPIEGEL.

Koji Miyake und Masashi Adachi, *Chemische Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit der Reisarten gegen die „Imochi-Krankheit“.* Erster Bericht. Vergleich der hauptsächlichsten chemischen Bestandteile von vorläufig zwei in Hokkaido angebauten Reisarten, einer empfänglichen und einer widerstandsfähigen. Zweiter Bericht. Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Wachstum des Pilzes. I. Die empfänglichste Reisart, das rot begrante, frühreife „Akage“, u. die widerstandsfähigste, das durch Entw. daraus hervorgegangene grannenlose „Bozu“, zeigen gleichmäßig von Erscheinen der Ähren bis zum Stadium der Entw. zu milchreifen Samen Verminderung der relativen Mengen von N u. Eiweiß, Vermehrung von Kohlenhydraten, Aschenbestandteilen, Kieselsäure. Akage hat mehr Zucker, Eiweiß, Mg, K u. PO_4 , Bozu mehr anorgan. Verb. wie Kieselsäure, wodurch Verstärkung der Gewebe erreicht u. dem Pilz das Eindringen erschwert wird. Bei beiden enthalten die Knotenstücke mehr zum Gedeihen des Pilzes notwendige Stoffe als die Zwischenknotenstücke, diese mehr Kieselsäure.

II. Der Pilz kann in Nährmedien von $pH < 3,1$ nicht wachsen, bei höherem gedeiht er um so besser, je höher der Wert ist. Zwischen den Säften von Akage u. Bozu bestehen nur sehr geringe Unterschiede der $[H^+]$. (Journ. of biochem. 1. 223—39. 241—47. 1922. Sapporo, Hokkaido-Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 416—17. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Jules Stoklasa, *Über die physiologische Funktion des Jods im Organismus der Zuckerrübe.* Die einzelnen Pflanzenfamilien verhalten sich verschieden gegen J. Eine Nährlsg. mit 0,005 g im Liter in Form von KJ ist für Gramineen schon in 22 Tagen giftig, für Papilionaceen erst nach 45 Tagen, während Hydrophyten u. Hygrophyten auch durch 0,006 nicht geschädigt werden u. Halophyten, zu denen Beta maritima gehört, noch höhere Gaben vertragen. Dagegen sind die Xerophyten u. mehr noch die Mesophyten gegen J sehr empfindlich. Dieses wird durch das Wurzelsystem aufgenommen, u. diese Absorption hat sich günstig für die Entw. der Zuckerrübe gezeigt, die an Wurzel- u. Blättergewicht zunimmt. Dabei zeigt sich besonders in den Blättern erhöhter J-Gehalt, dem Vf. Bedeutung für die Photosynthese zuschreibt. Der Zuckergehalt, der bei Topfverss. eher noch etwas erhöht war, ging bei Feldverss. mit 1,72 kg J pro ha nur wenig, bei 4—5 kg aber erheblich zurück (besonders bei Fortsetzung durch mehrere Generationen), wobei eine gewisse

Menge *Arabinose* in der Wurzel auftrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 120 bis 122.) SPIEGEL.

St. Konsuloff, *Die Erhöhung des Ernteertrages durch die Popoff'schen Stimulationsmethoden*. Durch chem. Reizung der Embryonalzellen (Pflanzensamen) kann der Ertrag um 20—50% u. mehr gesteigert werden, wahrscheinlich durch Steigerung der Oxydation u. damit der Lebensprozesse. Nach Verss. namentlich an Hirse, Mais, Weizen, Zwiebeln, Gerste, Reis, Rüben, Tabak usw. kommen hauptsächlich Lsgg. von $MgCl_2$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, KCl , K_2AsO_3 , *Methylal* in Betracht. (Umschau 28. 24—26.) WOLFF.

Stanislas Golinski, *Untersuchungen über die Veränderungen des Chemismus der auf die Kartoffeln und auf Lyciet (*Lycium barbarum* L.) gepfropften Tomaten*. Bei Pflanzung auf Kartoffeln steigt ihr Säuregehalt, besonders bei einer langvegetierenden Kartoffelsorte (Early Rose). Bei Pflanzung auf Lycium sind die Ergebnisse bzgl. Acidität unregelmäßig, steigt aber der Zuckergehalt beträchtlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 223—25.) SPIEGEL.

C. E. A. Winslow, J. S. Falk und M. F. Caulfield, *Elektrophorese von Bakterien unter Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und der Gegenwart von Natrium- und Calciumsalzen*. Bakterien wandern in dest. W. zur Anode. Bei pH 3,0 besteht ein Maximum der Wanderungsgeschwindigkeit, bei höherer Acidität geht die Wanderung zur Kathode, bei pH 1,0 hört sie auf. Mit zunehmender Alkalescenz über 3,0 nimmt die anod. Wanderung konstant zu. Neutralsalze verlangsamen, Ca mehr als Na bei gleicher Konz. — Bei Ggw. von Salzen liegt das Maximum bei pH 7,0, der Stillstand bei 9—10,0. — Unter den Versuchsbedingungen fehlten starke Änderungen der DE. Die Ergebnisse lassen sich verstehen nach den Gesetzen des „Donnan“-Gleichgewichts an der Phasengrenze von Bakterienzelle u. umgebendem Medium. (Journ. Gen. Physiol. 6. 177—200. 1923. New Haven.) MÜ.

Henry Cardot und Henry Langier, *Modifikationen des Milchsäurebacillus unter dem Einfluß hoher Salzkonzentrationen. Beständigkeit der unter der Einwirkung von Kaliumchlorid erworbenen Veränderungen*. Von Alkalimetallsalzen setzen besonders Na_2SO_4 , $NaCl$ u. KCl die Säuerungsfähigkeit der Milchsäurebacillen stark herab. An KCl gewöhnte Stämme vertragen nicht nur größere KCl -Konz., sondern auch andere Salze ($NaCl$, weniger deutlich $MgSO_4$) besser als Kontrollstämmen, während gegenüber Zucker u. Glycerin die Widerstandsfähigkeit nicht gesteigert ist, es sich also nicht um osmot. Wrkgg. im allgemeinen handelt. Die mit KCl gewonnenen Dauermodifikationen blieben auch bei Fortzüchtung auf n. Nährböden (6 Wochen) bestehen. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 21. 54—69. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 494. Ref. ARNBECK.) SPIEGEL.

Marin Mollard, *Neue Untersuchungen über die Bildung von organischen Säuren durch Sterigmatocystis nigra in außer Gleichgewicht befindlichen Medien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 881; C. 1922. III. 276.) Die B. von *Gluconsäure* ist nach den Unterss. in Nährböden wechselnder Zus. ausschließlich dem Mangel an N zuzuschreiben. Wird dieser beseitigt, so entstehen auch in salzarmen Nährböden lediglich Oxal- u. Citronensäure; zugleich wachsen die Ernten u. wird der Zucker schneller ausgenutzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 41 bis 45.) SPIEGEL.

M. Pawlow, *Einwirkung von Lymphocyten auf Tuberkelbacillen in vitro*. Mit Rücksicht auf in der Literatur angegebene Beziehungen zwischen Lymphocytose u. tuberkulösen Prozessen u. Angaben über V. stark lypolyt. u. auch proteolyt. Fermente in Lymphocyten hat Vf. durch wiederholtes Gefrierenlassen u. Auftauen von Lymphocyten gewonnene Extrakte auf Tuberkelbacillen einwirken lassen u. dadurch schwerste Schädigungen in der Struktur der Bacillen herbeigeführt. (Ztschr.

f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 38. 181—84. 1923. Charkow, Staatl. medicin. Inst.) SPIEGEL.

P. Remlinger, *Verschiedenheit der Wirkung des Glycerins in Hinsicht auf das Straßenvirus und das Virus fixe*. Wie beim Trocknen über KOH, verlieren auch in Glycerin die Marktstückchen mit „virus fixe“ (Passagevirus) ihre Virulenz weit schneller als solche mit Straßenvirus, in 7—8 gegenüber 20—21 Tagen. (C. r. soc. de biologie 89. 1132—33. 1923. Tanger, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

F. W. J. Boekhout und J. van Beynum, *Über einen Käseschimmel*. Ein von der Kruste eines Goudakäses mit blau gefärbten Stellen isolierter Pilz rief bei Ggw. von Fe-Salzen in Casein einen blauen Ton hervor; auch der Goudakäse enthielt Fe infolge Verwendung von Fe enthaltendem Quellwasser bei der Bereitung. Das Mycel des Pilzes ist farblos, die Sporen sind braun. Einzelne Mutationen mit weißer Sporenfarbe liefern die blaue Rk. mit Fe-Salzen. Der Pilz kann Zucker u. andere C-Quellen entbehren u. lebt auf Eiweißkörpern oder Pepton, die Rk. z. B. von Milch, bleibt amphoter. 20% NaCl hindern das Wachstum nicht; zugesetzte Säure wird durch das Pilzmycel bald neutralisiert. Sporen entstehen bei ungefähr neutraler Rk. Die blaue Farbe ist eine Verb. von Fe⁺⁺⁺ mit einem Stoffwechselprod. des Schimmels, ohne Fe werden die Nährböden dunkelrotbraun. — Am meisten gleicht der Pilz *Oospora otophila*. (Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hcorn, Jahresbericht 1922. 95—100. Sep. v. Vf.) GROSZELD.

Ida Smedley Maclean und Dorothy Hoffert, *Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel der Hefe*. In O₂-haltigem W. verschwindet ein Teil, etwa $\frac{2}{3}$, der ursprünglich vorhandenen Kohlenhydratmenge der Hefe, während die Fettmenge sich etwa verdoppelt; Propyl-, Butyl- u. *i*-Amylalkohol in $\frac{1}{10}$ -m. Konz. hemmen, die Na-Salze von Ameisen-, Propion- u. Butter Säure, *i*-Propylalkohol u. Aceton in gleicher Konz., 0,5%ig. Glykollsg., 0,5 u. 5%ig. Glycerinslg. wirken wie W., noch stärker A. u. die Na-Salze von Eg., Brenztrauben- u. Milchsäure. In O₂-haltigen, 0,5%ig. Legg. von A. oder den Na-Salzen von Eg., Milch- oder Brenztraubensäure steigt der Fettgehalt wie bei 0,5%ig. Glucose, jedoch bei weiterem Anstieg der Konz. dieser Verbb. nicht proportional den entsprechenden Zuckerkonz.; die B. von Fett erfolgt bei diesen Verbb. vielleicht indirekt über vorerst aufgebaute Kohlenhydrate. Beläßt man Hefe 45 Stdn. in Legg. von Fructose, Glucose oder Saccharose, so sind die Zellen mit Fett u. mit Kohlenhydraten angefüllt, abhängig von der Zuckerkonz., unabhängig von der Natur des Zuckers; jedoch flacht sich der Anstieg, namentlich des Fettgehaltes, mit steigender Zuckerkonz. des Mediums ab. Maltose unterscheidet sich von diesen Zuckern insofern, als hier die Zellen mehr Kohlenhydrat u. weniger Fett speichern; sie wird allem Anschein nach vor der Assimilation nicht in Glucose gespalten, sondern als solche aufgenommen u. zu Reservekohlenhydrat aufgebaut. O₂-Gehalt des Mediums steigert stets die B. von Fett, mindert eher die von Kohlenhydraten, ebenso Zusatz von Na₂HPO₄ + KH₂PO₄; bei nicht O₂-reichen Medien ist hier aber die B. von Fett gering oder fehlt ganz. Bei Zusatz von etwa 0,4% Alkaliphosphat zu den verschiedenen Zuckerlegg. wird Phosphat proportional der Zuckerkonz. von der Zelle aufgenommen, u. zwar in erhöhtem Maße aus O₂-reichen Legg. (Biochemical Journ. 17. 720—41. 1923.) WOLFF.

H. K. Sen, *Über die carboxylatische Spaltung der Dimethylbrenztraubensäure und die Herstellung der α -Ketoisovaleriansäure*. Analog der α -Keto-n-capronsäure wird auch die Dimethylbrenztraubensäure, (CH₃)₂-CH-CO-COOH, von Hefe glatt vergoren. Die Spaltung, die in CO₂ u. (CH₃)₂-CH-CHO erfolgt, kann mit frischer Hefe, noch besser mit Trockenhefe herbeigeführt werden. Rund 50% der Theorie an Isobutylaldehyd wurden dabei ermittelt; die Ausbeute stieg auf 75%, wenn in Anwesenheit von Na-Sulfit u. Acetatpuffer vergoren wurde. Isobutylalkohol u.

Acetaldehyd traten in Spuren auf. — Die Dimethylbrenztraubensäure wurde dargestellt aus Isopropylacetessigester durch Behandlung mit Äthylnitrit; das entstehende Oxim des α -Ketoisovaleriansäureäthylesters geht unter Einw. von Nitrosylschwefelsäure bei niedriger Temp. direkt in Dimethylbrenztraubensäure über. *Oximinoisovaleriansäureäthylester*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}:\text{NOH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus PAe. F. 58° (vgl. BOUVEAULT u. WAHL [C. 1901. I. 726] geben F. 55° an), Kp.₁₃ 128—131°. *Dimethylbrenztraubensäureäthylester*, Kp.₁₃ 72°. *Semicarbazon*, aus b. A. prismat. Nadeln, F. 102—103°. *Dimethylbrenztraubensäure*, Kp.₁₁ 76—78° (vgl. BAUER, Journ. f. prakt. Ch. 80. 97; C. 1909. II. 1320). (Biochem. Ztschr. 143. 195—200. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie u. Biochemie.) LINHARDT.

Takaoki Sasaki, *Über die Bildung der Anthranilsäure aus l-Tryptophan durch Subtilisbakterien*. Aus 12 g Tryptophan werden so 0,63 g Anthranilsäure gewonnen, zu deren Abscheidung sich CuSO_4 im Gegensatz zu bas. Cu-Acetat bewährte. (Journ. of biochem. 2. 251—54. 1923. Tokio, Kyoundo Hosp.; Ber. ges. Physiol. 20. 371. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

E₃. Tierchemie.

Yasuro Masai und Tokujiro Fukutomi, *Beitrag zur Kenntnis der wechselseitigen Beziehungen zwischen den organischen Phosphorverbindungen und den organischen Phosphaten im tierischen Organismus*. Unterss. an Hühneriern unmittelbar nach dem Legen u. in bestimmten Zeiträumen während der Bebrütung. „Phosphatid-P“ nimmt bis zum 14. Tage rasch ab, Gesamt-P u. Phosphat-P vermehren sich bis zum 16. Tage beinahe parallel, dann dieser schneller. „Organ gebundener P in saurer wss. Lsg.“ (aus dem mit NH_3 neutralisierten, dann eingetrockneten HCl-Auszug durch NaOH extrahiert) ist im Verhältnis zum Gesamt-P unbedeutend u. während der ganzen Bebrütungszeit fast unverändert. Residualprotein-P (Vitellin-P + Nuclein-P) vermindert sich wie Phosphatid-P bis zum 14. Tage, nimmt dann bis zum 16. Tage ab (?) u. vom 18. Tage wieder rasch ab, wonach Vitellin-P, anscheinend durch Umwandlung in Nuclein-P, verschwindet. Phosphatid-P u. ein Teil des Vitellin-P gehen während der Bebrütung in Phosphat über. (Journ. of biochem. 2. 271—78. 1923. Osaka, Med. Akad.; Ber. ges. Physiol. 20. 368—69. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

W. Heubner, *Das Verhalten des Calciums im Tierkörper*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 135. 248; C. 1923. III. 682.) Allgemeinverständliche Übersicht. (Umschau 28. 8—10.) WOLFF.

Yoshiyuki Toyama, *Untersuchung über den Oleinalkohol*. Als unverseifbaren Bestandteil einiger Trane hat Vf. früher (vgl. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse 29. 237; C. 1923. I. 111) *Oleinalkohol* isoliert u. vermutet, daß diesem die Konst. eines *Octadecen-(9)-ol-(1)*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ zukommt. Diese Vermutung wurde jetzt bestätigt. Der Acetylerster des im *Rabukazameöls* vorkommenden Oleinalkohols lieferte durch Oxydation mit KMnO_4 *Nonylsäure* u. *Acetyloxynonylsäure*. Der aus Ölsäureäthylester dargestellte Oleinalkohol ist mit dem aus dem Tran erhaltenen ident. Eine wechselseitige Umwandlung von Olein- u. Elaidinalkohol beim Erhitzen oder Acetylieren findet nicht statt. Beide Alkohole unterscheiden sich scharf durch ihren F.

Versuche. Darst. von Oleinalkohol aus Rabukazameöl. Der Dest.-Rückstand des zur Prüfung auf Pristan benutzten Öls wird in Ca-Seife übergeführt u. mit h. Aceton extrahiert. Bei der Vakuumdest. geht das Unverseifbare in das Destillat über; dieses wird in Aceton gel. durch Kältemischung abgekühlt u. die abgeschiedene feste M. filtriert, durch Konzentrieren des Filtrats u. Abkühlen wird auf diese Weise *Cetylkohol* entfernt, es hinterbleibt schließlich ein fl. Rückstand von Oleinalkohol; dieser wird acetyliert: Essigester Kp.₁₆ 215—220°, schwach gelb-

lich, n_D^{20} 1,4515, n_D^{15} 1,4533, D_4^{20} 0,8704, D_4^{15} 0,8738; beim Verseifen: *Oleinalkohol*, $C_{18}H_{36}O$, Kp_{15} 208–210°, farblose Fl., n_D^{20} 1,4607, n_D^{15} 1,4625, D_4^{20} 0,8489, D_4^{15} 0,8522. — Oxydation des Essigesters mit $KMnO_4$ in Eg. gab ein gelbes Öl: 1. Fraktion *Nonylsäure* (*Pelargonsäure*), $C_9H_{18}O_2$, Kp_{10} 186–192°, farblos; Ca-Salz, $(C_9H_{17}O_2)_2Ca$ aus CH_3OH F. 207°. — 2. Fraktion *Acetyloxynonylsäure*, $(C_9H_{17}O_2)COCH_3$, Kp_{15} 200–26°, farblose Fl., n_D^{20} 1,4460, n_D^{15} 1,4479, D_4^{20} 1,0265. *Freie Ozensäure*, $HOOC(CH_2)_7CH_2OH$, feste M., beim Erwärmen dickfl. Öl, ll. in Ä., Aceton u. A., wl. in PAe. — Oleinalkohol aus Ölsäureäthylester. Die Ölsäure wurde aus Tsubakiöl gewonnen, der hieraus erhaltene Ester mittels Na + A. zum *Oleinalkohol*, $C_{18}H_{36}O$, reduziert; D_4^{15} 0,8523, D_4^{20} 0,8491, D_4^{40} 0,8367; n_D^{15} 1,4626, n_D^{20} 1,4607, n_D^{40} 1,4530; Kp_{10} 197°, Kp_{15} 209°, Kp_{20} 228°, Kp_{760} 333–335°. *Acetylverb.*, $C_{18}H_{34}O_8$, farblose Fl., bei -15° noch nicht erstarrend, ll. in organ. Lösungsm., D_4^{15} 0,8749, D_4^{20} 0,8715, D_4^{40} 0,8575; n_D^{15} 1,4541, n_D^{20} 1,4520, n_D^{40} 1,4437, Kp_{10} 208,4°, Kp_{15} 219°, Kp_{20} 238,5–239°, Kp_{765} ca. 340°. — Aus dem Tsubakiöl dargestellte Ölsäure wurde nach ARCHUBUTT in *Elaidinsäure* übergeführt, aus 85%ig. A. F. 42,9–43,5°, über den Ester wird durch Red. *Elaidinalkohol*, $C_{18}H_{36}O$, dargestellt, aus A. oder Aceton F. 35,0–35,5°, l. in organ. Lösungsm., D_4^{40} 0,8338, n_D^{20} 1,4522, Kp_{10} 198°, Kp_{15} 210°, Kp_{20} 229–230°, Kp_{765} ca. 333°; *Acylester*, $C_{18}H_{34}OCOCH_3$, farblose Fl., in Einw. kristallin. werdend, D_4^{15} 0,8726, D_4^{20} 0,8689, D_4^{40} 0,8550; n_D^{15} 1,4535, n_D^{20} 1,4514, n_D^{40} 1,4430; Kp_{10} 207,5°, Kp_{15} 219,5°; Kp_{20} 238–239°, Kp_{765} ca. 340°. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 13–16. Tokyo, Kaiserl. Anst. f. Chem. Techn.) HABERLAND.

C. H. Milligan, C. A. Knuth und A. S. Richardson, *Die Zusammensetzung von Walfischtran*. Der zur Unters. verwandte *Tran* hatte folgende Eigenschaften: Jodzahl 121,6, durchschnittliches Mol.-Gew. der Fettsäuren 277, feste Säuren 16,7% mit der Jodzahl 5,6. Das Prod. wurde verseift, die festen Säuren aus dem alkoh. Fettsäuregemisch als Pb-Salze niedergeschlagen, diese nach Umkrystallisieren aus A. mit verd. HNO_3 zers.; zur Gewinnung der fl. Fettsäuren wurden die erhaltenen Filtrate ebenfalls mit HNO_3 angesäuert. Beide Säurearten wurden getrennt in die Methylester übergeführt u. fraktionierter Dest. unterworfen (7–9 mm). Den Prozentgehalt an Estern berechnen Vff. aus den experimentellen Daten für die festen Säuren zu 13,6% *Myristinsäure*, 68,0% *Palmitinsäure*, 16,8% *Stearinsäure* u. 1,6% höhere ungesätt. Säuren. Das Mol.-Gew. der Ester der fl. Säuren ist größer als das der Ester der festen Säuren von gleichem Kp. (durchschnittlich 296 bzw. 260). In einer hydrierten Probe des *Tran*, die gleichfalls verestert u. fraktioniert dest. wurde, waren nach den experimentellen Daten zu schließen wahrscheinlich folgende Säuren anwesend: *Myristin-*, *Palmitin-*, *Stearin-*, *Arachin-*, *Behen-* u. *Lignocerin-*säure. Die Fettsäuren des Walfischtrans haben also einen C-Gehalt von 14–22 untermischt mit geringen Mengen höherer Fettsäuren. Die C_{18} -Säuren bestehen hauptsächlich aus *Ölsäure*. Eine annähernde Schätzung des Prozentgehalts der Fettsäuren im Walfischtran gibt nach Vff. folgende Werte: *Myristinsäure* 4,5%, *Palmitinsäure* 11,5%, *Palmitooleinsäure* 17,0%, *Stearinsäure* 2,5%, ungesätt. Säuren (fast ganz *Ölsäure*) 36,5%, ungesätt. Säuren: C_{20} 16%, C_{22} 10%, C_{24} 1,5% Unverseifbares 0,7%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 157–66. Ivorydale [Ohio], Procter u. Gamble Comp.) HABERLAND.

Maurice Piettre, *Trennung der Eiweißstoffe des Weißeis durch die Acetonmethode*. Das Verf. von Vff. u. VILA (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1466. 171. 371; C. 1920. IV. 615. 1921. I. 99) wird mit gewissen Abänderungen auf die Eiweißstoffe des Weißeis übertragen. Die mit 2 Vol. dest. W. verd., filtrierte, mit Ä. behandelte Lsg. wird durch Zusatz von HCl bis zur eben merklichen sauren Rk. gegen Lackmus (die erforderliche Menge ist an kleinen Proben auszuprobieren) von etwas Globulin befreit, dann bei 0° mit etwas weniger als 1 Vol. k. Aceton

langsam versetzt. Die ausgeschiedenen gelblichweißen Flocken werden abgesaugt, mehrmals mit trockenem Ä. gewaschen; Lsg., Ungelöstes mit etwas W., Waschwasser werden noch mit Ä. nach mäßiger Abkühlung gesätt., nach 24 Stdn. von dem Nd. (noch Globulin) getrennt. Dann werden auf 100 ccm 12—15 ccm 96%ig. Ä. zugegeben, 30 Min. in Kältemischung gekühlt u. zentrifugiert, mit den Waschwässern ebenso verfahren, die vom Ä. möglichst gut durch Absaugen befreiten Ausscheidungen, das Ovalbumin, in dest. W. gel. u., eventuell nach einer zweiten derartigen Reinigung, durch Erwärmen auf 54—55° bzw. 61—62° koaguliert. Das erhaltene *Albumin* hat $\alpha_D = -41^\circ 25'$. Nach seiner Abscheidung wird durch weiteren Zusatz von Aceton noch eine glänzend weiße Substanz von den Eigenschaften der Globuline gefällt, dann durch nochmaligen Zusatz der gleichen Acetonmenge das *Glucoproteid*, das entgegen vorhandenen Angaben Fehlingsce Lsg. beim Kochen direkt reduziert, ferner bei mäßiger Temp. Hg- u. Bi-Salze in alkal. Lsg. u. ammoniakal. AgNO₃-Lsg., N-Gehalt ca. 11,6%, $\alpha_D = -62^\circ 47'$. — Es wurden gefunden Globulin (1. Fällung) 1,80, Ovalbumin 1,45, Globulin (2. Fällung) 5,8, Glucoproteid 1,4% (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 91—93.) SPIEGEL.

G. O. E. Lignac, *Über hämoglobinogene Pigmente, insbesondere Malariapigment*. (Vgl. VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 240. 383; C. 1923. III. 1291 u. E. MAYER, VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 240. 117; C. 1923. IV. 522.) Nach der von E. MAYER angegebenen Methode ist es Vf. noch nicht gelungen, Fe im Malariapigment nachzuweisen. Die Verwendung einer Lsg. von K₄Fe(CN)₆ in HCl stellt nach Vf. einen Nachteil dar. Er wählt Lsgg. von KC₂O₈ in HCl, deren Konz. er am Gewebe ausprobiert. Nach solcher Behandlung glaubte Vf. das Fe-Ion freimachen u. dann mittels der Berliner Blaurk. nachweisen zu können. Der histochem. Nachweis würde sich im Gewebe selbst abspielen, doch gelang auch Vf. hier nicht der Nachweis von Fe im Pigmentkörnchen selbst. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 2671—76. 1923. Leiden.) LEWIN.

Nobuyoshi Fuse, *Kleine Mitteilung, betreffend den Fermentgehalt des Schlangenspeichels*. Speichel von Python 1 Stde. nach Fütterung hatte schwache, durch CaCl₂ verstärkbare, durch Kochen vernichtete amylyt. Wrkg. Fibrin, Olivenöl, Beine eines lebenden Frosches wurden vom Speichel nicht angegriffen. (Journ. of biochem. 1. 219—21. 1922. Sendai, Tôhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 492. 1923. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Ernst Schmitz, *Die Hormone*. Übersichtsreferat. Namentlich *Sekretin*, *Insulin*, *Adrenalin*, *Thyroxin*, die *Epithelkörperchen*-, die *Hypophysen*- u. die *Geschlechtsdrüsenstoffe* werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 593—95. 1923. Breslau.) WOLFF.

E. Emmerich und G. Domagk, *Die chemische Zusammensetzung des Herzmuskels bei verschiedenen Krankheiten*. Bei trüber Schwellung der Herzmuskulatur ist der N des koagulablen Eiweißes vermehrt, bei Schwielen u. Nekrosen vermindert. Die absol. Menge des koagulablen Eiweißes ist bei hypertroph. Herzen stark vermehrt, bei Atrophien vermindert. Lokal begrenzte Eiterungen führen bei intakten Nieren zu keiner Rest-N-Anhäufung, desgleichen nicht Lungentuberkulose u. Herzinsuffizienzen, dagegen akute gelbe Leberatrophie u. Nierenerkrankungen. Erhöhter Fettgehalt wurde bei Anämien u. Aorteninsuffizienzen gefunden. Erhöhter Wassergehalt fand sich immer bei atroph. Herzen, wobei gleichzeitig der Wert für das koagulable Eiweiß vermindert war. Der Wassergehalt ist außerdem vermehrt bei Nekrosen im Herzmuskel u. Amyloidnephrose. (Klin. Wchschr. 3. 62—66. Kiel, Städt. Krankenanst.) FRANK.

Marcel Guerbet, *Analyse einer Paraovarialcyste*. Die Cyste enthielt 9,2 Liter einer durchscheinenden, kann opaleszierenden, fast farblosen, leicht citronengelben, beim Schütteln schäumenden, lackmusalkal. Fl., spez. Gew. 1,005 bei 15°, fibrin-

u. fibrinogenfrei; sie trübt sich leicht nach Zugabe von Eg. 1 : 10, wird nach weiterem gleichen Zusatz wieder klar (Acidalbumin) u. gibt bei folgendem Erhitzen einen reichlichen Nd. von Albumin. Die Fl. enthält im Liter 8,1 g Asche, u. zwar 5,85 g NaCl; weiter Sulfate u. Carbonate, keine Phosphate; 0,22 g Harnstoff; 0,01 g Fettsubstanzen; 1,4 g Serin u. Globulin; 0,45 g Pseudomucin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 177—78. 1923.)

WOLFF.

E. Tierphysiologie.

Martin Jacoby, *Die neuen Methoden zur Darstellung von Fermenten*. Übersicht über neuere Ergebnisse der Fermentforschung. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1567 bis 1568. 1923. Berlin.)

FRANK.

Martin Jacoby, *Welcher Stoffe bedürfen die Organismen zur Bereitung von Fermenten?* Übersicht über Forschungsergebnisse an Fermenten. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1541—42. Berlin.)

FRANK.

Gensichi Mori, *Eine vorläufige Mitteilung über die Hemmungswirkung der Salze des Silbers und einiger anderer Schwermetalle auf die Amylase*. Die Hemmungswirkg. hängt stets in gleicher Weise von der Konz. des Metalles ab. Ihre Größe steht bei den Salzen von Ag, Au, Cu u. Pb im Verhältnis 1 : $\frac{1}{18}$: $\frac{1}{90}$: $\frac{1}{1400}$. Die Verhältnisse werden unter der Annahme, daß die Hemmung auf B. einer Verb. zwischen Metall u. Enzym beruht, erörtert. (Journ. of biochem. 2. 117—29. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 492. 1923. Ref. JACOBY.)

SPIEGEL.

Hans Pringheim und Harald Gorodiski, *Über die Sekretion und Aktivität der Speichelamylase*. Während die Angaben der Literatur über die Sekretion der Speichelamylase infolge mangelhafter Methodik recht unsicher u. zum Teil widersprechend sind, erzielt man nach einem stets gleichartigen Frühstück u. bei Unters. bei dem optimalen $p_H = 6,2$ eine sehr gute Übereinstimmung an abgesonderter Speichelmenge u. deren amylyt. Kraft. Radioakt. Zahnpasten sind auf die genannten Faktoren nicht von größerem Einfluß als inakt. Pasten. Die Unters. über Tagesschwankungen der Sekretion u. Aktivität sind in Tabellen niedergelegt. (Biochem. Ztschr. 140. 175—78. 1923. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

WOLFF.

Alfred F. Hess und M. Matzner, *Anorganischer Phosphor und Calcium in mütterlichem und fötalem Blut*. Im Ca-Gehalte bestanden im mütterlichen Blute während der letzten Schwangerschaftsmonate, im Nabelschnurblut u. 14 Tage nach der Entbindung keine wesentlichen Abweichungen vom n. Werte. Anorgan. P ist im Säuglingsblut höher als im mütterlichen, aber niedriger als bei größeren Kindern. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 75—76. 1922. New York City, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 451—52. 1923. Ref. SCHMITZ.)

SPIE.

Kiko Goto, *Über den Calcium- und Magnesiumgehalt des Blutes und der Gewebe eines hungernden Tieres*. Im Blute findet keine Speicherung des aus dem Skelett freiwerdenden Erdalkalis statt. Mg wird in geringerem Umfange u. später mobilisiert als Ca. Der Abbau der Gewebs-, vor allem der Muskelsubstanz scheint während der ganzen Hungerperiode einigermaßen gleichmäßig zu erfolgen. (Journ. of biochem. 1. 321—32. 1922. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 451. 1923. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

Robert Meyer-Bisch, *Der Einfluß peroral gegebener Lävulose und Dextrose auf den Wassergehalt des Blutes*. Beim Normalen wie beim Leberkranken tritt etwa 15 Min. nach peroraler Verabreichung von 100 g Lävulose eine deutliche Zunahme des refraktometr. gemessenen Serumeiweißgehaltes bis um 1,2% ein, unter gleichzeitiger Hämoglobinvermehrung, also vorwiegend eine Eindickung. Verabreichung von Dextrose blieb fast immer ohne Einfluß; bei Diabetikern trat die Eindickung nach Lävulose viel seltener ein. Beim Hunde u. beim Kaninchen bewirkte

Dextrose eine ebenso starke Eindickung wie Lävulose. (Klin. Wchschr. 3. 60—61. Göttingen, Univ.) FRANK.

John William Pickering und David Henriques de Souza, *Die Flüssigkeit und Koagulation des Blutes*. Das Blut aus frisch ausgeschnittenen Katzen- u. Kaninchenherzen, dessen Kammern nicht der Luft ausgesetzt waren, kann 15 bis 20 Min. auf 56—60° ohne Zerstörung des Fibrinogens erhitzt werden; es koaguliert dann beim Ausgießen u. kann durch $\frac{1}{6}$ -Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder $\frac{1}{2}$ -Sättigung mit NaCl gefällt werden. Im Blute eines toten Herzens wird bei gleichem Vers. das Fibrinogen zerstört, im moribunden teilweise. In mit Citrat u. dann wieder mit Kalk versetztem Intraventrikularblut wird das Fibrinogen bei Luftzutritt u. 56—56,5° (8 $\frac{1}{2}$ Min. lang) zerstört. Über Fl. u. Koagulation des Blutes wird eine neue Theorie aufgestellt. (Biochemical Journ. 17. 747—60. 1923. Univ. of London, King's College.) WOLFF.

Thomas R. Parsons und Winifred Parsons, *Beobachtungen über den Transport von Kohlensäure im Blut einiger mariner Wirbelloser*. Das Blut der höher entwickelten Wirbelloser, wie der Cephalopoden, vermag CO_2 besonders gut zu transportieren. Die vom Blut von Maja, Palinurus oder Octopus bei verschiedenen Spannungen aufgenommene CO_2 -Menge ist doppelt so groß wie bei Meerwasser. Dagegen ist sie bei den ruhigeren, seßhaften Formen Aplysia u. Phallusia nicht erheblich größer. — Bei den erstgenannten ist 3—10 ccm in 100 ccm zirkulierendem Blut, gegenüber 50 ccm beim Wirbeltier. — Die CO_2 Dissoziationskurve verläuft bei Wirbelloser u. niederen Spannungen steiler als beim Wirbeltier, die Aufnahme in die Gewebe u. der Austausch leichter als bei weniger steilem Kurvenverlauf. — Hämocyanin, dessen isoelekt. Punkt bei pH 4,67 liegt, wirkt als schwache Säure; es steht im Wettstreit mit CO_2 um das Na des Blutes. (Journ. Gen. Physiol. 6. 153—66. 1923. Neapel, Zool. Station.) MÜLLER.

P. Junkersdorf, *Untersuchungen über die Phloridzinglucosurie*. II. *Längerdauernde Hunger-Phloridzinversuche mit vergleichender Blut-, Harn- und Organanalyse*. (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 500; C. 1923. I. 980.) Bei Hunden tritt im Hunger unter Phloridzin Hypoglykämie u. Zunahme des Blutfettgehalts gegenüber ausschließlichem Hungern (bei k. Außentemp. über 1 $\frac{1}{6}$) ein. Bei tiefer Außentemp. ist die Glykosurie gering, Aceton im Harn erhöht. Trotz langer Hungerzeit enthalten Leber, Muskulatur, besonders Herzmuskel relativ viel Glykogen, sogar mehr als bei Glykogenmast. — Die Leberzellen zeigten keine Degeneration. — Das Gewicht der Nieren nimmt zu, das des Pankreas ab. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 443—69. 1923. Bonn.) MÜLLER.

J. Pal, *Über Glykosurie und Insulin*. Es gibt mehrere Formen von pankreat. Glykosurie, eine mit Steigerung des Blutzuckers durch harnfähigen Zucker, durch Insulin leicht beeinflussbar, eine zweite mit Störung des Übertritts des Hormons in die Lymphbahn (Kompression des Hauptlymphgangs) u. Übertritt direkt in die Blutbahn bei n. Insulinbildung, eine dritte bei endogenen u. exogenen Vergiftungen (thyreotox., hypophysär, Schwangerschaft, Adrenalin, Morphin, CHCl_3), eine vierte neurogenen Ursprungs. (Wien. med. Wchschr. 73. 2096—98 1923. Wien.) MÜLLER.

Bernhard Stuber, *Zur Theorie der Thrombin- und Kalkwirkung*. Entgegnung an WÖHLISCH (vgl. Klin. Wchschr. 2. 1073; C. 1923. III. 569). (Klin. Wchschr. 2. 2317—18. 1923. Freiburg, Univ.) FRANK.

Edgar Wöhlisch, *Zur Theorie der Thrombin- und Kalkwirkung*. Entgegnung an STUBER (vgl. Klin. Wchschr. 2. 2317). (Klin. Wchschr. 2. 2318. 1923. Kiel, Univ.) FRANK.

Edgar Wöhlisch, *Untersuchungen zur Theorie der Thrombinwirkung*. (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 1073; C. 1923. III. 569.) Die Theorie der Gerinnung von HERZFELD u. KLINGER wird abgelehnt, daß nämlich durch das Thrombin dem

Fibrinogen eine dessen Stabilität bedingende Adsorptionshülle aus einer niedermolekularen Substanz entzogen werde. Wahrscheinlich sind der Prozeß der Gewinnung des Fibrinogens durch Thrombin einerseits, die spontane Flockung bei gewöhnlicher Temp. u. die Hitzeoagulation des Fibrinogens andererseits gleichartige Prozesse. Das Thrombin wäre hiernach als ein streng spezif. Katalysator der spontanen Koagulation des Fibrinogens aufzufassen. (Klin. Wchschr. 2. 1801 bis 1802. 1923. Kiel, Univ., Med. Klin.) WOLFF.

Edgar Wöhlisch und Karl Paschke, *Ein direkter Nachweis der spezifischen Rolle des Kalks bei der Entstehung des Thrombins.* (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 1930; C. 1923. III. 1649.) Versuchsergebnisse von Fuld als Nachtrag zu obiger Arbeit. Wurde Vogelplasma im Eisschrank gegen 1%ig. NaCl-Lsg. dialysiert u. nach einigen Tagen die Gerinnbarkeit mit Muskelextrakt sowie die Kontrollen geprüft, so war die Gerinnbarkeit aufgehoben, durch Ca Zusatz in der Ausgangslsg. aber wieder herstellbar. Daher ist Ca für die Zymogenese aus Cyto- u. Plasmozym nötig. (Klin. Wchschr. 2. 2319. 1923.) FRANK.

Keizo Hiruma, *Weitere Beobachtungen über Permeabilitätsänderungen in Lösungen von Nichtleitern.* Rohrzucker fördert die Aufnahme von Salicylat oder Rhodanid, vermindert die von Ammonium u. Alkaloiden bei roten Blutkörperchen. Die Harnstoffaufnahme bleibt ziemlich unverändert. — Gefördert wird durch Rohrzucker die Aufnahme von bas. Farbstoffen, Alkaloidsalzen, J, Säuren, CH_3NH_2 , Salicylat u. Rhodanid beim Froschmuskel. — Blutkörperchen adsorbieren Aminosäuren nicht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 497—510. 1923. Kiel) MÜLLER.

G. Ehrismann, *Über die Beeinflussung der Senkungsgeschwindigkeit der Erythrocyten durch einige Elektrolyte.* Die Senkung nativer roter Blutkörperchen ist in Rohrzuckerlsg. um das 10fache gegenüber der in NaCl-Lsg. beschleunigt. Geordnet nach absteigender Senkungsgeschwindigkeitsbegünstigung: Rohrzucker > Na. — $\text{CNS} > \text{NO}_3 = \text{SO}_4 = \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$. — $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} = \text{Cs} > \text{Mg}$. (Biochem. Ztschr. 141. 531—39. 1923. Greifswald, Univ.) WOLFF.

Werner Zorn, *Beschleunigung der Hämolyse durch iso- und heterogenetische präcipitierende Sera? (Über heterogenetische Präcipitine. VII Mitteilung.)* (Vgl. FRIEDBERGER u. LASNITZKI, Biochem. Ztschr. 137. 312; C. 1923. III. 1042.) Wie FRIEDBERGER u. MORESCHI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. [1907]) für isogenet. Antisera eine Beschleunigung der Hämolyse im Vergleich mit n. Kaninchenserum fanden, so konnte Vf. dies auch für die heterogenet. Komponente von übergreifenden präcipitierenden Antisera feststellen. Die Beschleunigung ist anscheinend in beiden Fällen von der Menge des Präcipitins abhängig. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 38. 184—91. 1923 Greifswald, Univ.) SP.

V. Scimone und T. Torii, *Über die antigene Wirkung entätherter und gekochter Sera. (Über heterogenetische Präcipitine. IX. (?) Mitteilung.)* (Vgl. vorst. Ref.) Im Verfolg der Unterss. von FRIEDBERGER u. LASNITZKI (Klin. Wchschr. 1. 1607; C. 1922. III. 851) fanden Vff., daß entätherte Antigene, wie danach zu erwarten war, häufiger strenger spezif. Antisera liefern, daß aber die B. heterogenet. Präcipitine durch die Entätherung nicht völlig zurückgehalten wird. Auch wirkte der Rückstand des Ä., mit dem das Antigen ausgeschüttelt war, noch antikörperbildend. — Gekochtes Antigen bindet zwar nur heterogenet. Antikörper (vgl. FRIEDBERGER u. MEISZNER, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 233), bildet aber isogenet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 38 264 bis 270. 1923. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

E. Friedberger und E. Putter, *Über die elektrische Ladung der isogenetischen und heterogenetischen Präcipitate. (Über heterogenetische Präcipitine. X. Mitteilung.)* (IX. vgl. vorst. Ref.) Entgegen der Erwartung, die durch die früher festgestellten

Unterschiede zwischen isogenet. u. heterogenet. Präcipitaten bzgl. Morphologie u. Löslichkeit erweckt war, ergab sich in der elektr. Ladung kein Unterschied. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 38. 356. 1923, Greifswald, Univ.) SP.

John Howland und Benjamin Kramer, *Eine Untersuchung über die Beziehung zwischen Calcium und anorganischem Phosphor des Serums und Rachitis und Tetanie*. Es werden die Bedingungen für Einlagerung von CaHPO_4 in das Knochengewebe erörtert. Verminderung der Ca- u. P-Konz. im Serum muß diese Einlagerung verzögern. Bei Rachitis ist P im Serum erniedrigt, Ca n. oder fast n., bei Tetanie P n., Ca erniedrigt (vgl. KRAMER, TISDALL u. HOWLAND, Amer. Journ. of dis. of childr. 22. 560; C. 1922. III. 300). Wenn am rachit. Knochen infolge Behandlung röntgenolog. feststellbare Ca-Einlagerung einsetzt, ist stets Erhöhung des subn. P-Wertes im Serum feststellbar. Ist das Prod. von Ca- u. P-Zahl (mg in 100 cem) im Serum < 30 , so besteht immer Rachitis, bei > 40 kann sie ausgeschlossen werden. Bei Tetanie ist der Wert meist 30 oder wenig darunter. Behandlung der Tetanie mit Ca erhöht zwar das Serum-Ca zur Norm, erniedrigt aber gleichzeitig Serum-P, so daß das Prod. gleich bleibt u. die Rachitis nicht geheilt wird. Die Behandlung muß so sein, daß das verminderte Element ohne Erniedrigung des anderen erhöht wird. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 25. 279—93. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 425—26. Ref. VOLLMEYER.) SPIEGEL.

David I. Macht und Dorothy Labin, *Eine phytopharmakologische Studie über ein Meno- oder Menstrualtoxin*. N. Blutserum, zu 1% einer Nährlsg. zugegeben, vermindert das Wachstum von kleinen Pflänzchen von *Lupinus albus* um 25%, Menstrualblut um 50%, wobei die Wurzeln sich drehen u. wenden. Die Giftigkeit läßt sich schon in der prämenstruellen Zeit nachweisen, ist am größten bei Beginn der Menstruation. Das „Meno- oder Menstrualtoxin“ fand sich auch in Speichel, roten Blutzellen u. Hautsekret der Menstruierenden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 265—66. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 527. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

Alan M. Chesney und Alfred B. Hodges, *Beobachtungen über die Bildung toxischer Substanzen durch Pneumokokken*. Frisch von menschlichen Lobärpneumonien gewonnene Stämme bildeten in Rindfleischbouillon nach AVERY u. CULLEN, in Menschenserum u. defibriniertem Menschenblut bei 18std. Bebrütung kein I., für Mäuse giftiges Toxin. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 33. 425—28. 1922. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 20. 500. Ref. SCHNITZER.) SPIEGEL.

Erich Gabbe, *Über das Flockungsoptimum der durch Essigsäure fällbaren Substanz des Tuberkulins*. Die aus Tuberkulin durch Acetatgemische von pH 4,8 bis 3,1 fällbare Substanz hat ein Säurefällungsoptimum u. einen isoelekt. Punkt bei $\text{pH} = 4,10$. Mit der so darstellbaren Substanz fallen die meisten Eiweißrkk. positiv aus. Anorgan. Salze vermindern entweder die Flockung dieser Substanz oder verschieben bei Ggw. stark adsorbierbarer Ionen das Flockungsoptimum. Lecithin verstärkt die Flockung des säurefällbaren Tuberkulineiweißes u. verschiebt den isoelekt. Punkt nach der sauren Seite. (Biochem. Ztschr. 141. 523—30. 1923. Köln, Univ.) WOLFF.

J. van der Hoeden, *Der Echinokokkenantigen- und der Eiweißgehalt der Echinokokkenflüssigkeit*. Gegenüber der Spieglerischen Rk. eiweißfrei gemachte Echinokokkenfl. behalten ihr Antigen. Die aus dieser Fl. nach völliger Eindampfung in A. u. Ä. gel. Stoffe besitzen antigene Eigenschaften. Der A.-Extrakt konnte den gebräuchlichen Lipoidextrakt bei der Wa-Rk. u. der Sachs-Georgischen Rk. zu einem erheblichen Teil ersetzen. Intraperitoneale Injektionen bei Meerschweinchen mit Bestandteilen der Echinokokkenfl. bezw. *Echinococcus* wand, welche nach Eintrocknung dieser parasitären Teile in A. absol. aufgenommen u. nach Entfernung des Extraktionsstoffes wieder in physiol. NaCl-Lsg. emulgiert waren, riefen starke

Antikörperbildung herbei, welche sich 20–25 Tage nach der 1. Einspritzung in der Komplementablenkung mit der ursprünglichen Echinokokkenfl. manifestierte. Das Echinokokkenantigen stellt demnach eine lipoidartige Substanz dar. (Münch. med. Wchschr. 71. 77. Utrecht, Centraal Laborat. voor de Volksgezondheid.) FRANK.

P. Lecomte du Noüy, *Oberflächenspannung des Serums. Beziehungen zwischen der Senkungszeit und den Antikörpern.* (C. r. soc. de biologie 89. 1146–48. 1923. New York, ROCKEFELLER Inst. — C. 1923. III. 571. 948.) SPIEGEL.

P. Lecomte du Noüy, *Oberflächenspannung des Serums. Abfall der Oberflächenspannung auf Grund des Zusatzes gewisser Substanzen und antagonistische Wirkung des Serums.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Substanzen wie Salze der Ölsäure, Glykochol- u. Taurocholsäure ist beim Serum nur vorübergehend, die Spannung steigt je nach der Menge der zugefügten Substanz schnell oder langsamer wieder an. Erhitzen des Serums, selbst nur auf 56°, verlangsamt den Wiederanstieg u. macht ihn unvollkommen. Es handelt sich aber nicht um eine besondere Wrkg. des Serums, das gleiche Verh. zeigen vielmehr kolloide Lsgg. ganz allgemein, wahrscheinlich ist es eine Adsorptionserscheinung. (C. r. soc. de biologie 89. 1148–50. 1923.) SPIEGEL.

Torvald Madsen, *Einfluß der Temperatur auf Antigene und Antikörper.* An einem Beispiele wird gezeigt, daß in der Immunochemie die gleichen physikal. Gesetze gelten wie in der Chemie. (Journ. of state med. 31. 151–76. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 499. Ref. TROMMSDORFF.) SPIEGEL.

Susumu Amaya, *Über die Wirkung von Natriumcitrat auf die Phagocytose des B. Influenzae.* Bei Konz. von 0,223–0,256% Citrat fällt die Spontanphagocytose im Opsoninvers. fort, während die Immunphagocytose von Kaninchenimmuns serum noch deutlich wirksam ist. Unter diesen Bedingungen hat die Phagocytoserk. die Bedeutung einer spezif. Immunrk. (Japan med. world 2. 106–9. 1922. Tokyo, KITASATO-Inst. f. inf. dis.; Ber. ges. Physiol. 20. 497. 1923. Ref. E. K. WOLFF.) SPIEGEL.

A. Besredka und M. Golovanoff, *Über die Anticholeraimpfung. Untersuchung über die Lokalimmunität.* Fl., 8–10 Tage bebrütete Vibrionenkultur wird durch Kerzen filtriert, das Filtrat von neuem beimpft u. 8 Tage bebrütet, dann wiederum filtriert. Das Filtrat, subcutan, intracutan, intraperitoneal oder intravenös injiziert, schützte Meerschweinchen gegen eine nach 24 Stdn. erfolgende intravenöse Infektion mit einer sicher tödlichen Menge lebender Choleravibrionen in $\frac{1}{5}$ der Fälle vollkommen. Nach 14 Tagen begann der Schutz nachzulassen, u. nach 3 Wochen war er verschwunden. (C. r. soc. de biologie 89. 933–35. 1923. Paris.) SPIEGEL.

A. Besredka, *Studien über Anaphylaxie. Koagulation und Reinigung der Sera.* Der wesentliche Inhalt ist bereits nach vorläufigen Mitteilungen (C. r. soc. de biologie 83. 467. C. r. d. l'Acad. des sciences 170 1628; C. 1920. III. 64. 427) wiedergegeben. Das Verf. wird zur Reinigung von Antiruhr- u. Anticholeraseren empfohlen, über deren Wirksamkeit, nachdem so die Hauptmenge der Eiweißstoffe beseitigt ist, in anschließenden Mitteilungen von Trygve Schönfelder und M. S. Vagliano berichtet wird. (Ann. Inst. Pasteur 37. 935–45. 1923.) SPIEGEL.

Meguro, *Zusammensetzung des Alexins: Wirkung der Hefe (Saccharomyces) auf das Alexin.* Durch Behandlung mit Hefe oder Kobragift wird Meerschweinchen serum so inaktiviert, daß es mit Pferdealexin beladene Ziegenblutkörperchen nicht mehr zu lösen vermag. Es kann dann durch Zufügung von Mittel- u. Endstück des n. Meerschweinchen serums reaktiviert werden, aber auch durch Meerschweinchen serum, das $\frac{1}{2}$ Stde. auf 55° erhitzt wurde u. jene nicht mehr enthält. Die Reaktivierung ist also einem verhältnismäßig thermostabilen Faktor zuzuschreiben. Die Globulin- u. Albuminfraktionen aus den durch Hefe oder Kobra-

gift inaktivierten Seren verhalten sich wie n. Mittel- u. Endstücke, aber ihre Vereinigung genügt nicht, um die Hämolyse herbeizuführen, weil ihnen der thermostabile Faktor fehlt. Dieser, die „dritte Komponente“, findet sich in der Fl., wenn man mit CO₂ fällt, wird im Gegensatz zu der von ALTMANN in d. Kaninchenserum gefundenen, die Hämolyse beschleunigenden Substanz von sensibilisierten Ziegenblutkörperchen nicht gebunden, findet sich in auf 55° erhitztem Rinderserum, fehlt dagegen in frischem Serum. Er wird für ident. mit der „auxolyt. Kraft“ gehalten. (Ann. Inst. Pasteur 37. 946—66. 1923. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Fernand Arloing und L. Langeron, *Neue Untersuchungen über die prophylaktische Erhöhung der Widerstandskraft gegen Infektionskrankheiten durch Eiweißinjektionen. Wird diese durch auf das vegetative Nervensystem wirkende Gifte modifiziert?* Durch 3 Injektionen von Casein, Pepton oder Pferdeserum im Abstand von 24 Stdn. können Meerschweinchen gegen eine für die Kontrolltiere tödliche Menge Pyocyaneuskultur zeitlich refraktär gemacht werden, wenn die Infektion 30 Min. nach der letzten Injektion erfolgt. Findet sie erst 48 Stdn. später statt, so zeigt sich im Gegenteil eine Überempfindlichkeit gegen Pyocyaneus. Dieses Verh. nach Eiweißinjektionen beruht nicht auf Änderungen im vegetativen Nervensystem durch Proteinschock, denn *Adrenalin, Atropin, Pilocarpin, Physostigmin* sind ohne Einfluß auf den refraktären Zustand, können selbst ihn auch nicht schaffen. Dieser Zustand kann durch Blutübertragung nicht auf ein anderes Meerschweinchen übertragen werden, er ist auch keine allgemeine Erscheinung, denn er ist nur unregelmäßig bei den Laboratoriumstieren zu beobachten. Bei der weißen Maus tritt er überhaupt nicht ein. Nach großen Adrenalingaben sterben Meerschweinchen an Magenruptur. Vf. können diese Erscheinung nicht erklären. Weniger große Gaben verursachen breite Ganggränstreifen längs der großen Krümmung. (C. r. soc. de biologie 88. 1295—97. 1923. Lyon.) WOLFF.

Misao Honda, *Untersuchung des Harns gravidier Frauen.* III. Mitteilung. An Aminosäuren konnten isoliert werden Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Histidin, Methyl- u. Dimethylguanidin, Lysin, Kreatin u. Kreatinin. (Journ. of biochem. 2. 351—59. 1923. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 464. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

H. Nakano, *Beiträge zur Kenntnis der in den Harnsteinen enthaltenen Substanzen.* Krystallograph. Studien, besonders über *Cystinsteine*, künstliche *Cystinkristalle* u. künstliche Krystalle von *Ca-Oxalat*, bei denen noch nicht sicher ist, ob es sich um Mono- oder Trihydrat handelt. (Journ. of biochem. 2. 437—45. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 464. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

A. Slosse, J. Goffin und P. Ingelbrecht, *Bemerkung über die Wirkung des Thorium X bei Diabetes.* (Vgl. SLOSSE, C. r. soc. de biologie 89. 96. 98; C. 1924. I. 33. 73.) Bei einem leichten Diabetiker hatten Injektionen von Th X deutlichen Einfluß auf den Fett- u. Kohlenhydratstoffwechsel. Die Ausscheidung von Glucose im Harn fiel, diejenige von Ketonkörpern schwand nach anfänglicher Steigerung fast völlig. (C. r. soc. de biologie 89. 1182—83. 1923. Brüssel, Univ.) SPIEGEL.

Tyuzi Tominaga, *Über die Bestimmung der Oberflächenspannung biologischer Flüssigkeiten mit der Torsionswaage.* Beim Messen der Oberflächenspannung des Serums von Kaninchen mit der Ringmethode (BRINKMAN u. VAN DAM, Münch. med. Wehschr. 68. 1550; C. 1922. II. 298) erreicht das Serum prakt. nach 30 Min. Oberflächengleichgewicht; läßt man die Fl. im Uhrglase noch weitere Stdn. stehen, so bekommt man immer niedrigere Werte. Die Oberflächenspannung des n. Kaninchenserums ist 57 bis 58,5 dyn/cm, durchschnittlich 57,6 dyn/cm bei Zimmertemp., bei 37° aber 47,3—47,4 dyn/cm. Der stalagmometr. Wert des Serums ist ca. 10 dyn/cm höher als der stat. Ringwert. Die Oberflächenspannung des n. menschlichen Harns

erreicht in kürzerer Zeit als die des Serums ihre maximale Erniedrigung, meist nach 1 Stde., prakt. reicht aber der nach 30 Min. erhaltene Wert aus, weil er sich nachher nur noch wenig erniedrigt; sie schwankt je nach dem spezif. Gewicht, bleibt aber meist unterhalb des Serumwertes. Der stalagmometr. Wert des Harns ist ca. 10 dyn/cm höher als der stat. Ringwert. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Kammerwassers von Kaninchen erreicht nach 15—30 Min. ihr Maximum, sie ist bei Best. mit der Ringmethode 58—61 dyn/cm. Weiter wurden die Oberflächenspannungen von *A.-W.-Mischungen*, *Essigsäurelsgg.*, *n.-Butterstürelsgg.*, *NaCl-Lsgg.*, *Lsgg. von Benzol, Aceton, Pyridin, Propionsäure, Ä.* bestimmt. (Biochem. Ztschr. 140. 230—53. 1923. Groningen, Physiol. Inst. d. Univ.) WOLFF.

Paul Haas und Thomas George Hill, *Beobachtungen über einige Reduktions- und Oxydationsreaktionen der Milch*. Eine Substanz in der Milch, *Atit*, kann Nitrat zu Nitrit reduzieren; sie ist trotz Thermolabilität kein echtes Enzym, da sie bei Red. zerstört wird; sie wird bei der üblichen Milchkoagulation mitgefällt. Eine andere Substanz der Milch, *Itat*, vermag Nitrit zu Nitrat zu oxydieren, aber nur in Ggw. von O_2 , unter optimalen Bedingungen auch das von *Atit* gerade reduzierte Nitrat; es handelt sich ebenfalls nicht um ein echtes Ferment, da die Substanz während ihrer oxydativen Wirksamkeit zerstört wird; bzgl. Thermolabilität u. Fällbarkeit ähnelt sie dem *Atit*. Für beide wirken *Aldehyde*, namentlich CH_3CHO , als Rk.-Beschleuniger. Dessen Wrkg. ist insofern eigentümlich, als er in Ggw. von O_2 , *Atit*, *Itat* sowie die Schardingersche Reductase zerstört. *Atit* ist nicht ident. mit Reductase. Da das Verschwinden der Guajac-Peroxydrk. der Milch mit der Zerstörung von *Itat* zusammenfällt, ist dieses vielleicht ident. mit Peroxydase. Wie aus den hemmenden Einww. auf Milchperoxydase hervorgeht, ist diese nicht mit den pflanzlichen Peroxydasen ident., welche nicht in gleicher Weise gehemmt werden, z. B. aus Meerrettig, Kartoffel. (Biochemical Journ. 17. 671—82. 1923. Cambridge, Univ. Coll.) WOLFF.

Tokio Nishikata, *Ein experimenteller Beitrag zum Studium der Fettbildung aus Eiweiß beim Wachstum der Fliegenmaden*. Die bisherigen Verss. schließen die Umwandlung des Eiweißes durch Pilze nicht aus, arbeiteten außerdem mit ungenauen Verf. zur Fettbest. Die mit aller Sorgfalt ausgeführten Verss. des Vfs. ergaben aber auch die reichliche B. von Fett aus Eiweiß, auch aus gereinigtem Fibrin, u. zwar fast nur von Fett mit den höheren Fettsäuren, während die aus den Versuchsfl. isolierten Pilze nur niedrigmolekulare Fettsäuren zu bilden vermochten. Faulnis des Fibrins führte meist zu Erniedrigung, nur ausnahmsweise zu geringer Erhöhung des Fettgehaltes. (Journ. of biochem. 1. 261—79. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 428. 1923. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

E. F. Terroine, A. Feuerbach und E. Brenckmann, *Die Gesamteusammensetzung der Organismen bei verschiedenem Nahrungsmangel*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1112; C. 1923. III. 1038.) Nach dem Tode infolge völligen Hungers ist, abgesehen von Schwankungen im Aschengehalt, die Gesamtzus. des Körpers von Mäusen im Mittel etwa die gleiche wie nach Entziehung nur einzelner Nahrungsbestandteile, W., Eiweiß, Mineralstoffe, Vitamine, oder aller außer W. Die merklichen Änderungen im Gehalte an W. u. an Fett sprechen nicht für Änderungen in der Zus. der Gewebe, sondern für solche in der Menge der Reserven. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 130—32.) SPIEGEL.

Arthur D. Holmes, *Studien über die Vitaminwirksamkeit von Lebertranen*. II. *Die Vitaminwirksamkeit von „Frühjahrs“ Lebertran*. (I. u. III. Vgl. Journ. Med. Res. 2. 113. 361; C. 1923. I. 1137. III. 82.) Lebertrane von im Frühjahr gefangenen abgemagerten Fischen können einen hohen Gehalt an Vitamin A aufweisen; Mengen von 0,002 g täglich genügten, um durch Vitamin A arme Ernährung geschädigte Ratten wieder herzustellen u. zur Gewichtszunahme zu bringen. Immer-

hin scheinen die Trane von fetten Fischen einen höheren Vitamingehalt aufzuweisen als die von abgemagerten. Der von den im März gefangenen abgemagerten Fischen gewonnene Tran wies bei der chem. Analyse die niedrigsten Säurewerte auf, die bisher bei Lebertranproben überhaupt beobachtet worden sind. (Journ. metab. Res. 3. 393—98. 1923. Boston.) ARON.

Hans Mautner, *Ist der Vitaminmangel Krankheitsursache oder nur Bedingung?* Die vitaminarme Ernährung begünstigt den Ausbruch von Infektionskrankheiten u. ihren schweren Verlauf. Man kann Vitaminmangel nicht als Krankheitsursache ansehen. (Wien. med. Wchschr. 73. 2051—54 1923. Wien.) MÜLLER.

Alfred Dudley Husband, William Godden und Marion Brock Richards *Der Einfluß von Lebertran, Leinsamenöl und Olivenöl auf die Calcium- und Phosphorassimilation wachsender Schweine.* Bei 2—4 Monate alten Schweinen sinkt bei reinem Mehlfutter die Fähigkeit, Ca u. P aufzunehmen oder zurückzuhalten; diese wird aber durch Zusatz eines der genannten Öle gesteigert. Wenn die Tiere überhaupt noch erhebliche Mengen Ca u. P zurückhalten können, verhalten sich diese Öle gleichwertig. Negatives Ca-Gleichgewicht wird durch Lebertran u. Olivenöl in positives umgewandelt, während Leinsamenöl viel schwächer wirkt; Lebertran verursacht aber Verdauungsstörungen. Die Wrkg. scheint auf dem Öl an sich zu beruhen ohne Rücksicht auf den Gehalt an Vitamin A. (Biochemical Journ. 17. 707—19. 1923. Aberdeen, Rowett Research Inst.) WOLFF.

Maurice I. Smith, *Untersuchungen über Ernährung bei experimenteller Tuberkulose. I. Die Wirkung des fettlöslichen Vitamins A auf die Tuberkulose beim Meerschweinchen unter besonderer Berücksichtigung des Wertes von Lebertran bei experimenteller Tuberkulose.* Lebertran erwies sich gegen die experimentelle Meerschweinchentuberkulose bei verschiedenartiger Ernährung ohne jeden Einfluß. Auch Zugabe von Ca-Lactat änderte nichts. (Amer. review of tubercul. 7. 33—48. 1923. Washington, U. S. publ. health serv.; Ber. ges. Physiol. 20. 424. Ref. WIELAND.) SP.

Sogen Tsukiye und Takeo Okada, *Über den Einfluß des Vitamins (B) auf die Verdauungsfunktion.* Das benutzte Vitamin war aus Reiskleie dargestellt (vgl. TSUKIYE, Biochem. Ztschr. 131. 124; C. 1923. I. 1192), zur Histidin- oder Pyrimidin-gruppe gehörig u. beseitigte zu wenigen mg die Nervenlähmung bei Hühnerberiberi. Zusatz zu Pankreatinlg. beeinflusste Steapsin u. Trypsin nicht, steigerte aber die amylolyt. Fähigkeit erheblich (die Vitaminasche war wirkungslos). Bei einem Hunde mit Dauerfistel wurde festgestellt, daß ca. 10 Tage nach Beginn einer Reissfütterung das Pankreas fast nicht mehr sezernierte, daß dann bei Darreichung von Vitamin B Menge u. Fermentgehalt des Pankreassekretes wieder stieg u. einige Tage nach Aussetzen wieder auf sehr niedrige Werte absank. (Journ. of biochem. 1. 445—55. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 423—24. 1923. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Mitsugi Kikuchi, *Beiträge zum Purinstoffwechsel. II. Über den Einfluß der Niere und der Gewebe auf das Harnpurin.* (I. vgl. Journ. of biochem. 1. 83; C. 1922. III. 737.) Für die Berechnung des Nierenkoeffizienten u. der Gewebskonstante (l. c.) muß auch die Nachausscheidung berücksichtigt werden. Jener scheint bei an purinarmer Kost gewöhnten Individuen größer zu sein als bei an purinreiche Gewöhnten, ist bei Gichtikern sehr klein. Die Gewebskonstante, zwischen 1,048 u. 0,0606 schwankend, erscheint größer bei Aufnahme von freiem als von gebundenem Purin, scheint nach Aminopurinen stärker als nach Oxyapurinen zuzunehmen. (Journ. of biochem. 2. 283—89. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 461—62. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

J. Snapper, *Der Hippursäure-Stoffwechsel beim Menschen.* Beim gesunden u. beim kranken Menschen mit n. Nieren werden aus 5 g *Natr. benzoic.* innerhalb 12 Stdn. 5 g Hippursäure gebildet u. im Harn ausgeschieden. In den folgenden

12 Stdn. nach der Benzoesäuregabe ist die Hippursäureausscheidung mit einigen 100 Milligramm wieder n. geworden. Das gleiche Verh. wird bei verschiedenen Leiden, wie Pneumonie, kompletter Gallenfistel u. anderen gefunden. Gesunde Nieren können Harn sezernieren, der bis 2% Hippursäure enthält. (Klin. Wchschr. 3. 55—56. Amsterdam.) FRANK.

B. Stuber, A. Russmann und E. A. Proebsting, *Über eine Methylierungsfunktion der Schilddrüse, zugleich ein Beitrag zur biologischen Bedeutung des Jods* (Vgl. STUBER, Klin. Wchschr. 2. 931; C. 1923. III. 573.) Beim Kaninchen ist die Methylierung der Guanidinesigsäure an die Funktion der Schilddrüse geknüpft. Schilddrüsenlosen Tieren geht diese Fähigkeit völlig ab. Fütterung mit Schilddrüsensubstanz gibt den thyreodektomierten Tieren das Methylierungsvermögen wieder. Denselben Effekt hat die Zufuhr von J u. die Verabreichung von Blut n. Tiere. Das J vermittelt den Eintritt bestimmter Radikale in organ. Verb., hier also die Substitution durch eine Methylgruppe. (Biochem. Ztschr. 143. 221—35. 1923. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

C. Lovatt Evans und S. W. F. Underhill, *Studien über die Physiologie des glatten Muskels. I. Die Wirkung der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration auf den Tonus und die Zuckungen des glatten Muskels.* Innerhalb der während des Lebens vorkommenden Schwankungen der p_H bewirkt Zunahme der p_H Abnahme des Tonus, Verlangsamung der rhythm. Zuckungen (Darm) bis zur Aufhebung bei Überschreitung des Neutralitätspunktes zur sauren Seite hin. Ausgesprochene alkal. Rk. beschleunigt u. vermindert die Zuckungen. — Die peripher. nervösen Gebilde im Darmmuskel sind dabei nicht die Angriffspunkte. — Eintauchen in eine stark alkal. Phosphatlg. (p_H 8 oder mehr) bewirkt oft Tonussteigerung, so beim Uterus, oder starke Zuckung, wahrscheinlich infolge Änderung des Ca-Ionengehalts. — Mechanismus u. Tonus des glatten Muskels sind verschieden von denen der quergestreiften Muskulatur. (Journ. of Physiol. 58. 1—13. 1923. London.) MÜLLER.

C. Lovatt Evans, *Studien über die Physiologie des glatten Muskels. II. Der Sauerstoffverbrauch des glatten Muskels und seine Beziehung zum Tonus.* (I. vgl. vorst. Ref.) Im Tonus braucht der Darm- u. Uterusmuskel weniger O_2 als im schlaffen Zustand. (Tonusteigerung durch Adrenalin, Histamin, Acetylcholin.) Im Tonus ist der O_2 -Verbrauch also nicht erhöht. — O_2 Mangel hat Steigerung des O_2 -Bedarfs im Gefolge. — Bei Steigerung der Temp. steigt der O_2 -Verbrauch bis 43° an, aber nicht gleichmäßig. — Cyanid setzt mit steigender Konz. ($1/300$ — $1/10$ -n.) den O_2 -Verbrauch mehr u. mehr herab (28—80%), hebt ihn aber nicht völlig auf. — Im glatten Muskel gibt es also zwei verschiedene Atmungsvorgänge, von denen nur der eine durch Cyanide aufgehoben wird. (Journ. of Physiol. 58. 22—32. 1923. London.) MÜ.

Z. Matsuoka und S. Takemura, *Über die synthetische Bildung der Kynurensäure in der überlebenden Leber.* Bei Durchblutung von Hundelebern mit 1 g Tryptophan u. 1 g Indolbrenztraubensäure wurden in 2 Stdn. 0,1285 g bzw. 0,1202 g Kynurensäure erhalten, bei deren B. aus dem ersten danach die zweite als Zwischenprod. angenommen werden kann. (Journ. of biochem. 1. 175—80. 1922. Osaka, Med. Akad.; Ber. ges. Physiol. 20. 429. 1923. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

K. Hasebroek, *Untersuchungen zum Problem des neuzeitlichen Melanismus der Schmetterlinge. IV. Über die melanisierende Einwirkung von Dopa und Tyrosin auf die intakte lebende Puppe.* (Vgl. Fermentforschung 5. 297; C. 1922. I. 1302.) Durch subchitinöse Injektion von Dopalg. oder durch dauernde Umspülung mit Dopa- oder Tyrosinlg. konnte in einigen Fällen Dunkelfärbung der Flügel herbeigeführt werden. (Fermentforschung 7. 139—42. 1923. Hamburg.) SPIEGEL.

K. Hasebroek, *Untersuchungen zum Problem des neuzeitlichen Melanismus der Schmetterlinge. V. Über die melanisierende Einwirkung einiger atmosphärischen Ausdünstungsstoffe der Großstadt und Industriebezirke auf die lebende Puppe.* (IV. vgl.

vorst. Ref.) Nachdem in einer früheren Mitteilung (Fermentforschung 7. 1) gezeigt worden war, daß der Melanismus schwerlich auf dem Nahrungswege zustandekommt, ist um so mehr Gewicht auf die Anschauung zu legen, daß er mit dem direkten Eindringen wirksamer Agenzien in die Atemwege der Raupe oder Puppe zusammenhängt (vgl. Fermentforschung 5. 297; C. 1922. I. 1302). Von den Bestandteilen der Großstadt- u. Industrieluft zeigten sich SO_2 u. Teerräucherung wirkungslos, NH_3 u. *Pyridin* wirksam für das Entstehen von Melanismus. (Fermentforschung 7. 143 bis 152. 1923. Hamburg.) SPIEGEL.

O. Berg und Ph. Ellinger, *Über biologische Röntgenstrahlenwirkungen. II. Mitteilung. Die Abhängigkeit der Elektronenemission und Streustrahlung von dem chemischen Bau der bestrahlten Materie.* (I. vgl. ELLINGER u. GANS, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 291; C. 1923. I. 1046.) Ursache der Sensibilitätssteigerung der Gewebe kann nur die Elektronenemission sein. Über deren Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Metalle ist bereits früher (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 2. 331; C. 1923. III. 336) berichtet. (Strahlentherapie 14. 527—37. 1922. Heidelberg, Pharmakol. Inst. Berlin, Wernerwerk; Ber. ges. Physiol. 20. 366. Ref. HOLTHUSEN.) SPIEGEL.

Raul Wernicke und Alfredo Sordelli, *Studien über Oligodynamie. Aktivierung des destillierten Wassers durch metallisches Kupfer und seine Oxyde.* Oligodynamie wurde nur beobachtet, wenn das W. unter dem Einfluß von H^+ u. O_2 mit der Rohmann-Spitzerschen Probe nachweisbare Spuren Cu löste. (Rev. del inst. bacteriol. 3. 29—55. 1922; Ber. ges. Physiol. 20. 508. 1923. Ref. BECKH.) SPIEGEL.

E. Frank, M. Nothmann und E. Guttman, *Über die tonische Kontraktion des quergestreiften Säugetiermuskels nach Ausschaltung des motorischen Nerven. IV. Die Wirkung der Guanidine.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 567; C. 1923. III. 1113.) Injiziert man einem Hunde mit durchschnittenem N. hypoglossus zu einer Zeit, in der das VULPIAN-HEIDENHAINsche Phänomen positiv ausfällt, Guanidin oder Dimethylguanidin, so bleibt diese Einverleibung ohne Einw. auf die gelähmte Muskulatur. Wird jedoch zur Zeit der ausgeprägten Vergiftung Acetylcholin intraarteriell injiziert, so bleibt die gelähmte Zungenhälfte 10—20mal länger in ton. Kontraktion u. es genügt der 20. Teil der Acetylcholinosis, die bei einem nicht vorbehandelten Tiere notwendig ist, um eine ausgeprägte Zusammenziehung der gelähmten Zungenhälfte hervorzurufen. Diese verstärkende Wrkg. ist peripherer Natur, da sie nach Durchschneidung des N. lingualis in derselben Weise auftritt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 569—78. 1923. Breslau, Univ.) FRANK.

J. G. Brody und Torald Sollmann, *Die Wirkung von Chinidin und anderen Cinchonaalkaloiden auf den quergestreiften Muskel.* An isolierten Skelettmuskeln des Frosches wirken die Chinaalkaloide in höheren Konz. erregend, in geringeren die Erregbarkeit herabsetzend. Die vergifteten Muskeln sterben, weitgehend unabhängig von der benutzten Alkaloidkonz., schneller ab als unvergiftete. Bei Muskel tetanus tritt nach Chinin u. Chinidin die Ermüdung viel schneller ein, wird die Verschmelzung der Einzelzuckungen unvollkommen, u. es entspricht bei wiederholter Tetanisierung des vergifteten Muskels der Rhythmus der Einzelzuckungen nicht mehr dem der Reize, wird vielmehr immer langsamer (Verlängerung der Refraktärperiode, wahrscheinlich bedingt durch Anhäufung von Abbauprodukten infolge Störung der substitutiven Prozesse, die auf eine kolloidchem. Wrkg. der Alkaloide zurückgeführt wird). Anwendung der Versuchsergebnisse auf die Herzwirkg. des Chinidins läßt Verlängerung der Refraktärperiode des Herzmuskels als wahrscheinliche Ursache der Reizleitungsstörung vermuten. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 27. 181—96. 1923. Cleveland [Ohio], Western Reserve Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 408. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

Pedro Escudero, Pilocarpin- und Atropinproben. *Pilocarpin und Atropin bei der Funktionserforschung des autonomen Nervensystems.* Aus den Wrkgg. nach Einspritzung der genannten Alkaloide auf Blutdruck, Herzstätigkeit, Speichel- u. Schweißabsonderung wird geschlossen, daß Pilocarpin auf beide Teile des autonomen Systems, den sympath. u. den parasympath., wirkt. Atropin (0,001) vermehrt die Pulsfrequenz nur bei Personen mit herabgesetztem Vagustonus. (Endocrinology 7. 305—10. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 524. Ref. SCHILF.) SPIEGEL.

Massao Watanabe, Über die pharmakologische Wirkung des Digitalisblattes. Bei mit allen Vorsichtsmaßnahmen angestellten Verss., wobei die Ergebnisse an Einzeltieren (isolierter Vorhof) nnr wenig differierten, zeigte sich *Rana micromaculata* ein wenig empfindlicher als *R. temporaria*, ergaben sich aber vor allem sehr erhebliche Schwankungen mit der Jahreszeit (Augustfrösche etwa doppelt so empfindlich wie im Dezember), so daß die Auswertung durch Vergleich mit einem Standardpräparat erfolgen muß. Um mehr als 1% ig. Blätterextrakt zu gewinnen, muß der Rückstand des alkoh. Ertrakts mit wss. Na_2CO_3 -Lsg. aufgenommen werden. — Blätter von *Digitalis campanulata* haben zu Beginn der Blütezeit nur $\frac{1}{2}$ der Wirksamkeit derjenigen von *D. purpurea*, die von *D. alba* stehen in der Mitte. Am meisten wirksame Substanzen enthalten Knospen, dann Blütenblatt u. mittleres Laubblatt, weiter folgen Grundblatt u. obere Blätter, Blattstiel, schließlich Stengel u. Wurzel. Bei der dreijährigen Pflanze ist der Gehalt ca. doppelt so groß wie bei jüngeren u. älteren, Maximum (in Japan) im Mai, wenig verringert im Juni, starker Abfall im Juli, dann wieder Anstieg bis zu einem neuen, dem ersten gleichwertigen Maximum im nächsten Januar bis April. Animal. Düngung außer Knochenmehl wirkt günstig, mineral. weniger. Erhebliche Unterschiede je nach Standort der Pflanze ließen sich auch in Japan feststellen. — Die Behandlung der Blätter erfolgt am besten durch Trocknen in der Sonne innerhalb 2 Tagen, dann luftdichte Verwahrung. — Infus nimmt, wie Vf. in Übereinstimmung mit SCHMEDEBERG u. HOLSTE, im Gegensatz zu J. LOEWY feststellt, ohne Zusatz innerhalb 6 Tagen an Wirksamkeit nur wenig ab, Ansäuern auf 0,1% HCl erhöht die Haltbarkeit, Na_2CO_3 bis zu neutraler oder gar alkal. Rk. führt zu rascher Zers.; Diastase, Pankreatin u. Pankreassaft sind bei neutraler Rk. ohne Wrkg. auf die Wirksamkeit, ebenso Pepsin mit 0,2—0,4% HCl; HCl für sich steigert bis 0,5%, schwächt bei 0,6—1% deutlich, bei 3% innerhalb 3 Tagen stark. Entsprechend wirkt n. menschlicher Magensaft oder Saft bei Hyperchlorhydrie verstärkend, Achyliesaft nicht. — Tinktur verliert innerhalb eines Jahres nur wenig an Wirksamkeit, wenn wenig geöffnet, bei luftdichtem Verschuß gar nicht. — Digalenlsg. ist bedeutend empfindlicher, selbst beim längeren Aufbewahren unter Verschuß verliert sie, besonders bei Auftreten eines Nd., bei häufigem Entkorken innerhalb eines Monats schon bis 63%. Verd. HCl wirkt hier wie auf Infuse. (Tōhoku Journ. of exp. med. 4. 98—148. 1923. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 525—27. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Alfred Hanns, Milan Stéfanovitch und Voislav Arnovljévitch, Zur gerinnungsfördernden Wirkung des Hypophysenextrakts. Aus einer Anzahl Einzelbeobachtungen folgern Vf., daß es sich bei der genannten Wrkg. nicht um eine Teilerscheinung eines allgemeinen „Kolloidshocks“ (FEISSLY) handelt, sondern um spezif. Hypophysenwrkg. (Presse méd. 31. 302—3. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 466—67. Ref. FREUND.) SPIEGEL.

H. D. Clough, R. S. Allen und E. W. Root, jr., Eine Untersuchung über die Eignung des Kaninchens als Versuchstier für die Einstellung der Wirkungsstärke von Insulinpräparaten. (Vgl. MUBLIN, CLOUGH u. STOKES, Amer. Journ. Physiol. 64. 330; C. 1923. III. 262.) Bei n., etwa 2 kg schweren Kaninchen beträgt der Blutzucker im Durchschnitt $113 \text{ mg}\% \pm 17 \text{ mg}$. Beim Erproben von Insulin sollte man dasselbe Tier höchstens 2mal in der Woche benutzen. Der Blutzucker-

abfall ist zurzeit das einzige zu Vergleichen brauchbare Zeichen der Wirksamkeit, doch darf er nicht mehr als höchstens 70 mg betragen. Ferner muß das Körpergewicht annähernd konstant sein. Bezeichnet man mit a die mg des Blutzuckerabfalls innerhalb 2 Stdn., mit R die g Pankreas, die auf ein Kaninchen von 2 kg kommen, so kann man die Insulineinheiten verschiedener Pankreasextrakte vergleichend ausdrücken mit $(14,28 \cdot a) : R$. Die Vergleichung ist aber nur möglich bei einem nicht abnorm hohen oder niedrigen Blutzuckerstand vor der Injektion. Dann ist die Fehlerbreite bei Doppelanalysen höchstens 14 mg $\%$ -Blutzuckersenkung. (Amer. Journ. Physiol. 66. 461—84. 1923. Rochester.) MÜLLER.

Glenn E. Cullen und Howard W. Robinson, *Die normalen Variationen in der Wasserstoffionenkonzentration des Plasmas*. Bei 27 n. Menschen wurde zwischen 7,28—7,41 gefunden. pH 7,30—7,40 war 21mal vorhanden. — Im Venenblut waren 52—62% CO_2 , im Plasma 60—71,5% CO_2 Alkalireserve. (Journ. Biol. Chem. 57. 533—40. 1923. Philadelphia.) MÜLLER.

Glenn E. Cullen und Leon Jonas, *Die Wirkung der Insulinbehandlung auf die Wasserstoffionenkonzentration und die Alkalireserve bei diabetischer Acidose*. 7 Fälle von Coma diabeticum, alle mit niedrigen pH . Als niedrigste, mit Wiederholung vereinbare Werte fanden Vf. 7,02 u. 6,98. Unter *Insulin* steigen pH u. CO_2 im Plasma gleichmäßig an. (Journ. Biol. Chem. 57. 541—52. 1923. Philadelphia.) MÜLLER.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Diabetesstudien*. Serie II. *Die interne Pankreasfunktion in Beziehung zur Körpermasse und zum Stoffwechsel*. 11. *Die Beziehung von Nebennieren und Diabetes*. (10. vgl. Journ. Metabol. Res. 1. 619.) Nach Entfernung des größten Teils der Nebennieren zeigten Hunde auf intravenöse Traubenzuckerinfusion oder nach Fettfütterung keine Herabsetzung der Kohlenhydrattoleranz. Ebensovienig tritt bei Hunden, denen der größte Teil des Pankreas entfernt ist u. die an latentem Diabetes leiden, durch Epinephrininjektion aktiver Diabetes ein. Die geringfügige Glykosurie, die einsetzt, ist wie n. die Folge vom Glykogenabbau. Es wird aber weder Zucker aus Eiweiß gebildet, noch sind die Langerhansschen Inseln des Pankreasrestes vacuolisiert. — Bei einem an akt. Diabetes leidenden Hunde bewirkte Epinephrin allerdings Zunahme der Zucker- u. N-Ausscheidung. — Die Auffassung, daß Diabetes eine polyglanduläre Erkrankung sei u. Nebennieren mit Pankreas in Antagonismus ständen, ist weder durch die vorhandene Literatur, noch durch vorliegende Verss. begründet. Im Diabetes besteht eine abnorm gesteigerte Neigung zum Gewebszerfall. Insulin ist ein anabol., aufbauend wirkendes, also nicht allein für den Zuckerstoffwechsel wichtiges Hormon. (Journ. Metabol. Res. 3. 589—621. 1923. ROCKEFELLER Inst., New York.) MÜLLER.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Diabetesstudien*. Serie II. *Die interne Pankreasfunktion in Beziehung zur Körpermasse und zum Stoffwechsel*. 12. *Diabetes und Phloridzinglycosurie*. (11. vgl. vorst. Ref.) Bei Hunden, denen das Pankreas zum Teil entfernt war, wirkt *Phloridzin* ebenso wie Epinephrin u. ebenso wie bei n. Tieren. — Phloridzin schädigt die Langerhansschen Inseln nicht. Die B. von Zucker aus Eiweiß, der Zuckertransport im Blut u. Resorption der Kohlenhydrate verlaufen ohne Mitwirkung von Insulin. Es wird nur beansprucht für die Zuckerverbrennung, für den Aufbau u. Abbau der Nahrungsstoffe. — Phloridzinvergiftung ist kein mit „Diabetes“ vergleichbarer Zustand. Beim Diabetes sterben die Tiere nicht nur aus Zuckermangel. Auch der Eiweißbestand u. die Fettdepots werden erschöpft. (Journ. Metabol. Res. 3. 623—39. 1923. New York.) MÜLLER.

E. Vahlen, *Über Metabolin*. Vf. hat vor mehreren Jahren aus Pankreas einen Stoff dargestellt, der die alkoh. Zuckerverbrennung bei Gärung u. bei *Phloridzin*- oder *Suprareninglykosurie* steigert. Der Pankreasdiabetes wurde gebessert. —

Auch aus Hefe dargestelltes „Metabolin“, das durch Sulfurierung haltbar wird, vermindert die Zuckerausscheidung von Diabetikern u. bei Kaninchen nach Suprarenin. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1332—33. 1923. Halle.) MÜLLER.

A. Sordelli, B. A. Houssey und P. Mazzocco, *Vergleich der Insulinwirkung bei verschiedenen Tierarten*. Junge Tiere sind empfindlicher als alte. Bei allen Tierarten sind die individuellen Unterschiede erheblich u. ohne direkte Beziehung zum Körperzustand. — Bei allen Tierarten findet man Atemnot, Cyanose, Lähmungen, Krämpfe, dann tödliches Coma. Der Blutzucker ist beim Tode 0,05 bis 0,2%,! — Die Vögel sind widerstandsfähiger, erst etwa 6—10fach höhere Dosen als beim Kaninchen sind tödlich. — Die Mäuse sind am empfindlichsten. (C. r. soc. de biologie 89. 744—46. 1923. Buenos-Aires.) MÜLLER.

E. C. Noble und J. J. R. Macleod, *Beeinflusst Insulin die Glykogenbildung in der künstlich durchströmten Schildkrötenleber?* Unter genauer Beachtung der p_(H)-Änderung während der Durchströmung läßt sich weder eine Steigerung der postmortalen Glykogenbildung, noch eine Abnahme des Glykogenabbaues durch Insulin nachweisen. Wenn dieser erfolgt, so ist p_(H) höher als 7,0—7,4. (Journ. of Physiol. 58. 33—40. 1923. Toronto.) MÜLLER.

J. J. R. Macleod, *Insulin und seine Bedeutung für die Medizin*. Bei kleinen Insulindosen ist die Insulineinheit einer viel größeren Kohlenhydratmenge äquivalent als bei großen. — Insulin wirkt sicher in den Geweben, nicht im Blut selbst, im Sinne des Glykogenaufbaus antagonist. zu Epinephrin, aber auch Glykogen mobilisierend. — Seine chem. Natur ist noch unbekannt. (Nature 112. 625—26. 1923. Toronto.) MÜLLER.

L. B. Winter, *Über die Resorption von Insulin vom Magen aus*. Um die Resorption durch die Magenwand zu beschleunigen, wurde Kaninchen Insulin in 20%ig. alkoh. Lsg. durch Magenschlauch eingegeben. Der Blutzucker fällt dann in der Tat bis zu 30—40 mg %₁₀₀. In physiol. NaCl-Lsg. oder in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH eingegeben ist Insulin dagegen wirkungslos. (Journ. of Physiol. 58. 18—21. 1923. Cambridge.) MÜLLER.

E. J. Witzemann und Laura Livshis, *Die Wirkung proteolytischer Fermente auf Insulin*. Es scheint drei Insulinmodifikationen zu geben. Eine mit Eiweißcharakter, adsorbiert an der Fällung aus alkoh. Lsg., unl. in W., mit Biuretrk. — Eine zweite von Pepton-Polypeptid-Charakter. So reagieren mit roter Biuretrk. alle Prodd. der Lilly-Co. Sie sind in W. l. — Eine dritte abiuret. von BEST u. MACLEOD erhaltene, aus Fischen oder Rinderpankreas. — Durch eiweißverdauende Fermente wird Insulin unwirksam. Die physiol. Wrkg. beruht auf einer bestimmten Gruppe, die mit Eiweiß, Pepton oder Polypeptiden vereinigt sein kann. (Journ. Biol. Chem. 57. 425—35. 1923. Chicago.) MÜLLER.

Max Rosenberg, *Über den heutigen Stand der Insulinforschung*. Klare Übersicht über klin. Erfolge u. neue, noch nicht geklärte Fragen des Stoffwechsels beim Diabetiker. (Münch. med. Wchschr. 70. 1290—94. 1923. Charlottenburg-Westend.) MÜLLER.

A. A. Hymans van den Bergh und A. Siegenbeek van Heukelom, *Fortschritte in der Behandlung von Zuckerkranken*. 6 genau verfolgte, mit Insulin behandelte Fälle. 1 „Einheit“ verbrennt im Durchschnitt 1—3 g Kohlenhydrate. Nur „schwere“ Diabetiker kommen für Insulin in Betracht. Möglichst 4mal je 1 Monat pro Jahr so behandeln; in der Zwischenzeit knapp halten bei individuell ausprobiertem Nahrungsgemisch. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1355—59. 1923. Utrecht.) MÜLLER.

A. Krogh, *Die Wirkungen von Insulin im Organismus*. Beim kuraresierten Kaninchen sinkt nach Insulininjektion der Blutzucker sofort. Der Gaswechsel ändert sich erst nach $\frac{1}{2}$ Stde., indem der respirator. Quotient steigt. Der Kohlen-

hydratumsatz wird stark erhöht. Insulin bewirkt in den Zellen eine erste Umwandlung des Zuckers, die für die weitere Umwandlung notwendige Bedingung ist. Die Zuckerverbrennung wird nicht direkt gesteigert. — Insulin ist kein Ferment. — Die Insulinbehandlung bringt Ersatz für eine verlorene Funktion. Im n. Organismus geschieht die Anpassung der Verbrennung an die Menge der zugeführten Nahrung durch besondere Regulationsvorgänge seitens der Schilddrüse u. des Pankreasinsulins. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1321—22. 1923. Kopenhagen.) MÜLLER.

C. v. Noorden und S. Isaac, *Allgemeine Erfahrungen über 50 mit Insulin behandelte Diabetesfälle*. Bei gleichzeitiger Diätbehandlung, die sich auf genaue Kenntnis der individuellen Kohlenhydrattoleranz u. der Reizwrkg. des Kohlehydratstoffwechsels durch Fett u. Eiweiß stützt, sind die Resultate mit *Insulin* ausgezeichnete. Mittlere Dosen 20—30, in sehr schweren Fällen 60—90 Einheiten, auf den Tag verteilt. Bei Dauerbeobachtung kann man mit der Insulindose zurückgehen. — Die Kurve des Blutzuckers bei ausreichender Ernährung ist von Bedeutung für Beurteilung des Erfolges. (Klin. Wchschr. 2. 1968—70. 1923. Frankfurt a. M.) MÜLLER.

L. B. Winter und W. Smith, *Über die Möglichkeit einer Beziehung von Pankreas und Nebenschilddrüsen*. Lsgg. von Parathyroidtabletten, subcutan oder intravenös Kaninchen injiziert, verändern den Blutzucker nicht, dagegen beschleunigen sie den Tod bei hypoglykäm. Insulintieren. — Dementsprechend erzeugen schon $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ der n. Insulindosis krampfauslösenden Blutzuckerabfall, wenn eine Injektion von Nebenschilddrüsenextrakt um 10 Min. vorausgegangen ist. (Journ. of Physiol. 58. 108—9. 1923. Cambridge.) MÜLLER.

M. Tiffeneau und C. Torres, *Über die hypnotischen Eigenschaften des Hydrobenzols und seiner alkylierten Homologen (symmetrischen Diarylglykole)*. Beziehungen zwischen der physiologischen Wirksamkeit und dem Molekulargewicht. (Vgl. TIFFENEAU u. DORLENCOURT, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1343; C. 1923. III. 1118.) Die Diarylglykole teilen die hypnot. Wrkg. mit den Monoarylglykolen (l. c.), die Wirksamkeit steigt im allgemeinen mit dem Mol.-Gew. u. umgekehrt der Löslichkeit in W.; das letzte Verhältnis erleidet eine Ausnahme beim *l*-oamylhydrobenzoin, das infolge seiner zu geringen Löslichkeit (1:50000) zu wenig absorbiert wird; fügt man zur Steigerung der Absorption der Lsg. Gallensalze zu, so folgt auch diese Verb. der Regel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 237—39.) SPIEGEL.

J. L. Kritschewsky und A. P. Muratoffa, *Zur Hämoglobinuriepathogenese bei Malaria*. Die Verss. führen zu dem Ergebnis, daß die bei Malaria unter Chininbehandlung auftretende Hämoglobinurie größtenteils durch Zusammenwirken des Chinins mit Lipoidsubstanzen des Organismus (Serum u. Zellen) hervorgerufen wird. Von Lipoidsubstanzen erwies sich *Lecithin* in dieser Richtung wirksam. Das Menschenserum (auch die Zellen) enthält neben die Chininwrkg. aktivierenden Stoffen auch hemmende, wobei *Cholesterin* keine erhebliche Rolle zu spielen scheint. Die Chininhämolyse ist ein physikal.-chem. Vorgang, in der Veränderung des Dispersionsgrades der Kolloide von Erythrocytenplasma sich äußernd; die tox. Wrkg. des Chinins an sich ist ganz geringfügig, kommt nur bei erhöhtem Gehalt an chininaktivierenden Lipoidsubstanzen zum Vorschein. Allgemein schreiben Vff. die tox. Wrkg. aller Gifte einer Störung des n. Dispersionsgrades der Protoplasma-kolloide zu. Gifte ohne Inkubationsperiode dürften auch ohne aktivierende Stoffe wirken, bei Giften mit Inkubationsperiode ist eine Anhäufung aktivierender Substanzen während jener wahrscheinlich. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 38. 38—56. 1923. Moskau, Reichsmedizin. Hochsch.; Hauptsanitätsamt.) SPIEGEL.

Fritz Anschütz. *Über Ipecopan*. Das *Ipecopan* (SANDOZ) enthält von den Alkaloiden der *Ipecacuanha* nur das *Emetin*, außerdem die Gesamtalkaloide des

Opiums. Es bewährte sich als Expectorans u. Sedativum bei Bronchitiden verschiedener Art. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 49—50. Frankfurt a. M.) FRANK.

F. Neufeld, *Die experimentellen Grundlagen der Wunddesinfektion*. Überblick über Stand u. Aussichten der antisept.-chemotherapeut. Wundbehandlungsforschung. (Arch. f. klin. Chirug. 121. 326—42. 1922; Ber. ges. Physiol. 20. 506—7. 1923. Ref. GUTHMANN.) SPIEGEL.

B. Gottlieb, W. Schuleman, L. Kröhl und Franz, *Über „Hexeton“ einen isomeren, in wäßriger Lösung injizierbaren Campher*. (Vgl. UMBER, S. 801.) Hexeton, ein 3-Methyl-5-Isopropyl- Δ -2,3-Cyklohexanon, ergab in der pharmakol. Prüfung (GOTTLIEB u. SCHULEMANN) eine 2—4mal stärkere Wrkg. als Campher. Der Eintritt der Wrkg. erfolgt schneller als der von Campherwasser u. von Campheröl, am geeignetsten ist eine Lsg. in Natriumsalicylat. In der klin. Prüfung (KRÖHL u. FRANZ) erwies sich Hexeton besonders geeignet, einer mangelhaften Funktion der vegetativen Zentren im Zwischenhirn schnell u. stark entgegenzuarbeiten. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1533—36. 1923 Heidelberg, Univ. Elberfeld, BAYER u. Co.) FR.

William Salant und Robert L. Johnson, *Die Wirkung von Salicylaten auf das isolierte Herz*. Na-Salicylat wirkt in Konz. von 1:1000 an schädigend auf Frosch- oder Schildkrötenherz, Acetylsalicylsäure erst von 1:250 an, falls p_H auf 7,4—7,5 gehalten wird. Methyl- u. Äthylester der Salicylsäure bewirken vollständigen Herzstillstand, der durch Auswaschen mit reiner Ringerlsg. beseitigt werden kann. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 390—91. 1923. Augusta, Univ. of Georgia; Ber. ges. Physiol. 20. 453. Ref. WACHHOLDER.) SPIEGEL.

S. M. Neuschloß, *Untersuchungen über die Atmungsgeschwindigkeit normaler und Krebszellen und ihre Beeinflussung durch verschiedene Gifte*. Die Unterss. wurden mit der m-Dinitrobenzolmethode von LIPSCHITZ (Vgl. LIPSCHITZ u. GOTTSCHALK. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 1; C. 1922. I. 47) ausgeführt. Nieren u. Gehirn n. Ratten zeigen die größte, die muskulösen Organe die geringste Reduktionsfähigkeit gegenüber m-Dinitrobenzol. Bei Ratten mit Sarkomen ist die Reduktionsfähigkeit der einzelnen Organe im allgemeinen herabgesetzt, um so bedeutender, je geringer die ursprüngliche Reduktionsfähigkeit des betreffenden Organs ist, mit Ausnahme der Milz, bei der sie bei Krebstieren erhöht ist. Indifferente Narkotika u. Salze von Ag u. Hg setzen die Reduktionsfähigkeit n. u. Krebsgewebe auf gleiche Weise un spez. herab, HCN setzt die n. Gewebe herab, nicht aber die des Krebsgewebes, weil die energieliefernde Rk. der Krebszellen einen gärungsartigen Vorgang darstellt. Aus diesem Grunde wird durch Zusatz von Fe die Red. n. Gewebe bedeutend stärker erhöht als die der Tumorzellen. Adrenalin verstärkt die Red. durch n. Zellen, setzt die durch Krebszellen aber herab. Thyreoidin erhöht die Red. beider Gewebe, die des Krebsgewebes aber erheblich höher. (Klin. Wchschr. 3. 57—60 Buenos Aires, Instit. f. exp. Medicin.) FRANK.

T. Matsushita, *Über ein neues Karzinommittel „Carcinolysin“*. Carcinolysin ist höchstwahrscheinlich ein Ferment, das aus der chines. Pflanze „Haisung“, einer Pinusart, gewonnen u. mit einem aus „Poh“ hergestellten Öl gemischt wird. Carcinolysin hat gegen Eiterkokken keine baktericide Wrkg. ist aber gegen Carcinomzellen sehr giftig, durch Zerstörung ihrer Kerne. Nach Injektion bei Carcinompatienten erweicht der Tumor oder wird nekrot. Nach Beobachtungen japan. Ärzte soll es in 64% der Fälle wirksam, in 36% unwirksam gewesen sein. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 13—14. Tokio, Frankfurt a. M.) FRANK.

J. Morgenroth und R. Freund, *Über die Wirkungsweise von „Bayer 205“ bei der experimentellen Trypanosomeninfektion der Maus*. Um durch geeignete Dosierung die eigene trypanocide Wrkg. von „Bayer 205“ auszuschalten u. diese mittels Kombinationstherapie ergänzend einzuführen, wurde Brechweinstein gewählt, der in entsprechender Dosis zu Heilungen mit regelmäßiger auftretenden Rezidiven

führt. Vff. fanden, daß nicht etwa die wirksame Dosis des Brechweinsteins herabgesetzt, seine Wrkg. vielmehr eine qualitativ andersartige wird, indem die sonst sicheren Rezidive ausbleiben. Die Behandlung der Trypanosomeninfektion mit außerordentlich kleinen Dosen „Bayer 205“ hat in ganz spezif. Weise auf die Fähigkeit der Trypanosomenzelle, serumfest zu werden, also in einen Rezidivstamm überzugehen, eingewirkt. Diese Partialfunktion wird gelähmt. (Klin. Wchschr. 3. 53—55. Inst. ROBERT KOCH.) FRANK.

E. Fernbach und G. Rullier, *Anwendung der Sörensenschen Reaktion zum Studium der Giftigkeit des Tuberkulins*. Bei der Giftwrkg. des Tuberkulins scheint die Carboxylfunktion eine bedeutsame Rolle zu spielen. Wird Tuberkulin ohne vorherige Formolbehandlung mit Alkali neutralisiert oder überneutralisiert, so wird die Wrkg. nicht verändert, auch Behandlung mit CH_2O bringt sie für sich nicht zum Verschwinden. Neutralisiert man aber nach dieser mit NaOH , so verschwindet die tödliche Wrkg. auf das Meerschweinchen, während sie durch Ansäuern wieder hervorgerufen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 251—53.) SPIEGEL.

Kwanjiro Kodama, *Beiträge zur Pharmakologie von „Senso“*. II. Mitteilung. *Über Bufagin*. Das Krötengift Senso (vgl. Acta scholae med. univ. imp. Kioto 3. 299. [1920]) enthält 2, anscheinend vom Hautsekret der Kröte stammende, wirksame Substanzen, ein Krampfgift „Bufotoxin“ u. das Bufagin von digitalisartiger Herzwrkg., verschieden von der von anderen Forschern unter diesem Namen beschriebenen Substanz, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_7$, farb- u. geschmacklose Prismen, F. 222—223° (konz.), $[\alpha]_D^{25} = +2,25^\circ$, ll. in Chlf., Aceton, A., Eg. u. Essigsäureanhydrid, zl. in Ä. u. Bzl., wl. in PÄ., swl. in W., beständig gegen KMnO_4 . Es wirkt auf das Froschherz wie Digitalis, kontrahiert periphere Gefäße, steigert Blutdruck u. den Tonus von isoliertem Darm u. Uterus, erregt motor. Nervenendigungen, lähmt sie dann, wirkt diuret. u. lokalanästhesierend, nicht kumulativ u. nicht hämolysierend. Letale Dosis für 10 g Frosch 0,03 mg, für 10 g Maus 0,1 mg subcutan, für 1 kg Kaninchen 0,7 mg intravenös, 4 mg subcutan. — Bufotoxin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, [verschieden von dem WIELANDS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1789; C. 1922. III. 756)], F. 203—204°, von bitterem Geschmack, ll. in PAe., steigert beim Frosch die Hautsekretion, erregt Krämpfe, lähmt den Herzmuskel; letale Gabe für 10 g Frosch 0,1 mg, 10 g Maus 1 mg, 1 kg Kaninchen 2,5 mg intravenös, 13 mg subcutan. (III. vgl. Acta scholae med. univ. imp. Kioto 4. 355; C. 1923. III. 312.) (Acta scholae med. univ. imp. Kioto 4. 201—14. 1921; Ber. ges. Physiol. 20. 527—28. 1923. Ref. FLURY.) SP.

J. B. Meyer und Samuel B. Pessôa, *Eine Studie über die Giftigkeit von Kohlenstofftetrachlorid*. Nach Einverleibung per os wurden bei Hunden besonders Leber (Nekrose) u. Nieren geschädigt, ältere Tiere sind empfindlicher als junge. Gleichzeitige Verabreichung von Abführmitteln verringert die Leberschädigungen. 0,3 ccm pro kg Körpergewicht sind bei Hunden gegen Würmer sehr wirksam, die von HALL für Menschen empfohlene Gabe (0,05 ccm pro kg) erscheint zu hoch. (Amer. Journ. of trop. med. 3. 177—96. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 509. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Ernst Gellhorn, *Schilddrüse und Nitrilvergiftung*. Man kann Mäuse außer durch Fütterung von Schilddrüsenstoffen auch durch solche von abiureten, fermentativ dargestellten Abbauprod. aus Schilddrüsen, Hypophyse oder Hoden gegen die Vergiftung mit Acetonitril resistent machen. Die Ek. ist nicht spezif. für J u. die Schilddrüsenstoffe. — Bei Mäusen ohne Schilddrüse ist die Resistenz gegen $\text{CH}_3\text{CO-CN}$ vermindert, gegen KCN oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-CN}$ erhöht. Das letztere erklärt sich durch relative Unempfindlichkeit gegen O_2 -Mangel nach Entfernung der Schilddrüse, das erste ist unverständlich. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 571—82. 1923. Halle.) MÜLLER.

F. Pharmazie, Desinfektion.

F. A. Hocking, Insulin. Im „London-Hospital“ wird Insulin folgendermaßen hergestellt: Das kalt gehaltene, von Fett u. Bindegewebe befreite Pankreasgewebe verschiedener Tierarten wird in einer Fleischmaschine in $\frac{1}{4}$ Stde., bei möglichst tiefer Temp., fein zerkleinert, dann pro kg in 1200 ccm 95% ig. A., 300 ccm W., 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 12 Stdn. etwa unter Umrühren maceriert, in einer Tinkturenpresse abgepreßt, mit 60% ig. A. nochmals erschöpft. Die Rk. wird durch $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis auf gerade noch saure Rk. gegen Lackmus abgestumpft, die Lsg. in einer besonders konstruierten Zentrifuge bei gleichzeitiger Filtration geklärt, in vacuo bei 30° bis höchstens zuletzt 40° unter Rühren stark eingeengt, 40% $(NH_4)_2SO_4$ hinzugefügt u. nach einigen Stdn. das oben angesammelte Prod. (Globuline mit Insulin) abgetrennt, abgepreßt, in 70% ig. A. gel. u. abzentrifugiert. Die Lsg. wird mit der 10fachen Menge 95% ig. A. verd., auf pH 5—6 gebracht u. nach mehreren Stdn. abgesaugt. Der Nd. wird in der Zentrifuge mit absol. A., dann mit Ä. gewaschen u. in vacuo getrocknet. Das rohe Insulin wird über das Pikrat durch Überführen in das Chlorid gereinigt. (Pharmaceutical Journ. 111. 392—94. 1923. London.)
MÜLLER.

A. Sordelli und V. Deulofeu, Darstellung von Insulin. Reinigung des Pikrinsäurend. in $\frac{1}{10}$ - $\frac{3}{10}$ -n. Säure durch Aceton, bis der Nd. fast nicht mehr gelb ist. Man fraktioniert mit A. bei 70—80°. Statt Aceton kann man die Pikrinsäure durch Seide adsorbieren u. so entfernen. (C. r. soc. de biologie 89. 743—44. 1923. Buenos-Aires.)
MÜLLER.

P. J. Moloney und D. M. Findlay, Konzentrieren von Insulin durch Adsorption an Benzoesäure. Durch Ansäuern einer Lsg. von benzoesaurem Na kann man gleichzeitig vorhandenes rohes Insulin zu etwa 65% mitausfällen. (Auf 1 l 50 ccm 25% Lsg. u. 12,5 ccm konz. HCl; dann weiter 40 ccm u. 10 ccm HCl.) Im Filtrat wiederholt man die Fällung noch einmal. — Auswaschen mit konz. wss. Lsg. von C_6H_5COOH . Ausäthern u. trennen zwischen W. u. Ä. Insulin geht ins W. Verdampfen in vacuo. Wiederholung der Trennung mit Ä. (Journ. Biol. Chem. 57. 359—61. 1923. Toronto.)
MÜLLER.

H. Wiebelitz, Perubalsam. Untersuchungsergebnis einer aus Hamburg bezogenen Menge: Gehalt an Cinnamain 69,2% (dessen Esterzahl 236), in 60% Chloralhydrat nicht klar l., ebenso nicht in A. (90%; 1 + 1), daraus nach 24-std. Abscheidung, Prüfung nach HAGER-ENZ mit PAe. nur geringe Flöckchen, HNO_3 -Probe undeutlich, D. n. Anscheinend liegt ein geschickt gefälschter Balsam vor, bei dem möglicherweise das Cinnamain durch Benzylbenzoat ersetzt ist. (Pharm. Weekblad 60. 1129—31. 1923. Braunschweig.)
GROSZFELD.

H. Hetsch, Das neue Botulismusserum der Höchster Farbwerke. Bericht über Herst. u. Verwendung eines polyvalenten, antitox. Botulismusserums (Höchster Farbwerke). (Dtsch. med. Wchschr. 50. 6—8. Frankfurt a. M., Inst. f. experim. Therapie.)
FRANK.

H. Pomeranz, Kann Diamidophenolchlorhydrat zum Färben von Kopfsaar verwendet werden? Die auch als Amidol in der Photographie gebrauchte Verb. liefert stark verd., unter nachheriger Behandlung mit verd. H_2O_2 + NH_3 , eine echte schöne Braunfärbung. Schädliche Wrkgg., im besonderen weder schmerzliche Empfindung, noch Entzündung der Haut, abgesehen von einer Abschälung einer ganz dünnen oberen Schicht, bei monatelanger Berührung mit dem Prod. in konz. Zustande, hat Vf., der die Verb. zuerst rein dargestellt hat (D. R. P. 269542; C. 1914. I. 591), an eigener Haut nicht beobachtet. (Seifensieder-Ztg. 50. 526. 1923.)
GROSZFELD.

E. Krahe, *Zur Theorie der Desinfektionswirkung des Sublimats*. Prüfung der Frage, ob durch Zusatz von NaCl zu HgCl_2 außer der Hg -Ionenkonz. auch die Lipoidlöslichkeit eine Änderung erfährt. Unterss. über die Verteilung von HgCl_2 zwischen Ä. als Lipoidersatz u. W. bei steigendem NaCl -Zusatz ergaben, daß der Verteilungskoeffizient von HgCl_2 -Ä./W. schließlich bis fast auf Null sinkt, wobei gleichsinnig die Desinfektionskraft abnimmt. Entsprechend lagen die Kurven des Teilungskoeffizienten bei HgBr_2 u. HgCN_2 unter KBr - u. KCN -Zusatz. Die Zudrängung der primären u. sekundären Dissosiation von HgCl_2 u. HgCl_4Na_2 durch NaCl u. damit Abnahme der Hg -Ionenkonz. ist nur einer der bei der Desinfektion maßgebenden Faktoren, der andere liegt in der Abnahme der lipoidlöslichen Moleküle HgCl_2 , durch ihre Überführung in lipoidunlösliche HgCl_4Na_2 . Entgegengesetzt verhält sich *Phenol*, bei dem die Desinfektionskraft durch NaCl steigt, wodurch das *Phenol* aus der wss. Phase ausgesalzen wird u. die Verteilung zugunsten der Lipoidphase zunimmt. (Klin. Wchschr. 3. 70—71. Köln, Univ.) FRANK.

H. Leo, *Untersuchungen über die Wirkung unlöslicher bzw. schwerlöslicher Munddesinfizientien*. Sämtliche untersuchten Präparate ließen eine bakterizide Wrkg. auf die wichtigsten bakteriellen Milchsäureproduzenten, die Streptokokken, vermissen. Diese kann entbehrt werden, wenn die für die Zähne besonders schädliche Milchsäurebildung unterdrückt wird u. das Mittel hinlänglich lange an den gefährdeten Stellen haften bleibt. *Salicylsäure* u. *Thymol* scheiden wegen ihrer reizenden Wrkg. auf die Mundschleimhaut aus, ebenso Säure abspaltende Bi-Präparate. *Europhen*, *Isoform* u. *Vioform* hemmen zwar stark die Milchsäurebildung u. das Bakterienwachstum, haben aber nur eine kurze Verweildauer im Munde. Den obigen Bedingungen entsprach am besten *Noviform*, das die Milchsäurebildung von Koli u. Streptokokken stark hemmte u. nach 24 Stdn. noch in der Mundhöhle nachweisbar war. Die Verträglichkeit bei längerem Gebrauch als Mundwasser war gut. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1542—44. 1923. Bonn, Univ.) FR.

H. C. Fuller, *Isopropylalkohol*. Isopropanol hat sich wie Aceton als prakt. ungiftig erwiesen. Als Bakterien u. Hefen tötendes Mittel ist es, wie besondere Verss. ergaben, dem A. überlegen. Es eignet sich besonders zur Herst. von Arzneien, Zahnpflegemitteln, Toilettenzubereitungen u. histolog. Arbeiten. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 538—39. 1923. Washington, Instit. of Industr. Research.) GROSZFIELD.

Albert Rosenberg, *Über die Verwendbarkeit des Junijot zur Desinfektion des Operationsfeldes*. Das *Junijot*, ein alkoh. Auszug aus *Retinospira plumosa*, einer wildwachsenden Cupressineae, ist eine grünlich fluoreszierende Fl., die beim Verdunsten auf der Haut ein dünnes, hellgrünes Häutchen bildet. Das Präparat wird als vollwertiges Ersatzmittel für Jodtinktur u. universelles Hautdesinfektionsmittel empfohlen; es büßt seine Desinfektionskraft in 3 Monaten nicht ein. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1336—37. 1923. Berlin, RUDOLF-VIRCHOW-Krankenhe.) FRANK.

G. J. Blok, *Einiges über die Färbung von Antiformin*. Bei der Zubereitung einer Menge Antiformin wurde beim Kochen der NaOH mit Chlorkalk die Fl. hellgrün mit einzelnen gelb u. violett gefärbten Teilchen. Die Erscheinung wird auf den Gehalt des verwendeten CaO an Fe u. Mn zurückgeführt. (Pharm. Weekblad 60. 1131—32. 1923. Amsterdam, Binnengasthuis.) GROSZFIELD.

Robert Cohn, Berlin, *Herstellung eines Calciumpräparates*, das CaCl_2 u. Ca-Lactat enthält, dad. gek., daß man Ca-Lactat mit solchen Mengen von HCl behandelt, daß ein an der Luft erstarrendes Prod. entsteht, wobei man das Ca-Lactat entweder unmittelbar oder erst nach vorangegangener Lsg. in W. mit HCl umsetzt. — Es erfolgt Umsetzung zu einem Doppel- bzw. Komplexsalz von CaCl_2 mit Ca-Lactat u. saurem Ca-Lactat von angenehmem, schwach säuerlichem Geschmack

der besonders in Vermischung mit Zucker vorteilhaft in Erscheinung tritt, u. das Salz für die Verwendung in der Ca-Therapie geeignet macht. Man übergießt z. B. gepulvertes Ca-Lactat mit 10%ig. wss. HCl, kocht die M. bis zur klaren Lsg. u. läßt erkalten. Nach mehrstd. Stehen erstarrt die M. unter B. des zu einem weißen, feinen, staubtrockenen Pulver zermahlbaren, haltbaren, an der Luft nicht klumpig oder zerfließlich werdenden Komplexsalzes, das 13,3% überschüssige Milchsäure, 5,93% Cl = 18% krystallwasserhaltigem CaCl₂, 13,06% Gesamtcalcium u. 24,4% bis 105° entweichendes H₂O enthält. (D. R. P. 379850 Kl. 30h vom 13/12. 1921, ausg. 29/8. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Ernst Preiswerk, übert. an: F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel (Schweiz), Verbindung aus C,G-Isopropylallylbarbitursäure und 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon. (Can. P. 232254 vom 13/1. 1922, ausg. 26/6. 1923. — C. 1923. IV. 692 [Schwz. P. 97751].)

SCHOTTLÄNDER.

Pharmazentische Industrie A. G., Wien, Herstellung von blutstillenden Präparaten, dad. gek., daß Aminoacetobrenzcatechin oder dessen (namentlich in der Aminogruppe substituierten) Derivv., wie z. B. Methylaminoacetobrenzcatechin, auf Stoffe mit großer Oberflächenentw. fein verteilt werden. — Man löst z. B. Methylaminoacetobrenzcatechin (3,4-Dioxy- ω -methylaminoacetophenon) in 70%ig. A. u. trinkt mit dieser Lsg. Watte, Verbandstoffe, Tampons, preßt die überschüssige Fl. ab u. trocknet die imprägnierte Watte usw. durch schwaches Erwärmen, oder befeuchtet Bolus, Talcum, Lycopodium mit der alkoh. Lsg. u. trocknet. Die mit den Amino-oxyketonen imprägnierten Verbandstoffe verlieren selbst bei langer Lagerung ihre Wrkg. nicht, da das Amino- u. Methylaminoacetobrenzcatechin auch in der feinsten Verteilung im Gegensatz zu Adrenalin bei annähernd der gleichen blutstillenden Wrkg. luftbeständig sind. (Oe. P. 92647 vom 21/6. 1921, ausg. 11/5. 1923. Schwz. P. 99158 vom 20/6. 1922, ausg. 16/5. 1923. Oe. Prior. 21/6. 1921.)

SCHOTTLÄNDER.

William Edward Danner, Perth, Ontario, Canada, übert. von: The Lubricant Laxatives Corporation, Chicago, Illinois, übert. von: Charles Berryman Haley, Oklahoma, V. St. A., Mineralölemulsion. (Can. P. 232470 vom 9/12. 1921, ausg. 3/7. 1923. — C. 1922. II. 839 [E. P. 172655].)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz) (Erfinder: S. Fränkel und E. Herrmann, Wien), Physiologisch wirksame Stoffe aus Ovarien, Corpus luteum oder Placenta. (Schwed. P. 53909 vom 21/6. 1920, ausg. 28/2. 1923. Oe. Prior. 4/8. 1913, 9/1. u. 7/7. 1914. — C. 1917. I. 937. 1918. II. 493. 1919. II. 625 [FRÄNKEL u. HERRMANN].)

SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

Wm. B. Byers, Bemerkung über die Verwendung von Wachsfaschen. Es handelt sich um Flaschen, in denen HF aufbewahrt wird. Zur Entnahme bohrt Vf, um das Öffnen des Stöpsels zu umgehen, oben etwa an der Einschnürung des Halses an zwei einander entgegengesetzten Stellen je ein kleines Loch, wodurch selbst tropfenweise Entnahme möglich ist bei fast völligem Schutze der HF in der Flasche vor Staub u. sonstigen Verunreinigungen. (Chemist-Analyst 1923, Nr. 40. 20. Hamilton [Ont.].)

RÜHLE.

Robert Chambers, Ein Mikromanipulator für Isolierung von Bakterien und Zerschneidung von Zellen. Beschreibung eines solchen App. u. einer Mikropipette. (Journ. of bacteriol. 8. 1—5. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 382. Ref. PÉTERFI.) SP.

G. Bruhns, Sind Maßkolben mit der Aufschrift „15° C.“ auch bei 20° brauchbar? Die Frage wird bejaht. Der kub. Ausdehnungskoeffizient (1:40000 für 1° Wärme) ist so gering, daß Abweichungen von der angegebenen Normalwärme nach oben oder unten gar nicht in Betracht kommen; sie betrüge z. B., wenn ein für 15° ge-

eichter Kolben bei 28° (trop. Normalwärme) benutzt würde, $(28-15) \times \frac{1}{40000}$ oder 0,032 ccm auf 100 ccm, etwa 0,03%. Dasselbe gilt für alle anderen gläsernen Meßgeräte. Man muß sich hüten, die Ausdehnung des Glases mit der Ausdehnung der in den Glasgeräten zu messenden Fl. zu verwechseln; z. B. dehnen sich 100 ccm W. von 15° beim Erwärmen auf 20° um fast genau 0,09 ccm aus, bei 28° sind es schon beinahe 0,30 ccm. Die Normalwärme ist nur wegen der Ausdehnung der Fl., die ins Gewicht fällt, einzuhalten. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 101—3. 1923. Charlottenburg.)

RÜHLE.

Kenneth Claude Devereux Hickman, *Eine neue Filterpumpe*. Beschreibung u. Abbildung einer Wasserstrahlpumpe, bei der die hemmende Wrkg. der Wände der Pumpe beseitigt ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3414—15. 1923. South Kensington.)

JOSEPHY.

Julius Altpeter, *Einfach herzustellender, elektrisch heizbarer Tiegelofen*. In einen MgO-Tiegel (K. P. M.) schneidet man ein Gewinde, wickelt Heizdraht recht stramm auf u. verdrillt Anfang u. Ende der Wicklung doppelt auf etwa 15 cm Länge. Die Wicklung bestreicht man 4—5-mal mit einem Gemisch von Kieselgur oder Schamottmehl, mit Wasserglas angerührt u. bei 130—140° scharf getrocknet. Den Tiegel bringt man in eine Blechbüchse mit eingestampfter Kieselgur in beschriebener Weise (Abb. im Original) unter. (Chem.-Ztg. 47. 893. 1923.)

GROSZK.

Merle L. Dundon, *Eine Glas-Metall-Verbindung*. Um an einem Thermostaten eine gute nicht brechende Verbindung zwischen gewöhnlichem weichem Glas u. einer Cu-Röhre herzustellen, verfuhr Vf. folgendermaßen: Nach Einpassen von ca. 1 cm der Gläseröhre in das Cu-Rohr wurde erstere platinirt u. leicht auf 3—4 cm mit Cu überzogen, hierauf poliert bis zum eng anliegenden Einpassen in die Cu-Röhre. Dann wird längs der Verbindungsstelle der beiden Röhren ein fester Cu-Nd. abgeschieden, wozu ein kurzer Abschnitt einer 3 cm weiten Gläseröhre benutzt wird, durch dessen Gummistopfen die zu überziehenden Röhren gehen u. zur Regulierung des Nd. auf u. nieder bewegt werden können. Als Bad dient saure CuSO₄-Lsg., Stromstärke unter 0,1 Amp. pro qcm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 716—17. 1923. Columbus [Ohio], Univ.)

BEHRLE.

Kenneth Claude Devereux Hickman, *Ein Thermostatrefrigerator*. Beschreibung eines App., der besonders geeignet ist, ein Bad auf Zimmertemp. konstant zu halten. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3416—17. 1923. South Kensington.)

JOSEPHY.

Kenneth Claude Devereux Hickman, *Ein Laboratoriumswassermotor*. Beschreibung u. Abbildung des App. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3415. 1923. South Kensington.)

JOSEPHY.

Arthur Schleede und Hans Gantzckow, *Über einen neuen Röntgenapparat mit Hochvakuumkamera*. Vf. geben die Konstruktion einer Metallröntgenröhre an, bei welcher die Filmkamera im Körper der Röhre eingebaut ist, so daß sie unter demselben Druck steht wie die Röhre selbst. Die Brauchbarkeit dieser Anordnung wird an Debye-Scherrer-Aufnahmen von Wurtzit dargetan. (Ztschr. f. Physik 15. 184—88. 1923. Berlin, Univ.)

BECKER.

—, *Dr. Müllers Röntgenspektrograph*. Beschreibung eines von ADAM HILGER, Ltd., London N. W. 1, Camden Road 75a in den Handel gebrachten Röntgenspektrographen für Aufnahmen nach BRAGG, DEBYE u. HULL. (Chem. News 127. 297—98. 1923.)

HERTLE.

A. E. H. Tutton, *Ein Universalinterferometer*. Vf. beschreibt ein Interferometer, welches eine Messung bis auf $\frac{1}{6} \cdot 10^{-6}$ inch gestattet. Bzgl. der Einzelheiten der Konstruktion muß auf das ausführliche Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 47—62. 1923.)

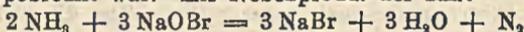
BECKER.

A. E. H. Tutton, *Ein Wellenlängen-Torsionsmesser und seine Verwendung mit dem Universalinterferometer*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. mißt die Torsionskonstanten

eines Krystals unter Verwendung der Youngschen Interferenzmethode. (Vgl. Phil. Trans. Serie A. 202. 143 [1904]) Zur genauen Ausmessung der Interferenzbanden bedient er sich des Universalinterferometers. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 62—70. 1923.)
BECKER.

A. O. Jones, *Brenner zur Erzeugung monochromatischen Lichtes für Polari-
meter usw.* Über einem Teclubrenner befindet sich ein kleiner zuschraubbarer
Tiegel, durch den das den Brenner speisende Gas strömt. Dieses nimmt aus dem
erhitzten Tiegelinhalt (z. B. Soda) das verdampfende Salz zur Flammenfärbung mit.
Der Tiegel wird gehalten von den Gaszuführungs- bzw. -ableitungsrohren, die am
Brenner selbst befestigt sind. Die den Tiegel erhitzende Flamme selbst wird da-
durch zur monochromatischen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 459—60.
1923.)
RASZFELD.

Dinshaw Rattonji Nanji und William Simpson Shaw, *Quantitative Unter-
suchung über die Grenzen der Reaktion zwischen Ammoniak und Natriumhypobromit.*
Verss. ergaben, daß bei der jodometr. Titration des NaOBr-Überschusses mittels As_2O_3
in Bicarbonat-alkal. Lsg. nach besonderem Verf. stets zu hohe Werte für N_2 bzw.
 NH_3 (bis zu 6,28%) gefunden wurden; der Fehler war um so größer, je höher der
Überschuß an Hypobromit war. Als Nebenprod. der Rk.:



wurden stets in Spuren Nitrate u. Nitrite nachgewiesen. Betont wird, daß bei der
Titration von NH_3 die NH_3 -Lsg. zu dem Überschuß des Hypobromits gegeben
werden muß, da sich im umgekehrten Falle NH_3 — NH_2 bildet. (Analyst 48. 473
bis 477. 1923. Birmingham, Univ.)
GROSZFELD.

H. S. Martin, *Einstellung von Dichromat gegen Thiosulfat.* Man gibt zu 100 ccm
W. 20 ccm Dichromatlg., 15 ccm konz. HCl u. 5 g KJ in Lsg. u. titriert mit der ein-
gestellten Thiosulfatlg. genau wie bei Cu, gegen Ende mit Stärke. 20 ccm einer
Dichromatlg., die 0,005 g Fe im ccm entspricht, gebraucht 22,78 ccm Thiosulfat
von einem Cu-Werte von 0,005 g im ccm. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 7—8.
Arthur [Utah].)
RÜHLE.

Dinshaw Rattonji Nanji, *Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von N
in Osazonen.* Zu 5—60 mg Osazon gibt man 10 ccm n-HCl, fügt nach 1 Stde.
Wasserbad 10 ccm n-NaOH, dann 1 Tropfen verd. Eg. hinzu, macht mit über-
schüssiger NaHCO_3 -Lsg. alkal. u. gießt zu bekannter Menge $\frac{1}{50}$ -n. J-Lsg., deren
Überschuß mit Thiosulfat titriert wird. Die Rk. verläuft nach: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 +$
 $2 \text{J}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{J} + \text{N}_2 + 3 \text{HJ}$, zwar nicht quantitativ, aber bei bestimmter HCl-
Menge doch in stets gleichen Teilbeträgen, sodaß aus einer Tabelle der wahren
Gehalt ermittelt werden kann. (Biochemical Journ. 17. 761—63. 1923. Birmingham,
Univ.)
WOLFF.

P. E. Verkade, *Calorimetrische Untersuchungen. IIa. Benzoesäure als Urstoff
zur Eichung von Verbrennungscalorimetern.* (II. vgl. Chem. Weekblad 19. 389;
C. 1922. IV. 1001; III. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 105; C. 1923. I. 1314.)
An Stelle der vom Bureau of Standards in Washington wird für techn. calorimetr.
Unterss. von C. A. F. KAHLBAUM, Adlershof bei Berlin, ein vom Vf. kontrolliertes
Präparat hergestellt, das einen Aschengehalt von 0,005%, eine Verbrennungswärme
pro g, in Luft gewogen, von 6324 cal.₁₅ zeigt u. bei Gebrauch nach dem
Pulverisieren über H_2SO_4 scharf zu trocknen ist. (Chem. Weekblad 20. 513—14.
1923. Rotterdam, Lab. d. Handelshochschule.)
GROSZFELD.

P. E. Verkade, *Calorimetrische Untersuchungen. 5. Mitt. Die Geschichte der
thermochemischen Urstoffe.* (4. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 205; C. 1923.
IV. 20.) Geschichtl. Zusammenstellung der verschiedenen Vorschläge für thermo-
chem. Urstoffe, von denen sich bis jetzt nur Benzoesäure mit 6324. Cal.₁₅° für 1 g

(Luft) bewährt hat. Wünschenswert ist ein zweiter Urstoff, wofür *Salicylsäure* mit 5242 Cal., die leicht durch Krystallisation zu reinigen u. gut komprimierbar ist, vorgeschlagen wird. (Chem. Weekblad 21. 13–20. Rotterdam, Handelshochschule.)

G. P. Pamfil, *Bestimmung der durch Mischung mit spezifischen Reagenzien Gase entwickelnden Substanzen*. Bei dem App. (Fig. 1) befindet sich der Gasentwickler *RL* in einem Wasserbehälter (*T*), mit dem Hg enthaltenden Gasmeßapp. *EF* durch Kautschukstopfen, ein T-Stück u. capillaren Kautschukschlauch verbunden. Die zu analysierende Substanz wird durch einen Trichter mit Capillarrohr im *L* eingefüllt, das gasentbindende Reagens in *R*. Man läßt das Hg in *E* auf 0 steigen, schließt dann Hahn *r*, entfernt, wenn innerhalb 5 Min. keine Änderung des Hg-Standes eintritt (konstante Temp.), *RL* aus *T*, erniedrigt den Druck durch Senken von *E* u. läßt durch den Heber das Reagens von *R* nach *L* fließen. Nach vollendeter Rk. bringt man *RL* wieder in *T*, nach Ausgleich der Temp. das Hg in beiden Schenkeln auf gleichen Stand u. liest die Vermehrung des Vol. ab. Es werden Kontrollbest. mit der gleichen Rk. an chem. reiner u. genau bestimmter Substanz empfohlen. (C. r. soc. de biologie 88. 924–25. Cluj [Rumänien], Pharmakol. Inst.)

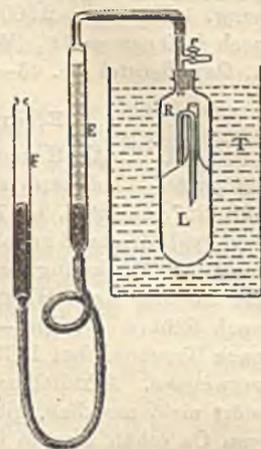


Fig. 1.

Apparat zum Anzeigen des Gehaltes von Kohlenoxyd und anderer brennbarer Bestandteile von Gasen. Der von der Uehling Instrument Co., Paterson, N. J., hergestellte App. wird an Hand einer Abbildung hinsichtlich seiner Wirksamkeit beschrieben. Es ist ein selbsttätig wirkender u. anzeigender App. Das zu prüfende Gas durchströmt den App. ständig unter einem gewissen Druck, der vom App. gemessen u. aufgezeichnet wird. Beim Durchströmen durch ein elektr. zum Glühen gebrachtes Pt-Röhrchen wird das Gas vollständig verbrannt, was an dem je nach seinem Gehalt an CO oder sonstigen brennbaren Stoffen schwankenden Druck (je höher der Gehalt an CO, desto höher die Verbrennungswärme u. desto niedriger der Druck) erkennbar wird. Der Anzeiger gibt %, oder, wenn auch KW-stoffe oder H zugegen sind, auch Wärmeeinheiten. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1106. 1923.)

RÜHLE.

C. H. Beasley, *Eine neue Vorrichtung zur automatischen Korrektur von Druck und Temperatur eines Gasvolumens*. (Vgl. Gas Journ. 164. 49; C. 1924. I. 75.) Abb. ergänzen die Beschreibung des App. u. erläutern seine Wirkungsweise. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 457–58. 1923.)

BASZFIELD.

A. Bieler, *Die Bestimmung von Kohlensäure in Luft*. Es wird eine Abänderung der Lungeschen App., die leicht zusammengestellt werden kann, angegeben, wobei statt der Kautschukbirne ein genauer wirkender Aspirator verwendet wird. Abb. u. Arbeitsverf. im Original. (Chem.-Ztg. 47. 893. 1923. Zürich, Techn. Hochschule.)

GROSZFELD.

Viktor Andriská, *Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes der Luft*. In weiterer Ausarbeitung der Weltzischen Tanninmethode (Verhandl. Physik.-Med. Ges. zu Würzburg 1889, 33, Heft 3) schüttelt Vf. in einer 5 l Flasche, welche mittels eines 50 ccm Fl. fassenden, hohlen Glasstopfens von besonderer Form (Abb. im Original), so konstruiert, daß die Adsorptionsfl. aus diesem in die Flasche immer in dünnem Strahle zurückfließt, verschlossen ist, die Luft mit 50 ccm Blutlg. (1 Teil defibriniertes Rinderblut + 4 T. W.) 3 Stunden lang, verd. fortschreitend mit reiner

Blutlsg., bis bei Zusatz von 15 ccm 1%ig. frischbereiteter Tanninlsg. auf 5 ccm Blutlsg. kein Unterschied mit reiner Blutlsg. mehr wahrgenommen wird. Liegt die Grenzk. für 0,05 ccm CO bei 5,0 bezw. 4,0 bezw. 3,0 bezw. 2,0 bezw. 1,0 bezw. 0,5 ccm Blutlsg., so enthalten 50 ccm Blut 0,500 bezw. 0,625 bezw. 0,833 bezw. 1,250 bezw. 2,500 bezw. 5,000 ccm CO. In 20 ccm Blutlösung ließen sich noch 0,20 ccm = 1% (WELTZL 1,25%) CO nachweisen. (Ztschr. f. Unt. Nahrsgs- u. Genußmittel 46. 43—46. 1923. Budapest, Univ.) GROSZFIELD.

Elemente und anorganische Verbindungen.

I. M. Kolthoff und M. J. van Cittert, *Die Sulfatbestimmung nach F. Hahn bei großen Verdünnungen*. Das Hahnsche Verf. (vgl. Ztschr. f. anorg. u. all. Ch. 126. 257; C. 1923. II. 791) wird zweckmäßig mit dem Winklerschen Wattebauschverf. (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 30. 251; C. 1917. II. 829) verbunden, wobei zwecks rascherer Trocknung der Nd. einmal mit A. nachgespült wird. Bei Ausführung der Fällung nach HAHN in n.-HCl beträgt der Fehler nach Trocknen —0,4%, nach Glühen —1 bis —1,3%, in n.-Essigsäure oder dest. W. sind die Ergebnisse nach Trocknen bei 130° genau richtig. Als Reagens ist BaCl₂ nicht Ba(NO₃)₂ zu verwenden. Alkalichloride stören nicht, Kodeinchlorid erniedrigt die Werte, Nitrat stört nicht merklich, gibt aber in schwach saurer Lsg. positive Fehler. Bei Ggw. von Ca erhält man in 0,1 n.-HCl gute Werte, bei mehr Säure positive, bei weniger Säure negative Abweichungen. Al hat kaum Einfluß, Fe stört stark, H₃PO₄ liefert zu hohe Werte. Bei Zimmertemp. entstehen durch Okklusion größere Fehler als h. Durch Umkrystallisieren von BaSO₄ im Schießrohr wurden viel zu hohe Ergebnisse erhalten. (Pharm. Weekblad 60. 1177—90. 1923. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

I. M. Kolthoff, *Die Verwendung von Diphenylcarbazid als qualitatives Reagens auf Metalle*. Mit dem Reagens (0,1% Diphenylcarbazid in 50%ig. A.) ließen sich noch bis zu 0,1 mg Hg/l, aber nur in neutraler Lsg. durch blauviolette Färbung, ziemlich plötzlich aber etwa bei p_H = 3,8 verschwindend, nachweisen; Chloride stören. Entgegen FEIGL u. NEUBER (Ztschr. f. anal. Ch. 62. 369; C. 1923. IV. 186) ist auch die Hg-Verb., wenn auch weniger gut als die Hg-Verb. mit Bzl. ausschüttelbar. Eine Lsg. von 1 mg Cu/l, bei Ausschütteln mit Bzl. noch von 0,1 mg/l, lieferte deutliche Rk., farblos bei p_H = 3,2—3,4. Chloride u. Bromide stören im Gegensatz zu Hg bei Cu nicht. Rk. auf Cu neben Hg: 10 ccm Lsg. + 2 g kryst. CaCl₂ + einige Tropfen Reagens liefern bei Ggw. von 5 mg Cu/l neben 2000 mg Hg/l. Rotfärbung. Cd liefert Rotfärbung besonders gut bei Ggw. von Natriumacetat, Ag violette, Pb⁺⁺ schwachrosa bei > 5 mg/l. Ni u. Co noch > 5 mg/l nachweisbar, Mn > 100 mg/l. Eine empfindliche Rk. ist die Färbung von Mg(OH)₂ mit dem Reagens. (Chem. Weekblad 21. 20—22. 1923. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

I. M. Kolthoff, *Eine neue qualitative Reaktion auf Natrium*. An Stelle der Prüfung mit Kaliumpyroantimoniat wird die Rk. mit *Uranylmagnesiumacetat*, wobei sich (STRENG 1886) 3UO₂(CH₃COO)₂Mg(CH₃COO)₂Na(CH₃COO) 9H₂O in rhomb. Krystallen bildet, empfohlen. Reagens: A. 10 g Uranylacetat, 6 g Eg. W. bis 50 ccm. B. Mg-Acetat 33 g, Eg. 6 g, W. bis 50 ccm. A. u. B. werden gemischt u. gegebenenfalls nach einigen Tagen filtriert. Zu 2—3 ccm der zu untersuchenden Lsg. setzt man die gleiche Menge A⁺⁺⁺ u. ca. 10 Tropfen Reagens. Empfindlichkeitsgrenze bei Stehen über Nacht ohne A. ca. 0,04%, bei Ggw. von 50% A. u. 1-std. Stehen ca. 0,005% Na. Bei Ggw. von W. stören 20 g, bei Ggw. von 50% A. 10 g K/l nicht. Ferner stören nicht: Mg-Erdalkalien, Zn-, Al- u. Pb-Salze. (Pharm. Weekblad 60. 1251—55. 1923. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

V. Hassreidter, *Titrimetrische Bestimmung von Schwefelnatrium*. Bei Ggw. von SO₃[—] u. S₂O₃[—] ist Titration mit Jodlösung nicht anwendbar. Man titriert dann

in der Weise, daß man eine ammoniakal. Zn-Lsg. bis zum Verschwinden der Rk. auf Pb-Papier einfließen läßt. Angabe einer Arbeitsvorschrift. Auch kann man umgekehrt eine Zn-Lsg. bekannten Gehaltes mit der zu untersuchenden Lsg. bis zur Rk. auf Pb-Papier titrieren. Angeregt wird Best. des Na_2S durch überschüssige alkal. Cu-Lsg. (ammoniakal. oder Fehlingsche Lsg.), Lösen des abfiltrierten CuS in HNO_3 u. Elektrolyse. $1 \text{ mg Cu} = 1,227 \text{ mg Na}_2\text{S}$. (Chem.-Ztg. 47. 891—92. 1923. Frankfurt a. M.)

GROSZFELD.

Clyde B. Gardener, *Das Einstellen von Kaliumjodat für Schwefelbestimmungen*. An Stelle der unbeständigen Jodlsg. benutzt Vf. zur Best. des S in Fe u. Stahl nach Abscheidung als H_2S eine KJO_3 -Lsg. (1,6 g u. 20 g KJ in 2,5 l). Der H_2S wird unmittelbar in eine ammoniakal. CdCl_2 -Lsg. (10 g CdCl_2 , 600 ccm NH_4OH , 400 ccm W.) geleitet, das abgeschiedene CdS in 40 ccm HCl (1 : 1) gel. u. mit obiger KJO_3 -Lsg., Stärke als Indicator, titriert. Die Einstellung dieser Lsg. erfolgt gegen Thiosulfat ebenso genau wie gegen Stahl mit bekanntem S-Gehalt des U. S. Bureau of Standards. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 10—11. East Orange [N. J.]

RÜHLE.

N. H. Nelson und A. Finlayson, *Eine Abänderung des Wismutverfahrens zur Bestimmung von Mangan in Stahl*. Man löst 1 g des Stahls in 35 ccm 2—3%ig. HNO_3 , kocht nitrose Dämpfe fort u. kühlt ab; man gibt das Bismutat in geringem Überschuß zu, schüttelt, verd. die HMnO_4 -Lsg. mit 50 ccm 3%ig. HNO_3 , filtriert durch Asbest, titriert das Filtrat mit Ferrosulfat bis zum Verschwinden der Rotfärbung, gibt einen Tropfen gesätt. K-Ferrocyanidlsg. zu u. titriert weiter bis zum Erscheinen des scharfen grünen Endpunktes, einer Mischfarbe aus dem Gelb des Ferriions u. dem Blau des Indicators. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 18. Seattle [Wash.]

RÜHLE.

Norman B. Pilling, *Mikrographischer Nachweis von Carbiden in Eisenlegierungen*. Wegen der großen Empfindlichkeit von Si-Stählen gegen Ätzmittel ist die gewöhnlich benutzte wss.-alkal. Lsg. von Na-Pikrat bei diesen nicht anwendbar. Dagegen kann man bei solchem Material u. natürlich auch in anderen Fällen eine verd. Lsg. von HNO_3 u. Methylalkohol in Nitrobenzol verwenden. Aus NaNO_2 u. konz. H_2SO_4 dargestellte wasserfreie HNO_3 wird in über Kalk dest. CH_3OH zu einer Konz. von 20 Gew.-% = 12,5 Vol.-% gel. u. 40 Tropfen dieser Lsg. in 50 ccm Nitrobenzol gegeben. Die Fl. ist in dunklen Flaschen monatelang haltbar. Man ätzt durch ca. 20 Sek. langes Eintauchen in das k. Reagens. Nach Abwaschen mit A. entfernt man die gebildete dünne Schicht einer unl. organ. Fe-Verb. mit konz. NaOH u. wäscht mit A. nach. Das Reagens greift freies Eisencarbid an, dagegen nicht Ferrit, Martensit u. Austenit. Verschieden von Na-Pikrat ätzt es das Carbid ohne hartnäckige u. tiefgehende Färbung. (Mining and Metallurgy 5. 31. East Pittsburgh [Pa.]

HERTEB.

P. Ludewig, *Die Bestimmung des Radiumgehaltes schwach aktiver Substanzen nach der Gammastrahlenmethode*. Der Ladungsverlust des Elektrometers wurde in einem Wulfschen Strahler (vgl. BERGWITZ, Physikal. Ztschr. 14. 953; C. 1913. II. 1641) bestimmt; die radioaktive Substanz erfüllte eine 0,4 cm hohe u. 13,4 cm breite Büchse. 1 mg Ra entspricht 670 Skalenteile pro Minute. (Ztschr. f. Physik 20. 394—97. Freiberg i. Sa., Bergakademie.)

BIKERMAN.

L. R. Raymond, *Das elektrolytische Verfahren zur Bestimmung von Blei in Erzen usw.* Es wird wegen seiner Genauigkeit u. schnellen Ausführbarkeit empfohlen. Man gibt das feingemahlene Erz in ein 100 ccm-Becherglas, erwärmt mit 15—20 ccm konz. HNO_3 , bis die nitrosen Gase vertrieben sind, fügt 15 ccm Elektrolytl. zu, kocht um etwa gebildetes PbSO_4 zu lösen, verd. bis das Glas fast gefüllt ist u. leitet 2 Stdn. lang einen Strom von 2 Amp. bei gelegentlichem Um-

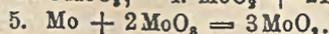
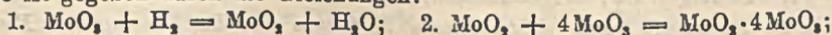
rühren hindurch. Eine rotierende Elektrode ist nicht nötig. Sind As u. große Mengen Mn, die stören, vorhanden, so zers. man das Erz mit einer geeigneten Säure in einem 250 ccm-Becherglas, gibt am Schlusse 10 ccm konz. H_2SO_4 zu u. erhitzt bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Nach dem Abkühlen verd. man mit etwa 75 ccm W., erhitzt bis zum Kochen, nimmt vom Feuer, gibt 20 ccm CH_3OH zu u. läßt abkühlen. Man filtriert, wäscht mit 10%ig. ein wenig A. enthaltender H_2SO_4 nach, gibt Filter u. $PbSO_4$ in ein 100 ccm Becherglas, kocht mit 15–20 ccm HNO_3 , bis das Filter völlig zerfallen ist, u. elektrolysiert, ohne zu filtrieren, wie oben angegeben. Das Pb setzt sich an der Anode als PbO_2 ab; der theoret. Faktor ist 0,8661; er ändert sich etwas je nach der Handhabung des Verf. u. der Art des Trocknens. Vf. wäscht die Anoden zuerst mit W., taucht sie dann in A. u. trocknet über einer Spirituslampe. Bei Erzen, die weniger als 5% Pb enthalten, benutzt Vf. den doppelten, bei 5–20% den einfachen, bei 20–30% den halben u. bei über 30% ein Drittel des Gewichts-faktors. Die Anoden müssen stark sandgeblasen sein, wenn sie bei der Unters. bleireicher Erze dienen sollen; sie können dann bis zu 0,250 g PbO_2 halten. Als Elektrolytfl. verwendet Vf. ein Gemisch aus 500 ccm konz. NH_3 u. 1 l gesätt. u. filtrierter Lsg. von NH_4NO_3 des Handels. (Chemist-Analyst. 1923. Nr. 40. 3–4. Flat River [Mo.])

RÜHLE.

Edward C. Kraus, *Die Bestimmung von Kupfer in Legierungen von Blei, Zinn und Antimon.* Im folgenden dient das Schmelzen mit $KHSO_4$ dazu, um den größten Teil des Pb, Sn u. Sb unl. zu machen, u. somit die Trennung des Cu als Sulfid zu erleichtern. Man schmilzt 15 g der grob zerkleinerten Legierung in einem Kjeldahlschen Kolben mit $KHSO_4$, anfangs bei mäßiger, dann bei sich steigender Wärme; dabei hält man die M. dauernd vorsichtig in Bewegung u. verteilt sie zum Schlusse in dünner Schicht auf die Wandung des Kolbens. Nach dem Abkühlen löst man in 100 ccm W. u. kocht eine Minute, kühlt ab, gibt 20 ccm konz. NH_3 zu, filtriert durch ein Filter aus Papierpülpe unter Saugen ab u. wäscht mit schwach ammonikal. W. aus. Das Filtrat erhitzt man in einem 250 ccm-Becherglase auf etwa 80°, leitet etwa 10 Min. schnell H_2S ein u. gibt zur Red. von Polysulfiden 1 ccm gesätt. Na_2SO_3 -Lsg. zu. Das CuS filtriert man durch Asbest, wäscht mit etwa 20%ig. H_2S -W. nach, behandelt Asbest samt Nd. mit 15 ccm konz. HNO_3 u., kocht bis die nitrosen Gase entwichen sind. Man verd. dann auf 50 ccm, filtriert durch ein Filter aus Papierpülpe, wäscht mit W. nach u. bestimmt Cu nach dem Neutralisieren der Lsg. mit NH_3 (Blaufärbung) u. Zugabe von 5 ccm konz. HNO_3 elektrolyt. Das CuS kann man auch mit 10–15 ccm sd.-h. HNO_3 (konz.) vom Filter lösen, das Filtrat samt Waschwasser mit 20% $NaOH$ -Lsg. neutralisieren, 1 ccm konz. NH_3 zugeben u. mit KCN -Lsg. bis zur Entfärbung titrieren. Die KCN -Lsg. wird eingestellt, indem man 0,1 g Cu in 10 ccm HNO_3 löst u. wie vorstehend angegeben weiter behandelt. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 16–17. Dunkirk [N. Y.])

RÜHLE.

A. Vila, *Bestimmung kleiner Mengen Molybdän. Anwendung auf Ammoniumphosphormolybdat bei der indirekten Titration von Phosphor.* MoO_3 u. $HPO_3 \cdot 12MoO_3$ werden durch reinen H_2 bei 700° schnell u. vollständig in Mo übergeführt, wenn man für eine große Berührungsfläche sorgt. Das Mo läßt man mit einem Überschuß von MoO_3 reagieren, wodurch quantitativ MoO_3 gebildet wird. Die Reaktionsfolge ist gegeben durch die Gleichungen:



Dadurch erhält man eine 14,6mal schwerere Menge Mo, als im Anhydrid enthalten war. Im Ammoniumphosphormolybdat ist das Gewicht der Mo-Menge 800mal größer als das des P; es ist also mit Hilfe der Molybdomanganometrie (vgl. FONTÈS

u. THIVOLLE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 840; C. 1923. IV. 701) die Menge direkt leicht zu bestimmen u. die *P*-Menge danach zu berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1219—21. 1923.) JOSEPHY.

H. A. Doerner, *Trennung des Arsens und Phosphors von Vanadin*. Aus einer Lsg., die außer dem Vanadat Arsen u. P enthält, läßt sich durch Ansäuern die Vanadinsäure ausfällen. As u. P bleiben dabei in Lsg. An 2 Beispielen wird die Ausführung der Best. näher erläutert. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1014. 1923. Reno, Nev.) PIECK.

S. P. Lavins, *Schnellverfahren zur Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen*. Das Verf. ist sehr geeignet für Legierungen mit hohem Gehalte an Si. Man löst 1 g in 40 ccm W. u. 10 ccm konz. H_2SO_4 u. engt dann bis zur B. weißen Rauches ein. Man verd. auf 100 ccm, erwärmt u. filtriert. Der Nd. besteht aus SiO_2 u. Si; man behandelt ihn nach dem Glühen u. Wägen im Pt-Tiegel mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 u. etwa 2 ccm HF, bringt zur Trockne u. glüht. Der Gewichtsunterschied entspricht SiO_2 . Den Tiegelinhalt behandelt man mit etwa 1 ccm HNO_3 u. 2—3 ccm HF, dampft ein, glüht u. wägt, der Gewichtsunterschied entspricht Si. Dieser Betrag vermehrt um den ersten, auf Si umgerechneten Betrag gibt den Gesamtgehalt von Si. Fe wird unmittelbar titriert mit $KMnO_4$ im Filtrate vom Si u. SiO_2 -Nd. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 19. Revere [Mass.]) RÜHLE.

H. H. Hopkins, *Verfahren zur unmittelbaren Bestimmung des gesamten Kalkgehaltes in Phosphatgestein*. Man löst 0,5 g Gestein in 20 ccm HCl, filtriert vom Unl. ab, gibt zum Filtrate genügend $FeCl_3$ um den gesamten P zu fällen (etwa 0,5 g auf 15% P), fällt Al, Fe u. P_2O_5 mittels des bas. Acetatverf. u. filtriert (Rückstand A). Das Filtrat macht man mit NH_3 alkal., kocht u. filtriert vom Nd. ab (Rückstand B). Das Filtrat fällt man sd. mit NH_4 -Oxalat u. bestimmt CaO durch Titration mit $KMnO_4$. A u. B löst man wieder in HCl, erzeugt nochmals eine bas. Acetatfällung, fällt das Filtrat sd. mit NH_3 — wobei hauptsächlich Mn, nur mit einer Spur P, ausfällt, u. bestimmt im Filtrate CaO wie angegeben. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 5—7. Ironton [Ohio]) RÜHLE.

Organische Substanzen.

Richard E. Linehan, *Qualitative Proben auf Methylalkohol in Äthylalkohol*. 1. Man dest. von 100 ccm des A. langsam 10 ccm ab, die die Hauptmenge des etwa vorhandenen *Methylalkohols* enthalten. Dann taucht man eine rotglühende Cu-Spirale in das Destillat u. wiederholt das 4mal (B. von Formaldehyd); das so behandelte Destillat überschichtet man mit Milch u. gibt H_2SO_4 (D. 1,84) zu, die eine Spur $FeCl_3$ enthält. Bei Ggw. von CH_3OH entsteht an der Trennungsschicht ein violetter Ring. — 2. Zu dem wie oben angegeben mit Cu behandelten Destillate gibt man eine Spur Resorcin u. etwa 15 ccm 50%ig. NaOH-Lsg. Man mischt u. erhitzt im Wasserbade kurz, bis sich zwei Schichten bilden. Bei Ggw. von CH_3OH entwickelt sich in der NaOH eine rote Färbung. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 12. Newark [N. J.]) RÜHLE.

A. Heidschka und J. Ripper, *Über die Verwendung der Diffusion zur Erkennung und Trennung von Fettsäuren*. Vff. geben eine Methode an, um Gemische von Fettsäuren als solche erkennen zu können. (Vgl. HEIDUSCHKA u. LÜFT, Arch. der Pharm. 257. 41; C. 1919. I. 746). Gemische von *Palmitinsäure-Stearinsäure* u. Gemische von *Laurinsäure-Stearinsäure* wurden in A. der Diffusion unterworfen. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Komponenten nimmt mit zunehmendem Mol.-Gew. ab, dagegen ist sie nicht immer proportional dem Konz.-Verhältnis. Das Mischungsverhältnis der angewandten Säuren beeinflußt die Zus. des erhaltenen Diffusats. Palmitinsäurereichere Gemische ergeben palmitinsäurereichere Diffusate

als Gemische, bei denen die Stearinsäure überwiegt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 552—55. 1923. Dresden, Techn. Hochsch.)

BEHRENDT.

Erik M. P. Widmark und Erik L. Larsson, *Bestimmung von Aminosäuren mittels konduktometrischer Titration*. Wendet man die konduktometr. Titration mit Lauge nach KOLTHOFF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 112. 155; C. 1920. IV. 666) bei Aminosäuren an, so verhalten sie sich wie schwache Säuren ohne amphoteren Charakter; sie können daher auf diese Weise gewöhnlich mit genügender Sicherheit titriert werden. Untersucht wurden *Glykokoll, Alanin, i-Serin, Amino-n-valeriansäure, Leucin, Norleucin, Tryptophan, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Tyrosin, Leucylglycin*, von Hexonbasen *Arginin* in freier Form, *Lysin* u. *Histiidin* als Chlorhydrate. Alle Monoamino-monocarbonsäuren zeigen in den Kurven einen gut markierten Knick an der Stelle der vollständigen Neutralisation der Carboxylgruppe; die Aminogruppen stören nicht. Asparaginsäure u. Glutaminsäure zeigen zwei Knickpunkte, je einen für die Neutralisation jeder ihrer beiden Carboxylgruppen. Asparagin verhält sich typ. wie eine einbas. Säure, Tyrosin dagegen zweibas., wobei der zweite Knick der Neutralisation der Phenolgruppe entspricht. Arginin ist eine Base von solcher Stärke, daß sie durch konduktive Titration mit Alkali nicht nachgewiesen werden kann. Bei *Dipeptiden* u. bei *Aminosäuregemischen* erhält man ein Maß für die Menge der in der Lsg. befindlichen sauren Gruppen (Carboxyl- u. Phenolgruppen); eine Best. des Verhältnisses zwischen den verschiedenen vorhandenen Aminosäuren gelingt dagegen nicht. Auch hier wird die dem Arginin entsprechende Carboxylgruppe nicht mit bestimmt. (Biochem. Ztschr. 140. 284—94. 1923. Lund, Univ.)

WOLFF.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Hermann Brunswik, *Die mikroquantitative Bestimmung von Blausäure, pflanzlichen Blausäureverbindungen und Emulsin*. (Vgl. BRUNSWIK u. NEUBEITER, Wien. klin. Wchschr. 35. 623; C. 1922. IV. 740.) Die durch Ansäuern oder Fermentierung freigemachte HCN wird bei 35° durch einen Strom von reinem CO₂ in leicht saure, k. AgNO₃-Lsg. gelassen, das AgCN in Asbestfiltrerröhrchen auf der Kuhlmannschen Mikrowage gewogen. (Oest. botan. Ztschr. 72. 58—75. 1923. Wien, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 415. Ref. BRUNSWIK.)

SPIEGEL.

E. Kohn-Abrest und J. Ricardoni, *Neue Methode zur Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure der cyanogenen Pflanzen*. (Ann. des Falsifications 16. 583—86. 1923. — C. 1924. I. 221.)

SPIEGEL.

J. Wohlgemuth, *Diastasebestimmung für klinische Zwecke*. Bemerkungen zu der Arbeit von ADAM. (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 1548; C. 1923. IV. 569.) (Klin. Wchschr. 2. 2208. 1923. Berlin, RUDOLF-VIRCHOW-Krankenh.)

FRANK.

A. Adam, *Diastasebestimmung für klinische Zwecke*. Erwiderung zu den Bemerkungen von WOHLGEMUTH (vgl. vorst. Ref.). (Klin. Wchschr. 2. 2208—9. 1923. Heidelberg, Kinderklin.)

FRANK.

Guy E. Youngburg, *Die Verwendung von offenen Ableitungsrohren bei den Destillationen zur Bestimmung von Harnstoff und Nichteisweißstickstoff im Blut*. Vf. fand bei Mikro-N-Best. Eintauchen der Ableitungsrohre in die vorgelegte Fl. nicht notwendig, falls diese nicht wärmer als Zimmertemp. wird, was durch Eintauchen in W. zu erreichen ist. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 552—55. 1922. Buffalo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 452. 1923. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

W. Campbell Borrie, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Blut im Harn*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Zeit bis zum Auftreten der Blaufärbung bei der Guajacprobe sich umgekehrt dem Blutgehalte verhält. (Glasgow med. journ. 99. 314—15. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 463—64. Ref. PINCUSSEN.)

SPIEGEL.

Wilhelm Starlinger, *Über die Methodik der quantitativen Bestimmung des Fibrinogens*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 123. 215; C. 1922. I. 155.) Krit.-experimentelle Unters. über die Methoden der quantitativen Best. des Fibrinogens ergaben, daß durch sie zwar grundsätzlich verschiedene Doppelwerte gewonnen werden, die aber bei vergleichender Nebeneinanderstellung eine wechselseitige Ergänzung bieten, die die Berechtigung u. den Wert einer zahlenmäßigen, quantitativen Best. nicht nur zu erweisen, sondern sogar zu erhöhen scheinen. Es muß gefordert werden, bei jeder Blutprobe die Best. des Fibrinogens im Differenzverf. zwischen Nativ-(Hirudin-)Plasma u. Plasmaserum wie auch zwischen Salzplasma u. Salzserum durchzuführen. (Biochem. Ztschr. 140. 203—29. 1923. Wien, II. med. Klin.) WOLFF.

Ruth Conway-Verney und **L. E. Bayliss**, *Ein Vergleich zwischen den colorimetrischen und elektrometrischen Bestimmungsmethoden der Wasserstoffionenkonzentration im Blut*. Im Gegensatz zu EVANS (Journ. of Physiol. 54. 353; C. 1921. IV. 1165) u. in Übereinstimmung mit den Verss. von CULLEN u. HASTINGS (Journ. Biol. Chem. 52. 517; C. 1922. IV. 522) an Bicarbonatlgg. u. mit WARBURG (Biochemical Journ. 16. 153; C. 1923. I. 128) fanden Vf., daß bei Messungen der pH in NaHCO₃-Lsgg. u. in Blut die H-Elektrodenmessung völlig mit der nach der Dialysiermethode von DALE u. EVANS (Journ. of Physiol. 54. 167; C. 1921. IV. 400) innerhalb 20—80 mm CO₂-Spannung übereinstimmt. (Journ. of Physiol. 58. 101—7. 1923. Cambridge.) MÜLLER.

A. C. Kolls und **J. B. Youmans**, *Quantitative Studien an Salvarsan*. I. *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Salvarsan in Blut und Geweben*. Das Verf. von ABELIN (Münch. med. Wchschr. 58. 1002; C. 1911. II. 55) wird zu quantitativen Bestst. benutzt. Von im Körper vorkommenden Phenolen gibt kein anderes die gleiche Farbe. Zur Enteiweißung ist Trichloressigsäure am geeignetsten, sie muß aber mit CH₃-OH versetzt werden, damit nicht Salvarsan in den Nd. geht. Nitrit darf nicht im Überschuß benutzt werden, sonst wird die Farbe statt rot orange. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 34. 149—51. 1923. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 20. 512. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

H. C. Gram und **Glenn E. Cullen**, *Die Genauigkeit der „ionometrischen“ Methode und der Eiweißkorrektur bei Messung der Leitfähigkeit von Serum*. Die Methode von CHRISTIANSEN (Wien. klin. Wchschr. 35. 461; C. 1922. IV. 298) stimmt bis 1% mit der Kohlrauschmethode überein. Harnstoff oder Traubenzucker in physiol. in Betracht kommender Konz. wirken auf Leitfähigkeit u. Brechungsindex zu wenig, als daß man sie in Anrechnung zu bringen hätte. — Auf 1% Eiweißgehalt kommt im Durchschnitt 2,2% Senkung der Leitfähigkeit bei beiden Methoden. (Journ. Biol. Chem. 57. 477—91. 1923. Philadelphia.) MÜLLER.

P. N. van Eck, *Über das Vorkommen von Aminen in Urin*. Einige Urinproben gaben mit Benzidin + Eg. ohne H₂O₂ Rotfärbung. Ohne Einfluß war Ggw. von Acetanilid, Aceton, NH₃, Glucose, Glycerin, Glykokoll, Antipyrin, Arabin, Asparagin, Aspirin, Benzoesäure, Ca-Oxalat, Hydrochinon, Milchsäure, Phenol, Pyrocatechin, Resorcin, Harnsäure, Urotropin. Ebenso wurde die Rk. nicht durch Atropin, Cocain, Coniin, Narcotin, Nicotin, Spartein, Strychnin oder Zersetzungs Vorgänge hervorgerufen. Wohl aber ließ sich der wirksame Körper abdest. u. durch die Isonitrilrk. sowie nach RIMINI mittels Aceton + Nitroprussid-Na. (Violett färbung nach einiger Zeit) als primäres aliphat. Amin anzeigen. Benzidin ist also ein Reagens darauf. Damit ließen sich Amine nachweisen in: Fibrin, Gelatine u. Fisch in faulendem Zustande, in Heringslake, Lebertran, Kraut von Mercurialis perennis, von M. annua, im getrockneten Wurzelstock von Acorus Calamus, in Secale cornutum. Negative Rk. gaben: Frisches Blut, Cerebrospinalfl., fauliger Leim, fauliges Fleisch, Kraut u. Blüten von Arnica montana, Extractum

Secalis cornuti (Verfächtigug der Amine.) (Pharm. Weekblad 61. 65—73. Utrecht, Centraal-Lab. Volkgezondheid.) GROSZFIELD.

Oscar Steppuhn und Xenia Utkin-Ljubowzow, *Eine quantitative Methode zur Bestimmung von „Bayer 205“ in Serum, Harn und Gewebe.* Die Best. beruht auf der Beobachtung, daß „Bayer 205“ bei Verkochen mit Alkali in seine Komponenten gespalten wird, die mit diazotierten Verbb. zu Farbstoffen kuppeln. Zu 1 ccm der zu untersuchenden Fl. gibt man 10 ccm W. u. 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH-Lsg., kocht 15 Min. auf kleiner Flamme u. nach Zusatz von weiteren 10 ccm W. noch 15 Min., gibt nach Ansäuern mit 1—1,5 ccm $\frac{1}{4}$ -n. Essigsäurelsg. tropfenweise diazotierte Sulfanilsäure hinzu, bis bei Überschuß keine orangefarbenen Flocken ausfallen. Man verd. dann je nach Färbintensität auf 50—100 ccm, filtriert von etwaigem Nd. ab u. bestimmt colorimetr. Die Rk. ist nicht verwendbar für Blutkörperchen, wo das Fe stört, u. Milch, wo durch das Alkali Gruppen abgespalten werden, die später zu schmutzigbrauner Verfärbung der Fl. führen. Zu einer ähnlichen, wenn auch sehr geringen Färbung kann es auch bei Harn kommen. (Klin. Wchschr. 3. 154—55. 1923. Moskau, Staatl. chemopharm. Forschungsinst.; Dtsch. Rotes Kreuz.) SPIEGEL.

J. Anderson, *Eine rasche Methode zur Reifung des Hämatoxyllins mit Hypochlorit.* Zn Lsg. von 0,25 g Hämatoxylin in 5 ccm absol. A. gibt man 20 ccm Kalkwasser (aus 2 g „ungelöschtem Kalk“ [soll wohl „Chlorkalk“ heißen; d. Ref.] u. 100 ccm W.) oder 2%ig. Chloraminlsg., dann unter ständigem Rühren 70 ccm h. gesätt. nach 24 Stdn. filtrierter Lsg. von $Al_2(OH)_6$ (?) oder K_2CO_3 mit NH_3 , schließlich 5 ccm Eg. Die filtrierte Lsg. färbt schon in 2—3 Min. stark. (Journ. of pathol. and bacteriol. 26. 303. 1923. London, Nat. Hosp. f. the paralysed and epileptic; Ber. ges. Physiol. 20. 384. Ref. PÉTERFI.) SPIEGEL.

Shigeki Mori, *Über die Fettfärbung.* I. Mitteilung. *Untersuchung über die zur Fettfärbung anwendbaren Farbstoffe.* Vf. hat 3000 Farbstoffe in W. oder A. auf Verwendbarkeit zur Fettfärbung an Gefrierschnitten verfetteter Leber untersucht u. führt ca. 30 an, die Färbbarkeit des Fettes sicher ergaben. (Transact. of the Japanese pathol. soc. 11. 57. 1921. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 384. 1923. Ref. KOLMER.) SPIEGEL.

Jane L. Hastings, *Übersicht über die Methoden zur Prüfung von Bittermandelöl.* Die in der 9. Ausgabe der United States Pharmakopöe angegebene Titrationsmethode zur Best. des HCN-Gehalts unter Verwendung von $MgSO_4$ -Lsg., wss. NaOH, K_2CrO_4 u. $AgNO_3$ ist unbefriedigend infolge der Unmöglichkeit, den Endpunkt genau zu erkennen. Gute Resultate dagegen gibt die gravimetr. Best. der HCN mittels $AgNO_3$. — Zur Best. des Benzaldehydgehalts erwies sich als ganz unbrauchbar die Bisulfitmethode, als ungenau die Titrationsmethode unter Verwendung von Phenylhydrazin u. HCl, welch letztere mit KOH zurücktitriert wird, da auch hier der genaue Endpunkt fehlt. Noch am besten ist die Wägung als Benzaldehydphenylhydrazon, die 96—98% des theoret. Werts ergibt. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 769—73. 1923. Bloomfield [N. J.]) BEHRLE.

L. van Itallie, *Untersuchung von Flores Cinae.* Zur Prüfung auf extrahierte Blüten wird die Sublimationsprobe empfohlen. Bei Verunreinigung des Sublimates besonders durch harzartige Stoffe kann man das Santonin durch Behandlung mit A. zum Krystallisieren bringen. Erkennungsrk. des *Santonins*: Rotfärbung mit alkoh. KOH. (Pharm. Weekblad 60. 1250—51. 1923. Leiden, Pharm. Lab.) GROSZF.

W. C. Heraeus, G. m. b. H. (Erfinder: Otto Fenssner), Hsnau a. M., *Platin-Widerstandsthermometer mit in Glas oder Quarzglas fest eingeschmolzener Platinspirale*, dad. gek., daß das Pt zu Temperaturmessung in solchen Dimensionen verwendet ist, daß die Dicke des vorzugsweise bandförmigen Platinleiters klein gegenüber

seiner Breitenstreckung ist, so daß bei der Rekristallisation ein Aneinandervorbeischieben u. späteres Trennen der einzelnen Teile vermieden wird, die Teile sich vielmehr nur übereinander schieben können u. wieder zusammenfrühen. — Die Dicke des Leiters soll höchstens 0,02 mm betragen. (D. R. P. 388738 Kl. 42i vom 6/8. 1922, ausg. 19/1. 1924.) KÜHLING.

Hans von Halban, Würzburg und Karl Siedentopf, Dresden, *Vorrichtung zum Messen der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes der Wellenlängen vom Ultraviolett bis Ultrarot*; gek. durch die Anordnung von photoelektr. Zellen. — Unter photoelektr. Zellen werden Zellen verstanden, die auf dem Hallwacheffekt, d. h. der Aussendung freier Elektronen beruhen. Diese zeichnen sich vor den für ähnliche Zwecke benutzten Se-Zellen durch weit höhere Empfindlichkeit aus. (D. R. P. 386537 Kl. 42h vom 12/7. 1922, ausg. 10/12. 1923.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. W. Hollands und C. Elliot, *Brennstoffersparnis in chemischen Werken*. Die Vorteile der Kohlenstaubfeuerung gegenüber der Hand- u. mechan. Beschickung liegen darin, daß in den Abgasen CO nicht auftritt, ferner in der Asche unverbrannter Kohlenstoff (— 2%) in weit geringerem Maße gefunden wird. Dem in Amerika verbreiteten zentralen System (eine Mühle für sämtliche Kessel) ist das Einzelsystem (jeder Kessel ist mit einer Mühle ausgerüstet) vorzuziehen. (Chem. Trade Journ. 73. 761—63. 1923.) RASZELD,

K. Schiebl, *Die Speicherung überschüssiger Dampfwärme in Fabrikbetrieben*. Techn. Ausführungen über die Maßnahmen zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Belastung der Dampfkessel auch bei schwankendem Dampfverbrauche; oder mit anderen Worten Maßnahmen zum Ausgleich großer Dampfstöße ohne Änderung der Feuerführung, u. zur augenblicklichen Abgabe großer Mengen Dampfes. Es dienen hierzu sogenannte Wärmespeicher; als solcher kann der Kesselwasserraum selbst sowie auch der Speisewasserraum dienen, doch nur unvollkommen. Bewährt haben sich aber *Wasserraumspeicher*, die vom Kessel ganz unabhängig sind, wie der Speicher von RUTH, über den einige Angaben erfolgen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 155—57. 1923. Magdeburg.) RÜHLE.

Donald H. Fairchild, *Eine Untersuchung beim Mahlen mit Kugelmühen*. Große Räume von inaktiven oder nur gering zirkulierenden Kugeln in den gewöhnlichen zylind. Typen lassen eine Umänderung der Mühlenform vorteilhaft erscheinen. (Engin. Mining Journ.-Press 118. 845—46. 1923. Chicago.) WILKE.

Eine kontinuierlich und selbständig arbeitende Vorrichtung zur Trennung von Stoffen verschiedener Löslichkeit. Die Vorr. (Abb. im Original), die ganz automat. arbeitet, bringt das zu trennende Material in einer verhältnismäßig dünnen Schicht ununterbrochen über eine Reihe von Nutschkästen, wobei es wiederholt mit dem Lösungsm. behandelt u. davon befreit wird. Der App. für Tagesleistungen von 500—10000 kg wird hergestellt von WIATKOWSKI & OLBRIK, Groß-Enzersdorf, N.-Ö. (Chem.-Ztg. 47. 892—93. 1923.) GROSZELD.

—, *Kontinuierliche selbstreinigende Filterpresse*. Die Filterpresse wird hydraul. betätigt u. arbeitet der mit einem kurzen Konus versehene Stempel von unten nach oben. Die zu filtrierende Fl. wird mit indifferenten Materialien angerührt u. oben in die Presse eingefüllt. Das Filtrat läuft seitlich ab. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1193—94. 1923.) FRANCKENSTEIN.

Henry Briggs und John Mallinson, *Weitere Versuche mit Dewargefäßen, welche für flüssige Luft bestimmt sind*. (Vgl. BRIGGS, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 41.

97; C. 1922. IV. 223.) In metall. Dewargefäßen mit genügend gut evakuierter Umhüllung ist der Verlust an fl. Luft durch Wärmestrahlung bedeutend größer als durch Wärmeleitung. Wird z. B. das Vakuum auf 0,1 mm gebracht, so ist bei Verwendung von Holzkohle der Verlust an fl. Luft nur der Wärmestrahlung zuzuschreiben. Ein Dewargefäß, welches aus Elektrolytkupfer angefertigt u. dessen Oberfläche hoch poliert war, verlor bei 50 l Inhalt nur 24,4 g Luft durch Verdampfung pro Stunde. Ein gleich dimensioniertes Messinggefäß dagegen 42,7 g in der gleichen Zeit. Bei Verwendung von Absorptionskohle ist selbst bei einem Druck von 2—3 mm in der Umhüllung der Verlust durch die Wärmeleitfähigkeit noch gering, u. allgemein genügt ein Auspumpen metall. Dewargefäße auf 0,1 bis 0,2 mm, um diese prakt. auszuschalten. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 43. 160—69. 1923.)

BECKER.

Hugh K. Moore, *Mehrfach wirkende Verdampfung*. Vf. bespricht die Konstruktionsgrundlagen der *mehrfach wirkenden Verdampfer* hinsichtlich Wirksamkeit u. Handhabung im Betriebe u. zeigt, wie im Einzelfalle die Verdampfung von Fl. anzufassen ist, an dem Sonderfalle der Verdampfung von Abfallsulfatlauge. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1102—5. 1144—47. 1923. Berlin [N. H.])

RÜHLE.

B. Heastle, *Wärmeübertragung in Kühlern, Speisewasservorwärmern und Kondensatoren*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der für die Wärmeleitung, -strömung u. -strahlung gültigen Gesetze u. Formeln u. ihre Beziehungen für den Wärmeaustausch in Kühlern usw., desgl. auch für den Wärmeaustausch zwischen Gasen u. Fl., wobei er besonders den Taupunkt des in den Gasen enthaltenen W. berücksichtigt. Die für die Berechnung von Kühlelementen aufgestellten Formeln werden an zahlreichen Beispielen durchgerechnet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 443—55. 1923.)

RASZFELD.

George B. Burnham, Glendale, Calif., *Gewinnung wertvoller Komponenten aus einer komplexen flüssigen Phase*. Eine wenigstens 3 Komponenten enthaltende fl. Phase wird zur Übersättigung gebracht u. dann gezwungen, wenigstens 2 feste Phasen in demselben Behälter abzuscheiden, sodaß wenigstens eine der festen Phasen getrennt gewonnen wird. (A. P. 1476873 vom 3/11. 1919, ausg. 11/12. 1923.)

KAUSCH.

Carl A. Agthe, Schweiz, *Herstellung von Emulsionen, Suspensionen und analogen Dispersionssystemen auf kontinuierlichem Wege*. Fl. werden mit Hilfe eines aus Gasen u. Dämpfen bestehenden Gemisches zerstäubt u. pulverisierte Stoffe mit einem Dispersionsmittel in die Gase u. Dämpfe eingeführt. (F. P. 563654 vom 12/3. 1923, ausg. 11/12. 1923. D. Priorr. 13/3. 1922 und 13/2. 1923.)

KAUSCH.

The Celite Company, Los Angeles, übert. von: **Harry S. Thatcher**, Los Angeles, Calif., *Filtrierverfahren*. Fein zerteilte frische Diatomeenerde wird so hoch erhitzt, daß ihre Wrkg. als Filter- u. Absorptionsmittel sich vergrößert. (A. P. 1477394 vom 6/8. 1923, ausg. 11/12. 1923.)

KAUSCH.

Georg Racky, Uerdingen a. Rh., *Quecksilbervakuummeter* aus 2 verschieden weiten, je an einem Ende zugeschmolzenen, ineinander angeordneten Glasrohren bestehend, dad. gek., daß das innere kürzere, unten offene u. oben geschlossene, ursprünglicher ganz mit Hg gefüllte als Meßrohr dienende Rohr unbeweglich in dem längeren äußeren, das innere Rohr vollständig umschließenden Rohr angeordnet ist, welches letztere nur zum Teil mit Hg gefüllt ist u. an seinem oberen Ende Mittel zum luftdichten Anschluß an den zu messenden Raum besitzt. — Die Vorr. ist gegen Schlag u. Stoß weniger empfindlich als die bekannten Glasvakuummeter, auch ist ihre Reinigung leichter. (D. R. P. 388434 Kl. 42k vom 6/9. 1921, ausg. 19/1. 1924.)

KÜHLING.

Wolfgang Gaede, Karlsruhe i. B., *Quecksilberdampfstrahlpumpe für hohes Vakuum*. Ein dickwandiges Verdampfungsgefäß für Hg geht oben in ein dünnwandiges Gefäß über. Zwischen beiden liegt ein abgeschrägter Boden, der von einem ummantelten, mehrfach gelochten Steigrohr für die im Verdampfungsgefäß durch Erhitzen unter Entlüften erzeugten Hg-Dämpfe u. einem Rückflußrohr für nach erfolgter Saugwrkg. zurückfließendes Hg durchsetzt ist. Durch den Mantel des Steigrohrs wird vorzeitig kondensiertes Hg zurückgeleitet. Oberhalb des Steigrohrs befindet sich ein mit dem Steigrohr einerseits u. einem Vorvakuum andererseits verbundener Raum. Das dünnwandige Gefäß wird von einem Zylinder überragt, der von einem Kühlmantel umgeben ist. Durch die Lochungen des Steigrohrs tritt der Hg-Dampf in Strahldüsen u. aus diesen in Strahlkanäle, welche sich inner halb von Metallkörpern befinden, die dem Kühlmantel, zum größeren Teil unter Vermittlung von Hg anliegen. Solche Systeme von Lochungen, Strahldüsen u. Strahlkanälen sind zu mehreren innerhalb des Zylinders angeordnet u. zwecks bequemer Reinigung herausnehmbar ausgebildet. Das Ganze wird durch Federdruck zusammengepreßt u. gedichtet. Die Vorr. ist völlig aus Metall hergestellt u. deshalb sehr haltbar. Sie erzeugt bei 20 mm Vorvakuum ein nicht mehr meßbares Hochvakuum mit einer Sauggeschwindigkeit von 10–20 l je Sek. (Schwz. P. 101198 vom 16/9. 1922, ausg. 17/9. 1923. D. Prior. 30/9. 1921.) KÜHLING.

Ernst Schmiedt, Frankfurt a. M., *Trockenreiniger für Brenngase* mit einer durch seitliche, den Gasdurchgang ermöglichende Stützflächen eingeschlossenen Massefüllung, dad. gek., daß die Stützwände drehbar angeordnet u. auf den Boden deckel aufgestützt sind derart, daß sie bei dessen Öffnen sich unter Absenkung seitlich nach außen verdrehen u. den Massekuchen frei geben, der dann durch die entsprechend groß bemessene Bodenöffnung als Ganzes niedersinken kann. — Infolge dieser Einrichtung werden die sonst bei der Entleerung der Trockenreiniger auftretenden Schwierigkeiten vermieden. (D. R. P. 363 095 Kl. 26d vom 30/11. 1918, ausg. 8/11. 1923.) OELKER.

Theodorus Petrus Ludovicus Petit, Holland, *Schwefelwasserstoffentfernung aus solchen enthaltenden Gasen*. (F. P. 563481 vom 10/3. 1923, ausg. 6/12. 1923. Holl. Prior. 16/3. 1922. — C. 1923. IV. 88.) KAUSCH.

L'Air Liquide (Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude), Frankreich, *Ausscheidung von Wasserstoff durch teilweise Verflüssigung von Wassergas-, Koksofen- u. dgl. Gas*. (F. P. 562216 vom 4/4. 1922, ausg. 7/11. 1923. — C. 1923. IV. 234. [E. P. 195950.]) KAUSCH.

The By-Products Recovery Co., Toledo, V. St. A., *Vorrichtung zum Eindicken von Flüssigkeiten, insbesondere von Milch*. (D. R. P. 386358 Kl. 53e vom 29/1. 1920, ausg. 8/12. 1923. A. Prior. 11/4. 1916. — C. 1922. IV. 1079.) RÖHMER.

E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, übert. von: **Arthur Earl Houlehan**, Wilmington, Del., *Katalysatoren*. Man mischt Al mit einem fl. KW-stoff, führt trockenes HCl ein u. unterbricht die Rk., sobald eine wesentliche Menge des Al mit dem KW-stoff sich verbunden hat u. eine Fl. entstanden ist, die sich mit dem KW-stoff nicht mischt. (A. P. 1477058 vom 25/5. 1917, ausg. 11/12. 1923.) KA.

V. Anorganische Industrie.

George François Jaubert, Frankreich, *Ununterbrochene Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd jeder Konzentration*. Eine an H₂O, arme Lsg. wird im Vakuum unter Rektifikation destilliert. (F. P. 563908 vom 29/6. 1922, ausg. 17/12. 1923.) KA.

C. S. Robinson, Somerset West, Cap der guten Hoffnung, Südafrika, *Raffinieren von Schwefel*. (E. P. 205141 vom 12/6. 1922, ausg. 8/11. 1923. — C. 1924. I. 696.) KAUSCH.

C. B. Houseman und **British Oxygen Co., Ltd.**, London, *Schwefeldioxyd*. S wird in dünner Schicht im O₂ derart verbrannt, daß er mit dem Gase in Berührung kommt, nachdem er den Punkt, bei dem der O₂ zugeführt wird, überschritten hat, während die Hitze weggeführt wird, so daß die B. von S-Dämpfen vermieden wird. (E. P. 205224 vom 19/7. 1922, ausg. 8/11. 1923.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln, übert. von: **Hans Kühne**, Leverkusen und **Franz Bencker**, Mülheim b. Köln, *Hyposulfite*. (A. P. 1477130 vom 18/11. 1921, ausg. 11/12. 1923. — C. 1923. IV. 578.) KAUSCH.

Claude H. Carey, Wilmington, Del., übert. an: **Atlas Powder Company**, Wilmington, *Schwefelsäureanhydrid*. Aus dem Kontakttapp. kommende h. Gase führt man in das teilweise erhitze Gemisch von SO₂ u. Luft ein. (A. P. 1477107 vom 28/6. 1922, ausg. 11/12. 1923.) KAUSCH.

Giuseppe Guadagni, Italien, *Vorrichtung zum selbsttätigen Speisen der Bleikammern bei der Schwefelsäureherstellung mit Salpeter und Schwefelsäure*. Die auch bei der Herst. von HCl u. HNO₃ verwendbare Vorr. enthält Organe, die kontinuierliche Speisung mit regelbaren Mengen NaNO₂ ermöglichen, u. solche Organe, die zur kontinuierlichen Zuführung von H₂SO₄ zum Nitrat dienen, wobei die letzteren Organe von den ersteren beeinflußt werden können. (F. P. 563422 vom 8/3. 1923, ausg. 5/12. 1923.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Norwegen, *Ammoniak*. Aus C-haltigen sowie H₂ u. N₂ aufweisenden Stoffen wird in einem elektr. Ofen HCN gebildet u. diese alsdann mit Wasserdampf behandelt. In dem resultierenden Gemisch von NH₃ u. CO wird letztes in CO₂ durch Wasserdampf übergeführt. Das CO₂ wird ebenso wie das NH₃ aus dem Gasgemisch ausgeschieden. (F. P. 563844 vom 15/3. 1923, ausg. 14/12. 1923. N. Priorr. 3/4. u. 17/11. 1922.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Christiania, *Ammoniak-synthese*. Das für die NH₃-Katalyse bestimmte Gemisch von H₂ u. N₂ wird zwecks Entfernung seiner Verunreinigungen (O₂, Wasserdampf, CO₂, CO u. dgl.) mit einer Lsg. eines Alkali- oder Erdalkalimetalls in fl. NH₃ behandelt. (E. P. 205477 vom 25/9. 1923, Auszug veröff. 5/12. 1923. Prior. 12/10. 1922.) KAUSCH.

Luigi Casale, Rom, *Apparat für die Ammoniak-synthese*. Zur Ausführung des Verf. dient ein App., der aus einem drucksicheren Rohr besteht, in dem ein zweites gelagert ist. Stopfen verschließen die Enden des zweiten Rohres u. tragen je ein besonderes Rohr. (Can. P. 230616 vom 16/11. 1922, ausg. 1/5. 1923.) KAUSCH.

G. Weyman, Gateshead-on-Tyne, *Ammoniumsulfat*. Das gegebenenfalls in einer Zentrifuge neutralisierte (NH₄)₂SO₄ wird getrocknet, während es über ein Paternosterwerk geführt wird, u. fällt von diesem auf ein Sieb o. dgl. (E. P. 205301 vom 14/9. 1922, ausg. 8/11. 1923.) KAUSCH.

Albert Planchon, Spanien, *Ammoniumsulfat*. Gips oder Anhydrit wird in Form großer Körner, vorteilhaft in Form größerer Stücke unter Bewegung mit CO₂, bei einer 35—40° nicht überschreitenden Temp. behandelt. (F. P. 563921 vom 1/7. 1922, ausg. 17/12. 1923.) KAUSCH.

C. J. Goodwin, London, *Stickoxyde*. Koksofen-, Kohlen-, Wasser- oder Generatorgas wird von seinem freien H₂ befreit, ehe es mit Luft oder O₂ in einer Bombe oder Maschine zur Explosion gebracht wird. (E. P. 205288 vom 5/9. 1922, ausg. 8/11. 1923.) KAUSCH.

Carl Iddings, Westend, Calif., *Borax aus Salzsolen*. Man dampft die Fl. ein u. kühlt sie ab, um die Fremdsalze auszukristallisieren, worauf man die Fl. zur Übersättigung mit Borax bringt, die k. Fl. von den Salzen trennt u. schließlich rührt, um den Borax zum Auskristallisieren zu bringen. (A. P. 1476890 vom 20/3. 1922, ausg. 11/12. 1923.) KAUSCH.

John Harger, Gateacre, Lancaster, Engl., *Wasserstoff, Stickstoff und Kohlen-säure*. Man stellt aus Fe u. Wasserdampf H_2 her, reduziert das gebildete Fe_2O_3 u. oxydiert die Reduktionsabgase mit Hilfe von CuO. (Can. P. 231936 vom 15/7. 1919, ausg. 12/6. 1923.) KAUSCH.

H. Them, Dinglingen, und **Carbic, Ltd.**, London, *Calciumcarbidkuchen*. Gekörntes, erhitztes CaC_2 wird mit einem Gemisch von geschmolzenem S u. Zucker, dem eine kleine Menge Chlorid ($NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ u. $MgCl_2$) zugegeben ist, überzogen, dann gepreßt u. schließlich in eine Mischung von Asphalt- oder Bitumenlack, Öl, Naphtha usw. getaucht. (E. P. 205580 vom 21/7. 1922. ausg. 15/11. 1923.) KAUSCH.

Lars Michel Olsson, Frankreich, *Calciumcarbidofen*. Der elektr. Ofen ist geschlossen, dessen Beschickung jede Luftzufuhr unmöglich macht u. die Entzündung der beim Schmelzen der Charge entstehenden Gase verhindert. (F. P. 563763 vom 22/6. 1922, ausg. 13/12. 1923.) KAUSCH.

Felice Bensa, Genua, It., *Herstellung von Alkalinitraten* durch Absorption von Stickstoffoxyden mittels fester Alkaliverbb., die während der Absorption auf einer Temp. von mindestens 300° gehalten werden, dad. gek., daß die Behandlung der M. dann beendet wird, wenn sie sich im Schmelzzustand befindet, um reines Alkalinitrat in gegossenem Zustande bei vollständiger Abwesenheit von Nitrit zu erhalten. (D. R. P. 388790 Kl. 121 vom 10/7. 1920, ausg. 18/1. 1924. It. Prior. 4/8. 1915.) KAUSCH.

Kali-Forschungsanstalt G. m. b. H. und **Hans Friedrich**, Staßfurt-Leopoldshall, *Herstellung von Chorkalium aus Carnallit*, 1. dad. gek., daß die $MgCl_2$ -Konz. der zum h. Lösen des Rohcarnallits dienenden Laugen derart gewählt wird, daß nach der Abkühlung eine bis oder annähernd bis zur Grenze der Carnallitkrystallisation konz. Mutterlauge erhalten wird, u. daß das so erhaltene erste Krystallisationsprod. erneut mit derjenigen Lauge h. gel. wird, welche nach der Abkühlung unter Abscheidung von reinem KCl als Mutterlauge in einem früheren Arbeitsgange dieses zweiten Löseprozesses erhalten wurde. — 2. dad. gek., daß aus dem umzulösenden Salz die Mutterlauge derart durch W. verdrängt wird, daß diese durch Behandlung mit dem künstlichen Carnallit die größtmögliche Konz. an $MgCl_2$ erhält u. in dieser Form bei der Lsg. Verwendung finden kann. (D. R. P. 388789 Kl. 121 vom 27/6. 1922, ausg. 18/1. 1924.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., übert. von: **Robert Suchy**, Griesheim a. M., *Elektrolytische Herstellung von Kaliumbicarbonat aus einer Kaliumchloridlösung*. (A. P. 1477086 vom 24/8. 1921, ausg. 11/12. 1923. — C. 1923. II. 239.) KAUSCH.

John Burns Read und **Melville Fuller Coolbaugh**, Denver, Col., *Überführung von sulfidischen Erzen in Sulfate*. (Can. P. 228141 vom 26/1. 1922, ausg. 23/1. 1923. — C. 1923. II. 1105.) OELKER.

Albin Klesewalter, Frankfurt a. M., *Ofen zur Herstellung von Calciumhydrid*. (Schwz. P. 101396 vom 13/2. 1922, ausg. 17/9. 1923. D. Prior. 3/3. 1921. — C. 1923. II. 1022.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Tonerde*. Aus tonerdehaltigen Stoffen gewonnenes $AlCl_3$ wird als Rohlg. wenigstens bis zur Sättigung eingedampft, u. die nach vorausgegangener Abkühlung u. Trennung von der Mutterlauge erhaltenen Krystalle werden mit mindestens 20% ig. HCl gewaschen. Dann unterwirft man das reine $AlCl_3$ therm. Zers. (Schwz. P. 101397 vom 3/10. 1922, ausg. 1/11. 1923.) KAUSCH.

Max Buchner, Hannover-Kleefeld, *Herstellung reiner Tonerde*. (D. R. P. 388168 Kl. 12m vom 10/9. 1916, ausg. 10/1. 1924. — C. 1923. II. 958.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Aluminiumchlorid*. Calciniertes Ton wird mit HCl oder einer mit HCl angereicherten AlCl₃-Lsg. eingedampft u. der entstandene Krystallbrei von der Mutterlauge getrennt. Die Krystalle werden alsdann mit HCl oder mit der Ausgangslsg. u. dann mit reiner HCl gewaschen. (E. P. 205563 vom 18/7. 1922, ausg. 15/11. 1923.) KAUSCH.

Antonius Foss, Christiania und **Thor Mejdell**, Skoien b. Christiania, übert. an: **Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof-Aktieselskab**, Christiania, *Ammoniumnitrat und Aluminiumhydroxyd*. Al(NO₃)₃-Lsg. wird mit NH₃ behandelt u. das gefällte Al(OH)₃ abfiltriert. (A. P. 1464984 vom 27/2. 1922, ausg. 14/8 1923.) KAUSCH.

Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie m. b. H., Deutschland, *Reine Aluminiumsalze*. (F. P. 563659 vom 12/3. 1923, ausg. 11/12. 1923. D. Prior. 13/3. 1922. — C. 1923. IV. 581.) KAUSCH.

Waterloo Chemical Works Limited, Australien, *Herstellung von hydratisiertem Eisenoxyd*. (F. P. 563853 vom 15/3. 1923, ausg. 15/12. 1923. — C. 1923. IV. 239.) KAUSCH.

The Union Carbide Company of Canada Limited, Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Clarence J. Herrly**, Pittsburgh, [Pa.], *Oxydation von Ferrosulfat*. (Can. P. 231464 vom 11/8. 1922, ausg. 29/5. 1923. — C. 1923. II. 130. [A. P. 1430551].) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

George Capsa, *Definition des Ausdrucks „Keramik“*. Bericht, der den Vers. einer internationalen Festlegung u. Einteilung der als „Keramik“ bezeichneten Wissenschaften bezweckt. (Bulet. Soc. de Chimie din România 5. 24—30. 1923. Bucarest.) MARCKWALD.

Harlowe Hardinge, *Kontinuierliches System zum Mahlen keramischer Stoffe*. Der wesentlichste mahlende Bestandteil der in einer Reihe von Skizzen u. Abbildungen dargestellten Anlagen sind trocken arbeitende kon. Kugelmöhlen von 8' × 30" Durchmesser, in denen das Mahlgut sich automat. zum kon. Ende bewegt, so daß von dort kontinuierlich zur Trennungsvorr. geleitet wird, von der das nicht fein genug gemahlene zur Mühle zurückkehrt. Besonders ist eine Anlage, die zum Mahlen von *Feldspat* in Betrieb ist, genau beschrieben. Weiter ist eine Anlage zum Mahlen von *Schamotte* u. eine *Frittemühle* beschrieben. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6 548—62. 1923. New York, HARDINGE Co.) MARCKWALD.

Theodore Lenchner, *Des Glasmalers Farben und ihre Herstellung*. Kurze Zusammenstellung der zur Glasdekoration dienenden Verff. nebst einigen Rezepten. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 1040—43. 1923. Pittsburgh [Pa.], Vitros Manufacturing Co.) MARCKWALD.

F. S. Thompson, *Verbrauch von Feuerungsöl statt Generatorgas in einem kontinuierlich betriebenen Glasofen*. Bericht über die sehr befriedigenden Erfahrungen, die während einer Zeit des Kohlenmangels mit Ölfeuerung an Stelle der vorgesehenen Gasregenerativfeuerung gemacht wurden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 1050—55. 1923. Columbus [Ohio], Federal Glass Company.) MARCKWALD.

Adolfe Monnier, *Bemerkungen über die rationelle Führung der keramischen Feuerungen mit kontinuierlichem Feuer*. Auf Grund der Einführung von mechanisch beschickten kontinuierlichen Feuerungen in eigener Fabrik gibt der Vf. eine Übersicht der Arbeitsprinzipien u. eine Andeutung der Einrichtungen, durch welche diese innegehalten werden. Das Gleiche bezüglich automat. Kontrolle des Zuges. (Céramique 26. 365—67. 1923.) MARCKWALD.

Robert E. Wilson und **F. P. Hall**, *Messung der Bildsamkeit von Tonschlicker*. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 5. 916—21. 1923. — C. 1923. IV. 53. Cambridge [Mass.], Massachusetts Institute of Technology.) MARCKWALD.

Ira E. Sproat, *Wirkung des Brennens und der Zusammensetzung von Hartsteingutmassen auf Haarrissigkeit*. Es wird festgestellt, daß unter sonst gleichen Umständen, je dicker die Glasur um so größer die Neigung zur Haarrissigkeit ist. Bei der gegenwärtig üblichen Methode des Glasierens mit der Hand läßt sich eine völlige Gleichmäßigkeit nicht erzielen. Auch ist bei der im allgemeinen nicht ganz gleichförmigen Temp. der Rohbrandöfen die Porosität der Stücke nicht gleichmäßig genug, um eine gleichförmige Stärke der Glasur zu erzielen. Verss., durch Änderung der Glasur von der Zus. 0,027 Na₂O, 0,202 K₂O, 0,422 CaO, 0,213 PbO, 0,136 ZnO, 0,256 Al₂O₃, 0,24 B₂O₃, 2,354 SiO₂, eine Verbesserung zu erzielen, zeigten, daß eine Verbesserung der Haarrissigkeit nur auf Kosten anderer erwünschter Eigenschaften, wie Glanz u. Erweichungstemp. zu erzielen waren. Ein wesentlicher Erfolg wurde durch Einführung einer bestimmten Tonsorte in die Masse erreicht: „Hercules Ton“, ein etwa zwischen China Clay u. fettem Ton in der Mitte stehendes Prod., wie durch eine bildliche dargestellte große Anzahl von Verss. nachgewiesen ist. Eine Porosität von 7–12% im Rohbrand wurde als günstig für die Haarrissigkeit erwiesen. Im allgemeinen wird durch Verlängerung des Erhitzens beim Glatbrand geringere Haarrissigkeit erzielt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 510–24. 1923. Sebring [Ohio], Sebring Pottery Company.) MARCKW.

J. Spotts Mc Dowell und H. S. Robertson, *Feuerfeste Waren aus Chromverbindungen*. Eine Zusammenstellung der Entw. dieser Industrie umfaßt die Geschichte, die Statistik, soweit die U. St. A. in Frage kommen, Mineralogie der natürlichen Chromite, ihre Eigenschaften, ihre VV. u. ihre Gewinnung, den Gebrauch des Cr in verschiedenen Industrien die Fabrikation der Chromsteine ihrer Eigenschaften. Der F. von Chromsteinen wird auf 2050° gegen 1710 für Tonquarzsteine u. 2165 für Magnesiasteine gefunden. Die Druckfestigkeit in der Kälte ist sehr hoch, ebenso die Bruchfestigkeit. Der Widerstand gegen Abschleifen ist in der Hitze nicht so groß wie der von Magnesiasteinen aber größer als der von Ton u. Quarzsteinen. Über den elektr. Widerstand bei verschied. Temp. ist eine Tabelle gegeben. Bei plötzlichen Temp.-Veränderungen neigen Chromziegel zum Platzen u. Brechen. Sehr groß ist die chem. Widerstandsfähigkeit der Chromsteine gegen Schlacken; geschmolzener Quarz greift die Steine an, Kohle reduziert. Oxydierende u. reduzierende Ofenatm. sind ohne Einfluß. Eine Übersicht über die hauptsächlichsten Verwendungen der Chromsteine in den Stahl-, Kupfer-, Hochofen-Converter-, Metallraffinerindustrien sind mit Einzelheiten über einige Anlagen gegeben, ferner eine ausführliche Bibliographie. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 5. 865–87. 1922.) MARCK.

E. N. Mc Gee, *Vergleich der Bruchfestigkeit von Silicasteinen in der Kälte und Hitze*. Eine Apparatur zur Prüfung der Druckfestigkeit von Steinen bis 1350° ist an der Hand von Abbildungen beschrieben ebenso ihre Handhabung, Art und Schnelligkeit des Erhitzens. Die Bruchfestigkeit der untersuchten Steine bei 1350° betrug annähernd $\frac{1}{8}$ der bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten: 130–189 Pfd. pro Quadrat“ durch zu schnelles Erhitzen auf Rotglut wird die Festigkeit stark vermindert. Der Abfall der Bruchfestigkeit mit der Temperatur ist ungefähr gleichmäßig, so daß bei höherer Temperatur entsprechend niedrigere Festigkeiten vorausgesetzt werden müssen. Die Ergebnisse bei Steinen gleicher Art weichen erheblich ab, so daß wenigstens 10 Steine geprüft werden müssen, um einen brauchbaren Durchschnitt zu erhalten. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 5. 888–900. 1922.) MARCKWALD.

O. A. Hougou und David H. Edwards, *Wirkung der Größe und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Steine auf die Wärmeabsorption von Regeneratoren*. Je nach Leitfähigkeit u. spezif. Wärme der verwendeten Steine ergeben sich verschiedene Anhaltspunkte zur Lsg. der Aufgabe, im möglichst kleinen Raum möglichst schnell die verfügbare Wärme von Abgasen aufzustapeln u. andererseits wieder ab-

zugeben. Eine Reihe von Diagrammen u. Formeln geben die erhaltenen Resultate wieder. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 800—803. 1923.) MARCKWALD.

R. C. Gosrow, *Feuerbeständiges Material für elektrische Öfen*. Es werden die Rohmaterialien u. die Verwendung für die Ausmauerung der Öfen besprochen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1181—84. 1923. Chicago.) FRANCKENSTEIN.

Howard F. Weiß, *Ein neuer Wärmeisolator Balsam-Wool*. Durch Zerfaserung von Holz u. Wiederverkittung der Fasern unter Einschluß möglichst vieler abgeschlossener Luftbohrräume unter Zusatz von unverbrennbar machenden Stoffen hergestellte M., deren Isolierfähigkeit das 1,36fache der von Balsaholz, das 1,21fache der von reinem Kork beträgt. Anwendung besonders für Bauzwecke. Abbildungen über Herst., Aussehen u. Fabrikation des Materials im Original. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 534—36. 1923. Madison, Wis., C. F. Burgess Lab.) GROSZFELD.

Quintin Marino, London, *Metallische Überzüge auf die Elektrizität nicht leitend-n Gegenständen*. (Schwz. P. 100953 vom 17/11. 1921, ausg. 16/8. 1923. — C. 1922. IV. 427.) KÜHLING.

Harry Stehmann, Berlin-Hohenschönhausen, *Einrichtung zum Brennen von Zement*. (Schwz. P. 100897 vom 14/1. 1922, ausg. 16/8. 1923. — C. 1923. IV. 532.) KÜHLING.

G. Polysius, Dessau, *Verarbeitung der flüssigen Schlacke von Rostfeuerungen auf Portlandzement*, 1. dad. gek., daß der fl. Schlacke die erforderlichen Mengen von Mineralien, wie CaO, Gips u. dgl., in stückiger Form beigegeben werden. — 2. Anordnung für das Verf., dad. gek., daß an geeigneter Stelle eine für den Zusatz von Zuschlägen eingerichtete u. für den fl. Schlackenabstich zweckmäßig nach vorn geneigte Sammelkammer für die sich bildende fl. Schlacke angeordnet ist. — Im Gegensatz zu den Hochofenschlacken können die Erzeugnisse ohne Körnung verwendet werden. (D. R. P. 385453 Kl. 80b vom 16/3. 1922, ausg. 23/11. 1923.) KÜ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Erfinder: **Wolf Johannes Müller**, Leverkusen, und **Heinrich Clingstein**, Köln a. Rh.), *Gewinnung von schwefliger Säure und hydraulischen Bindemitteln aus Gips*, dad. gek., daß man ein Gemisch von Gips mit kieselaurer Al_2O_3 u. SiO_2 mit einer solchen Menge Kohle, die unter dem zehnten Teil des Gewichts des verwendeten $CaSO_4$ liegt, im Drehrohrofen bis zur Sinterung oxydierend brennt. — Das Verf. liefert gute Ausbeuten an SO_2 u. einen brauchbaren Zement, während bei dem bekannten Verf., bei dem mit größeren Mengen Kohle gearbeitet wird, schwefelhaltiger unbrauchbarer Zement u. ungenügende Ausbeuten an SO_2 erhalten werden. (D. R. P. 388849 Kl. 80b vom 22/7. 1919, ausg. 21/1. 1924.) KÜHLING.

Société le Plasto-Marbre, übert. an: **E. Douzal**, Paris, *Künstlicher Mörtel*. Isomorphe Salze von hohem Gehalt an Krystallwasser, wie Kalialaun, Chrom- oder Mangankaliumsulfat, werden gemischt oder es wird zu der Lsg. eines dieser Salze gepulvertes wasserhaltiges $CaSO_4$ gegeben u. die Mischung auf 92—94° erhitzt, das Erhitzen aber so beschränkt, daß das Krystallwasser nicht entweicht. Kleine Mengen Fe_2O_3 , Mn_2O_3 o. dgl. können zugesetzt werden. (E. P. 207497 vom 5/7. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 22/11. 1922.) KÜHLING.

Carl Brandt, Nienburg a. d. Weser, *Herstellung farbiger hydraulischer Mörtel* bzw. Putzen aus Gips u. körnigem Sand nach Patent 364804, 1. dad. gek., daß dem Gipsandgemenge vor dem Brennen farbige Erden oder Gesteine in Pulverform beigegeben werden. — 2. dad. gek., daß eisenreiche Stoffe zugesetzt werden. — 3. gek. durch Zusatz von so viel Kohle, daß außer der zur Red. erforderlichen Menge auch noch ein zur Schwarzfärbung genügender Betrag nach dem Brennen verbleibt. — Die Erzeugnisse sind wetterbeständig. (D. R. P. 388704 Kl. 80b vom 14/2. 1923, ausg. 18/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 364804; C. 1923. II. 241.) KÜ.

Gottfried Borle, Bern, *Herstellung von Bauteilen* unter Beigabe von Zusatzstoffen, die vorher mit Wasserglas getränkt u. verkieselt wurden, 1. dad. gek., daß aus den Zusatzstoffen, insbesondere pflanzlichen u. tier. Faserstoffen, die bei der Verkieselung gebildeten Alkaliverbb ausgewaschen werden, bevor die verkieselten Stoffe mit einem Bindemittel vermischt werden. — 2. dad. gek., daß zur Erzeugung poröser Baukörper hohle Körper, wie Binsen, Schilf, Holunder o. dgl. mit Wasserglas getränkt, verkieselt, ausgewaschen, alsdann zerklüftet u. mit einem Bindemittel zu einem porösen Beton verarbeitet werden. — Infolge des Auswaschens der Alkaliverbb. findet keine für die Festigkeit sehr nachteilige Ausscheidung sekundärer Verbb. statt. (D. R. P. 388113 Kl. 80b vom 18/3. 1921, ausg. 10/1. 1924.) KÜHLING.

W. Carl Stein, Merseburg, *Herstellung eines Baustoffs für Kleinwohnungsbau*, dad. gek., daß grobkörniger reiner Kies, reiner Sand, Zement u. Graukalk in einem Mischungsverhältnis von etwa 1 cbm Kies, 0,05 cbm Sand, 75 kg Zement u. 25 kg Graukalk derart vermenget werden, daß zuerst Graukalk u. Sand zwecks Ausquellens des ersteren naß gemischt werden, dann diese Mischung mit dem Zement vereinigt u. die ganze M. den Kieselsteinen beigemengt wird. — Die M. wird zweckmäßig zwischen Schalungen eingestampft u. soll Ziegelsteinbauten gleichwertige, aber wesentlich billigere Gebäude liefern. (D. R. P. 385452 Kl. 80b vom 5/5. 1922, ausg. 23/11. 1923.) KÜHLING.

Carl Brandt, Nienburg a. d. Weser, *Herstellung von Steinen, Platten und sonstigen Körpern aus einem Gemenge von Gips und Sand*, 1. dad. gek., daß die M. nach Formung durch Dampfdruck gebärtet wird. — 2. dad. gek., daß dem Gips-Sandgemenge CaO zugemischt wird. — 3. dad. gek., daß ein aus Gips u. Sand durch Brennen gefertigter Mörtelbildner benutzt wird, wobei auch mit einem Überschuß von Gips gearbeitet werden kann. — 4. dad. gek., daß den Gemischen verd. Wasserglaslg. zugesetzt wird. — Die Erzeugnisse sind leicht, widerstehen allen Witterungseinflüssen u. bieten deshalb viele Verwendungsmöglichkeiten. (D. R. P. 385454 Kl. 80b vom 14/2. 1923, ausg. 23/11. 1923.) KÜHLING.

Elektro-Osmose Akt. Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin (Erfinder: **Kuno Wolf**, Charlottenburg), *Herstellung einer mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen als Wandbekleidung, Kitt o. dgl. verwendbaren Masse*. (D. R. P. 388357 Kl. 80b vom 18/3. 1919, ausg. 12/1. 1924. — C. 1922. II. 862.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

William H. Waggaman und **Henry W. Easterwood**, *Eine andere Seite der Phosphatfrage*. In der Düngemittelindustrie hat man sich schon lange mit der Frage beschäftigt, das erforderliche saure Ca-Phosphat auf anderem Wege als durch Aufschließen des Mineralphosphats mit H₂SO₄ zu erhalten. Die dazu vorgeschlagenen Verf. sind in 4 Gruppen einzuteilen: 1. Behandlung der Phosphate mit anderen Säuren als mit Mineralsäure. 2. Calciniierung der Rohphosphate mit Salzen der Alkalien mit oder ohne reduzierende Stoffe. 3. Zers. durch Bakterientätigkeit, u. 4. Verflüchtigung der Phosphorsäure durch Erhitzen der Mineralphosphate mit SiO₂-haltigen Stoffen bei reduzierenden Bedingungen. Von diesen Verf. erörtern Vf. die Verf. zu 1. an Hand der Patentschriften. Als Ersatz der H₂SO₄ sind verwendet worden SO₂, HCl, HClO₄, HF, HNO₃ u. H₃PO₄, doch hat keine dieser Säuren prakt. Anwendung im großen gefunden mit Ausnahme der H₃PO₄, die aber auch nur eine verhüllte Anwendung der H₂SO₄ bedeutet, da sie bis neuerdings in größeren Mengen nur durch Einw. von H₂SO₄ auf Mineralphosphat erhältlich war. Die seit kurzem ohne Einw. von H₂SO₄ darstellbare H₃PO₄ ist noch zu teuer, um zum Aufschließen der Mineralphosphate verwendet werden zu können. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1063—5. 1923, Washington, D. C.) RÜHLE.

Andrew C. Mc Candlish, *Studien über das Wachstum und die Ernährung von Milchkälbern*. IV. Die Futterkosten wachsender Milchfärsen. V. Milch als die einzige Ration für Kälber. Nachdem in den ersten drei Abschnitten die Trächtigkeitsperiode, die Geburtsgewichte der Kälber u. das Wachstum der Milchfärsen statist. für sich u. in ihren gegenseitigen Beziehungen behandelt sind, werden im vierten die Gesamtfutterkosten für Sommer- u. Winterkälber verschiedener Rassen u. daraus die Kosten für jedes Pfund Lebendgewichtszunahme errechnet. — Bei alleiniger Ernährung der Kälber mit Milch, der später nur Salz zugelegt wurde, blieb die körperliche Entw. wesentlich hinter der Norm zurück; das Höchstgewicht wurde ca. 120 Tage nach der Geburt erreicht, dann trat Abnahme bis zum Tode (1 bezw. 2 Monate später) ein. Die Sektion ergab bei einem Tiere (mit sehr großem Salzhunger) ausgeprägte Zeichen, beim anderen nur Anzeichen von Knochenweiche. Vf. glaubt in erster Linie den Mangel an Rauhfutter für mangelhafte Entw. des Verdauungsapp. verantwortlich machen zu sollen. (Journ. of dairy science 5. 301—20. 348—61. 1922. 6. 54—66. 1923. Ames, Iowa State Coll.; Ber. ges. Phys. 20. 420—21. Ref. KRZYWANEK u. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, Genf, *Düngemittel*. (Schwz.P. 101408 vom 15/5. 1922, ausg. 17/9. 1923. — C. 1923. IV. 647.) KÜHLING.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G. Zweigniederlassung Mannheim und Friedrich Rüsberg, Mannheim, *Herstellung von Düngemitteln*. (D. R. P. 388130 Kl. 16 vom 25/1. 1921, ausg. 10/1. 1924. — C. 1923. II. 955.) KÜHLING.

Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., und **Walter Gins**, Porto Alegre, Brasilien, *Verfahren zum Abtöten von tierischen Schädlingen*, wie Ameisen, Maulwürfen, Feldmäusen u. dergl., mittels giftiger Gase, 1. dad. gek., daß man die giftigen Gase, z. B. HCN oder deren Derivv., H_3As o. dgl. gemeinsam mit sichtbar machenden Stoffen verwendet. — 2. dad. gek., daß man in den giftigen Gasen die sichtbar machenden Stoffe z. B. in der Weise erzeugt, daß man die giftigen Gase mit HCl -Dämpfen vermischt u. das Gemisch durch NH_3 o. dgl. hindurchtreibt. — 3. dad. gek., daß man den giftigen Gasen solche sichtbar machenden Stoffe zusetzt, die wie Cl_2 , Br u. dgl. als Reizstoffe wirken u. zweckmäßig eine höhere D. als Luft besitzen. — Durch den Zusatz der sichtbar machenden Stoffe wird das vorzeitige Entweichen der giftigen Gase aus den Erdreichkanälen, in die sie unter genügend hohem Druck eingeführt werden müssen, vermieden. Es ist nur erforderlich, die Ausmündungen der Kanäle rechtzeitig zu verstopfen. Ferner werden, insbesondere bei gleichzeitigem Zusatz von Reizstoffen, Schädigungen der die Vertilgung der Schädlinge vornehmenden Personen verhütet. Die Beschwerung der giftigen Gase mit gasförmigen Stoffen höherer D. als Luft hat den Vorteil, daß die Giftgase länger unter der Erde wirksam bleiben. (D. R. P. 377428 Kl. 451 vom 31/5. 1921, ausg. 18/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung eines insbesondere als Saatbeize verwendbaren Pflanzenschutzmittels*, dad. gek., daß Naphthalin in Ggw. eines Dispersionsbeschleunigers in W. vermittelt Kolloidmühlen, System PLAUSON, oder ähnlich wirkenden, schnelllaufenden Dispergiermaschinen, gegebenenfalls unter Zusatz von Phenol oder Kresol oder Naphthol oder Dichlorsubstitutionsprodd. dieser Stoffe oder deren Mischungen mit Sulfosäuren des Naphthalins oder der Naphthene oder mit Cu-Salzen verschiedener Art oder S in den kolloiden Zustand übergeführt wird. — Eine wss. kolloide Naphthalindispersion wirkt sehr viel stärker auf Pflanzenschädlinge als das gewöhnliche C_{10}H_8 . Selbst bereits mit Schädlingskeimen geimpftes Saatgut kann mit ihr von diesen befreit u. wieder verwendbar gemacht werden. Zwecks besserer Haltwrkg. des Schutzmittels auf den Pflanzen kann man ihm Stoffe, wie Zucker, Harze oder Seifen, zusetzen. Al-

Dispersionsbeschleuniger dienen organ. Lösungsm., wie Bzl., Toluol oder Aceton. Die kolloide Emulsion kann ferner als Pflanzenschutzmittel im allgemeinen, sowie zur Vertilgung u. Fernhaltung der Motten aus Kleiderstoffen, Teppichen u. zur Vernichtung von Fliegenbrut u. ähnlichen Schädlingen verwendet werden. Hierbei wirkt sie besonders gut, da sie infolge der kolloiden Beschaffenheit in die feinsten Fugen u. Risse hineingespritzt werden u. in die engsten Poren eindringen kann. (D. R. P. 377861 Kl. 451 vom 24/12. 1921, ausg. 28/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen durch HCN*, 1. dad. gek., daß man die HCN in Mischung mit spezif. schwereren die HCN nicht zers. Gasen oder Dämpfen, zweckmäßig solchen, welche befähigt sind gleichzeitig als Treibmittel zu wirken, oder in Mischung mit mehreren Gasen, von welchen mindestens eines spezif. schwerer als HCN u. mindestens eines befähigt ist, als Treibmittel zu wirken, in Anwendung bringt. — 2. dad. gek., daß eine Mischung von HCN mit fl. CO₂, welche gegebenenfalls noch andere geeignete Zusatzmittel, z. B. COCl₂, enthält, verwendet wird. — Die umständliche Herst. von HCN an Ort u. Stelle kommt so in Wegfall, u. die HCN übt ihre Wrkg. auch auf die dicht am Boden befindlichen Pflanzenteile u. sogar die Pflanzenwurzeln aus. Es können ferner ohne Verwendung von Zelten zum Festhalten der HCN am Behandlungsort größere Geländestellen, z. B. ganze Weinberge, auf einmal von Pflanzenschädlingen befreit werden. Um zu verhindern, daß die giftige HCN auf Nachbargrundstücke oder auf öffentliche Wege übertritt, wird das zu behandelnde Gelände durch Glimmfeuer begrenzt. Sobald die Giftwolke an das Feuer gelangt, wird sie durch den natürlichen Auftrieb der w. Luft in die Höhe getrieben u. gleichzeitig derart verd., daß die giftige Wrkg. sich nicht mehr schädlich zu äußern vermag. — Z. B. werden in einem mit Tauchrohr versehenen Druckgefäß 90 Teile fl. HCN u. 10 Teile fl. CO₂ zusammengebracht. Beide Bestandteile lassen sich zu einer gleichmäßigen haltbaren Mischung vereinigen. Beim Öffnen des Ventils des Tauchrohres strömt aus dem Druckgefäß ein inniges Gemisch von fl. HCN u. CO₂ aus, welches sofort vergast, den in der Luft befindlichen Wasserdampf kondensiert u. zu Boden sinkt, so daß es eines Festhaltens durch Zelte nicht bedarf. Man kann auch ein aus COCl₂, CO₂ u. wasserfreier HCN bestehendes, eine homogene haltbare Fl. bildendes Gemisch verwenden. (Oe. P. 89293 vom 16/8. 1916, ausg. 25/8. 1922. D. Prior. 10/8. 1915.) SCHOTTL.

Jesse P. Hubbell, New York, *Cyanwasserstoff*. Um Pflanzen der Einw. von HCN auszusetzen, wird letztere in einer mit Wasserdampf gesätt. Atm. aus festem Ca(CN)₂ mittels Wasserdampf entwickelt. (Can. P. 231771 vom 6/2. 1922, ausg. 12/6. 1923.) KAUSCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Treptow, *Das Schwimmverfahren von Gröndal-Franz der Ekof* angewendet auf die Mittelprodd. der Mitterberger Kupferkiesaufbereitung. Durch Verarbeitung der bei der Setz- u. Herdarbeit fallenden Mittelerze mittels des Schwimmverf. der Ekof wird der Stammbaum wesentlich vereinfacht u. das Ausbringen gegenüber der nassen Aufbereitung dieser Mittelerze erheblich erhöht. Die Verhüttung der durch die Schwimmaufbereitung erzeugten Schaumkonzentrate macht keine Schwierigkeiten. Die Aufbereitung wird dadurch erleichtert, daß prakt. nur ein Erz, der Kupferkies, zu berücksichtigen ist. (Metall u. Erz 21. 1—6. Freiberg i. Sa.) WILKE.

Henry Mace Payne, *Die Flotationsanlage von Magistralameca*. Die in Jalisco, Mexiko, gelegenen Anlagen werden beschrieben, u. es wird besonders auf die Verwendung verschiedener Flotationsöle hingewiesen, auf Grund deren Anwendung eine selektive Flotation von Cu u. Fe ermöglicht wird. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 1105—8. 1923. New York.) FRANCKENSTEIN.

Hartwell Conder, *Das Erzrösten in Wasserstoff*. Die Gewinnung von S aus pyrrhaltigem Erz ist unter n. Umständen durch Erhitzen u. Kondensierung des teilweisen gebildeten S nicht gewinnbringend. Unterss. ergaben nun die Möglichkeit, Cu- u. Fe-Sulfide so zu verarbeiten, daß Fe u. S wie auch Cu vorteilhaft gewonnen werden können. Wird über Pyrit von Tasmanien bei schwacher Rotglut H_2 geleitet, so bildet sich H_2S u. FeS bleibt zurück. Den S gewinnt man aus dem H_2S durch Überspringen elektr. Funken oder durch Einleiten in eine $FeCl_3$ -Lsg. Das FeS Prod. der H_2 -Röstung wird in HCl gel. unter B. von H_2S u. $FeCl_3$. Wird die Lsg. elektrolysiert, so schlägt sich Fe nieder u. $FeCl_3$ wird gebildet. In diese $FeCl_3$ -Lsg. kann wie oben H_2S eingeleitet werden unter neuer B. von S, $FeCl_3$ u. HCl, das neues FeS aufzulösen vermag. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 943. 1923. Straban [Tasmania].) WILKE.

Heinz Becker, *Ist das elektrische Verschmelzen sulfidhaltiger Zinnerze ohne vorgängige Röstung praktisch durchführbar?* Ein S-haltiges Sn-Erz (53,87% Sn, 14,8% Fe, 0,48% Pb, 0,38% Sb, 1,62% Al_2O_3 , 0,25% CaO, 0,28% MnO , 9,8% SiO_2 u. 4,48% S) wurde ohne vorgängige Röstung im elektr. Ofen unter Zuschlag von Kohle als Reduktionsmittel auf Rohmetall verschmolzen. Das dabei in den Stein übergehende Sn (67,10% Sn, 12,67% Fe u. 20,05% S) läßt sich einfach dadurch gewinnen — damit ist die prakt. Anwendung des Verf. erst möglich — daß der Stein mit Na_2SO_4 u. Kohle verschmolzen u. so das Sn in Na Sulfostannat übergeführt wird, dieses von dem unl. FeS durch Laugen mit W. getrennt u. die Lsg. bei Zugabe von Na_2S elektrolysiert wird (99,992% Sn). Zugleich wird bei diesem Verf. durch Einblasen von Luft, Eindampfen und fraktionierte Krystallisation der elektrolysierten Lauge $Na_2S_2O_8$ u. Na_2SO_4 gewonnen. Das in den Erzen enthalten gewesene Fe wird zum großen Teil als FeS mit einem weiteren Teil des Erz-S zurückgewonnen. (Metall u. Erz 20. 445—47. 1923. Aachen, Techn. Hochschule.) WILKE.

Fr. Humboldt, *Feuerungen und Brennstoffe für Kupferraffinieröfen*. Unter Bezugnahme auf den Vortrag von RICHARZ (Metall u. Erz 20. 25; C. 1923. IV. 201), nachdem noch nicht genügend Betriebserfahrungen für die Benutzung des Gases aus Rohbraunkohle resp. Briketts (mit anhängender Teergewinnungsanlage) als Brennstoff vorliegen, gibt Vf. kurz seine Erfahrungen bekannt. (Metall u. Erz 20. 447—50. 1923. Bautzen.) WILKE.

Richardz, *Feuerungen und Brennstoffe für Kupferraffinieröfen*. Entgegnung auf die von HUMBOLDT (vorst. Ref.) veröffentlichten Zahlen, die keinen Vergleich der Betriebskosten von mit Kohle gefeuerten Raffinieröfen gegenüber solchen mit Rohbraunkohlen oder einem Gemisch solcher mit Briketts allgemein ermöglichen. (Metall u. Erz 20. 450—52. 1923. Magdeburg.) WILKE.

Chas. F. Wade, *Brennstoffersparnis bei Glühöfen*. IV. (III. vgl. Metal Ind. [London] 22. 332; C. 1923. IV. 1024.) Von außerordentlicher Bedeutung ist die Auswahl der Brennstoffe auf Grund der chem. Analyse, die Benutzung von Apparaten, die ständig die Ofengaszus. registrieren, die Verminderung des Strahlungsverlustes u. die Heranbildung, guter Ofenarbeiter durch Instruktionsunterricht. (Metal Ind [London] 22 388—89. 1923.) WILKE.

W. E. Gronme-Grjmailo, *Kritische Untersuchung der industriellen Öfen nach der auf den Gesetzen der Hydraulik basierenden Theorie des Verfassers*. Vf. kritisiert in obigem Zusammenhang den Kupolofen SCHURMANN, 2 Dampfkesselkonstruktionen u. die Siemensöfen mit Flammenteilung. (Rev. de Métallurgie 20. 687—93. 1923.) BEHLE.

Carl P. Laval, *Gedanken über eine neue Theorie des sauren Konverters*. Vf. versucht an dem Verlauf des Frischprozesses zu erklären, daß Mn, Si u. C nicht

unmittelbar durch den Luftsauerstoff, sondern indirekt durch das Eisenoxyd verbrannt werden. (Gießereiztg. 20. 451—52. 1923. Magdeburg.) FRANCKENSTEIN.

O. Bauer, Das Perlitgußeisen, seine Herstellung, Festigkeitseigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Vor allem ist bemerkenswert, daß trotz günstigerer Festigkeitseigenschaften des Perliteisens die Unterschiede zwischen den Verhältniszahlen der Kugeldruckhärte beim Vergleich mit Zylinder- u. Gußeisen nur un erhebliche sind. Das Perliteisen überragt bei dem Wechselschlagversuche die beiden andern Arten um ein ganz Bedeutendes. Es ist also gut bearbeitbar, sowie zäher u. empfindlicher gegen stoßweise Beanspruchung als die untersuchten Gußeisensorten. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlem 40. 318—29. 1922. Gießereiztg. 20. 317—24. 1923. Berlin-Dahlem.) WILKE.

E. Piwowsky, Über Titan im Grauguß. Vf. benutzt für seine Verss. als Ausgangsmaterial ein schwed. Roheisen von bekannter Zus., dem er Ferrosilicium u. ein aluminotherm. gewonnenes Ferrotitan hinzulegiert. Es wurde folgendes festgestellt: Das Ti ist in Form seiner nichtmetallischen Verb. im Gußeisen enthalten, u. zwar konnten das Nitrid, Cyanonitrid u. Carbid mkr. nachgewiesen werden. Ti wirkt einerseits stärker auf die Graphitb. wie Si, u. andererseits tritt eine Verfeinerung des Graphits ein, die die mechan. Eigenschaften merkbar verbessert. Die Biegezugfestigkeit kann bis zu 50% gesteigert werden. Mit zunehmendem Ti-Gehalt nimmt die Säurelöslichkeit des Gußeisens ab. (Stahl u. Eisen 43. 1491—94. 1923. Aachen.) FRANCKENSTEIN.

C. E. Williams, C. E. Sims und C. A. Newhall, Der leicht schädliche Einfluß von Zinn auf Gußeisen. Verss. ergaben, daß bei Verarbeitung von Zinnblechabfällen beträchtliche Mengen von Sn in das Gußeisen hineingelangen können. Bei der Feststellung der Schädlichkeitsgrenze wurde gefunden, daß weniger als 1% Sn keinen Einfluß auf den Graphit ausübt, daß aber bei ca. 1% die Festigkeit des Eisens um 15% reduziert wird. Bei 2% u. darüber erscheint das geschmolzene Eisen unrein, füllt die Form nicht gut u. ist der Guß rau u. porös. (Foundry 52. 5) FRANCKENSTEIN.

Léon Gullet, Die Härtung der Schnelldrehstähle und ihre Widerstandsfähigkeit. Vf. hat bereits früher festgestellt, daß bei der Härtung von Schnelldrehstahl die Härtetemp. erniedrigt werden kann, wenn die Erhitzungszeit entsprechend verlängert wird, er prüft diese Frage von neuem unter Anwendung von elektr. Widerstandsmessungen u. Härtebestimmungen. Ein der chem. Zus. nach n. Schnelldrehstahl zeigte bei Härtetemp. von 800 bis 1300° u. bei Erhitzungsdauer von 2 Min. einen mit der Temp. von 50 auf 75 Mikro-Ohm ccm steigenden Widerstand. Die Brinellhärte stieg dagegen bis 1100°, um über 1200° wieder zu fallen. Dieser Kurvenverlauf blieb grundsätzlich auch etwa der gleiche nach einem Anlassen auf 580°, nur verschob sich das Härtemaximum auf etwa 1250°; bei den von über 1200° abgeschreckten Stählen stieg die Härte über die des gehärteten Zustandes. Mit steigender Erhitzungsdauer stieg der elektr. Widerstand derart, daß ein Abschrecken von 1100° nach 20 Min. einem solchen von 1200° nach 2 Min. sich als gleich in der Wrkg. erwies. Die Härte wuchs mit der Erhitzungsdauer, wenn diese bei 900° lag; bei einer Abschreckung von 1000° u. Erhitzungsdauer bis zu 20 Min. blieb die Härte gleich, bei 1200° nahm die Härte mit der Erhitzungsdauer ab. (Rev. de Métallurgie 20. 656—64. 1923.) E. H. SCHULZ.

A. A. Dee, Der Einfluß des Abschreckens über der Carbidgehalttemperatur auf den Magnetismus des Stahls. Vf. untersucht die magnet. Eigenschaften eines Stahles mit 1,1% C vor u. nach dem Abschrecken von 300° in Eiswasser u. findet in beiden Fällen keinerlei Unterschied. Weiter wird die Permeabilität dieser Probe bei Temp. von 0—300° nach langsamer Kühlung u. in dem jeweiligen abgeschreckten Zustand bestimmt. Es zeigte sich wiederum keinerlei Einfluß der

Abkühlung. Von 210° aufwärts nehmen die magnet. Eigenschaften des Stahles langsamer ab, als bis zu diesem Punkt, was offenbar mit der Carbidumwandlung zusammenhängt. Man kann daher die magnet. Eigenschaften des Zementits als Maß für seine Umwandlung betrachten. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 316—21. 1923. Birmingham.)

BECKER.

Fritz Schmitz, Vergleichende Untersuchungen von basischem und saurem Stahl mit Hilfe der Großzahlforschung. Zwecks Feststellung unterschiedlicher Eigenschaften der bas. u. sauren Stähle wurden je 200 Stahlproben verwendet. Die Proben waren während des Gießens entnommen, zu kleinen Blöcken vergossen u. unter einem Dampfhammer zu Probestäben verschmiedet. Die Proben für die Zugverss. wurden darauf noch 2 Stdn. bei 720—750° ausgeglüht. Die Unterss. der Festigkeitswerte erstreckten sich auf die Best. der Streckgrenze, Zerreißfestigkeit, Dehnung u. Einschnürung. Es wurde gefunden, daß die Durchschnittswerte der Streckgrenze, Festigkeit u. Dehnung der sauren Proben sich von denen der bas. Proben kaum merklich unterschieden, daß dagegen die Einschnürung der sauren Proben i. M. um 4% niedriger als die der bas. liegt. Ferner ist die Korngröße der sauren Proben größer, ihre Zähigkeit höchstwahrscheinlich bei niedriger Temp. etwas geringer als bei den bas. Proben. (Stahl u. Eisen 43. 1536—39. 1923. Düsseldorf.)

FRANCKENSTEIN.

J. M. Quinn, Gußstahlwerkzeuge zum Fräsen. Es werden die Herstellungsverf. u. Eigenschaften von Werkzeugstählen besprochen. (Foundry 52. 13—17.) FR.

J. M. Quinn, Schnelldrehstahl für gegossene Werkzeuge. Vf. bespricht ein neues patentiertes Verf. zur Herstellung von Schnelldrehstahl u. gibt die Herstellungsweise an. (Iron Age 112. 1711—12. 1923. Chicago.)

FRANCKENSTEIN.

J. H. French und Jerome Strauss, Die Kerbschlagprobe von einigen hochwertigen Werkzeugstählen. Vf. geben die Resultate an, die mit Werkzeugstählen verschiedener Zus. erzielt wurden. (Journ. Franklin Inst. 195. 851—52. 1923.) FR.

B. M. O'Hara, Die metallurgische Aufbereitung von Retortenzinkrückständen. Bei der Gewinnung von Zn durch Dest. der Erze in Retorten enthalten die Rückstände 5—15% Zn. Außer dem Zn sind noch Pb, Ag u. Koks in denselben enthalten. Vf. führt einige Verf. an, diese Stoffe zurückzugewinnen. (Journ. Franklin Inst. 196. 119—20. 1923.)

FRANCKENSTEIN.

Oliver C. Ralston, Hydrometallurgie des Bleies. Mittels Salzlg. wird Blei aus Erzen u. anderen Prodd. ausgelaut, da PbCl₂ u. PbSO₄ in gesätt. NaCl-Lsg. l. sind. (In verd. NaCl-Lsg. ist die Löslichkeit geringer als in reinem W.) Mit höherer Temp. geht auch mehr Pb in Lsg., so bei 100° etwa 100 g pro l. Das Salzwasserverf. kann bei jedem Prod., das PbCl₂, PbSO₄, AgCl oder AgSO₄ enthält, angewandt werden. Angesäuertes Salzwasser vermag auch Bleiglanz u. die Sulfidmineralien des Ag, besonders wenn die Lsg. noch die höheren Chloride des Fe oder Cu enthält, zu lösen. Die eventuelle Aufarbeitung der Erze in eine durch Salzwasser l. Form sowie die verschiedenen prakt. Methoden der Pb-Fällung aus der Salzlg. werden beschrieben. (Mining and Metallurgy 4. 625—26. 1923. Berkeley [Calif.]) W.

F. H. Mason, Die industrielle Verwertbarkeit des Kobalts. Es wurde bisher in größeren Mengen, z. B. als Begleiter des Ag in Nord-Ontario, gefunden, als es verbraucht werden konnte. Es sind deshalb Verss. angestellt worden, seine Anwendbarkeit zu steigern, worüber Vf. berichtet. Vf. bespricht die Eigenschaften des Kobalts u. dann Verss., es zum Elektroplattieren zu verwenden, die von Erfolg begleitet waren; das Elektroplattieren von Co geht schneller, wohlfeiler u. besser vor sich als das von Ni. Weitere Verwendungsarten sind das Legieren mit Fe u. Stahl u. a. 8—10% Co zu Wolframstahl erhöhen dessen Härte u. Schnittfähigkeit wesentlich; eine Legierung aus 75% Co u. 25% Cr ist sehr widerstandsfähig gegen die Einw. der Atm., vegetabil. u. verd. Mineralsäuren; mit Zusatz von 5—10% W

wird sie viel für medicin. u. zahnärztliche Instrumente gebraucht. Eine Legierung von 55% Co, 15% Cr, 25% W u. 5% Mo schneidet Stahl noch bei dunkler Rotglut, mit bis 40% W bei noch höherer Temp. Eine Legierung, *Cochrome*, aus Co, Cr, Fe u. Mn wird an Stelle des *Nichrome* zu elektr. Heizkörpern gebraucht; es enthält etwa 60% Co, 12% Cr, 24% Fe u. 2% Mn u. soll einen höheren F. als alle Nichromlegierungen haben u. weniger oxydierbar bei höheren Temp. sein. Ein Zusatz von 8—12% Co zu Al verbessert dessen Eignung, zur Herst. von Kochgeschirr zu dienen, erheblich, indem er die Angreifbarkeit des reinen Al durch Alkalien u. Pflanzensäuren vermindert. Durch 12% Co wird die Zugfestigkeit des Al um 85%, die Härte um 100% gesteigert. Nur wo es besonders auf geringes Gewicht u. hohe elektr. Leitfähigkeit ankommt, ist diese Legierung nicht brauchbar. Zusatz von 1% W zu dieser Legierung vermehrt ihre Zugfestigkeit noch beträchtlich weiter. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1135—37. 1923. Victoria [B. C.] RÜHLE.

J. Neil Greenwood, *Der Einfluß der kalten Bearbeitung auf handelsübliches Cadmium*. Es werden die Vergleichsverss. beschrieben, die mit gegossenem, k. u. w. bearbeitetem Cd vorgenommen wurden. Auf Grund der Brinellhärte u. von Dünnschliffen wurden die Unterschiede festgestellt, die in einer Zusammenstellung angegeben werden. (Trans. Faraday Soc. 17. 681—88. 1923.) FRANCKENSTEIN.

Robert J. Anderson, *Erfordernisse feuerfester Stoffe für den Gebrauch in der Aluminiumindustrie*. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 1090—93. 1923. — C. 1924. I. 958.) MARCKWALD.

K. Oebbeke und M. v. Schwarz, *Gefügebilder gediegener Metalle*. Unters. opaker Erze im auffallenden Licht. Ein Au-Nugget aus Alaska, gediegenes Au im Quarz aus Kalifornien, Au im Schrifterz aus Siebenbürgen, Golderze vom Rathausberg in Salzburg u. Elektrolytgold (stängelige Au-Krystalle senkrecht auf dem Kathodenblech) wurden untersucht. Beim Ag erwies sich NH₃ u. H₂O₂ als gutes Ätzmittel. Es wurde ein Ag-Krystall von Kongsberg u. gediegenes Ag vom Schlangenberg im Altai geprüft. (Metall u. Erz 20. 441—45. 1923.) WILKE.

Robert Goering, *Regsamkeit der Goldgewinnung in Böhmen*. Mit modernen techn. u. chem. Einrichtungen bildet Böhmen mit seinen alten Fundstätten heute schon ein lohnendes Arbeitsfeld. (Engin. Mining Journ. Press 116. 844. 1923. Charlottenburg.) WILKE.

A. H. Munday und C. C. Bissett, *Nickel in Babbittmetall*. (Metal Ind. [New York] 21. 433—34. 1923. — C. 1924. I. 240.) WILKE.

John Arnott, *Der Korrosionswiderstand von Monelmetall*. (Metal Ind. [London] 22. 392; Trans. Faraday Soc. 19. 196—98. 1923. — C. 1923. IV. 1029.) WILKE.

—, *Thermit*, ein neues Lagermetall. (Elektrotechn. Ztschr. 45. 63—64. — C. 1923. IV. 104.) WILKE.

H. D. Arnold und G. W. Elmen, *Permalloy, eine Legierung von bemerkenswerten magnetischen Eigenschaften*. Permalloy ist eine Legierung aus Ni u. Fe. Besonders eine solche aus 80% Ni u. 20% Fe zeigt bisher unbekannte Eigenschaften. Vf. untersucht das Verh. der verschiedenen Legierungen auch bei hohen Temp. (Journ. Franklin Inst. 195. 621—32. 1923.) FRANCKENSTEIN.

Albert Portevin, *Die die Wärmebearbeitung von Metallen und metallischen Legierungen begleitenden Erscheinungen und ihre Klassifizierung*. Vf. teilt alle bei Erwärmung u. Abkühlung stattfindenden Änderungen in drei Gruppen ein: physikochem., Struktur- u. allgemeine Änderungen. 1. Der physikochem. Zustand eines Körpers ist bei gegebenen äußeren Bedingungen ein ganz bestimmter, wenn das Gleichgewicht erreicht ist; wenn nicht, so strebt der Körper dem Gleichgewichtszustande zu, so gut wie unabhängig vom Anfangszustande u. von den Zuständen, die er dabei passieren muß. So ist ein Gemisch von α -Eisen u. Fe₃C die

einzig bei Zimmertemp. stabile Form des Stahls. 2. Ein strukturelles Gleichgewicht, d. h. eine Koexistenz verschieden gebauter u. chem. gleicher Stoffe ist prakt. unmöglich, eine Strukturänderung ist deshalb im Gegensatz zu physikochem. Modifikationen nie reversibel. Um einen (strukturellen) Zustand wieder herzustellen, müssen die Operationen wiederholt werden, die ihn zuerst verwirklichten. Ein Beispiel strukturell verschiedener Modifikationen bieten Perlit u. Troostit. Eine von Perlit zu Troostit führende Bearbeitung heißt strukturelle Härtung. Das Ergebnis der Härtung hängt von der erreichten Temp. θ u. von der Abkühlungsgeschwindigkeit v ab. Trägt man θ auf Ordinate u. v auf Abszisse, so erhält man hyperbelähnliche Kurven, die das Gebiet des angelassenen Eisens von dem des gehärteten bezw. „übergehärteten“ (in Austenit übergeführten) Stahls trennen (vgl. PORTEVIN u. CHEVENARD, Rev. de Métallurgie 18. 717; C. 1922. II. 694). 3. Allgemeine Änderungen werden durch ungleichmäßige Erhitzung hervorgerufen, es sind also bleibende Spannungen in festen Körpern. Sie sind unumkehrbar, verschwinden bei Erwärmung auf 600–650°, sind durch den Umstand ausgezeichnet, daß sie für das betrachtete Körperstück charakterist. sind im Gegensatz zu den physikochem. u. Strukturänderungen, welche von Substanzen erlitten werden. — Nur bei Berücksichtigung aller drei Klassen ist es möglich, die Vorgänge bei Wärmebearbeitung nach Willkür zu lenken u. vorherzusagen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 698–707. 1923. Paris, École centrale.)

BIKERMAN.

C. F. Jenkin, *Ermüdung in Metallen*. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 103. 121–38. 1923. — C. 1923. II. 800.)

REINICKE.

Charles F. Hopkins, *Messing- und Eisengießereien*. Prakt. Fragen aus der Metallgießerei; Schrotverwertung, Ofenarten, Tiegelherst. Behandlg.; Unterschiede zwischen Eisen-Guß u. Guß der Nichteisenmetalle. (Metal Ind. [New York] 21. 351–55. 1923.)

E. H. SCHULZ.

Walter F. Buckley, *Fehlerhafte Bronze-Güsse*. Vf. gibt vom Standpunkt des prakt. Gießers aus in allgemeiner Form Hinweise auf Ausführung der Guß-Formen, richtige Gießtemp. usw. zur Vermeidung von Ausschub. (Metal Ind. [New York] 21. 359. 1923.)

E. H. SCHULZ.

A. H. Munday, *Einige Gießereiprobleme*. Vf. bespricht die Zus. u. Herst. der gebräuchlichsten Legierungen u. die bei der Herst. auftretenden Schwierigkeiten. (Metal Ind. [London] 23. 534–37. 1923.)

FRANCKENSTEIN.

George F. Comstock, *Bronze-Stahlschweißung*. Der benutzte Stahl war üblich gewalzter weicher Stahl, die Bronze in Form dünner Gußstäbe mit 10% Sn u. der Rest Cu. Die mkr. Unters. ergab an der Grenze der aufgeschweißten Bronze u. des Stahles eine scharfe Trennungslinie, eine Legierungsschicht war nicht wahrnehmbar, jedoch waren von der Schweißschicht ausgehend mit Bronze gefüllte Risse im Stahl sichtbar. Es war mechan. unmöglich, die Schichten voneinander zu trennen. Wurde jedoch Bronze mit 1% P zwecks Vergrößerung der Fluidität u. Härte beim Schweißen angewandt, so konnte eine Legierungsschicht (Fe-P Eutektoid?) zwischen der Bronze u. dem Stahl festgestellt werden. Es erscheint bemerkenswert, daß in der sehr kurzen Schmelzperiode des Schweißprozesses eine Rk. zwischen dem P der Bronze u. dem Fe unter B. einer Legierungsschicht stattfindet. Diese Schichten sind ebentalls mechan. nicht voneinander zu trennen. (Iron Age 112. 1381–82. 1923. Niagara Falls, Titanium Alloy Mfg. Co.)

WILKE.

Alex. C. Tucker, *Das Färben der Metalle*. Bericht über neue Verf. von RONDELLI u. SESTINI zur Erzeugung matten u. glänzenden Schwarzes u. anderer Färbungen auf Fe u. Cu mittels Reagenzien, die keine Metallsalze enthalten. Vier solcher Verf. sind bereits in Gebrauch: 1. Ein Oxydationsverf. zur Erzeugung matten Schwarzes auf Eisen, Stahl u. Gußeisenstücken; das Verf. umfaßt zugleich das Entrosten von Eisen, Stahl u. Gußeisenstücken u. deren Vorbereitung zum

Emaillieren, Bemalen usw. — 2. Ein Oxydationsverf. zum Färben von Eisen, Stahl, Gußeisen u. schmiedbaren Eisenteilen in verschiedenen Farben von Messinggelb bis Dunkelbraun. — 3. Ein Oxydationsverf. für Cu u. Messing wie zu 1; die mattschwarze Oberfläche läßt sich polieren (schimmerndes Schwarz) u. ist sehr widerstandsfähig gegen chem. Einww. — 4. Ein Oxydationsverf. zur Erzeugung eines schimmernden (shiny) Schwarzes auf der Oberfläche von Eisen, Stahl u. Gußeisen. Die ersten drei Verf. benutzen den elektr. Strom; die Farben werden erzeugt durch B. von Oxydhäutchen des Fe oder Cu von der Dicke von etwa einer halben Wellenlänge des violetten Endes des Spektrums. Die elektrolyt. zu färbenden Gegenstände werden der anod. Oxydation in einem Bade starken kaust. Alkalis unterworfen; die Färbung hängt von mehreren Umständen ab, wie der Stärke des Bades u. des Stromes, der Zeit des Eintauchens u. der Temp. Die Färbung nach dem vierten Verf. zur Erzeugung einer glänzenden schwarzen Oberfläche auf Fe erfolgt ohne Einw. des elektr. Stroms in einem alkal. Bade, das ein Oxyd eines gegen Fe elektro-negativen Metalles enthält (Lsg. von Na-Plumbit in überschüssigem NaOH). (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 299; C. 1923. IV. 875.) (Metal Ind. [London] 23. 127—29. 1923.)

RÜHLE.

B. Haas, *Wie ist das beim Schweißen verzinkter Eisenfässer auftretende Abschmelzen und Verdampfen der Verzinkung zu verhindern?* Vf. empfiehlt zur Abhilfe Verkupferung der gefährdeten Flächen; bei elektr. Widerstandsschweißung soll die Kupferschicht noch einen Überzug von Borax, Natriumphosphat oder Wasserglas erhalten. Statt Verkupferung kann auch Vereisung angewandt werden. (Metall 1923. 77—78.)

E. H. SCHULZ.

B. Haas, *Über Verzinnung von Eisenlöffeln*. Besprechung von Mängeln, die bei einer Fabrik zur Anfertigung versinnter Eisenlöffel auftraten: es wird auf die Wichtigkeit geeigneten Glühens hingewiesen, weil mittels Beize allein wohl so gute Entzunderung zu erzielen ist wie mit Glühung da aber Beize die Löffel erheblicher schädigen kann. (Ztschr. f. d. ges. Gießereipraxis 44. 209. 1923. Sep.)

BEHLE.

Otto Vogel, *Über Verzinnung von Eisenlöffeln*. Zuschrift zu dem Aufsatz von HAAS (vorst. Ref.) mit Hinweis darauf, daß durch Anwendung von „Vogels Sparbeize“ das Anfressen metall. Eisens beim Beizen nicht eintritt. (Metall 1923. 78 bis 79.)

E. H. SCHULZ.

Howard C. Arnold, *Herstellung von einmalig emaillierten grauen Emaillewaren*. Die Vorbereitung der zu emaillierenden Stücke schließt sich im allgemeinen der bei Vorbereitung für weiße mit doppelter Emaillierung versehenen an, doch wird stellenweise rein kaust. Reinigung vorgezogen. Vf. empfiehlt Reinigung mit 8% ig. N-Lsg. von kaust. u. gewöhnlicher Soda, Na-Phosphat u. Wasserglas oder Gemischen dieser. Die gereinigten Flächen werden durch Eintauchen in reines Wasser geprüft, das, falls fettige Stellen vorhanden sind, diese durch Abfließen anzeigt. Nach dem wiederholten Kochen mit W. werden die Stücke mit 4—8% ig. b. H₂SO₄ oder HCl 15.45 Min. geätzt, gewaschen, in schwacher Sodalsg. neutralisiert u. entweder getrocknet oder „feucht getaucht“. Die Bestandteile der angewandten Emailles sind bis auf den verwandten Ton dieselben wie bei den weißen Emailles. Der Ton dient sowohl als Trübungs- wie Suspensionsmittel. Hierzu kann der sonst benutzte fette Ton nicht verwendet werden, da er sich zu leicht in der schmelzenden Emaille löst. Man braucht einen gut bildsamen Kaolin. Dieser muß nicht ganz weiß brennen, selbst erheblich eisenhaltige sind verwendbar. Auch kann ein löslicher Ton gemeinschaftlich mit andern Trübungsmitteln wie Zinn- u. Antimonoxyd, Spinell, Tonerde, Titanoxyd, Zirkonoxyd, fein gemahlener Diaspor gebraucht werden, doch widerstehen diese der Einw. der zum Marmorieren gebrauchten Salze mehr wie der Ton u. es können sich Schwierigkeiten ergeben.

Als bewährte Fritten werden Sätze gegeben mit Feldspat 33,5—48%, Soda

3—12,5%, Natriumnitrat 3—4,5%, Borax 24—28%, Flußspat 4—6,75%, Quarz 0—15%, Antimonoxyd 1,5—2%, Kryolith 3,25—4%, Knochenasche 3—3,75%. Die Fritte wird je nach den angewandten Methoden des Marmorierens verschieden versetzt: die nasse Methode, bei der das Marmoriermittel auf dem Rohblech verwendet wird, die trockene, bei der die Lsg. der Emaille zugefügt wird. Als Marmorierflüssigkeit kann H_2SO_4 sowie verschiedene Salze, meist Co-Salze benutzt werden. Die Fritte wird mit 5—7% Ton u. 50% W. auf der Kugelmühle gemahlen, sodaß sie ein 80 Maschensieb passiert, $\frac{1}{4}$ Stde. vor der Beendigung des Mahlens wird $\frac{1}{2}$ % $MgSO_4$ zugegeben. Beim nassen Prozeß muß zur Kompensierung des dabei zugehenden W. zuweilen etwas trockene Emaille zugesetzt werden, beim trockenen Prozeß wird Emaille kurz vor dem Tauchen $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ % Marmoriersalz in Lsg. zugesetzt. Für das Gelingen der Marmorierung sind maßgebend: die Reinheit des Eisens, Verteilung und Größe der unreinen Bestandteile im Eisen, Konz. des HO in der Emaille, Oxydationsstufe der gebildeten Eisensalze. Die Potentialdifferenz zwischen verschied. Teilen der Eisenoberfläche bringt die Verschiedenheit der Einw. der Marmoriersalze hervor u. damit die beabsichtigte Wrkg. Eine Reihe von Einzelheiten über die Wrkg. der Alkalinität der Emaille, Oxydationsstufe der gebildeten Eisenverbb., Temp. u. Feuchtigkeit der Räume, in denen die Werkstücke trocknen, ist angegeben. Das Brennen geschieht wie das der weißen Emailen im beschriebenen Fall bei 1550—1600° F. in 4—6 Sidn. in Ton- oder Carborundmuffeln. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 5. 858—64. 1922.) MARCKWALD.

B. T. Sweely und E. S. Prince, *Die Beziehung zwischen Feinheit des Mahlens und Deckkraft weißer Emailen*. Die Feinheit der Emaille hängt bei gleicher Mahldauer erheblich von der Menge des zugegebenen W. ab, die, wenn die Emaille durch Abschrecken abgekühlt ist, je nach Länge des Trocknens variieren kann. An Hand einer Tabelle von Siebanalysen gebrauchter Emailen ist die diesbezügliche Wrkg. auf die Deckkraft der Emaille gezeigt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 5. 855—57. 1922. Cicero, [Ill.], Coonley Manufacturing Co.) MARCKWALD.

K. W. Schwartz, *Stahlverchromung*. Gute festhaftende Cr-Überzüge werden auf dem Fe erhalten bei Anwendung von Legg. mit 3 g/l $Cr_2(SO_4)_3$ u. 200 bis 400 g/l Chromsäure. Die kathod. Stromdichte für gute Niederschläge schwankte zwischen 9,3 u. 16 Amp./qdm. Die besten Resultate wurden mit Sargents-Lsg. (3 g/l $Cr_2(SO_4)_3$, 245 g/l Chromsäure) u. einer Stromdichte von 13,4 Amp./qdm erhalten. Die benutzten Anoden waren aus Cr u. zeigten keine Passivität, sogar nach langem Gebrauch nicht; sie sind billiger als Pt u. besser als Pb. Die gleichzeitige Entw. von H_2 mit dem Niederschlagen des Cr ist für gute Ergebnisse wesentlich, da der H_2 das frisch niedergeschlagene Metall zu schützen scheint. Verchromtes Fe u. Stahl hat eine harte, glänzende, silbergleiche Oberfläche, widersteht der atmosphär. Korrosion unbeschränkt; HNO_3 , H_2S u. NH_3 -Dämpfe sowie geschmolzenes Sn, Zn u. Messing greifen nicht an. Der Stahl verliert beim Verchromen seine gute Beschaffenheit nicht. Nur der elektrolyt. Korrosion in Mineralsäuren widersteht das verchromte Fe nicht. (Metal Ind. [New York] 21. 441—43. 1923.) WILKE.

W. E. Hughes, *Korrosion von elektrolytischem Eisen*. Fe, auf einen Cu Zylinder elektrolyt. niedergeschlagen verhielt sich bei der Aufbewahrung verschieden, je nachdem, ob es nach FISCHER-LANGBEIN aus $CaCl_2 + FeCl_2$ -Lsg. (D. R. P. 212994) oder nach KLEIN-MAXIMOWITSCH aus $FeSO_4 + MgSO_4$ -Lsg. (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 11. 52), also bei Abwesenheit von Cl_2 niedergeschlagen war. Im ersten Falle zeigte die Probe bereits nach wenigen Wochen beginnende B. von Rost, im andern Falle nach Jahren (1917—1923) noch nicht, selbst bei schärfster Beobachtung mit der Lupe oder mkr. bei schwacher Vergrößerung. Im ersten Falle ist die Struktur viel weniger fein u. scheint verunreinigende Einschlüsse zu enthalten, die zum Rosten führen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 536—37. 1923.) GROSZF.

Kenneth M. Watson, *Was ist die wahre Ursache der Wasserlinienkorrosion?* (Chem. Metallurg. Engineering 29. 706—708. — C. 1924. I. 102.) E. H. SCHULZ.

Arthur V. Farr, *Die Verwendung von Aluminium zwecks Vermeidung der Korrosionen von Stahl*. Das zur Verwendung gelangende Material ist keine geschmolzene Legierung, sondern zu seiner Herst. wird der Stahl in einem Drehofen bei hoher Temp. in reduzierender Atm. mit fein verteiltem Al so behandelt, daß eine oberflächliche Legierung eintritt. Dieses Material ist in jeder Beziehung den verschiedenen Angriffen gegenüber sehr widerstandsfähig. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1188—89. 1923. Pittsburgh, Pa.) FRANCKENSTEIN.

Robert J. Anderson und George M. Enos, *Durch Korngröße bewirkte Korrosion von Messing*. Unterss. über beschleunigte elektrolyt. Korrosion von Sn-Messing (70:29:1 Cu-Zn-Sn Marinemetall) mit verschiedener Korngröße in verschiedenen Elektrolyten. Der Korrosionsverlust in saurem Grubenwasser, verd. H₂SO₄, Seewasser, 8%ig. NaCl-Lsg., 1%ig. NaOH-Lsg. u. Leitungswasser ist sehr klein u. kann in der Praxis vernachlässigt werden. Das trifft innerhalb der Korngrößen von 0,01—0,10 mm Durchmesser zu. Im allgemeinen korrodiert Messing mit kleiner Korngröße langsamer als das mit großer. Das mkr. Aussehen der Untersuchungsstücke wie das verschiedene Verb. in einigen Elektrolyten wird besprochen. (Mining and Metallurgy 4. 624. 1923. Pittsburgh.) WILKE.

Ferdinand Peter Egeberg, Christiania, *Konzentration sulfidischer Erze nach dem Schwimverfahren*. (D. R. P. 387835 Kl. 1a vom 13/6. 1920, ausg. 4/1. 1924. A. Prior. 2/7. 1919. — C. 1923. II. 681 [Oe. P. 90433].) OELKER.

Ferdinand Peter Egeberg, Christiania, *Konzentration von sulfidischen Erzen nach dem Schwimverfahren*. (D. R. P. 387881 Kl. 1a vom 13/6. 1920, ausg. 4/1. 1924. A. Prior. 2/8. 1917. — C. 1923. II. 681 [Oe. P. 90431].) OELKER.

W. E. F. Bradley, übert. an: United States Reduction Company Inc., Chicago, Ill., *Reduktion von Erzen*. Man erhitzt Kohle zwecks Erzeugung von KW-stoffgasen u. benutzt diese zur Red. des Erzes, während der durch die Dest. der Kohle entstehende Koks zur Erzeugung der dem Erz während der Red. zuzuführenden Wärme verwendet wird. (Can. P. 228593 vom 3/3. 1922, ausg. 6/2. 1923.) OELKER.

Jeanne Varlez, Deurne, Belg., *Behandlung von Mineralien und Metallabfällen*. (D. R. P. 385165 Kl. 40a vom 7/10. 1921, ausg. 19/11. 1923. — C. 1923. II. 398.) KÜHLING.

Chief Consolidated Mining Company, V. St. A., *Behandlung von Silicaterzen*. (F. P. 560800 vom 8/1. 1923, ausg. 10/10. 1923. — C. 1924. I. 102.) KÜHLING.

Augustus Bachelder Emery, Transvaal, *Erzanreicherung*. (F. P. 562561 vom 22/2. 1923, ausg. 14/11. 1923. A. Prior. 5/12. 1922. — C. 1924. I. 373.) KÜHLING.

Walter George Perkins, London, übert. an: Metals Production Company of North America Incorporated, New York, *Behandeln von Schwefelerzen*. (A. P. 1478295 vom 6/10. 1920, ausg. 18/12. 1923. — C. 1922. IV. 632.) KÜ.

Ellis-Foster Company, Montclair, N. J., übert. von: Elton B. Darling, New Jersey, *Behandlung von Wismuterzen*. Man stellt eine Bi Salzlsg. aus dem Erz her, neutralisiert die freie Säure in Ggw. von Salzlsg. u. fällt eine Oxyverb. das Bi durch Verd. der Lsg. (A. P. 1477321 vom 1/4. 1919, ausg. 11/12. 1923.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestof-Aktieselskab, Christiania, übert. von: Peter Farup, Slendal bei Christiania, *Reduktion von Eisenerzen*. (Can. P. 232109 vom 16/5. 1922, ausg. 19/6. 1923. — C. 1923. IV. 415. [F. P. 552068].) KAUSCH.

Lucien Paul Basset, Frankreich, *Reduktion von Erzen, besonders Eisenerzen*. (F. P. 558084 vom 1/3. 1922, ausg. 21/8. 1923. — C. 1923. IV. 944.) KÜHLING.

Harald Skappel, Peking, *Raffination von Rohmetallen, sowie zur Ausscheidung von Metallen aus Legierungen* u. dgl. durch Elektrolyse, bei welchem das Rohmaterial in schmelzfl. Zustände die Anode darstellt, 1. dad. gek., daß die schmelzfl. Anode durch eine nicht leitende Scheidewand von der Kathode getrennt ist, über deren Rand der Elektrolyt steht, so daß die Elektrolyse von der Anode im Elektrolyten über den Rand der Scheidewand nach der Kathode vor sich geht. — 2. dad. gek., daß die schmelzfl. Anode durch eine poröse Scheidewand von der Kathode getrennt wird u. die Poren mit Elektrolyt gefüllt sind, so daß die Elektrolyse durch die Scheidewand vor sich geht. — Die Kathode kann mit einer Kühlvorr. u. ihr akt. Ende mit einer Einrichtung zum Auffangen u. Ableiten der sich in der Kathode ausscheidenden Metalldämpfe versehen sein. (D. R. P. 387230 Kl. 40c vom 28/2. 1922, ausg. 21/12. 1923.) KÜHLING.

Otto Herbert Döhner, Letmathe-Flehme i. W., *Glühofen*, dad. gek., daß der Glühraum von einem gitterartig auf allen Seiten durchbrochenen Körper aus feuerfestem Stoff umgeben ist. — Die Flammengase kommen mit dem Glühgut selbst nicht in Berührung, so daß eine Oxydationswrkg. auf das Gut nicht stattfindet. (D. R. P. 386748 Kl. 18c vom 22/5. 1921, ausg. 21/12. 1923.) KÜHLING.

Gustav Ross, Hamborn a. Rh., *Ofen zum Verblasen zinkhaltiger Stoffe zu Zinkoxyd* in einem kontinuierlichen senkrechten Arbeitsgang, 1. dad. gek., daß die Arbeitsluft durch Öffnungen der senkrechten Schachtwand eingeführt u. aus dieser Schachtwand gegenüberliegenden Öffnungen wieder ausgeführt wird u. so in etwa horizontaler Richtung, senkrecht zum Arbeitsgang des Gutes, in den Schacht geführt wird. — 2. dad. gek., daß die eine, etwa senkrechte Wand des Ofens ganz oder zum Teil von dem Rost gebildet wird, durch den die Arbeitsluft eingeführt wird. — Es wird leichte Durchführung der Beschickung, gute Ausnutzung der Arbeitszeit u. einfache Räumung der Rückstände erreicht. (D. R. P. 387779 Kl. 40a vom 1/2. 1922, ausg. 4/1. 1924.) KÜHLING.

Carl Giesecke, Bad Harzburg, *Herstellung von Zusammenballungen feiner Erzteilchen*. (A. P. 1478215 vom 17/2. 1921, ausg. 18/12. 1923. — C. 1922. II. 384.) KÜHLING.

Hibbard Process Corporation, New York, übert. von: **Henry D. Hibbard**, Plainfield, N. J., *Puddelverfahren*. Um eine chem. Rk. zwischen gewissen Verbb. unmischbarer, geschmolzener Fluide von verschiedener D. zu fördern, bringt man die Schmelzen zusammen von einem zum anderen Behälter unter Temperaturbedingungen, daß eines der Fluiden fest wird. (A. P. 1477348 vom 16/9. 1921, ausg. 11/12. 1923.) KAUSCH,

Hans Christian Hansen, Csepel-Budapest, *Aufkohlen von flüssigem Eisen* in 2 getrennten, durch kommunizierende Röhren miteinander verbundenen, das Eisenbad enthaltenden Herden, in deren einen die Kohlungsmittel eingetragen werden, 1. dad. gek., daß das Fe durch Röhren zwischen den beiden Herden in zwangsläufigem ununterbrochenem Kreislauf gehalten wird. — 2. Vorr. nach Anspruch 1, dad. gek., daß zwischen einem an einem Herdflamofen abzweigenden Zuführungsrohr u. einem Steigrohr ein Kohlenbehälter eingeschaltet ist, wobei zweckmäßig das Gewölbe zwischen Steigrohr u. Kohlenbehälter höher liegt als das Gewölbe zwischen dem Zuführungsrohr u. dem Kohlenbehälter. — Es wird eine gleichmäßige, bis an die Grenze der Aufnahmefähigkeit gehende Kohlung erzielt. (D. R. P. 384376 Kl. 18b vom 5/12. 1919, ausg. 1/11. 1923.) KÜHLING.

Richard Walter, Düsseldorf, *Entschwefeln von Eisenbädern*. (Schwz. P. 101212 vom 13.3. 1922, ausg. 17/9. 1923. D. Priorr. 14/3. 8/4. 11/4. u. 6/5. 1921. — C. 1923. II. 137. 1085; 1923. IV. 150.) KÜHLING.

Joseph Warner, Nashville, Tenn., *Herstellung von Ferrophosphor*. Man beschickt einen Gebläseofen von oben mit Eisenerz u. Heizstoffen, u. führt durch die

Formen phosphorhaltige Substanzen in die Schmelzzone ein. (A. P. 1475976 vom 16/7. 1923, ausg. 4/12. 1923.) OELKER.

Willi Heike, Freiberg i. Sa., *Walzstopfen* aus Gußeisen, 1. dad. gek., daß der Walzstopfen aus einem graphithaltigen Gußeisen besteht, das folgende Bestandteile enthält: Cr bis $2\frac{1}{2}\%$, Ni bis $2\frac{1}{2}\%$, Si bis $2\frac{1}{2}\%$, Mn bis $1\frac{1}{2}\%$, Gesamt-C mindestens $3,6\%$, Graphit nicht über $1\frac{1}{2}\%$. — 2. dad. gek., daß die im Fe vorhandenen Bestandteile, Si, Cr (oder W), Ni u. Mn in ihren Mengen zueinander so abgestimmt sind, daß das Fe bei einer Gießtemp. über 1200° deutlich grau, unter 1200° deutlich weiß wird. — 3. dad. gek., daß der Walzstopfen in an sich bekannter Weise in einer metallenen oder mit eingelegtem Abschreckkörper versehenen Form erzeugt u. danach gegläht wird. — Die Erzeugnisse nutzen sich weniger leicht ab als die bekannten Walzstopfen zum Auswalzen nahtloser Rohre, u. die mit ihnen hergestellten Rohre besitzen gleichmäßige Wandstärken u. glatte Innenwände. (D. R. P. 387809 Kl. 18b vom 12/8. 1922, ausg. 4/1. 1924.) KÜHLING.

Charles Morris Johnson, Avalon, Pa., *Legierungsstahl*. (Can. P. 229817 vom 18/5. 1922, ausg. 27/3. 1923. — C. 1922. IV. 671 [A. P. 1420707].) OELKER.

Charles Morris Johnson, Avalon, Pa., *Legierungsstahl*. (Can. P. 229818 vom 18/5. 1922, ausg. 27/3. 1923. — C. 1922. IV. 671 [A. P. 1420708].) OELKER.

Archibald Coplan, Canada, *Stahl*. (F. P. 560890 vom 11/1. 1923, ausg. 12/10. 1923. — C. 1924. I. 104.) KÜHLING.

Frederic A. Eustis, Milton, Carle R. Hayward, Quincy, und Henry M. Schleiher und Donald Belcher, Boston, Mass., übert. an: Charles Page Perlin, *Elektrolyteisen*. (Can. P. 228615 vom 2/8. 1921, ausg. 6/2. 1923. — C. 1922. IV. 548.) OELKER.

Frederic Augustus Eustis, Milton, V. St. A., *Elektrolyteisen*. (Schwz. P. 100996 vom 24/8. 1921, ausg. 1/9. 1923. A. Prior. 1/12. 1920. — C. 1923. IV. 205.) KÜHLING.

Société: „Le Fer“, Grenoble, *Elektrolyteisen*. (Schwz. P. 101211 vom 14/9. 1921, ausg. 17/9. 1923. F. Prior. 19/10. 1920. — C. 1922. IV. 244.) KÜHLING.

Filip Tharaldsen, Christiania, *Elektrothermische Herstellung von Zink*. (Schwz. P. 101213 vom 24/11. 1921, ausg. 1/9. 1923. — C. 1923. IV. 453.) KÜ.

Franz Juretzka, Breslau, und Elektrothermische Metallgesellschaft m. b. H., Charlottenburg, *Vorrichtung zur Kondensation elektrothermisch erzeugten Zinks*, 1. dad. gek., daß die die den Ofen verlassenden Prodd. in Bewegung erhaltende Vorr. als auf einer Welle sitzender, mit Rührarmen, Schaufeln, Flügeln oder ähnlichen Vorr. versehener Rührkörper ausgebildet ist, der z. B. mittels Exzenterantriebes eine Wippbewegung innerhalb des schmelzf. Metallbades erhält. — 2. dad. gek., daß die arbeitenden Teile des Rührkörpers gegen die Bewegungsrichtung desselben schräg eingestellt sind. — Das Verspritzen der fl. M. wird vermieden. (D. R. P. 385506 Kl. 40c vom 7/5. 1922, ausg. 24/11. 1923 u. 387471 Kl. 40c [Zus.-Pat.] vom 3/8. 1922, ausg. 3/1. 1924) KÜHLING.

George Bonnard, Plombieres St. Marcel, Frankr., *Raffinieren von Zinn und Antimon*. (A. P. 1475422 vom 15/3. 1920. — C. 1922. IV. 1056.) OELKER.

Metals Production Ltd., London, *Behandlung von Kupfererzen*. (D. R. P. 381204 Kl. 40a vom 15/8. 1922, ausg. 17/9. 1923. E. Priorr. 16/9. u. 9/12. 1921. — C. 1923. IV. 717.) OELKER.

Heinr. Canzler, Düren, *Zusatzdraht zum Schweißen von Kupfer* mit einem Reduktionsmittel, dad. gek., daß der Zusatz aus Cu u. Co besteht. Die Verwendung von bis zu 6% Co übt dieselbe Wrkg. aus wie die bekannte Mitverwendung geringerer Mengen von Au oder Ag. (D. R. P. 386915 Kl. 49f vom 19/9. 1922, ausg. 18/12. 1923.) KÜHLING.

Pierre Alexandre Govaerts, Auderghem, und **Polydore Mathieu Wenmaekers**, Anderlecht, *Elektrolytische Niederschlagung von Zink, Eisen oder Nickel*. (Kurzes Ref. nach E. P. 190500; C. 1923. IV. 143 u. F. P. 559813; C. 1924. I. 377.) Nach diesem Verf. können besonders dicke, fest haftende Ndd. der betreffenden Metalle auf anderen Metallen erhalten werden, wenn der Elektrolyt hinreichenden Dissoziationsgrad besitzt, um die Benutzung einer geringen Potentialdifferenz zu gestatten. Dies wird dadurch erreicht, daß die zur Lsg. der Sulfate des Fe, Zn, Ni verwendete Lsg. von Alkalithiosulfat mit einer organ. Säure bis zum Beginne der Zers. des Thiosulfats versetzt wird. — Es können auch in dem Elektrolyten zwei verschiedene Metallsulfate gel. u. hierdurch Legierungen niedergeschlagen werden, ohne daß die bisher hierfür erforderliche Verwendung von Cyaniden notwendig ist. (D. R. P. 384284 Kl. 48a vom 23/12. 1921, ausg. 26/10. 1923.) OELKER.

Metal Patents Ltd., London, *Reinigen von metallhaltigen Stoffen, welche schwer schmelzbare Metalle enthalten*. (Schwz. P. 100239 vom 10/6. 1922, ausg. 16/7. 1923. E. Prior. 11/6. 1921. — C. 1924. I. 247.) OELKER.

Christian Bergh-Backer, Bergen (Norwegen), *Behandlung von Gegenständen aus Magnesium enthaltenden Materialien*. (Schwz. P. 100203 vom 6/12. 1921, ausg. 16/7. 1923. Norw. Prior. 4/1. 1921. — C. 1923. II. 333. 1924. I. 247.) OELKER.

Robert Auguste Veillon, Vienne, Frankreich, *Rückgewinnung der Edelmetalle aus den Abfällen der Goldverarbeitung*. Die Abfälle werden mit dem gleichen Gewicht Rohkupfer u. so viel PbO vermischt, daß die Menge des in dem PbO enthaltenen Metalls der Menge der Abfälle gleicht. Eisenarmen Abfällen werden 1 bis 5% Fe zugefügt, zweckmäßig werden auch 2—5% CaF₂ mitverwendet. Die Mischung wird mit reduzierender Flamme geschmolzen, wobei die Edelmetalle sich dem Pb beimischen, von dem sie in üblicher Weise getrennt werden. (Schwz. P. 101450 vom 30/6. 1922, ausg. 1/10. 1923.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walther Schmidt**, Bitterfeld, **Felix Thomas**, Frankfurt a. M., und **Albert Beielstein**, Bitterfeld), *Magnesiumlegierungen für Kolben von Verbrennungskraftmaschinen*, dad. gek., daß dem Mg Legierungsmetalle, wie Cu, Al, Sn, zur B. solcher Eutektica bezw. Mischkristalle zugesetzt werden, die oberhalb 400° schmelzen, u. daß die Legierung gleichzeitig Härtungsmittel, wie Si u. Ca, in so geringen Mengen (bis 2%) enthält, daß der F. der Legierung u. deren Wärmeleitfähigkeit nicht wesentlich beeinflußt werden. — Geeignet sind Legierungen mit einem Gehalt von 1% Si u. 1% Ca neben bis zu 25% Cu bezw. bis zu 20% Al oder von bis zu 2% Si u. bis zu 2% Ca neben bis zu 20% Sn. (D. R. P. 385413 Kl. 40b vom 21/10. 1921, ausg. 23/11. 1923.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Beck**, Griesheim a. M., und **Albert Beielstein**, Bitterfeld), *Magnesiumlegierung nach Art des Elektronmetalls*, dad. gek., daß zwecks Erzielung einer regelbar erhöhten Zähigkeit, Härte u. Festigkeit der Ausgangslegierung ein Zusatz von Ca-Metall in Mengen von 0,08% bis 0,5% beigefügt wird. — Das Ca kann als Metall oder in Form von Verbb. verwendet werden, die durch das Mg oder andere Bestandteile der Legierung zu Metall reduziert werden. (D. R. P. 387278 Kl. 40b vom 15/2. 1921, ausg. 19/1. 1924.) KÜHLING.

Robert S. Archer und **Zay Jeffries**, Cleveland, Ohio, übert. an: **Aluminium Company of America**, Pittsburgh, Pa., *Aluminiumlegierung*. (A. PP. 1472738 u. 1472739 vom 20/12. 1921 u. A. P. 1472740 vom 29/12. 1921, ausg. 30/10. 1923. — C. 1924. I. 377.) OELKER.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aluminium-Beryllium-Legierungen*, gek. durch einen Gehalt von einem oder mehreren

Metallen, die mit dem Al feste Legg. bilden, wie z. B. Cu, Zn, Mg usw. (D. R. P. 386301 Kl. 40b vom 12/7. 1918, ausg. 7/12. 1923.) OELKER.

Walter Birkett Hamilton, Birkdale, und Thomas Allen Evans, Manchester, England, *Rostbeständige Legierungen*. (Can. P. 230112 vom 16/11. 1921, ausg. 10/4. 1923. — C. 1923. IV. 857.) OELKER.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen, *Lagermetall-Legierung*. (Schwz. P. 98599 vom 30/8. 1921, ausg. 2/4. 1923. D. Prior. 1/10. u. 25/11. 1920 u. 29/1. 1921. — C. 1922. II. 322. 636. 1054 u. Schwz. P. 101542 vom 26/8. 1922, ausg. 1/10. 1923, D. Prior. 15/9. 1921. — C. 1923. II. 140.) KÜHLING.

Allgemeines Deutsches Metallwerk G. m. b. H., Berlin-Oberschöneweide, *Bronzen und ihre Herstellung*. (D. R. P. 388846 Kl. 40b vom 21/9. 1921, ausg. 21/1. 1924. — C. 1923. IV. 719 [F. P. 555996].) KÜHLING.

Ant. Bucher-Speck, Luzern, *Aluminiumlot*, bestehend aus Sn, Al, Zn u. Bi, z. B. 75 Teilen Sn, 13% Al, 10% Zn u. 2% Bi. Das Lot verbindet Al mit Al selbst, sowie mit jedem verzinnbaren Metall, wie Messing, Cu, Weißblech u. dgl. (Schwz. P. 100999 vom 6/5. 1923, ausg. 16/8. 1923.) KÜHLING.

Fritz Neumeyer, A.-G., Nürnberg, *Reinigungsgefäß für Metallreinigung und -entfettung*. Um bei dem Verf. des Hauptpat. Wärmeverluste zu vermeiden, wird das Reinigungsgefäß innen mit einem Wärmeisolationmittel ausgekleidet, welches die Übertragung der Wärme auf die Gefäßwandungen nach Möglichkeit verhindert. Man kann auch das Reinigungsgefäß selbst aus einem Baustoff mit sehr geringer spezif. Wärme u. geringem Wärmeleitungsvermögen herstellen. (D. R. P. 379058 Kl. 48b vom 14/2. 1922, ausg. 6/9. 1923. Zus. zu D. R. P. 347425; C. 1922 II. 637.) OELKER.

Cecil Montague Walter, Lyden, England, *Senkrechter Rohrofen zur Erhitzung von Metallgegenständen in einer Atmosphäre von nicht oxydierenden Gasen*, bei welchem die rohrförmige Glühkammer, in der die zu glühenden Gegenstände drehbar aufgehängt sind, eine in ein Löschbad eintauchende untere Verlängerung besitzt, 1. dad. gek., daß das nicht oxydierende Gas in die Verlängerung des am oberen Ende gasdicht abgeschlossenen Ofenrohres eingeführt wird u. die Gegenstände während ihrer ganzen Behandlung u. während der Einsetzung in das Löschbad sich in der nicht oxydierenden Atm. befinden. — 2. dad. gek., daß das Ofenrohr in den versenkten Teil einer Bodenplatte aufgenommen u. die Verlängerung abnehmbar an einem Flansch dieses Teils befestigt ist. — Es wird völlig gleichmäßige Erhitzung u. Vermeidung jeder Formveränderung der zu behandelnden Gegenstände sowie von Oxydanzatz erreicht. (D. R. P. 387837 Kl. 18c vom 10/3. 1920, ausg. 4/1. 1924. E. Prior. 9/8. 1916.) KÜHLING.

Jakob Föller, Ellrich a. Harz, *Herstellung von Formlingen aus Kupol- oder Hochofenschlacke*, dad. gek., daß die Schlacke fein gemahlen u. dem Schlackenmehl eine unter dem Namen „Kronoleum“ im Handel befindliche Mischung aus Tallöl, Trockenstoffen u. den bei der Harz- oder Kopalschmelze gewonnenen Vorläufen zugesetzt wird, worauf die durchgemischte M. in bekannter Weise in einem Kollergang oder einer Mischmaschine durchgearbeitet u. in eine Form gebracht u. getrocknet wird. — Die Erzeugnisse sollen als Ersatz für die in der Gießertechnik üblichen Gipsformlinge oder zur Anfertigung von Modellplatten für Formmaschinen dienen. (D. R. P. 388358 Kl. 80b vom 19/12. 1919, ausg. 12/1. 1924.) KÜHLING.

C. Foerster, Hamburg, *Erzeugung von Metallüberzügen*. (E. P. 207544 vom 23/11. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 23/11. 1922. — C. 1923. IV. 247.) KÜHLING.

Charles H. Proctor, Arlington, und Christian J. Wernlund, Perth Amboy, N. J., übert. an: Roessler & Hasslacher Chemical Company, New York, *Elektroplattieren mit Zink*. (Can. P. 230270 vom 7/4. 1922, ausg. 10/4. 1923. — C. 1923. IV. 206 [J. Haas Jr.].) OELKER.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Email* durch Naßvermahlen geschmolzener u. granulierter Emailen mit Zusätzen bei Ggw. von Dispersionsbeschleunigern, 1. dad. gek., daß die Mahlung mit schnelllaufenden Schlagmühlen, die mindestens 1000 Umdrehungen in der Minute machen, bewirkt wird. — 2. dad. gek., daß nur die färbenden u. dichtenden Substanzen auf der schnelllaufenden Schlagmühle gemahlen werden. — 3. dad. gek., daß man unter Vermeidung des Verschmelzens u. Granulierens den Emailansatz zusammen mit den gebräuchlichen Farb- u. Füllstoffen laut Anspruch 1 kolloidal mahlt u. mit der so erzielten homogenen M. den zu emaillierenden Gegenstand überzieht. — Es genügen sehr geringe Mengen färbender Stoffe zur Erzeugung hoher Farbwrkkgg.; verwendbar sind auch Metalle u. andere billige, im Glasfluß unl. Stoffe, so daß dem Aventuringlas ähnliche Erzeugnisse erhalten werden können. (D. R. P. 388902 Kl. 48c vom 14/5. 1922, ausg. 22/1. 1924.)

KÜHLING.

Landon C. Moore und William T. Jackson, Dallas, Texas, *Entfernen von Emailleanstrichen*. Man behandelt die angestrichene Fläche mit einem Luftstrom u. einer alkal. Fl. (Alkali- oder Erdalkalihydroxyd). (A. P. 1476909 vom 5/8. 1919, ausg. 11/12. 1923.)

KAUSCH.

Quintin Marino, London, *Elektrolytische Erzeugung metallischer Niederschläge*. (Schwz. P. 100952 vom 17/11. 1921, ausg. 16/8. 1923. — C. 1922. II. 945) KÜ.

Max Otto Wurmbach, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erlangung nicht rostender Oberflächen an Eisenstücken* gemäß Pat. 369549, 1. dad. gek., daß die Eisenstücke, bevor die stickstoffentbindende Elektrolytfl. in das Bad eingelassen wird, zusammen mit dem sie umschließenden Badgefaß erst luftleer gemacht werden. — 2. dad. gek., daß die in das Bad eingelassene Fl. unter Druck gesetzt wird. — Die Badfl. dringt auch in die feinsten Poren u. Risse der Eisenstücke ein, so daß auch in diesen sich kein Rost bilden kann. (D. R. P. 384288 Kl. 48d vom 6/2. 1923, ausg. 10/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 369549; C. 1923. II. 856 [WILHELM WENTZEL]) OE.

William A. Wissler und Chad H. Humphries, Kokomo, Ind., übert. an: *The Udylyte Process Company, Verfahren, Eisen- und Stahlgegenstände gegen Rost zu schützen*. (Can. P. 230277 vom 27/2. 1922, ausg. 10/4. 1923. — C. 1923. IV. 801.)

OELKER.

James H. Gravell, Elkins Park, Pennsylvan., *Rostsicheres Anstrichmittel*. (Can P. 232190 vom 14/9. 1922, ausg. 26/6. 1923. — C. 1923. IV. 1104 [A. P. 1428086].)

KAUSCH.

James H. Gravell, Elkins Park, Pennsylvan., *Rostschutzmittel*. (Can. P. 232191 vom 23/10. 1922, ausg. 26/6. 1923. — C. 1923. IV. 1104 [A. P. 1428085].) KA.

IX. Organische Präparate.

L. Gay, *Destillation und Rektifikation. Anwendung der thermischen Theorie des Verfassers auf den Fall eines Gemisches von Benzol, Toluol und Metaxylool*. (Vgl. *Chimie et Industrie* 4. 735; C. 1921. II. 1022.) Man kann annehmen, daß das Gemisch von Bzl., Toluol u. m-Xylool eine ideale Lsg. darstellt, d. h. daß keine Mischungswärme auftritt u. daß der Partialdruck der Komponenten in dem Gemisch dem molekularen Mengenverhältnis proportional ist, besonders da für das Gemisch von Bzl. u. Toluol YOUNG (*Journ. Chem. Soc. London* 83 45; C. 1903. I. 431) den experimentellen Beweis geliefert hat. Unter dieser Annahme werden Gleichungen abgeleitet, mit deren Hilfe man für jede Temp. die Zus. des Dampfes berechnen kann. Weitere Gleichungen u. Tabellen bezw. Dreiecksdiagramme gestatten dann die Best. der zur Trennung in einem Zwei-Kolonnen-App. mindestens erforderlichen Wärmemenge. Die Daten für ein Gemisch von 40 Mol.-% Bzl., 35 Mol.-% Toluol u. 25 Mol.-% m-Xylool werden als Beispiel ausgerechnet. Zur Trennung von

100 Molen des Gemisches sind 1471 Cal. nötig. (Chimie et Industrie 5. 811—28. 1923. Montpellier.)

HERTER.

A. Gawalowski, *Vom Terpentinharz bis zum Synthesecampher und dessen Fabrikationsabfällen*. Kurze Besprechung einiger Camphersynthesen. (Pharm. Monatsb. 4. 196—97. 1923. Fügen.)

DIETZE.

Maurice S. Salamon, *Schmelzpunkt und Jodzahl raffinierter natürlicher d-Camphers*. Vf. erörtert zunächst die bereits bekannten Werte hierfür, die je nach der Art des Camphers (d-, l- u. inaktiver Campher) u. je nach dem Gehalte an Campheröl erheblich schwanken können, u. dann von LANE (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 32; C. 1922. II: 1198) u. ihm selbst gefundene Werte. Durch wiederholtes Sublimieren von d-Campher ohne jede Beimischung ist es Vf. gelungen, d-Campher von einer Jodzahl 0,1 u. F. 179° zu erhalten; der von LANE (l. c.) erhaltene Wert für die Jodzahl von 1,4 ist wahrscheinlich auf einen geringen Ölgehalt seines Camphers zurückzuführen. Nach Vf. muß es ohne Schwierigkeit möglich sein, für den Handel Campher mit einer Jodzahl von 0,7 oder weniger u. F. von mindestens 176° herzustellen, u. es sollten diese Werte die geringsten Anforderungen sein, die an Campher für pharmazeut. Zwecke gestellt werden. (Analyst 48. 536—39. 1923.)

RÜHLE.

Elektrizitätswerk Lonza, Gampel und Basel (Schweiz), *Haltbarmachung von Metaldehyd für höhere Temperaturen*. Zur Entfernung der in rohem, durch Polymerisation von Acetaldehyd entstandenem Metaldehyd enthaltenen Katalysatorreste lassen sich an Stelle der Ba- u. Ag-Verbb. besonders vorteilhaft flüchtige NH₄-Verbb., wie NH₃ oder (NH₄)₂CO₃ verwenden. Je nach der Menge der zugesetzten NH₄-Verbb. gelangt man zu Metaldehyd von verschiedenem Stabilitätsgrad. — Man leitet z. B. NH₃ oder NH₃ u. CO₂ über den Metaldehyd oder mischt (NH₄)₂CO₃ dem Metaldehydpulver vor dem Pressen zu Brennstoffkörpern oder auch den fertigen Preßlingen zu. Zwecks Erzielung eines bestimmten Stabilitätsgrades mischt man das NH₃-Gas oder das Gemenge aus NH₃ u. CO₂ mit Luft in einem bestimmten, durch Vers. zu ermittelnden Mengenverhältnis, das in einer ebenfalls durch Vers. zu ermittelnden Abhängigkeit von der Temp., der Dauer der Einw. u. der Geschwindigkeit des Überleitens über den Metaldehyd steht. (Schwz. P. 99663 vom 20/5. 1922, ausg. 16/6. 1923. D. Priorr. 3/12. 1921 u. 9/3. 1922. Zus. zu Schwz. P. 94683; C. 1923. II. 189. E. P. 190891 vom 6/12. 1921, ausg. 25/1. 1923) SCHO.

Emil Lüscher, übert. an: *Elektrizitätswerk Lonza, Basel (Schweiz), Haltbarmachung von Metaldehyd für höhere Temperaturen*. (Can. P. 232079 vom 28/6. 1922, ausg. 19/6. 1923; vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Elektrizitätswerk Lonza, Gampel und Basel (Schweiz), *Haltbarmachung von Metaldehyd für höhere Temperaturen*. (Oe. P. 94219 vom 13/2. 1922, ausg. 10/9. 1923. Schwz. Prior. 3/3. 1921. — C. 1924 I. 708.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (verm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Hydrochinon*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 352982 an Stelle von Erdalkalicarbonaten hier Oxyde, Hydrate oder Carbonate von zweiwertigen, nicht zur Gruppe der Erdalkalien gehörenden Metallen anwendet (vgl. auch D. R. P. 354401; C. 1922. IV. 377). — Ersetzt man bei der Red. des Chinhydrons mit einem wss. Gemisch von Ferrosalz u. Erdalkalicarbonat das letztere durch Oxyde, Hydrate oder Carbonate des Mg, Zn, Mn oder Fe^{II}, so erhält man als Nebenprodd. statt der wl. oder unl. Erdalkalisulfate die ll. Sulfate der erwähnten Metalle, so daß sich das Reaktionsgemisch schneller u. mit geringeren Verlusten an Hydrochinon aufarbeiten läßt. Die Red. erfolgt ebenfalls schneller, bereits bei 60°, unter Vermeidung der Abspaltung von Chinon, wie man sie bei längerem Kochen des Chinhydrons beobachtet, so daß die Ausbeute an Hydrochinon erhöht

wird. Beispiele für die Red. des Chinhydrons mit wss. FeSO₄ u. Mg(OH)₂, bezw. ZnCO₃, bezw. Mn(OH)₂, bezw. MnCO₃ sind angegeben. (D. R. P. 380503 Kl. 12q vom 30/4. 1922, ausg. 7/9. 1923. Zus. zu D. R. P. 352982; C. 1922 IV. 157.) SCHO.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Erik Schirm und Franz Henle), Höchst a. M., *Darstellung von Nitrilen aus Säureamiden*, darin bestehend, daß man die an sich bekannte Einw. von Sulfochloriden der Benzol- u. Naphthalinreihe auf Säureamide in Ggw. von Alkalihalogeniden oder von tertiären Basen vor sich gehen läßt. — So wirken z. B. Acetamid, p-Toluolsulfochlorid u. NaCl nach der Gleichung:

$$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CN} + \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na} + 2\text{HCl}$$

aufeinander ein. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit ist die Ausbeute an Nitril quantitativ. Vorteilhaft setzt man dem Reaktionsgemisch ein indifferentes Verdünnungsmittel zu. Die B. von Isonitrilen wird bei dem Verf. vermieden. Beispiele für die Herst. von *Acetonitril* aus CH₃CONH₂, p-Toluolsulfochlorid u. NaCl oder KCl, bezw. aus CH₃CONH₂, Benzolsulfochlorid u. 2,5-Methyläthylpyridin in Ggw. von Xylol, — sowie von *Benzonitril* aus C₆H₅CONH₂, p-Toluolsulfochlorid oder β-Naphthalinsulfochlorid u. NaCl oder KCl sind angegeben. (D. R. P. 380323 Kl. 12o vom 26/6. 1921, ausg. 4/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabriken Worms Aktiengesellschaft (Erfinder: A. E. Ullrich), Frankfurt a. M., *Anthrachinon und dessen Derivate*. (Schwed. P. 54021 vom 10/1. 1921, ausg. 14/3. 1923. D. Prior. 1/12. 1919. — C. 1923. II. 337.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Altstetten A.-G., Altstetten b. Zürich (Schweiz), *Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon*, dad. gek., daß man auf 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon CH₂O bei Ggw. von HCO₂H einwirken läßt. — Man läßt z. B. während 10 Stdn. in ein sd. Gemisch aus 80%ig. HCO₂H u. 36%ig. CH₂O eine wss. Lsg. von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon unter Röhren einlaufen u. erhitzt noch 1 Stde. bis zur Beendigung der CO₂-Entw. Unter Abspaltung der SO₂H-Gruppe erfolgt B. des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolons, die gegenüber anderen Verf. wesentlich schneller verläuft u. ein reineres Prod. in höherer Ausbeute liefert. (Schwz. P. 99452 vom 23/11. 1921, ausg. 1/6. 1923. Zus. zu Schwz. P. 97752; C. 1923 IV. 208. E. P. 198615 vom 27/10. 1922, ausg. 28/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Ketoderivaten der Morphinreihe*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 365683 die Katalysatoren, im besonderen Pd u. Pt, in Form von Mohr verwendet. — Bei der Umwandlung der alkoh. OH-Gruppe u. gleichzeitigen Hydrierung des Morphinmol. durch Einw. von H₂ in Ggw. von Katalysatoren u. Säure, ist nicht nur die Menge an Katalysatoren sondern auch deren Form wesentlich. Die vorteilhafteste Wrkg. wird bei Verwendung von Pt- oder Pd-Mohr erzielt. Beispiele für die Hydrierung von *Morphin*- u. *Codeinchlorhydrat* sind angegeben. (D. R. P. 380919 Kl. 12p vom 8/7. 1922, ausg. 13/9. 1923. Zus. zu D. R. P. 365683; C. 1923. II. 916.) SCHOTTLÄNDER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Augustus H. Gill und D. Nishida, *Mitteilungen über Kaurikopalöl*. Bei der Reinigung von Kopal durch Erhitzen auf ca. 330° fallen 10–25° Kopalöl ab. Dieses ist ein dunkelgelbes viscoses, in W. unl., in organ. Solventien ll. Öl, welches in dünner Schicht in 5–6 Tagen zu einer harten Decke trocknet. Folgende Kennzahlen wurden bestimmt: D.₂₀³⁰ 0,9667 [0,9280], Flammpunkt 85–86°, [α]_D²⁰ = +3°, 40' [+2° 46'], Viscosität bei 20° 11,8° [1,7°], n_D²⁵ = 1,5128 [1,5102], SZ. 69,0 VZ. 83°, Jodzahl 114,0 [104,0]. Eingeklammerte Werte für entsäuertes Öl. Letzteres zeigt die gleiche Trockenkraft wie das Rohöl. Nach den üblichen Methoden konnten

Pinen u. Limonen, aber keine Aldehyde, Ketone u. Sesquiterpene nachgewiesen werden. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1276—77. 1923. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

Bartsch, *Zur Kleinbereitung von Firnissen aus reinem Leinöl in Kesseln*. Beschreibung von Kochanlagen. (Farbe u. Lack 1923. 271. 1923. Königsberg i. Pr.) SÜ.

Ch. Coffignier, *Die Firnisindustrie im Jahre 1922*. Die über die Ausgangsstoffe erschienenen Arbeiten werden besprochen. (Rev. chimie ind. 32. 273—77. 1923.) SÜVERN.

—, *Über Waterprooffirnis*. Die Herst. dieses Firnis, der zum Imprägnieren schwerer Gewebe dient, aus Leinöl u. Kautschuklg. ist beschrieben. (Farbe u. Lack 1924. 6.) SÜVERN.

Max Bottler, *Über die vielseitige Verwendung des Kolophoniums*. (Schluß zu Kunststoffe 13. 87; C. 1923. IV. 924.) Besprechung der Hartharze, Esterharze, Resinae, Harzöle, Harzölfirnisse u. mittels Kolophonium hergestellten Lacke. (Kunststoffe 13. 100—1. 1923. Würzburg.) SÜVERN.

J. M. A. Chevalier, Versailles, **P. Bourcet** und **H. Régnault**, Paris, *Destillieren von Harz, Kolophonium u. dgl.* (D. R. P. 385 658 Kl. 23 b vom 2/6. 1922, ausg. 26/11. 1923. F. Prior. 4/10. 1921 — C. 1923. IV. 884.) FRANZ.

Meilach Melamid, Deutschland, *Verbessern der Eigenschaften von Kolophonium*. Man hydriert Kolophonium, am besten in Eg. eines Katalysators; durch das Hydrieren verliert das Kolophonium seine Klebrigkeit. Beim Hydrieren setzt man dem Kolophonium ungesätt. Öle zu. Beim Hydrieren eines Gemisches von Kolophonium u. Ricinusöl findet nebenher eine Esterbildung zwischen Kolophonium u. Ricinusöl statt. Die Hydrierungsprodd. dienen zur Herst. von Seife, Schmiermitteln, Lederfetten usw. Das hydrierte Kolophonium dient auch als Campherersatz. (F. P. 554 371 vom 24/7. 1922, ausg. 9/6. 1923. D. Priorr. 4/8. 1921, 1/5. u. 21/6. 1923.) FRANZ.

Erdöl- und Kohle-Verwertung A.-G., Berlin, und **Franz Zernik**, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Kunstharzen und Kunstwachsen* aus durch doppelte Umsetzung gewonnenen, in W. prakt. unl. naphthensauren Salzen, dad. gek. daß zur Herst. von bis zur Farblosigkeit hellen Prodd. von einer durch Dest. gewonnenen *Naphthensäure* ausgegangen wird u. Gemische von Salzen zweier oder mehrerer Metalle hergestellt werden, die man bei höchstens 160° bis zur Spröde trocknet. Wachsartige Stoffe erhält man, wenn man die Mischungen mit Stoffen zusammenschmilzt, die bei gewöhnlicher Temp. starr u. nicht flüchtig sind, u. mit den Naphthenaten in der Wärme klare Lsgg. geben, z. B. Ceresin, Paraffin, Japanwachs, Carnaubawachs, Wollfett. An Stelle der gemischten Fällungen kann man auch einfache Naphthenate verwenden. (D. R. P. 388 289 Kl. 22 h vom 5/2. 1921, ausg. 11/1. 1924.) FRANZ.

The Condensite Company of America, Bloomfield, New Jersey, V. St. A., übert. von: **Donald Sargent Kendall**, Glen Ridge, New Jersey, *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden*. (Can. P. 232 251 vom 4/8. 1922, ausg. 26/6. 1923. — C. 1921. IV. 45.) SCHOTTLÄNDER.

C. Kulas, Leipzig, und **C. Pauling**, Leipzig-Lindenau, *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. (Schwed. P. 54109 vom 6/12. 1920, ausg. 28/3. 1923. D. Prior. 23/2. 1920. — C. 1923. 1256.) SCHOTTLÄNDER.

Engène Metenier, Paris, *Lack zum Warmlackieren*, dad. gek., daß ein Gemisch von Leinöl, H₂SO₄ u. Carbonsäure am Rückflußkühler gekocht u. nach dem Erhalten mit der gleichen Menge Bzn. verd. wird. — Die erhaltene pechartige M. liefert festhaftende, hitze- u. säurebeständige Überzüge. (D. R. P. 358 624 Kl. 22 h vom 23/11. 1920, ausg. 13/9. 1922.) FRANZ.

Hugo Stoffel, Freiburg i. Br., *Auffrischung- und Reinigungsmittel für Streichmusikinstrumente* nach D. R. P. 353569, dad. gek., daß statt der 35 Teile geruchloses Petroleum das gleiche Quantum Terpentinersatz, z. B. Tetralin o. dgl. verwendet wird. (D. R. P. 358 625 Kl. 22h vom 28/5. 1921, ausg. 12/9. 1922. Zus. zu D. R. P. 353569; C. 1922. IV. 254.) FRANZ.

Carl Jäger, G. m. b. H., Erfinder: Franz Pohl, Düsseldorf, *Sikkative, Leinölfirnisersatz und Ersatz für oxydierende Leinöle*, bestehend aus Cobaltbleisalzen verseifter Fette, fetter Öle, organ. Säuren usw. — Durch den teilweisen Ersatz des Co in den Trockenmitteln durch Pb wird die Trockenfähigkeit nicht oder nur wenig vermindert. (D. R. P. 385 494 Kl. 22h vom 29/10. 1921, ausg. 29/11. 1923.) FRANZ.

Hans Schachenmayr, Kempten i. Allgäu, *Herstellung von flüssigem Siegelack*, dad. gek., daß eine unter Luftabschluß gemengte M. von trocknenden Ölen u. Leichtöl mit fl. Leim erhitzt u. nach Zusatz von Farben u. Füllmitteln unter Abhaltung von Luft in Behältnisse gefüllt wird. (D. R. P. 385495 Kl. 22h vom 9/10. 1921, ausg. 23/11. 1923.) FRANZ.

International Western Electric Company, Inc., New York, übert. von: C. D. Hocker, East Orange, New Jersey, V. St. A., *Überzugsmasse aus Harzlösungen*. (Can. P. 230733 vom 10/6. 1921, ausg. 1/5. 1923. — C. 1922. IV. 1089.) FRANZ.

H. A. Rimmer, Glasgow, *Harze und Überzugsmasse*, Man erhitzt Harz nach dem Entfernen der flüchtigen Anteile u. des Harzöls solange, bis das Prod., in fl. Zustand aufgestrichen, einen bei 0° nicht springenden Überzug liefert. Zum Gebrauch wird das Prod. geschmolzen u. in einem trocknenden oder nicht trocknenden Öl gel. u. mit Farbstoffen, Füllmitteln usw. vermischt. (E. P. 206247 vom 4/8. 1922, ausg. 29/11. 1923.) FRANZ.

Tetralin G. m. b. H., Berlin, *Terpentinölersatz*. (Holl. P. 8675 vom 5/1. 1921, ausg. 15/3. 1923. D. Prior. vom 18/12. 1915. — C. 1923. IV. 883.) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

G. B. Deodhar, *Über die Längsdehnung und Poissons Verhältniszahl von Kautschuk*. Die Abweichung von YOUNGS Modul wurde unter Belastung untersucht u. gefunden, daß nur bis $\frac{5}{4}$ u. ab 2mal der ursprünglichen Länge die Werte von $L^2/Y = K$ (L ist die Länge u. Y YOUNGS Modul) auf einer Geraden liegen. Die erhaltenen Werte sind nicht mit der Oneshen Zug- u. Druckformel (Proc. Tokyo Math. Soc. 7. 39) in Einklang zu bringen. POISSONS Zahl ist nicht konstant, sondern nimmt mit wachsender Länge ab. (Philos. Magazine [6] 45. 471—79. 1923. Muir Central Coll. Allahabad, Indien) RASZFELD.

J. McGavack, *Substitution und Addition von Chlor an das Kautschukmolekül*. (India Rubber Journ. 66. 495—96. 1923. — C. 1923. IV. 952.) PIECK.

Ernest Hopkinson, *LS-Kautschuk*. — *Ein neuer Rohkautschuk*. Kautschukmilch wird entgegen den üblichen Verff nicht durch irgendwelche Zusätze koagulierte, sondern aus ihr durch Versprühen in einem geheizten, mit Luft oder einem inerten Gase gefüllten Raume als gelbweiße schwammige M. der Kautschuk gewonnen. Das Prod. hat höheren Gehalt an Asche, wss. Extrakt, Acetonextrakt u. N-Verbb., als anderer Kautschuk. Die in W. l. Bestandteile sind N-Verbb., Zucker u. Salze. Der Zucker verleiht dem Prod. einen typ. Geruch. Der LS-Kautschuk hat ausgezeichneten Nerv u. braucht zur Verarbeitung keiner weiteren Reinigung, ist hell- bis dunkelbraun gefärbt u. eignet sich ausgezeichnet für alle Weichgummiarten. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1267—69; India Rubber Journ. 56. 13 bis 16. 1923. New York [N. Y.]) GRIMME.

O. de Vries, *Koagulationserscheinungen in Hevea Latex*. Die Koagulation, die gewöhnlich durch Bakterien, Enzyme, Harze, Proteine usw. beeinflußt wird, verläuft in zwei Stufen, nämlich erstens der Ausflockung, zweitens der Zusammenballung der einzelnen Flockchen. Beide Vorgänge fallen zeitlich gewöhnlich so nahe zusammen, daß man sie nur schwierig getrennt untersuchen kann. Eine beständige Ausflockung ohne Zusammenballung kann man wie folgt erhalten: Man verd. den Latex mit 9 Vol. W. u. erhitzt zur Abtötung von Bakterien u. Enzymen auf 95°, setzt dann nach Abkühlung eine geeignete Menge Essigsäure (0,05%) zu, worauf in wenigen Minuten der Kautschuk in Form kleiner Flockchen, mkr. bestehend aus losen, zusammenhängenden Kautschukkügelchen, aufsteigt, ein Zustand, der sich mehrere Tage hält. Zusammenballend wirken in dieser Fl. nur bestimmte Koagulierungsmitel, Enzyme u. Austrocknung, von ersteren besonders A. bei Ggw. von Salzen, Chinin, Thymol u. β -Naphthol; von Eg. genügen geringere Spuren als bei frischem Latex. Von Enzymen koaguliert Papain sofort, Pepsin nicht. Das Enzym des frischen Latex wirkt rasch koagulierend, bei 1 Teil frischem Latex in 25 600 Teilen erhitztem tritt noch über Nacht Klumpenbildung ein. Koagulationszeit u. Menge an frischem Latex lassen sich durch eine Kurve darstellen. H₂S u. HCN verzögern stark. Das *Latexenzym* wird außer durch Hitze durch größere Säuremengen zerstört, durch Desinfektionsmittel wie Thymol, β -Naphthol, Chlf., Toluol u. besonders durch H₂S u. HCN geschwächt. Milchserum wirkt ebenfalls zusammenballend. Die zusammenballende Wrkg. des Austrocknens ist so stark, daß Latex in Pulverform noch unbekannt ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 701 bis 705 1923. Buitenzorg, Centraal-Rubberstation.)

GROSSFELD.

C. C. Loomis und H. E. Stump, *Eine Studie über Kautschuklatex*. Vf. macht Mitteilung über Koagulations- u. Konzentrationsverss. mit Latex von *Hevea brasiliensis*. Nach einer kurzen Beschreibung des Latex u. seiner Eigenschaften: Kautschukgehalt, Wert der im Latex enthaltenen Proteine, mkr. Form der Latexpartikel u. ihre negativ elektr. Ladung, geht er über auf die verschiedenen Methoden, durch die die physikal. u. chem. Eigenschaften geändert u. durch deren Anwendung verschiedene Kautschukprodd. hergestellt werden können. Vf. erwähnt die üblichen Koagulationsverff. u. berichtet über Verss., den Latex ohne Koagulation zu konzentrieren. 1. Das Eindampfen im Vakuum bietet ernste Schwierigkeiten. — 2. Zentrifugieren in einer von Sharples Speciality Co. gelieferten Laboratoriumszentrifuge u. deren Umsetzung in die Technik gibt die Möglichkeit, den Latex in zwei Fraktionen zu zerlegen, u. zwar in das Konzentrat: spezif. leicht, kautschukreich mit großen Kautschukpartikeln u. in die verd. Lsg.: spezif. schwer reich an Harzen, Proteinen, Zuckern, arm an Kautschuk, bezw. nur kleine Partikel davon enthaltend. Diese Methode ist besonders geeignet, um aus Latex von geringer Qualität einen hochwertigen Kautschuk zu erhalten, ebenso kleine Kautschukpartikel in der verd. Lsg. zu Imprägnierungszwecken. — 3. Eine ebenfalls wirtschaftliche Methode bei geeigneter Zellanordnung ist die Elektrolyse mit Verwendung von semipermeablen Membranen. Vf. kritisiert die Arbeiten von VICTOR HENRI u. berichtet über eigene Verss. an Hand der Arbeiten von CLARK u. LUB über die p_H. Bei undialysiertem wie dialysiertem Latex tritt die Säurekoagulation ganz charakterist. bei p_H = 5,5 ein. Bei Einw. saurer oder neutraler Metallsalze tritt nach HENRI eine Gel-B. ein, die wahrscheinlich auf B. der Metallseife der Säuren in *Hevea* mit dem gefällten Metallproteinat beruht. Je nach Einw. saurer oder neutraler Metallsalze ist auch die Art des gebildeten Koagulates verschieden; auch die Temp. ist ein wichtiger Faktor; gezeigt wird die verschiedene Einw. von gewöhnlichem u. von halbkoaguliertem Latex, dessen Gelstruktur durch Bewegungen zerstört ist, auf Cellulose. Die Fähigkeit des Anhaftens ist bei letzterem bedeutend erhöht. Hierauf beruht eine wichtige techn. Verwendungsmöglichkeit

(Gewebeüberzüge). Auch die üblichen Proteinkoagulatoren, wie HCOH u. Tannin, ergeben verschiedene Typen von Halbkoagulaten. Vf. stellt auf Grund mkr. Studien Hypothesen über die Entstehung der Koagulationen auf, die auf der eigenartigen mkr. Form der Kautschukpartikel basiert sind. (India Rubber Journ. 66 339–42. 1923.)

W. LINDNER.

C. C. Loomis und H. E. Stump, *Einige Probleme und interessante Phänomene, die beim Hinzufügen von Zusätzen zu Kautschuklatex auftreten*. Vf. erklären aus dem Verh. des Latex als lyophoben Kolloids, im Gegensatz zu Kautschuk in organ. Lösungsm., der sich als lyophiles Kolloid verhält, die Erscheinungen, die beim Vermengen von Latex mit anorgan. u. organ. Füllstoffen auftreten. Hauptsächlich drei Ursachen für die Koagulation des Latex bei Zugabe von Füllstoffen u. ihre Vermeidung werden aufgeführt. 1. Ungenügende Feuchtigkeit der Teilchen. Bei Materialien, die leicht H₂O absorbieren, scheint es, daß dadurch die Kautschukpartikel in solcher Konz. zurückgelassen werden, daß sie koagulieren. Gegenmittel: Vor Zugabe zu Latex ist das Füllmittel mit H₂O zu sättigen. 2. Ggw. von genügend großer positiver elektr. Ladung der Füllstoffpartikel, um die negative Ladung der Kautschukpartikel zu entladen u. Koagulation hervorzurufen. Gegenmittel: a) Zugabe einigen negativ geladenen Materials zu Füllmittel, um die positive Ladung vor Zugabe zum Latex zu neutralisieren. b) Zugabe von Schutzkolloiden (Proteine, Stärke, Dextrine; Glucoside, wie Digitalin, Saponin, organ. Sulfo- u. Carbonsäuren). 3. Geringe Löslichkeit eines oder mehrerer Bestandteile, die dann eine genügende Konz. eines koagulierenden Ions auftreten lassen. Gegenmittel: a) Zufügung nicht koagulierenden Materials, das ein Ion freisetzt, das eine unl. Verb. mit dem störenden Ion eingeht oder seine Löslichkeit zurückdrängt. b) Zufügung weiterer Schutzkolloide zum Latex. Substanzen, die die hier auftretenden Schwierigkeiten etwas beheben, sind die kolloidal gefällten Metallsalze als Haupttypus der H₂O l. irreversiblen Kolloide. Von organ. Füllstoffen können Leim, ferner Casein u. Proteine als typ. Schutzkolloide ohne Schwierigkeit zugesetzt werden, letztere jedoch erst nach Lsg. in Alkali. Öle, wie Baumwollsaat- oder Leinsaatöle, können in manchen Fällen direkt zugegeben werden; alkal. Rk. des Latex geüßt oft als Schutzkolloid für die Emulsionsb. der Öle. Eine vorherige Emulsionsb. mit einem Schutzkolloid ist jedoch sicherer. Der Stand der Aggregation ist aber sehr verschieden je nachdem die gemischte Emulsion als solche koaguliert wurde oder die Teile vor der Mischung gefällt worden waren. Herst. stabiler Emulsionen aus vulkanisierten Ölen, Faktissen, bieten jedoch ziemliche Schwierigkeiten. Seifen können wegen ihrer alkal. Rk. direkt dem Latex beigelegt werden, ebenso Viscose, wenn vorher möglichst das NH₃ aus dem Latex entfernt ist. Mineralrubber, Gibsonit, Mineralöle können unter geeigneten Bedingungen emulgiert werden. Verwendung von Latex im Zusammenhang mit Papierbrei zeigt das Verf. von KAYE.

Für die Überführung von Latex in vulkanisierten Kautschuk gibt es zwei Wege: 1. Verf. von SCHIDROWITZ. Vulkanisieren, ohne den kolloidalen Zustand des Latex zu zerstören. 2. S, besonders kolloidaler S, u. ein geeigneter Katalysator werden mit Latex gemischt, die Mischung koaguliert u. vulkanisiert. Vorvulkanisation (SCHIDROWITZ, U. S. Patent 1443149; C. 1923. IV. 115). Alkal. Latex wird im Autoklaven mit S u. Katalysator auf 140° erhitzt. Die Verss. führten leicht bis zu einem bestimmten Vulkanisationsgrad, auch ohne Katalysator. Die Methode ist geeignet, um den Mechanismus der Vulkanisation zu studieren. Als tatsächlich an Kautschuk gebundenen S wurden 0,48% S gefunden. Ebenso zeigte aber der Vers., daß mit Latex ohne weitgehendste Koagulation ein höherer Vulkanisationsgrad nur schwer zu erreichen ist. Die mkr. Form der Latexartikel ist nach der Vulkanisation weitgehend verändert. Nachvulkanisation. Nach der ge-

wöhnlichen Methode kann S mit Latex u. Katalysator gemischt werden. Die Mischung kann wie Latex selbst verwendet werden. Nach Wegschaffen des H₂O kann das Prod. der gewöhnlichen Behandlung unterworfen werden, um die Vulkanisation durchzuführen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 540—42. 1923.)

(W. LINDNER.)

D. F. Twiss und F. B. Jones, *Eine wichtige Variable in Rohgummi*. In reinen Gummi-Schwefelmischungen, die soviel Schwefel enthalten, daß Übervulkanisation überhaupt möglich ist, spielt eine große Rolle der sogenannte „Plateau-Effekt“. Es ist darunter zu verstehen, daß die Festigkeitskurve ein sehr verbreitetes Maximum aufweist, oder daß optimale physikal. Eigenschaften während möglichst verschieden langer Heizzeiten zu erreichen sind, so daß die Gefahr einer Übervulkanisation nicht so groß ist. An zahlreichen Verss. konnten Vff. nun zeigen, daß der „Plateau-Effekt“ bei verschiedenen Rohgummisorten ein verschiedener ist. Während die chem. Veränderung bei hard fine Para gleiche Heizzeit beansprucht wie bei Plantagen Gummi, werden optimale physikal. Eigenschaften bei ersterem viel schneller erreicht. Dem „Plateau-Effekt“ ist es zuzuschreiben, daß für viele Zwecke, bei denen es sich um ungefüllte Mischungen handelt, fine Para vorgezogen wird. Durch besondere Behandlung läßt sich auch bei Plantagen Gummi ein „verlängertes Optimum“ erzielen. Auch manche organ. Beschleuniger, wie z. B. Äthylidenanilin, wirken in dieser Hinsicht günstig. Die Art des Räucherns hat keinen Einfluß auf diese Eigenschaft. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 505—9. 1923.)

PIECK.

W. C. Davey, *Die Vulkanisation von Gummilatex*. Die an Hand zahlreicher Kurven ausführlich beschriebenen Verss. ergaben folgendes: 1. Latex läßt sich h. vulkanisieren, ohne dabei zu koagulieren. Der aus dem vulkanisierten Latex isolierte Gummi erweist sich durch physikal. u. chem. Prüfungen als vulkanisiert. — 2. Bei verlängerter Heizungszeit nimmt der Heizungsgrad ab. — 3. Kolloidaler Schwefel ist am aktivsten, dann kommt gefällter Schwefel, dann Schwefelblumen. Der Unterschied beruht vermutlich auf der verschiedenen Feinheit. — 4. Vulkanisation kann durch Polysulfide bewirkt werden. — 5. Der Vulkanisationsgrad ist dem Gehalt an Schwefel nicht proportional, da größere Mengen verhältnismäßig weniger akt. sind. — 6. Verdünnung des Latex bewirkt eine kleine Verzögerung. — 7. NH₃ bewirkt eine kleine Verzögerung. — 8. Anorgan. Beschleuniger in kleinen Mengen sind wirkungslos, aber Zn(OH)₂, im Überschuß von NH₃, gel., wirkt beschleunigend. — 9. Bei hohen Temp. sind die üblichen organ. Beschleuniger im Latex weniger wirkungsvoll als in trockenen Mischungen. Aber bei geeigneten niedrigen Temp. können sie sogar als „Ultraschleuniger“ wirken. — 10. Zum Koagulieren von unvulkanisiertem u. vulkanisiertem Latex sind die gleichen Mengen Koagulationsmittel nötig. Mit verd. Lsgg. von CaCl₂ u. Essigsäure koaguliert vulkanisierter Latex schneller als unvulkanisierter. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 473—484. 1923.)

PIECK.

Ira Williams und D. J. Beaver, *Thermische Veränderungen während der Vulkanisation*. Die ausführlich beschriebenen Verss. ergeben folgendes: Wenn Gummi u. Schwefel zusammen erhitzt werden, wird zuerst etwas Wärme entwickelt, dann wird Wärme absorbiert, zuerst wenig, gegen Ende der Rk. mehr. Die entwickelte Wärme entstammt der Rk. des Schwefels auf Gummi. Bei der Rk. zwischen Gummi-Beschleuniger, Schwefel-Harz oder Schwefel-Beschleuniger wird keine Wärme entwickelt. Beschleunigung der Rk. durch Beschleuniger, erhöhter Schwefelzusatz u. erhöhte Heiztemp. bewirken jedes eine Erhöhung der entwickelten Wärme. (Ind. and Engin. Chem. 15. 255—58. 1923. Akron.)

PIECK.

W. B. Weigand und H. A. Braendle, *Verbleiben von Kalanderkorn nach der Vulkanisation*. (Vgl. India Rubber Journ. 65. 565; C. 1923. IV. 114.) Die Korn-

wrkg. wurde untersucht an 5 verschiedenen, teils stark gefüllten Mischungen, die 4 verschiedenen Arten von Heizungen ausgesetzt wurden. Diese Heizungen entsprechen folgenden Bedingungen: a) in Formen eingepreßt mit außergewöhnlich starkem Austrieb, b) frei geheizt, c) in Stoff eingewickelt, d) in Formen eingeschlossen, aber ohne nennenswerten Austrieb. Es ergibt sich im wesentlichen folgendes: Die Kornwrkg. kann bei vielen Arten von Mischungen, auch bei ungefüllten, nach der Vulkanisation bestehen bleiben. Die Kornwrkg. kommt sowohl dem Gummi wie dem Füllmittel zu. Die Wrkg. des Gummis kann durch die Art der Heizung erhalten bleiben oder aufgehoben werden, die des Füllmittels bleibt unter allen Umständen bestehen. Alle Füllmittel erhöhen die Kornwrkg., am meisten aber die, die nadelförmige Krystalstruktur besitzen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 259—62. 1923)

PIECK.

B. J. Eaton und R. O. Bishop, *Die Wirkung der Oxyde des Arsens auf den Grad der Vulkanisation von Kautschuk*. Es zeigte sich, daß As_2O_3 u. As_2O_5 , As_2S_3 , metall. As u. gewisse organ. As-Verbb. den Grad der Vulkanisation von Kautschuk beschleunigen oder verzögern je nachden angewandten Mengen. As_2O_3 beschleunigt in sehr geringen Mengen die Vulkanisation in Kautschuk-S-Gemischen; durch größere Mengen davon läßt sich keine größere Wrkg. erzielen. Die Mengen, die die Schwankungen im Grade der Vulkanisation bewirken, sind von der Größe der Verunreinigungen, wie sie im S oder in andern bei der Bearbeitung von Rohkautschuk oder bei der Herst. von Kautschukwaren gebrauchten Chemikalien vorkommen. ZnO hebt die beschleunigende Wrkg. von As_2O_3 in S auf die Vulkanisation auf u. bewirkt eine Verzögerung. Unterschiede in der Vulkanisation bei Anwendung verschiedener Proben von S können auf die Ggw. von S als Verunreinigung zurückgeführt werden. In W. l. organ. As-Verbb. sind von einigem Werte als Beschleuniger bei der Vulkanisation. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 303—7. 1923. Kuala Lumpur, F. M. S.)

RÜHLE.

F. Twiss und F. Thomas, *Vulkanisationsbeschleunigung durch Xanthogenate und der Einfluß von Metalloxyden als Aktivatoren*. Die Verss., die durch zahlreiche Tabellen u. Kurvenbilder näher erläutert sind, ergeben in der Hauptsache folgendes: die Zinkalkylxanthogenate sind sehr starke Beschleuniger bereits bei einer Vulkanisationstemp. von 78°. Bei 148° sind sie längst nicht so wirkungsvoll u. ergeben viel schlechtere Prodd. Unter 138° ist der Verlauf der Vulkanisation ganz anders als gewöhnlich. Selbst mit 10% S tritt auch bei langer Heiẞdauer keine Übervulkanisation ein. Die Vulkanisation setzt so schnell ein, daß die Kurven für Festigkeit, Dehnung u. Vulkanisationskoeffizienten prakt. geradlinig u. parallel der Zeitachse sind.

Der Vulkanisationsgrad hängt ab von dem Verhältnis von Zinkalkylxanthogenat zum zugesetzten Schwefel. Zinkoxyd hat einen wesentlichen Einfluß, doch ist 1% genug.

Cadmiumalkylxanthogenate wirken ebenso wie die Zinkverbb. — Cadmiumoxyd ist als Aktivator fast ebenso wirkungsvoll wie Zinkoxyd, Mg- u. Hg-Oxyd sind wirkungslos. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 499—505. 1923.)

PIECK.

Carroll C. Davis, *Natürliche Alterungsversuche an Kautschukfabrikaten, die Ultrabeschleuniger enthalten*. Vf. betont, daß bis jetzt nur sehr mangelhafte Angaben darüber bestehen, welche Veränderungen in der Qualität von Kautschukfabrikaten beim Altern der Prodd. vor sich gehen, d. h. welches der Einfluß der verschiedenen Faktoren wie Dauer der Vulkanisation, Verhältnis von Kautschukmenge, S, Füllmittel u. Beschleuniger auf die Prodd. im Augenblick der Herst. u., in unserem Falle, nach einem zweijährigen Lagern ist. Vf. führt seine Verss. mit zehn organ. Ultrabeschleunigern durch. Er variiert die Mengen der einzelnen, oben erwähnten Bestandteile mannigfaltig u. gibt zahlreiches zahlenmäßiges Belegmaterial. Als

Wertmesser führt er die bei der Papierfabrikation üblichen Normen ein. 1. Prozentdehnung d. h. die Verlängerung bis zum Abreißen, ausgedrückt als Mehrfaches der ursprünglichen Länge in Zoll. 2. Bruchlast in Pfunden pro Quadratzoll. 3. Bleibende Länge nach der Reißprobe (Schopperscher Apparat), ausgedrückt als % bleibende Verlängerung an der Bruchstelle. Es bedeutet z. B. 25, daß einem Zoll vor der Verlängerung $1\frac{1}{4}$ Zoll darnach entspricht. Beispiel: Smoked Sheets 100, S. 2, als Beschleuniger Diäthylammonium-diäthylthio-carbaminsäure 1, Zinkoxyd 100. Dehnung: Neu 1—7,4, zweijährig 1—7,0; Bruchlast: Neu 3720, zweijährig 3850; Bleibende Verlängerung: Neu 25, zweijährig 22. Die Verss.-Resultate sind aber, wie Vf. betont, unvollständig u. lassen verallgemeinernde Schlüsse nicht zu. (India Rubber Journ. 66. 303—306. 1923.)

W. LINDNER.

Ira Williams, *Selen in Gummimischungen*. (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 10. 117; C. 1919. II. 430.) Se für sich allein ist fast unl. im Gummi, zumal es infolge seines hohen F. nicht in geschmolzenem Zustand eingeführt werden kann. Dagegen ist es mit geschmolzenem S in jedem Verhältnis mischbar. Es bildet dann ein eutekt. Gemisch vom F. 106°, enthaltend 40 Atom-% S. Solche Mischungen können leicht in den Gummi eingeführt werden u. bilden dann einen unbegrenzt haltbaren „master batch“. Die Farbe von Se-haltigen Mischungen geht von gelb über orange, dunkelrot in dunkelbraun über in dem Maß, wie die Teilchengröße des Se wächst. Die Krystallisation von S im Gummi kann durch das isomorphe Se eingeleitet werden. Dadurch werden metastabile S Lsgg. verhindert u. das Ausblühen unvulkanisierter Mischungen vermieden. Die Verss. zeigten, daß Se in Gummi-S-Mischungen deutlich beschleunigend wirkt, während nur eine sehr geringe Menge Se an Gummi gebunden wird. Se allein bewirkt keine Vulkanisation, dagegen wohl bei Ggw. eines organ. Beschleunigers. Es läßt sich daher schwer entscheiden, ob Se nur als Beschleuniger wirkt oder ob es eine spezif. Wrkg. ausübt. — Die analyt. Best. von Se neben S ist schwierig, da sich Se mit Aceton nur so lange extrahieren läßt, als noch freier S in Lsg. geht. In einem Vulkanisat, das keinen freien S mehr enthält, läßt sich das Se durch Auszählen unter dem Mikroskop best. — Wenn die Vulkanisation in Ggw. von Se ausgeführt ist, findet sich im Acetonextrakt des Vulkanisats beträchtlich weniger Harz als gewöhnlich. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1019—21. 1923. Akron.)

PIECK.

Ein „Schweiß“-Prozeß für Kautschuk. *Prüfungen durch das nationale physikal. Laboratorium*. Berichtet wird über Verss.-Ergebnisse des nationalen physikal. Laboratoriums mit einem neuen, „Flux“ genannten Mittel, um Kautschukteile sowohl miteinander, wie mit anderem Material sehr fest zu verbinden. Prakt. verwertbar ist dies Mittel z. B. bei Reparaturen an Autoreifen. Interessantes Zahlenmaterial für die Bruchlast der mit diesem Mittel behandelten Teile wird gegeben. (India Rubber Journ. 66. 343—44. 1923.)

W. LINDNER.

T. Callan und N. Strafford, *Die Analyse von organischen Gummivulkanisationsbeschleunigern*. Besprochen werden die qualitativen u. quantitativen Untersuchungsmethoden der üblichsten Beschleuniger. *Phenolate* u. *Naphtholate*, ll. in W. Rk. alkal. beim Ansäuern der wss. Lsg. fällt bei Ggw. von Naphtholat ein Nd. von Naphthol aus. Phenol ist mit Bromleg. zu titrieren, Naphthol mit diazotiertem p-Nitroanilin. — *Primäre Amine* geben am Geruch kenntliche Carbylamine, u. diazotiert mit β -Naphthol rote Farbstoffe. *m-Diamine* geben mit HNO₃ braune Legg., *p-Diamine* auf Zusatz von HCl saurem Anilin mit K₂Cr₂O₇ intensive Blaufärbung. — *p-Nitrosodimethylanilin*, grünes Pulver, etwas l. in W. zu einer tief gelbbraunen Lsg. *p-Nitrosophenol*, dunkelbraunes Pulver, wenig l. in W.; die schwach gelb-grünliche wss. Lsg. wird mit NaOH dunkelbraun. *α -Nitroso- β -Naphthol*, braun, wenig l. in W.; die hellbraune wss. Lsg. wird mit NaOH leuch-

tend gelbgrün. Die Lsg. in verd. A. gibt mit einer Eisensalzlsg. einen dicken braunen Nd. *p-Nitrosodimethylanilin* ist zu identifizieren durch Umwandlung in Methylenblau. All diese Körper lassen sich mit Titanchlorid oder -sulfat titrieren. Die Lsgg. dürfen aber keinesfalls über 60–70° erhitzt werden. Die Methode von CLAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 891) ist nicht zu empfehlen. — *Arylguanidine*, fast unl. in W., ll. in A., als Basen in verd. Säuren l. Sie lassen sich mit Säuren titrieren. Die meisten Salze sind schwer l. Mol.-Gew.-Best. durch Gefrierpunkts-erniedrigung in Campher gibt für die meisten Guanidine einen Anhaltspunkt. Zur Reinigung u. quantitativen Best. empfiehlt sich Fällung als Pikrat. *Diphenylguanidin*, F. nicht unter 142°, mindestens 94% in A. l. Base enthaltend. In h. Toluol bleiben die Verunreinigungen wie Bleisalze, Tetraphenylguanid ungel. *Triphenylguanidin*, F. nicht unter 143°, mindestens 96% Base, höchstens 1% unl. in h. Toluol. Wird eine 1%ig. Lsg. der Base in überschüssiger verd. HCl mit einer 10%ig. Lsg. von NH₄NC₃ oder einer 20%ig. Lsg. von HClO₃ versetzt, so fällt bei Ggw. von Triphenylguanidin ein dicker, weißer Nd. aus, von reinem Diphenylguanidin dagegen nicht. — *Arylguanylguanidine*, wss. Lsg. reagieren stark alkal., mit einem Tropfen CuSO₄-Lsg. entsteht ein flockiger rosa Nd. Mol.-Gew., Basizität u. N-Gehalt geben einen Anhaltspunkt. *o-Tolylguanylguanidin* addiert im Gegensatz zu den einfachen Guanidinen 2 Mol Pikrinsäure. — *Thiocarbamid*, läßt sich mit Bromlsg. titrieren. Mol.-Gew.-Best. durch Gefrierpunkts-erniedrigung in Campher ist hier nicht durchführbar. *Di-o-tolylthioharnstoff*, F. 155°. Läßt sich mit Bromlsg. nicht titrieren. *Di-p-tolylthioharnstoff*, kaum l. in A., F. 175° aus Bzl. — *Dithiocarbaminsäuren* entwickeln mit verd. Säuren CS₂. Da sie sehr starke Beschleuniger sind, werden sie meist mit einem beträchtlichen Gehalt an z. B. Kaolin gehandelt. Zur Gehaltsbest. wird am besten mit verd. Säure dest., der entweichende CS₂ in alkoh. Lauge absorbiert u. das gebildete Xanthogenat mit Jodlsg. titriert. Der Rückstand wird alkal. gemacht, wieder dest., u. die entweichende Base in titrierter Säure absorbiert. *Alkyläthiocarbamate* lassen sich in alkoh. Lsg. mit Jodlsg. titrieren, wobei sie in Thiuramdisulfide übergehen. *Thiuramdisulfide* absorbieren kein Jod u. werden durch verd. Säuren kaum angegriffen. Durch Red. in alkoh. Lsg. mit Magnesiumspänen u. verd. H₂SO₄ u. gleichzeitiger Best. zers. sich das entstehende Dithiocarbamat in Base u. abdestillierenden CS₂, der in alkoh. Lauge absorbiert wird. Durch Titration von Base u. CS₂, die dem Red.-Prod. des Disulfids entsprechen, läßt sich dessen Gehalt berechnen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 1—8. 1923.)

PIECK.

Plastizität von unvulkanisierten Kautschukmischungen. *Eine wertvolle physikalische Prüfung.* Die Apparatur ist derart eingerichtet, daß in einem, in einem W. oder Glycerinbad erwärmten, kon. zulaufenden Gefäß die betr. Probe bei einer bestimmten Temp. einem Druck ausgesetzt u. als Faden am unteren Ende ausgepreßt wird. In bestimmten Zeitintervallen wird durch eine Vorr. eine Einkerbung des austretenden Fadens vorgenommen. Diese Best. der Plastizität hat, wie an einem Beispiel gezeigt wird, besonderen prakt. Wert, wenn sich z. B. ergeben hatte, daß die Geschwindigkeit der Vulkanisation bei verschiedenen Proben bei einer bestimmten Temp. bedeutend variiert. Es zeigt sich dann bei der Prüfung, daß das Verhältnis, in dem die Länge des ausgepreßten markierten Fadens in gleichen Zeitintervallen sich verringert, ein ausgezeichnetes Maß für den Fortgang der Vulkanisation bei der Vers.-Temp. darstellt. (India Rubber Journ. 66. 417—418. 1923.)

W. LINDNER.

N. S. Bostock und Aiken, Spence & Co., Colombo, Ceylon, *Konservieren von Latex.* Zur Verhütung der Koagulation versetzt man Latex mit 1. NaOH, 2. Ca(OH)₂, 3. Na₂CO₃ u. den üblichen Konservierungsmitteln, Phenol, H-COH, NH₃. (E. P. P.

206163, 206164 u. 206165 vom 29/10. 1923, Auszug veröff. 19/12. 1923. Prior. 30/10. 1922.) FRANZ.

General Rubber Company, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk aus Latex*. (F. P. 548979 vom 15/3. 1922, ausg. 30/1. 1923. A. Prior. 7/12. 1921. — C. 1923. IV. 884.) FRANZ.

Th. W. Miller, Ashland, Ohio, U. S. A., *Kautschukmasse für Golfbälle*. (Can. P. 232019 vom 26/6. 1922, ausg. 19/6. 1923. — C. 1923. IV. 834.) FRANZ.

Zome G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Gummisohlenplatten, Absätzen und dgl.*, dad. gek., daß man der Gummimischung etwa 5—10% der Gesamtmischung Pech, Harz oder Pseudokautschuk u. daneben etwa 15—20% der Gesamtmischung, Kieselgur oder bas.-kohlen saure Magnesia einverleibt neben etwaigen Farbstoffen, Schwefel u. etwaigen Vulkanisationsbeschleunigern u. dann vulkanisiert. (D. R. P. 388433 Kl. 39b vom 28/3. 1922, ausg. 12/1. 1924.) FRANZ.

The Canadian Consolidated Rubber Company, Limited, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: Reed Phillips Rose, New York, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man vermischt Kautschuk mit akt. Kohle, die durch Calcinieren bei 400—1200° gewonnen wird, u. vulkanisiert. (Can. P. 231086 vom 18/9. 1922, ausg. 15/5. 1923.) FRANZ.

Planson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Darstellung von dem Kautschuk nahestehenden vulkanisierbaren Stoffen*. (D. R. P. 371710 Kl. 39b vom 1/11. 1918, ausg. 17/3. 1923. — C. 1921. II. 655 [E. P. 156118].) FRANZ.

Konstantin Georgi, Zehlendorf, *Regenerieren von Altgummi* nach D. R. P. 382989, dad. gek., daß die nach dem Abpumpen der erzielten Gummiregeneratlg. in der gelochten Innentrommel zurückbleibende Stoffteile durch entsprechende Drehung der Trommel bei mäßiger Temp. einem Schleudervorgang unterworfen werden, um die Stoffteile gummifrei u. trocken in ursprünglicher Gestalt u. in solchem Zustande zu erhalten, daß sie nach dem Zerreißen wieder verspinnbar sind. (D. R. P. 384703 Kl. 39a vom 11/8. 1918, ausg. 5/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 382989; C. 1923. IV. 1006.) FRANZ.

William Beach Pratt, Wellesley, übert. an: E. H. Clapp Rubber Company, Boston, Massachusetts, *Regenerieren von Kautschuk*. Altkautschuk wird bei erhöhter Temp. mit 2—10% eines durch Einw. von Oxalsäure auf Terpentinöl erhältlichen Prod. behandelt u. dann die Säure entfernt. (A. P. 1461675 vom 25/5. 1918, ausg. 10/7. 1923.) FRANZ.

Max Lambeck, Barmen, *Wasserfestmachen von Naturhorn*. (A. P. 1395191 vom 12/8. 1921, ausg. 25/10. 1921. — C. 1923. IV. 885.) KAUSCH.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

John Missenden, *Geruchsbedingungen*. Den Mangel einer einheitlichen Wertbest. für Geruchstoffe sucht Vf. wie folgt zu beheben: Die Stärke des Geruchs wird bestimmt: 1. durch Flüchtigkeitzzahlen, 2. durch Messung der Löslichkeit der flüchtigen Substanzen in der Fl. des Geruchsorgans. Die Art des Geruches wird ermittelt durch 3. Unters. der in der Geruchsflüssigkeit stattfindenden chem. Rk. Zu 1., Messung der Flüchtigkeit erfolgt durch Best. des Gewichtsverlustes von 1000 g einer Substanz bei gleichem Druck u. Temp. in einer Standardzeit von 1×10^{10} Stdn. Beobachtungen von WOKER (Journ. Physical Chem. 10. 455; C. 1906. II. 1000) über die Proportionalität der Stärke des Geruches u. intramolekularen Spannung ergänzt Vf. dahin, daß sehr flüchtige, aber in der Geruchsf. unl. Körper geruchlos sind (Brenzcatechin). Zu 2. die Theorie von BACKMAN (Journ. physiol. et path. gén. 1917. 1), wonach riechende Stoffe l. sind in W. und Geruchsf., ist unzutreffend, sondern sie müssen l. sein in letzterer, können es in W. Die Bedingungen, unter welchen Aufslg. eintritt, sind noch ungeklärt, so daß auch die

von anderer Seite angenommene Wrkg. der Mol.-Vibration unzureichend ist. Zu 3., die Geruchqualität offenbart sich in der Einw. der chem. Rk.-Prodd. in der Geruchsf. auf die Gewebe. Beigegebene Tabellen zeigen die Einteilung der Rk.-Prodd. in verschiedene Klassen. Vf. erwartet, daß sich aus den Ergebnissen der Geruchsunterss. auch Schlüsse ziehen lassen auf die Vorgänge beim Geschmack. (Chem. News 127. 217—19. 1923.)

BOCK.

Lionel Guy Ratcliffe, *Über die Zusammensetzung der ätherischen Öle*. Vf. bespricht die Möglichkeiten, die sich in England zur Kultur u. Verarbeitung von Pflanzen auf äth. Öle bieten könnten, gibt eine Beschreibung der in Süfrankreich zur Anwendung gelangenden Verf. u. eine nach Klassen geordnete Beschreibung der Eigenschaften usw. der einzelnen in den äth. Ölen nachgewiesenen Bestandteile. (Journ. of Roy. Soc. of Arts. Okt. 1922; Moniteur scient. [5] 13. 49—62. 76 bis 89. 147—160 1923.)

HESE.

Enrico Bertè, *Über das auf maschinellm Wege gewonnene Citronenöl*. Die Eigenschaften von je 18 Proben Citronenöl, die einerseits nach dem in Calabrien üblichen, andererseits nach dem neueren Verf. von VINCI-LO VERDE maschinell gewonnen waren, werden in einer Tabelle einander gegenübergestellt. Die nach dem ersteren Verf. gewonnenen Öle haben im Durchschnitt eine höhere D, eine größere Drehung u. einen höheren Gehalt an Citral, als die nach dem Verf. VINCI-LO VERDE erhaltenen. Vf. schreibt diesen Unterschied der kontinuierlichen Einw. des W. bei letzterem Verf. zu. Wenn man das Verf. von VINCI-LO VERDE anwenden will, sollte man als Spüfl. ein leicht flüchtiges organ. Lösungsmittel an Stelle des W. anwenden. Es wird die Verwendung von Dichloräthylen empfohlen. (Riv. It. delle essenze e profumi 5. 73—75. 1923. Messina, Lab. der Handelskammer.)

HESE.

J. L. Simonsen, *Das ätherische Öl aus den Blättern von Pinus excelsa*, ist den äth. Ölen aus Pinus longifolia u. den von Abies Pindrow ähnlich, gelbliches nach Pinen riechendes Öl, D_{20}^{30} 0,8717, n_D^{30} = 1,4695, α_D^{30} = $-37,83^\circ$, VZ. 14,0, AZ. 32,8, SZ. 1,3 Besteht zu ca. 81% aus l- α -Pinen u. l- β -Pinen, enthält außerdem l-Limonen, l- α -Terpineol (Nitrosochlorid F. 107°), Borneol, ein Sesquiterpen u. einen Sesquiterpenalkohol. Mit den Alkoholen verestert sind vorhanden: Essigsäure, Buttersäure oder Isobuttersäure, Caprylsäure u. Laurinsäure(?). (The Indian Forest Records 9. 341—44. 1923. Sep.)

HESE.

J. L. Simonsen, *Das ätherische Öl aus dem Harz von Pinus Gerardina Wall.*, hellgelbes Öl, D_{20}^{30} 0,8658, n_D^{30} = 1,468, α_D^{30} = $+18,4^\circ$, SZ. 1,5, VZ. 9,1, AZ. 15,2. Bestandteile: d- α -Pinen (73%) u. d- β -Pinen (7%). Außerdem ein Sesquiterpen u. geringe Mengen eines Sesquiterpenalkohols. (The Indian Forest Records 9. 335 bis 348. 1923. Dehram Dun. Sep.)

HESE.

V. Massera, *Über ätherisches Pfefferminzöl ausgezogen aus Pfefferminzwasser*. Bei der Herst. von Pfefferminzöl fallen große Mengen Pfefferminzwasser ab, welche nach Verf. des Vfs. sich mit Vorteil auf äther. Öl verarbeiten lassen, indem man auf 10 kg W. mit 500 g Bzl. ausschüttelt u. letzteres abdest. Man erhält so hellbraune, äußerst mentholreiche Öle, welche sich gut verwerten lassen. Vf. konnte in einer Kampagne aus den Abwässern eines Distrikts so ca. 720 kg Pfefferminzöl gewinnen, welche sonst verloren gewesen wären. Der Verlust an Bzl. betrug nur 8%, so daß die Rentabilität gewährleistet ist. (Boll. Chim. Farm. 62. 673—74. 1923.) GRIMME.

B. Sanjiva Rao und J. J. Sudborough, *Westaustralisches Sandelholzöl*. Das gewöhnlich so genannte Öl stammt aus Fusanus spicatus bzw. Santalum cynnorum. einem von Santalum album verschiedenen Baum. Die von den Vff. dest. Proben zeigten D_{20}^{15} 0,957, n_D^{35} = 1,5019, α_D = $-7,7^\circ$, Santalolgehalt 80%, Santalylacetat 2,4%. Das verseifte Öl ergab bei der frakt. Dest. bei 7 mm Druck 70—71%, d. h. fast so viel Santalol, als im Öl enthalten war. Eine Zers. des Santalols war entgegen

anderalautenden Angaben hierbei nicht eingetreten. Auch durch Dampfdest. ließen sich die leichter flüchtigen Anteile gut von den Sesquiterpenalkoholen trennen. Durch Überführung in den sauren Phthalsäureester ließ sich aus dem Rohöl ein Gemisch zweier Sesquiterpenalkohole, mit nahe aneinanderliegenden Kpp. isolieren. Der niedriger sd., vom Vf. α -Fusanol, C₁₈H₃₄O, genannte Sesquiterpenalkohol zeigte Kp₇ 146–149, D₁₅ 0,9775, n_D²⁵ 1,5060, $\alpha_D^{25} = +5,7^\circ$, l. in 5,5 Tln. 60%igem A. bei 5–6°. — Das höher sd. β -Fusanol, Kp₈ 153–155°, D₁₅ 0,9753, n_D²⁵ = 1,5100, $[\alpha]_D^{25} = +2,6^\circ$, l. in 5,5 Tln. 60%igem A. bei 4°. Beide Alkohole scheinen bicykl. Sesquiterpenalkohole mit 2. Doppelbindungen zu sein. Sie sind nicht mit den Santalolen identisch. Aus dem obigen Öl läßt sich durch Dest. ein Anteil gewinnen, der den Anforderungen der engl. u. amerikan. Pharmakopoe bzgl. der Löslichkeit, nicht aber bzgl. des Drehungsvermögens entspricht. (Journ. of the Indian Inst. of Science 5. 163–76. 1923. Bangalore) HESSE.

—, *Hinweise auf Löslichkeit von ätherischen Ölen u. synthet. Riechstoffen in A., Isopropylalkohol, Glycerin, Mineralöl, Bittermandelöl, Olivenöl u. Nußöl* werden in einer Tabelle zusammengestellt. (Perfumery Essent. Oil Record 14. 379–81. 1923) HESSE.

Bodh Ray Sobti und Puran Singh, *Phenole in Ajowansamenöl*. Neben dem Hauptbestandteil Thymol wu. de durch eingehende Unters. großer Mengen Abfallöls von der Thymolfabrikation *Carvacrol* nachgewiesen. (Perfumery Essent. Oil Record 14. 399. 1923. Scindia [Indien].) HESSE.

—, *Festes synthetisches Menthol* ist im englischen Handel neuerdings zu kaufen. Die vergleichende Unters. mit dem früher (Perfumery Essent. Oil Record 14. 294; C. 1923. IV. 1007) erwähnten fl. u. dem gewöhnlichen Menthol ergab, daß ersteres 2 $\frac{1}{2}$ -mal u. das neue feste Menthol 1 $\frac{1}{2}$ –2-mal giftiger als das gewöhnliche Menthol ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen können sowohl das synthet. fl., als das synthet. feste als Ersatz des Menthols der Brit. Pharmak. dienen. Das synthet. feste Menthol hat F. 28–30°, Kp₇₆₀ 213,4–214,5°, opt. inaktiv. Für Mundwasser u. dgl. Cosmetica ist es gut brauchbar; es ist nicht so scharf schmeckend als das natürliche Menthol. (Perfumery Essent. Oil Record 14. 375–76. 1923.) HESSE.

C. T. Bennett und D. C. Garrat, *Bestimmung von nichtflüchtigen Säuren in ätherischen Ölen*. Die neue Methode beruht auf der Unlöslichkeit der K-Salze gewisser Säuren in A.: 1 cm des zu untersuchenden Öls wird mit einer 10%ig. Lsg. von KOH in absol. A. kurze Zeit in einem Reagenrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Entsteht innerhalb 1 Stde. kein Nd., so ist die Abwesenheit der folgenden Säuren erwiesen, während bei Ggw. der Säuren bezw. deren Ester in den in () angegebenen Mengen Ndd entstehen: Phthalsäureester (2 $\frac{1}{2}$ u. 1%), Zimtsäureester (2 $\frac{1}{4}$ %, mit 1% bildet sich der Nd. erst nach einiger Zeit; Bernsteinsäureester (mit 2 $\frac{1}{4}$ % bildet sich eine gelatinöse M., mit 1% ein kristallin. Nd.); Weinsäure u. Citronensäureester (2 $\frac{1}{2}$ u. 1%, kristallin. Nd. beim Stehen); Benzoesäureester (Nd. entsteht erst nach längerem Stehen). (Perfumery Essent. Oil Record 14. 359. 1923.) HESSE.

A. Gawalowski, *Zur Untersuchung des Rohpinens und zur Betriebskontrolle der Saturation des Pinens mit Salzsäure*. Auf Kienöl prüft man Pinen am besten nach HEBZFELD (Ztschr. f. öffentl. Ch. 9. 454; C. 1904 I. 548) mit KOH; dagegen versagt die Rk. mit H₂SO₄ (Ztschr. f. anal. Ch. 56. 542). Zur nähernden Best. des Pinengehaltes dient das Vol. der sich mit höchstkonz. HCl abtrennenden oberen Schicht. Die HCl stellt man aus Handels-HCl durch Eintragen von wasserfreiem CaCl₂ u. starkes Abkühlen dar. Zur Verfolgung des Saturationsvorgangs vergleicht man in gewissen Abständen die sich abscheidenden Schichten in Reagenzröhren. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 121–23. 1923.) JUNG.

Ernst Teupel, Eilenburg, *Reinigen von Kienöl*, dad. gek., daß das Kienöl nach Entfernen der sauren Bestandteile mit starker HCl gewaschen wird. — Die scharf riechenden Stoffe gehen in chlorhaltige wasserlösliche Prodd. über, während die Terpene nicht angegriffen werden. Es wird ein angenehm arom. riechendes, dem amerikan. ähnliches Terpentinöl erhalten. (D. R. P. 385073 Kl. 23a vom 4/11. 1921, ausg. 12/11. 1923.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger, *Moderne Konservierungstechnik*. Zusammenfassende Darst. mit besonderer Berücksichtigung der *Vitaminfrage* u. der Sterilisation unter Mitverwendung des Vakuums. (Umschau 27. 769—73. 1923. Braunschweig, Versuchsst. d. Konservenindustrie.) GROSZFIELD.

Arnold R. Tankard, *Erhaltungsmittel in Nahrungsmitteln*. Statist. Angaben über das V. von H₂BO₃, HCHO, Salicylsäure u. SO₂ in Nahrungsmitteln in den Jahren 1913—1922 nach den Feststellungen des Städt. Unters.-Amtes in Hull. Darnach wurde gefunden: H₂BO₃ im Mittel in 11% der Proben mit Milch, oder in 56,4% ohne Milch; HCHO in 0,15% der Milchproben; Salicylsäure in 35,6% der Proben (Fruchtsäfte, Gelees, Marmeladen, Früchte); SO₂ in 9,3% der untersuchten Fruchtsäfte. (Vgl. Analyst 48. 444; C. 1923. IV. 956). (Analyst 48. 540—41. 1923.) RÜHLE.

C. H. Bailey, *Mehlherstellung*. Sammelbericht über die Einrichtung moderner Mühlen u. über die Mittel zur Bleichung der Mehle. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1217—18. 1923. St. Paul [Minn.]) GRIMME.

Ross Aiken Gortner, *Mehl und Brot als kolloidale Systeme*. (Vgl. GORTNER u. SHARP, Journ. Physical Chem. 27. 567; C. 1923. IV. 467.) Weizenmehl enthält Gliadin, Glutenin, Leucosin, Globulin u. eine Proteose. Von diesen bilden die beiden ersteren ein physikochem. Gemisch, bekannt unter dem Namen Kleber, welcher bei der Teigbereitung unter Aufnahme von W. ein elast. Gel bildet, welches durch die durch Hefe gebildete CO₂ gedehnt wird. Mehle, welche hierbei viel CO₂ zurückhalten können, nennt man „weich“, solche mit wenig dehnbarem Kleber „hart“. Je weicher ein Mehl, desto stärker geht es auf, desto größer das Vol. des fertigen Backwerkes. Diese Umstände hängen vor allem ab von den physikal. Eigenschaften des Glutenins, letztere lassen sich durch Einstellung auf $p_H = 3,0$ durch Zusatz von Milchsäure günstig beeinflussen, während Behandlung mit 70%ig. A. die Dehnbarkeit des Klebers aufhebt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1218—19. 1923. St. Paul [Minn.]) GRIMME.

K. Mohs, *Viscosität und Backfähigkeit*. Durch Zusatz von Persulfat nach dem *Humphriesverf.* wurden Volumerhöhungen über 20%, bei einer Kombination desselben mit „*Humphrit*“, einer Ca-Verb. der Chem. Fabrik A. LANGE & Co. in Frankfurt a. M., bis zu 30%, mindestens aber rund 15% erreicht. Die Viscositätsmessung ergibt für die Voraussage der Erhöhung der Backfähigkeit eines Mehles selbst keinen Anhalt, ebenso ist auch die Herleitung der Backfähigkeit aus der Beurteilung der Eigenschaften des ausgewaschenen Klebers sowie aus dem Verhältnis des trocknen zum feuchten Kleber unsicher. Die Viscositätszahlen der Mehle ordnen sich nach dem Ausmahlungsgrade, den man am besten mittels der Aschebestimmung ermittelt, da diese zwischen Inlands- u. Auslandsmehlen keine Unterschiede macht. Auffallend ist nämlich, daß die Inlandsmehle höheren Ausmahlungsgrades niedrigere Viscositätszahlen als die Auslandsmehle gleichen Ausmahlungsgrades ergeben, was durch die verschiedene Quellfähigkeit der Proteinstoffe bedingt ist. (Chem.-Ztg. 47. 889—91. 1923. Frankfurt a. M.) GROSZFIELD.

C. Brewster Morison, *Die Brotgärung*. Sammelbericht über die Vorgänge bei der Brotgärung u. über den Einfluß der Kohlenhydrate, Gärungstemp. u. H-Ionen-

konz. auf den Verlauf der Gärung u. die Eigenschaften des Teiges. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1219—21. 1923. Chicago [Ill.]) GRIMME.

H. C. Gore, *Der Wert von Süßkartoffelmehl zur Brotbereitung.* (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 15. 938; C. 1923. IV. 954.) Süßkartoffeln werden gewaschen, in Scheiben geschnitten u. bei ca. 50° getrocknet. Das daraus gewonnene Mehl kann in Mischung mit viel Weizenmehl gut verbacken werden. Die besten Resultate ergaben Zusätze von 1,5% Süßkartoffelmehl. Die Triebkraft dieser Mischung übertraf sogar noch die von reinem Mehl. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1238. 1923. Washington [D. C.]) GRIMME.

Worth Hale, *Die Rolle des Brotes in der Ernährung.* Berichte über Fütterungsverss. mit Ratten u. Tauben, aus welchen hervorgeht, daß nur Vollkornmehle eine vollkommene Nahrung abgeben, während Auszugsmehle infolge Mangels an Vitamin B unbedingt eines Zusatzes von Milch bedürfen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1221—24. 1923. Boston [Mass.]) GRIMME.

Charles Hoffman, *Tierernährung bei ausschließlicher Brotdiät.* Ausführliche Besprechung über die Rolle des Vitamin in der Ernährung. Das „Vitovin“brot, hergestellt aus Vollkornmehl, Trockenmilch u. den üblichen Salzzusätzen, bildet ein vollkommenes Nahrungsmittel. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1225—32. 1923. New York [N. Y.]) GRIMME.

L. A. Fitz, *Veränderungen in Weisentypen. Über Ursachen und Wirkung.* Bericht über die in Amerika heimischen bzw. dort angebauten Weisentypen, ihre Eigenschaften u. durch Boden u. Klima bewirkten Veränderungen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1215—17. 1923. New York [N. Y.]) GRIMME.

A. W. Allen, *Chemisch-technische Methoden bei der Herstellung von Dörrobst.* Beschreibung der Trockenanlage für Rosinen in Californien. (Chem. Metallurg. Engineering 30 10—12.) FRANCKENSTEIN.

J. H. Buchanan und P. A. Zook, *Vakuumtrocknung.* Um die Zers., denen Äpfel u. Birnen beim Trocknen unterliegen, auf ein möglichst geringes Maß zurückzuführen, wurden Verss. angestellt über die günstigsten Bedingungen für das Trocknen im Vakuum. Als solche erwiesen sich ein Vakuum von 23 Zoll, eine Temp. von 70° u. eine Trockendauer von 4 Stdn. Die Früchte wurden zunächst geschält, dann geviertelt u. die Viertel in Würfel von etwa 1/8 Zoll Größe geschnitten. Das Trockengut war gut in der Erscheinung (nicht verfärbt) u. enthielt 2,5 bis 5,5% W., das ursprüngliche Obst enthielt 83—86% W. Beim Trocknen war ein Verlust an Gesamtzucker wahrscheinlich infolge einer geringen Zers. von Lävulose eingetreten; ferner hatte sich der Gehalt an Invertzucker auf Kosten der Saccharose vermehrt, u. es war ein geringer Verlust an Estern zu bemerken, was auf eine geringe Aufschließung der Zellsubstanz der Früchte schließen läßt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1097. 1923. Ames [Iowa]) RÜHLE.

L. Michiels, *Ein Fall von mit Schwefeldioxyd behandelten Nüssen.* Die Nüsse fielen durch helle Farbe der Schalen, leichte Lösbarkeit der Haut vom Kern u. die Ggw. einer wss. Fl. zwischen Haut u. Kern auf. Die SO₂-Best. durch Edouard Clinquart ergab: Kerne mit Haut 0,14%, Schalen 0,14%, in einer nach 4 Tagen entnommenen Probe 0,12, bzw. 0,07% SO₂. Der SO₂-Gehalt der Schalen nimmt also rascher ab als der der Kerne. (Journ. Pharm. de Belgique 5. 781 bis 782. 1923. Löwen, Univ.) GROSZFELD.

Wilhelm Meyer, *Aguma-Gerstenkaffee und andere Kaffee-Ersatzstoffe.* (Ein Vergleich.) Die untersuchten Proben von Aguma-Gerstenkaffee (F. THÖRLs Vereinigte Harburger Ölfabriken), Ruma-u. Kathreiners Malzkaffee wiesen einen niedrigeren Extraktgehalt auf als einfach gebrannte Gerste, jedoch einen höheren als Roggenkaffee. Mischungen von gerösteten Cerealien u. Wurzelgewächsen: Macafena, Cafetin, Kornfranck, Quieta (grün), zeigten dasselbe Bild. Der nach

einem neuen patentierten Verf. vor dem Rösten einem Aufschlußverf. unterworfenen Aguma-Gerstenkaffee gab gegenüber Kathreiners u. Ruma-Malzkaffee zwar ein höheres Extrakt, eine wesentlich bessere Ausnutzung der Bestandteile des Getreidekorns ist indes noch nicht erzielt. Der gemahlene Aguma-Gerstenkaffee hatte einen stark arom. Geruch, auch die Aufgüsse waren von angenehmem Geschmack; Kaffearoma äußerte sich nicht. (Pharm. Zentralhalle 64. 477—80. 1923. Chem. Unters.-Anst. Stadt Leipzig.) DIETZE.

A. Chaplet, *Die Herstellung der Backpulver*. Angaben über die zur Verwendung gelangenden Mischungen mit Weinsäure, sauren weinsäuren Salzen, sauren Phosphaten u. Alaunen u. die Art ihrer Mischung. (Rev. chimie ind. 32. 288 bis 289. 1923.) SÜVERN.

G. J. van Meurs, *Die Zusammensetzung der Hühnereier*. Nach bekannten näher beschriebenen Verf. werden die im Original angeführten Werte ermittelt. Die erhaltenen Fette zeigten folgende Kennzahlen:

	Brechungsindex		Jodzahl	V.-Z.
	25°	40°		
Niedrigst	1,4680	1,4601	68,1	176
Höchst	1,4738	1,4680	78,0	202,3

(WINKLER-WEISER-DONATH)

Zur Fettbest. wird die Perforation mit Ä. nach SMETHAM empfohlen, die mit Trichloräthylen erhaltenen Werte werden als zu hoch angesehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 800—3. 1923. Dordrecht, Warenprüfungsam.) GROSZFELD.

W. Friese, *Über die Gewichtsverhältnisse von Eiweiß, Dotter und Schale einiger Vogeleierarten*. Die Untersuchungsergebnisse sind im Original in Tabellenform wiedergegeben. Wegen der großen Schwankungen im Gesamtgewichte der Eier, z. B. der Hühner, empfiehlt es sich, Vorschriften über Eigehalt von Nahrungsmitteln auf die Gewichtsmenge an Gesamteisubstanz, nicht auf Anzahl Eier, zu beziehen. (Ztschr. f. Unters. Nabrgs.- u. Genussmittel 46. 33—37. 1923. Dresden, Landesstelle f. öffentl. Ge- und Heilpflge.) GROSZFELD.

E. Hinks, *Eierrahmpulver (egg custard powder)*. Derartige Zubereitungen sollen neuerdings im Widersprache zu ihrer Bezeichnung keine Eibestandteile enthalten. Zwei als tatsächlich eihaltig bezeichnete Pulver enthielten in % entsprechend: W. (100%) 10,9 u. 12,75, Asche 0,97 u. 1,60, Öl oder Fett (Chlf.-Auszug) 6,2 u. 7,1, N 0,98 u. 1,39, organ. P als P₂O₅ 0,20 u. 0,24, Cu-Red. (als Lactoseanhydrid) 0,23 u. 3,71. Beide Pulver enthielten Trockenei, das zweite enthielt außerdem Trockenmilch (Lactose nachgewiesen); in jedem Pulver war Stärke die Grundlage. (Analyt 48. 542. 1923.) RÜBLE.

H. H. Sommer und E. B. Hart, *Die Hitze-koagulation der Milch*. Bei Koagulation sowohl von frischer wie von kondensierter Milch bilden die Milchsäure einen bestimmenden Faktor. Sowohl Übermaß von Ca oder Mg als von Citrat oder Phosphat verursacht frühere Koagulation. Na₂HPO₄ u. NaHCO₃ verbessern die Kondensmilch, das zweite durch Beschleunigung der Karamelisierung u. Abschwächung des Geschmacks. Zusatz von Na-Citrat beschleunigt den Sterilisierungsprozeß bei 115,5° um 4 Min. (Journ. of dairy science 5. 525—43. 1922. Madison, Univ. of Wisconsin; Ber. ges. Physiol. 20. 381—82. 1923. Ref. KIEFERLE) SPIEGEL.

Albert Guillaume, *Chemische Analyse und Bestimmung des Nährwertes der Lupinensamen* (Leguminosen). Die Lupinensamen enthalten viel Proteinstoffe (28—41,62%), Fette (4,17—11,17) u. Phosphate (0,54—1,31%) weniger Zucker, außerdem Salze des K, Ca, Mg, Fe, sowie S. Der Nährwert ist aber geringer als er meist eingeschätzt wird. Vf. berechnet ihn aus dem 1. N-Verhältnis = Proteinstoffe : Nicht N-haltige Elemente, 2. Verhältnis Fett : Protein = Fettstoffe : Proteinstoffe, 3. Verhältnis Protein : C = Proteinstoffe : Kohlenhydrate. Aus den bei den verschiedenen Lupinensorten gefundenen Werten ergibt sich ein N-Verhältnis von

1:0,4 bis 1:0,8, ein Verhältnis Fett: Protein von 1:1,6 bis 1:4,2 u. ein Verhältnis Protein:C von 1:0,1 bis 1:0,2. Nach Ansicht des Vf. können die Lupinensamen nur als Zusatznahrung zu gewissen, an Kohlenhydraten reichen, aber an Proteinstoffen armen industriellen Rückständen, z. B. zur Ernährung von Pferden, dienen. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 529—32. 1923. Rouen, Ecole de Méd. et de Pharm.)

DIETZE.

—, *Untersuchung der Melassefuttermittel*. Es werden die Untersuchungsmethoden u. die Anforderungen an die bei der Intendantur verwendeten Melassefuttermittel besprochen. Die Futtermittel sollen aus gleichen Teilen Kleie oder Stroh u. Melasse mit 45% Glucosegehalt hergestellt werden, daher 22,5—30% Glucose enthalten. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 40. 491—96. 1923.)

MANZ.

M. Wagenaar, *Der Nachweis von Citronensäure in frischen Fruchtsäften*. Die 1885 von GUNNING (Ztschr. f. anal. Ch. 24. 147) erwähnte Acetonrk. wird zweckmäßig unter Abdest. des Acetons wie folgt ausgeführt: Zu 25 g Fruchtsaft setzt man 3 ccm verd. H₂SO₄, dann so viel 5%ig. KMnO₄-Lsg., bis die Rotfärbung k. eine Minute sichtbar bleibt. Dann werden im Wasserdampfstrom bei guter Kühlung 1) 100 ccm übergetrieben u. im Destillat mit Jodjodkalilsg. + NH₃ die Jodoformrk. angestellt. Schwarzer Nd. von Jodstickstoff ist l. beim Erwärmen. Als Abänderung der alten STAHRschen Rk. (Pharm. Weekblad 39. 645) erwies sich folgende als brauchbar: Der Saft wird mit 3 g/25 ccm Norit aufgekocht, k. 100 mg KBr, 100 mg KBrO₃ + einige ccm verd. H₂SO₄ zugesetzt, filtriert einige Tropfen 5%ig. KMnO₄ zugefügt u. eben auf 40° erwärmt. Nach Abkühlung wird H₂O, zugesetzt, um das Mn(OH)₂ zu lösen. Nd. von Pentabromaceton zeigt Citronensäure an. — Die Empfindlichkeitsgrenze der Acetonrk. liegt bei 5 mg Citronensäure. Nachgewiesen wurde so Citronensäure im Saft von roten, weißen u. schwarzen Johannisbeeren, Brombeeren (schwach), Erdbeeren, Reineclauden (schwach), Himbeeren (sehr stark), Tomaten (nach 3 Stdn. deutlich), Ananas, Aprikosen, Äpfeln (sauren, nach 24 Stdn.), Melonen (nach 2 Stdn.). Citronensäure wurde nicht gefunden im Saft von Trauben, Kirschen, Bananen, Pflaumengelee, Pfirsichen, Rosinen, Johannisbrot, Tamarinden, Rhabarberstielen, Sikkadeschalen. (Pharm. Weekblad 61. 49—59. 1923. Rotterdam.)

GROSZFELD.

B. J. Smit, *Bemerkungen über ein Verfahren zur Prüfung der Genauigkeit von Babcock-Rahm- und Milchprüfgläsern*. Die Prüfung der Skala durch Einlaufenlassen von W. aus einer Bürette erwies sich als zu wenig genau. Das Eintauchverf. mittels Messingtauchern gestattet zu wenige Ablesungen. Genaue Werte liefert die Wägung der Prüfzylinder vor u. nach Einlaufenlassen von Hg, bis der Meniscus von 0 auf einen bestimmten Stand gestiegen ist; das Verf. erfordert aber bei Massenbest. zu viel Arbeit u. Zeit. Daher wurde ein Eintauchverf. mittels Glasstäben von verschiedenem genau eingestellten Vol., das die Prüfung von 100 Rahmgläsern in 3 Stdn. gestattet, ausgearbeitet, Genauigkeit für Rahmgläsern 1:2900, für Milchgläsern 1:1400. (The Analyst 48. 477—85. 1923. Pretoria, Departement of Agriculture.)

GROSZFELD.

A. L. Bacharach, *Die Bestimmung der Lactose durch polarimetrische und gravimetrische Verfahren*. (Vgl. JEPHOTT, Analyst 48. 529; nachf. Ref.) Es wurde die Drehung von α Lactose, C₁₂H₂₂O₁₁, H₂O, im gelben Na-Licht u. in Hg-Dampfbogenlicht, sowie die reduzierende Wrkg. von α -Lactose auf Fehlingsche Lsg. bestimmt. Es wurde dabei gefunden für:

$$[\alpha]_D^{20} = 52,40 + (t - 20) \times 0,072; \quad [\alpha]_{\lambda=546}^{20} = 61,94 + (t - 20) \times 0,085.$$

Das von QUISUMBING u. THOMAS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1503; C. 1922. II. 950) abgeänderte Fehlingsche Verf. erwies sich als brauchbar. Das

Verhältnis $\frac{100 \times \text{CuO}}{\text{Lactose}}$ wurde zu 156,5 gefunden. (Vgl. auch GROSSMANN u. BLOCH, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 19; C. 1912. I. 1209) (Analyst 48. 521—28. 1923.) RÜHLE.

H. Jephcott, *Bestimmung von Fett, Lactose und Feuchtigkeit in getrockneter Milch*. Das Trocknen erfolgt im Wassertrockenschrank bei 99—100° bei 1 g Substanz in 2 Stdn., selbst bei Proben mit 6—8% W. Im allgemeinen enthalten *Milchpulver* 1—8% W. Im Wasserofen oder im elektr. Ofen findet bei 102—103°, wenn das Trocknen nicht länger als 4 Stdn. dauert, noch keine Zers. statt. — Die Best. des Fettes kann nach WERNER-SCHMIDT erfolgen, indem man 1 g mit 8 ccm W. u. 2 Tropfen konz. NH₃ sd., bis alle Klümpchen der Substanz gel. sind; dann gibt man 10 ccm HCl (1,16) hinzu, sd. etwa 3 Min. u. löst nach dem Abkühlen, ohne zu schütteln, das Fett durch Zugabe von 50—70 ccm Ä., den man nach einiger Zeit abgießt, um noch 1—2-mal, diesmal unter Schütteln, mit je 50 bis 70 ccm Ä. auszuziehen; die äth. Auszüge werden vereinigt u. der bei 102° 1 Stde. getrocknete Rückstand gewogen. Das Verf. von RÖSE-GOTTLIEB gibt leicht zu wenig Fett. Wo es nicht auf große Genauigkeit ankommt, kann man sich auch des GERBERSchen Verf. bedienen, das im allgemeinen von dem Verf. von WEBNER-SCHMIDT um 0,3% abweicht. Dazu gibt man 10 ccm H₂SO₄ (1,825) in das GERBERSche Rohr, dann wenig k. W., 1 ccm Amylalkohol u. 1,69 g Milchpulver u. füllt bis nahe an den Hals mit h. W.; es wird dann wie üblich geschüttelt u. abgelesen; $\frac{1}{2}$ der Ablesung = % Fett im Pulver. — Die Best. der Lactose erfolgt polarimetr. (vgl. BACHARACH, Analyst 48. 521; vorst. Ref.) als α -Lactose; die Konstanten dafür sind für Na-Licht: $[\alpha]_D^{25} = 53,86 - 0,072 t$, u. für Hg-Dampfbogenlicht: $[\alpha]_H^{25} = 63,74 - 0,09 t$. Man verreibt 10 g Milchpulver mit W., spült in einen 100 ccm-Kolben über, gibt sd. W. bis zu etwa 75 ccm zu, taucht 35 Min. in ein sd. Wasserbad, läßt abkühlen, gibt 10 ccm saure Hg(NO₃)₂-Lsg. zu, schüttelt u. füllt zur Marke auf. Man filtriert u. mißt die Drehung im 400 mm-Rohr. Bei der Berechnung des Fettgehaltes daraus berücksichtigt man das spezif. Vol. des ausgefallenen Proteins mit 0,8, des Fettes mit 1,08. Die gewichtsanalyt. Best. erfolgt im wesentlichen nach QUISUMBING u. THOMAS (vgl. BACHARACH, l. c.); das Cu wurde als CuO gewogen. Das Verhältnis Lactose: CuO war konstant = 0,639. Man schwemmt 3 g des Pulvers mit h. W. auf, erhitzt zum Sieden, kühlt ab, fällt mit Fehlingscher Cu-Lsg. in geringem Überschusse, füllt auf 250 ccm auf, schüttelt heftig $\frac{1}{2}$ Min., filtriert u. bestimmt in 50 ccm des Filtrats den Zucker. % Lactose = g CuO \times 106,5; eine Korrektur für das gefällte Fett u. Protein ist noch anzubringen. (Analyst 48. 529—35. 1923.) RÜHLE.

Jos. Jacques, *Die Kontrolle von verdächtigter Butter*. Von der verdächtigen, dem Markt entnommenen Butter werden mit der Zentrifuge 50 g Rahm ausgeschleudert. Dieser Rahm wird sogleich in ein Glas von 100 ccm ausgegossen, mit einer einfachen Papierschicht bedeckt u. 2 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen. Nach 48 Stdn. ist die Fermentation genügend. Man malaxiert mit einem Spatel, wodurch eine grobe Trennung in Butterbrei u. Milch bewirkt wird. Letztere wird nicht aufbewahrt. Zum Inhalt des Glases gibt man ca. 50 g W. von 50° u. beläßt $\frac{1}{2}$ Stde. bei 40° im Brutschrank. So erhält man eine Ölschicht, die sich zur Filtration eignet u. eine Fettmasse liefert, die mit der zu untersuchenden Butter vergleichbar ist. (Journ. Pharm. de Belgique 6. 44—45. 1923.) DIETZE.

Georg Scheib und Max Koch, Berlin, *Konservieren von Stoffen animalischen Ursprungs, z. B. von Fleisch, Geflügel, Fischen o. dgl.*, in ganzen Tierkörpern oder Teilen, bei dem in das Innere des Fleisches o. dgl. eine Konservierungsfl. an be-

liebigen Stellen durch Eintrittsdüsen unter einem beliebig hohen, von dem Widerstande der Blutgefäße u. der Zellen unabhängigen, ruhenden oder oscillierenden Druck eingeführt u. gleichzeitig auf das Fleisch o. dgl. ein äußerer ruhender oder oscillierender Gegendruck zur Einw. gebracht wird, dad. gek., daß an beliebigen Stellen des Fleisches o. dgl. Austrittsdüsen für die Konservierungsf. eingeführt werden, wobei zwecks Erzielung der nötigen Spannung im Innern des Fleisches o. dgl. ein widerstandsloses Austreten der Konservierungsf. aus den Austrittsdüsen in bekannter Weise durch Drosselung o. dgl. vermieden wird. — Es können hierbei in verschiedene Teile des Fleisches o. dgl. gleichzeitig verschiedene Lsgg. eingeführt werden. (D. R. P. 384066 Kl. 53c vom 7/4. 1922, ausg. 20/10. 1923.) RÖHMER.

Georg Scheib und Max Koch, Berlin, *Frischhaltung von Fleisch, Geflügel, Fischen und anderen Nahrungsmitteln*, dad. gek., daß man das Fleisch o. dgl. durch Einlegen oder Einspritzen der Einw. einer Konservierungsf. aussetzt, welche durch Vermischen einer schwachen *Essigsäurelsg.* mit einer Lsg. oder Emulsion von Sinalbinsenöl u. einer durch Erhitzen einer Milchzuckerlsg. mit verd. Essigsäure gewonnenen Lsg. von δ -Glucose u. δ Galactose u. esterartigen Verb. der δ Glucose u. der δ Galactose mit der Essigsäure erhalten wird, wobei die B. von δ -Glucose u. δ Galactose oder die B. der esterartigen Verb. vorherrschen kann. — Das mit der Konservierungsf. behandelte Fleisch kann in einem mit CO₂, ozonisierter Luft oder einem N-CO₂-Gemisch gefüllten Raum aufbewahrt werden, in dem durch Verdunsten oder Zerstäuben der Konservierungsf. ein bestimmter Feuchtigkeitsgehalt aufrechterhalten wird. (D. R. P. 384293 Kl. 53c vom 15/9. 1921, ausg. 24/10. 1923.) RÖHMER.

Georg Scheib und Max Koch, Berlin, *Frischhaltung von Fleisch, Geflügel, Fischen und anderen Nahrungsmitteln und zur Tauglichmachung von bedingt tauglichem Fleisch bezw. zur Abtötung von Finnen, Trichinen, Tuberkeln o. dgl.* Abänderung des durch Patent 384293 geschützten Verf., dad. gek., daß zur Herst. des Konservierungsmittels an Stelle der Essigsäure geruchlose organ. Säuren, wie *Wein-, Milch-, Glykol-, Diglykol-, Citronen-, Apfelsäure* o. dgl. verwendet werden. — Bei Anwendung von N oder CO₂ im Aufbewahrungsraum wird mit den Dämpfen oder Nebeln der Konservierungsf. gleichzeitig O₂ zugeführt. (D. R. P. 386917 Kl. 53c vom 28/7. 1922, ausg. 17/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 384293; vorst. Ref.) RÖHMER.

Georg Scheib und Max Koch, Deutschland, *Konservierung von Fleisch, Geflügel, Fischen und anderen Nahrungsmitteln, s. B. Eiern, Gemüse usw.* (F. P. 556084 vom 11/9. 1922, ausg. 11/7. 1923. D. Priorr. 14/9. 1921 u. 6/4. 1922 [vorst. Ref.].) RÖHMER.

Anton Jensenius Andreas Ottesen, Kopenhagen, *Kühlen von Waren durch direkte Behandlung mit einer Kühlflüssigkeit.* (Schwz. P. 100931 vom 11/5. 1922, ausg. 16/8. 1923. — C. 1923. IV. 889.) RÖHMER.

Charles Guido Ferrari, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Wasserdichte Masse.* Man erhitzt ein Gemisch von Mineralöl, Paraffin, Bienenwachs u. Cumaronharz auf etwa 110—120°. Die M. dient zum Abschließen von konservierten Lebensmitteln. (Can. P. 231139 vom 21/6. 1922, ausg. 15/5. 1923.) FRANZ.

Herbert C. Schad, Los Angeles, Calif., *Herstellung von Erdnußbutter.* Erdnüsse werden geschält, gebleicht, in Öl gekocht u. dann gemahlen. (A. P. 1476649 vom 24/11. 1922, ausg. 4/12. 1923.) OELKER.

William Frederick Remus, Rangataua, Alexander Edmund Macredie, Charles Frederick Cork, Alan Mackenzie McNeill, William John Abbott, Auckland (Neuseeland), *Herstellung von Fleischpulver.* (Schwz. P. 101160 vom 24/8. 1922, ausg. 1/9. 1923. Prior. 27/8. 1921. — C. 1923. IV. 806.) RÖHMER.

Hermann Standinger, Zürich, *Herstellung von Pfefferersatz.* (D. R. P. 384295

Kl. 53k vom 22/2. 1920, ausg. 26/10. 1923. Ungar. Prior. 10/10. 1916. — C. 1923. II. 486.) RÖHMER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

F. H. Rhodes und T. J. Potts, *Stoffe, die die Gerinnung von Tungöl verhindern*. Tungöl, D.^{16,5} 09435, Brechungsindex 1,5192, Jodzahl 157, VZ 189, SZ. 4,1, Brownsche Erhitzungsprobe 9,75 Min., wurde mit verschiedenen Zusätzen auf 282° erhitzt u. die Zeit bestimmt, bis ein eintauchender Glasstab imstande war, beim Emporziehen das Probegläschen mit zu heben. Die Gerinnung wurde in abnehmender Reihe verhindert durch Glycerin (10%, 120 Min.), Ölsäure (25%, 105 Min.), Harz (25%, 90 Min.), Estergummi (40%, 90 Min.), Paracumarobarz (45%, 79,5 Min.; 50%, 120 Min.), Leinöl (60%, 105 Min.). Bereits mit 6% Glycerin kann die Gerinnung so verzögert werden, daß man das Öl ohne Schwierigkeit dickkochen kann; so gaben unter Zusatz von 0,02% Pb-Linoleat u. kleinen Mengen Glycerin durch Erhitzen auf 280° hergestellte Öle einen leichttrocknenden Firnis, der mit etwas Terpentin, auf Glasplatten ausgestrichen, biegsame, zähe u. durchsichtige Filme lieferte. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 533. 1923. Ithaca [N. Y.], CORNELL-UNIV) GRO-ZFELD.

J. Angerhausen und L. Stockert, *Über die Verteilung des Wassers in Margarine. Kann die Margarineindustrie bezüglich des Wassergehaltes ihre Fabrikate den gesetzlichen Bestimmungen entsprechend herstellen?* An vergleichenden Verss. wurde zunächst gezeigt, daß die Wassergehalte, bestimmt nach Trockenschrank- u. Perplexmethode sowie nach den gleichen Methoden unter sich verglichen, innerhalb der Grenzen 0—0,20% (vereinzelt bis 0,30%) übereinstimmten, wenn die Homogenisierung vor der Unters. bei 15—25° durch ausreichendes Verrühren der Probe vorgenommen war. Differenzen im Wassergehalte von Ware gleicher Herkunft können durch Wasserverdunstung vom Rande her bedingt sein; eine sonstige Entmischung tritt beim Lagern nicht ein. Probenahme mittels eines feuchten Holzpatens bedingt keine Erhöhung des Wassergehaltes, weil überschüssiges W. in Tropfen abrollt. Auch bei Verwendung gehärteter Fette kann, wie besondere Verss. zeigen, der vorgeschriebene Wassergehalt leicht eingehalten werden. Hoher Sommertemp. arbeitet man durch entsprechende Kühlung entgegen. Die Margarineindustrie ist sehr wohl in der Lage, den gesetzlichen Bestst. zu entsprechen. (Ztchr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 49—63. 1923. Hamburg, Hygien. Inst.) GROSZFELD.

Kenneth MacLennan, *Die mikroskopische Struktur von Seife*. Vf untersucht die Schnittflächen verschiedener Seifen zwischen gekreuzten u. parallelen Nicols. Die Unterss. werden mit einem Zeißmikroskop mit Polarisator u. Analysator ausgeführt. Meist genügt 60-fache Vergrößerung; mehr als 100-fache Vergrößerung anzuwenden, erweist sich als unvorteilhaft. Mittels Heizvorr. am Mikroskop werden die geeigneten Temp. erzeugt. Es treten folgende verschiedene Formen auf: 1. Seifenkristalle, die von Natronseifen oder Fettäuren gebildet werden können; f. Krystalle in Form stark anisotroper viscoser Fll., Sirups oder Gallerten. Die letzte Art ist deformierbar u. ohne definierte Begrenzung; sie wächst in den Lsg., läßt sich aber nicht von der Mutterlauge trennen. — 2. Seifenfäden, die sich aus ultramkr. Elementen aufbauen, jedoch von bequem zu beobachtenden mkr. Dimensionen werden. Sie treten entweder als unregelmäßige, verwickelte Massen mit nur schwach anisotropen Einzelfäden auf, oder sie sind verschiedenartig orientiert u. zeigen starke Doppelbrechung. — 3. Seifengerinnsel (soap-curd) (gl. DARKE, MC BAIN u. SALMON, Proc. Royal Soc. London [Serie A] 98. 395; C. 1922 II. 159) ist ein typ. Zustand, der durch das Zusammentreffen von Seifenfadenkomplexen mit fl. Phase entsteht. — 4. Seifengele, im Sinne n.

Kolloidgelle, beobachtet Vf. nicht. Von gelartigem Charakter ist die isotrope Gallerte, die von festen transparenten Seifen gebildet wird u. die fl. Krystalle in eingelagerter Form enthält. — 5 Seifenlsgg. sind die bei mkr. Beobachtungen mit den gewöhnlichen Vergrößerungen opt. leeren fl. Systeme.

Die undurchsichtigen Seifen des Handels (Haushalt- u. Waschseifen) bestehen hauptsächlich aus krystallin. Strukturen u. Fasern. Variationen werden durch Füllung erreicht. Beim Erhitzen auf 80–100° geben diese Seifen durchweg in einen stark anisotropen, fl. krystallin Zustand über, beim Erkalten wird der erste Zustand wieder erreicht. — Transparente Seifen des Handels, wie sie durch Zusätze von Alkoholen entstehen, bestehen aus einer völlig isotropen Grundmasse. Häufig sind anisotrope sphär. Kugeln eingelagert, die die Transparenz nicht beeinflussen. Nur in alten Seifen finden sich mitunter Flecke, die sich u. Mk. als Fäden radialer Anordnung erweisen. Beim Erhitzen hellt sich die Seife zwischen 50 u. 60° auf, dann wird sie fl. krystallin. Nahe 100° ver-schwindet dieser Zustand meist wieder. Dieser Punkt ist der eigentliche F. der fl. Krystalle. Beim Erkalten wird die ganze M. erst krystallin. fl., bei Zimmertemp. treten dann Fäden auf, so daß das Bild der undurchsichtigen Seife entsteht. Der Ursprungszustand wird nicht wieder erreicht. — Weiche Seifen, wie K-Schmierseifen des Handels, bestehen aus fl. Krystallen, die in isotroper M. eingelagert sind. Beim Erhitzen vermehren sich die fl. Krystalle meistens, beim Erkalten vermindern sie sich wieder. Die Transparenz der Schmierseifen erklärt sich aus den fast gleichen Brechungsindices der fl. Krystalle u. der isotropen Gallerte, in der sie eingebettet sind.

Weiter untersucht Vf. die Na-Seifen verschiedener definierter Fett säuren, die er aus den reinen Materialien durch alkoh. Verseifung herstellt. Die im Vakuum bei 100° getrockneten Seifen werden unter Ausschluß von CO₂ u. Carbonaten in h. W. gel., so daß beim Erkalten eine undurchsichtige Seife oder ein Gerinnsel entsteht. — *Na-Stearat*. Selbst verd. h. Lsgg. geben eine feste weiße M., die aus einem Gemisch von verworrenen, schwach anisotropen Fäden u. klarer Fl. besteht. Nach 48 Stdn. bilden sich häufig feste Krystalle. Wird die Fl. zum Teil mittels Filterpapier entfernt, so entstehen beim Erhitzen auf 90° fl. Krystalle, die beim Erkalten wieder in Fäden übergehen. Bei völligem Entfernen des W. bleibt die B. der fl. krystallin. Phase aus; Vf. schließt daraus, daß die krystallin. Fl. stärker als die Fäden des Gerinnsels hydratisiert ist. — *Na-Palmitat* verhält sich ähnlich wie *Na-Stearat*. — *Na-Laurat* verhält sich wie die vorigen. Die Fäden des Gerinnsels zeigen bei längerem Stehen Pleomorphismus. — *Na-Caprylat*. Ein festes Gerinnsel entsteht nicht. Selbst 40%ig. Lsgg. bilden nur eine milchige isotrope M., die beim Altern in fl. Krystalle übergeht. Erst bei längerem Stehen zeigen sich u. Mk. infolge Verdunstung Fädenstrukturen. — *Na-Oleat* hat ähnliche Eigenschaften wie *Na-Caprylat*. — *Na-Elaïdat* verhält sich ähnlich wie *Na-Stearat*. — Zum Schluß erörtert Vf. den Fabrikationsgang der Seife u. zeigt auch hier, daß die B. von fl. Krystallen u. Fäden die ausschlaggebende Rolle spielt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 393–401. 1923. Port Sunlight, Lever Brothers Labor.) K. LI.

J. Großfeld, *Die Berechnung des Fettgehaltes bei der vereinfachten Fettbestimmung mit fester Menge des Lösungsmittels*. Zur Berechnung des Fettgehaltes x aus dem Abdampfrückstande a werden unter Beibehaltung der früheren Grundlagen u. Bezeichnungen (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 193; C. 1923. II. 763) aus $x = av : (p - a : d)$, wobei v das verwendete Vol. des Lösungsm. ist, zur sehr genauen Berechnung des Fettgehaltes folgende rasch konvergierenden Reihen abgeleitet:

$$x = \frac{v}{p} \left(\frac{a^1}{(dp)^0} + \frac{a^2}{(dp)^1} + \frac{a^3}{(dp)^2} + \frac{a^4}{(dp)^3} + \frac{a^5}{(dp)^4} + \dots + \frac{a^n}{(dp)^{n-1}} \right)$$

$$\text{bezw. } x = 4a + \frac{(4a)^2}{100d} + \frac{(4a)^3}{(100d)^2} + \frac{(4a)^4}{(100d)^3} + \frac{(4a)^5}{(100d)^4} \dots$$

Der durch *verschiedene Fettdichten* bewirkte Einfluß auf das Ergebnis kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$x_1 - x_2 = \frac{v a^3 (d_2 - d_1)}{p^2 d_1 d_2 - p a (d_1 + d_2) + a^2}$$

$$x_1 - x_2 = \frac{v}{p} \left(a^3 \frac{d_2 - d_1}{p d_1 d_2} + a^3 \frac{d_2^2 - d_1^2}{(p d_1 d_2)^2} + a^4 \frac{d_2^3 - d_1^3}{(p d_1 d_2)^3} \dots \right)$$

In verd. Lsgg. ist der Einfluß der Fettdichte angenähert dem Quadrate der Fettdichte proportional. — Der Einfluß von Konzentrationsunterschieden auf das Ergebnis äußert sich in folgender Beziehung (für $v = 100$; $p = 25$):

$$x - x_1 = \frac{2500d^2(a - a_1)}{625d^2 - 50da + 25d(a - a_1) + a^2 + a(a - a_1)}$$

$$x - x_1 = 4 \left(a - a_1 + \frac{a^2 - a_1^2}{25} + \frac{a^3 - a_1^3}{625} + \frac{a^4 - a_1^4}{15625} \dots \right)$$

Bei stark verd. Lsgg. nähert sich $x - x_1$ der Größe $4(a - a_1)$. — Auf die prakt. Genauigkeit des Ergebnisses ist besonders bei hohen Fettgehalten die Vermeidung von Verdunstungsverlusten (vgl. auch Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 45. 147; C. 1923. IV. 258). Das Verf. von M. MONHAUPT (Chem. Ztg. 46. 881; C. 1923. II. 56), dessen Berechnungsweise mit der des vorliegenden Verf., wie durch Umrechnung gezeigt wird, übereinstimmt, erwies sich in seiner prakt. Ausführung als brauchbar, bei pulverförmigen Stoffen genügt aber, wie Verss. zeigen, nicht immer die k. Ausziehung des Fettes, bei Seife sind die in PAe. wl. Oxyfettsäuren zu beachten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 63—73. 1923. Recklinghausen, Untersuchungsamt) GROßFELD.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

B. Wüster, *Die Schwimmaufbereitung von Kohle nach dem Verfahren von Gröndal und Franz auf der Zeche Mont Cenis*. Beschreibung der Flotationsanlage. Der Aschegehalt der angelieferten Schlammkohle betrug 25—30%, die aufbereitete Kokskohle hatte 7,47%, die Kesselkohle 14,54% Asche. Der Ölverbrauch betrug 470—480 g pro Tonne Kohle. Wichtig ist ferner, daß der S-Gehalt des Rohschlammes von 2,6 auf 0,77% in der Kokskohle herabgesetzt wurde, in den Bergen wurden 4,3% S nachgewiesen. (Glückauf 60. 19—23. Essen.) FRANCKENSTEIN.

H. M. Chance, *Neue Quellen von hochwertiger Kokskohle*. Es wird das Verf. der Sandflotation zur Aufbereitung von Kohlen beschrieben. In Pennsylvanien bestehen bereits sieben Anlagen dieser Art (1 Million t pro Jahr). Zur Verwendung gelangt stückige Kohle von mittlerer Größe. Die Feinkohle wird abgesiebt u. nicht mit floriert, da ihr Aschegehalt meist gering ist, sie wird der gewaschenen Stückkohle wieder zugegeben. Der Aschegehalt u. damit auch der Gehalt an S wird beträchtlich verringert. (Iron Age 112. 1713—4. 1923. Philadelphia.) FRA.

C. H. S. Topholme, *Gasgeneratorverfahren zum Verkoken von Kohle*. Vf. erörtert an Hand einer Abbildung die techn. Einzelheiten einer Anlage von MACLAURIN zum Verkoken von Kohle bei niedrigen Temp. Die Retorten werden nicht durch äußere Hitze geheizt, vielmehr geschieht das Verkoken, indem ein Teil des Satzes in der Retorte selbst verbrennt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1138—40. 1923. London.) RÜHLE.

C. H. S. Topholme, *Verkoken von Kohle durch die Abhitze von Generatorgas*. Vf. beschreibt an Hand einiger Abbildungen ein engl. Verf. von NIELSEN zur Ausnutzung der sonst verloren gehenden Abhitze von Generatorgas zur Dest. verschiedener Brennstoffe u. Erhitzen des Generators durch die Rückstände aus der

Destillationsretorte. Die leichte Anpassungsfähigkeit des Verf. an die örtlichen Bedingungen u. seine Wirtschaftlichkeit werden gezeigt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1008—12. 1923. London.) RÜHLE.

Walther Schrauth, *Über die chemische Struktur der Kohle*. (Vgl. auch S. 644.) Aus Glucose (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 149; C. 1923. I. 1353) kann durch Selbstkondensation ein Körper $C_{18}H_{18}O_6$ entstehen, der den Charakter eines Furanderivates u. auch eines hydr. Benzolderiv. besitzt u. durch weitere Red. in $C_{18}H_{18}O_8$ übergeht. Die $CO \cdot CH_2$ -Gruppen dieses reaktionsfähigen Körpers können durch Umlagerung in die entsprechende Enolform dem Gesamtmolekül Phenolcharakter verleihen, so daß die B. von Estern u. Äthern möglich erscheint. Andererseits ist durch Aufspaltung mittels hydratisierender oder oxydativer Mittel die B. von höher molekularen Carbonsäuren möglich. Schließlich können Kondensationsprodd. aus dem Gesamtmolekül gebildet werden, so daß Molekularverbände entstehen können, welche nach Abspaltung von H_2O u. CO_2 in Steinkohle ähnliche Prodd. übergehen. Vf. folgert in Anlehnung an die Arbeiten von MARCUSSON u. WILLSTÄTTER u. KALB, daß nicht Lignin allein, sondern Lignin u. Cellulose sich am Aufbau der Kohle beteiligt haben. Die Annahme betreffend Möglichkeit der B. der einzelnen Kondensations-, bezw. Spaltprodd. ist durch die Arbeiten von BERGIUS erwiesen. Vf. geht dann darauf ein, unter welchen Bedingungen die eigentlichen Spaltprodd. während der Schwelung entstehen können. Das Vorhandensein einer Reihe dieser Spaltungsprodd. ist durch die Arbeiten von FISCHER, ROSER, FÖRSTER, SCHÜTZ, WEINDEL, WEISZGERBER nachgewiesen worden, er nimmt an, daß die weitere Bearbeitung der noch weniger behandelten höheren Fraktionen die aufgestellte Theorie des Kohlebildungsprozesses ebenfalls stärken wird. (Brennstoffchemie 4. 161—64. 1923. Berlin.) FRANCKENSTEIN.

G. Coles, *Spezifische Wärme der Kohle und ihre Beziehung zur Zusammensetzung*. (Kurzes Ref. nach Gas Journ. vgl. C. 1924. I. 114.) Zur genauen Best. eignet sich nur das Bunsensche Eis calorimeter. Auf W. u. aschefreie Substanz berechnet zeigen Fusaine eine spezif. Wärme von 0,21—0,22, Anthrazite haben 0,22—0,23, bituminöse Kohlen 0,24—0,26 u. Braunkohlen bis 0,28. Mit Zunahme der flüchtigen Bestandteile nimmt die spezif. Wärme ebenfalls zu, während sie mit zunehmendem Verhältnis C:H abnimmt. An Tabellen u. Kurven zeigt Vf. die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten des Koppischen Gesetzes (Mol.-Wärme der festen Komponenten = der Summe der Atomwärmen der Einzelbestandteile). (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 435—39. 1923. Birmingham, Univ.) RASZFELD.

R. H. Lowndes, *Staubkohle im offenen Herd*. Beim Vergleich von mit Gas bezw. Staubkohle beheizten Öfen stellt sich heraus, daß die letztere in jeder Beziehung unterlegen ist. Es werden die Gründe im einzelnen besprochen. (Iron Age 112. 1721—23. 1923. Atlanta.) FRANCKENSTEIN.

A. Weindel, *Studien im Steinkohlenurteer*. Bei der Dest. des Urteers tritt bei 275° Gasentw. ein, die zwischen 330—340° ihren Höhepunkt erreicht u. dann wieder nachläßt. Aus techn. Urteer wurden je kg etwa 16000 ccm Gas mit 7% H_2S u. 4% CO_2 erhalten, das nach dem Reinigen mit Kalk u. Gasreinigungsmasse angenehm roch u. 10,9% ungesätt. KW-stoffe (Äthylen, Propylen, Butylen u. Butadien) u. 84% CH_4 u. Homologe enthält. — Die Zerlegung des Urteers in seine Bestandteile ohne Dest., die bei Verwendung von NaOH üblicher Konz. Schwierigkeiten bereitet, gelang durch 3%ig. NaOH, wobei die Lauge kein Neutralöl aufnimmt u. auf demselben schwimmt. Schwelgenerator-teer (56% Dest.-Ausbeute mit 33% Phenolen, 65% neutralen Ölen u. 1% bas. Stoffen) gab bei der Trennung mit 3%ig. NaOH nur 5,7% destillierbare Phenole. — Laboratoriumsdrehtrommel-teer aus derselben Kohle, in einer Ausbeute von 10,91% gewonnen (D. 1,022,

V₅₀ = 2,5° E.), gab 68,80% Destillat bis 360°. Die einzelnen Fraktionen zeigten ziemlich gleichen Phenolgehalt (im Mittel 37%). Ohne Dest. wurden mit 3%ig. NaOH bei 2 Verss. 30,4 bzw. 34,0% leicht bewegliche Phenole erhalten, die zu 55% destillierbar waren. Von derselben Kohle, jedoch bei verschiedener Verarbeitungsweise fielen also, je nach den Arbeitsbedingungen Teere von sehr großer Verschiedenheit an. — Die Aufarbeitung von techn. Drehtrommelurteer mit 3%ig. NaOH ergab, daß dieser aus einem Gemisch von *Phenolen*, *Neutralöl* u. *Asphaltstoffen* besteht. Von letzteren geht ein Teil in die Lauge (*Phenolasphalte*), während ein anderer Teil ins Neutralöl wandert (*Neutralasphalte*). Die Phenolasphalte sind zunächst in Lauge l., fallen beim Stehen zum größten Teil aus u. zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit manchen Huminsäuren. Aus 1 kg Urteer wurden erhalten: 307 g rohe Phenole, davon 106 g sich fest abscheidende Asphaltstoffe. Die Phenole des Urteerdestillats sind nur zum geringsten Teil im Urteer fertig vorgebildet, sie bilden sich zum größten Teil erst bei der Dest. aus Zwischenkörpern. 6,93% scheinen im Urteer fertig vorzuliegen, 5,67% bilden sich aus den gel. bleibenden Asphaltstoffen des Rohphenols, 1,92% aus den aus den Phenolatlauge ausfallenden Asphaltstoffen u. etwa 8% aus dem rohen Neutralöl bzw. Neutralasphalten. Die Phenolasphalte werden aus den Phenolatlsgg. durch fein verteiltes CaCO₃ adsorbiert. Die Asphalte können mit Bzn. abgeschieden werden. Der Phenolasphalt gab bis 315° 55,1% rasch nachdunkelndes Destillat, das restlos in Alkali l. war. Neutralöl-asphalt gab bei der Dest. Zers.-W. u. teilweise in Alkali l. Prodd. Urteer-asphalt verhielt sich wie ein Gemisch beider. Aus dem Urteer wurde durch Behandlung mit der 3–4-fachen Menge Bzn. 46,0% Asphalt erhalten, der in Ä.-A. (2:1) u. in Eg.-Toluol fast vollständig, in Bzl. u. in NaOH teilweise l. war. Der asphaltfreie Urteer ließ sich leicht in Phenole (9,3%) u. Neutralöl (43,45%) zerlegen. Letzteres ließ sich ohne jede Verharzung mit H₂SO₄ waschen u. war ganz klar u. viscos. (Brennstoffchemie 4. 321–28. 1923. Essen, Chem. Versuchsanstalt der Sinneszechen) TROPSCH.

John M. Weiss und Charles R. Downs, *Einige Bestandteile von Kokeresteer*. Besprochen wird die Zus. des über 200° sd neutralen Öles. Fraktion 235–247° enthält *α-Methylnaphthalin*, F. 123°, Brechungsexponent bei 40° 1,5882 u. *β-Methylnaphthalin*, E. 35,1°, Brechungsexponent bei 40° 1,6028. Das Verhältnis von *α:β* beträgt etwa 1,45:1,00. — *Diphenyl*, erhalten durch Sulfurieren bei 40–50° von verschiedenen Teerfraktionen. Ausbeute 0,1% des Teeres. — *Fluoren* ist in den festen Fraktionen fast rein enthalten. — *Acenaphthen* ist ebenso leicht zu isolieren wie Fluoren. — *Phenanthren*, zu isolieren u. quantitativ zu bestimmen über das *Phenanthrenchinon* — Ferner wurden isoliert *Naphthalin*, *Anthracen*, *Carbazol*, *Chrysen*, *Picen*. Die durchschnittliche Zus. eines n. amerikan. Kokeresteers wird tabellar. mitgeteilt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1022–23. 1923. New York.) PIECK.

J. Marcsson und H. Burchartz *Prüfung der elastischen Eigenschaften von Urteerrückständen*. Es liegt nahe, die ölbaltigen Blasenrückstände der Urteerdest. als Asphaltesatz nutzbar zu machen. Die Vergleichsverss. mit anderen Pechen erstreckten sich auf Best. des F., des Weichheitsgrades, der Zug- u. Biegefestigkeit. Es erwies sich, daß die Steinkohlenurteerrückstände sich bei der Elastizitätsprüfung erheblich ungünstiger als die n. Pecher verhielten, was auf die Abwesenheit der die Schmiegsamkeit bedingenden KW-stoffe u. einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Paraffin zurückzuführen ist. Bei Braunkohlenteerpechen ließen sich Vergleichsdaten nicht aufstellen, da die Proben unter sich zu verschieden waren. Die Braunkohlensäureharzpeche stehen in ihren elast. Eigenschaften den übrigen Pechen weit nach. (Mitt. Materialprüfungs.-Amt Berlin-Dahlem 40. 88–90. 1923. Berlin.) FRANCKENSTEIN.

George E. Whitwell und Daniel J. Young, *Gasbereitung nach dem Rück-*

stromverfahren. Unter eingehender Beschreibung des YOUNG-WHITWELL-Rückstrom-Gasprozesses, der als Generatorheizstoff sowohl Koks wie bituminöse Kohle zuläßt, bei gleichzeitiger Verwendung niedriggrädiger, schwerer, schwefelreicher Öle, u. in 4 Anlagen, sich bewährt hat, wird auf dessen verschiedenen gastechn. Vorteile hingewiesen. Eine gewöhnliche Wassergasanlage kann durch geringe Konstruktionsänderungen für das vorliegende Verf. umgebaut werden. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 664—69. 1923. Seattle u. Tacoma, Gas & Fuel Co.) GROSZFELD.

F. Herzberg, *Die neue Vertikalkammerofenanlage im Ferngaswerk Leisnig i. S.* Unter Erörterung der örtlichen Verhältnisse gibt Vf. eine genaue Beschreibung der Anlage mit besonderer Berücksichtigung der Gründe, die zur Erstellung einer Vertikalkammerofenanlage geführt haben. (Gas- u. Wasserfach 66. 669—72. 1923.)

RASZFELD.

P. J. G. Nell, *Der Telegas-Temperaturregler.* Der Regler (Abb. im Original) besteht aus einem doppelten Rohr aus durch Wärme verschieden dehnbaren Metallen, wobei die Änderung der Temp. sich auf ein Ventil in einer Gasnebenschlußleitung überträgt. Der veränderte Gasdruck darin wird in einer zweiten Vorr. auf eine Membran übertragen, die durch ein Eimerventil, mit dem sie verbunden ist, die Hauptgaszufuhr regelt. Bereits bei Gasströmen von < 8 l/pro Stde. setzt die Regelung in dem auch in der Praxis sehr dauerhaften Regler ein. (Het Gas 43. 467—70. 1923. s'Gravenhage.)

GROSZFELD.

W. J. Ineson, *Entfernen des Naphthalins aus dem Leuchtgas.* Die Naphthalinverstopfungen in den Leitungen werden durch die außerordentlich voluminöse Form der Abscheidung hervorgerufen. Vf. zeigt an Tabellen, daß Benzol- u. Paraffindämpfe das Naphthalin in Lsg. zu halten vermögen bzw. seine Ausscheidung in dichter Form, wodurch die Gefahr der Verstopfungen sehr gemindert wird, bewirken. (Gas Journ. 164 835—37. 1923.)

RASZFELD.

K. Bunte, *Die Entfernung des Naphthalins bei der Benzolwäsche* In Tabellen u. Kurven hat Vf. zur Klärung der Frage, ob der Benzolwäscher auch als Naphthalinwäscher geeignet ist u. worauf Mißerfolge u. Schwierigkeiten zurückzuführen sind, die Löslichkeit des Naphthalins (Nn), sowie seine Dampftension bei 0—40° u. verschiedenen Prozentgehalten im frischen wie mehrfach abgetriebenen Waschöl, Leichtöl (Vorprod.) u. Blasenrückstand zusammengestellt. N. Waschöl löst bei 0—20° 10,2—30,1% Nn u. hat bei 10,2% Nn bei 0° (40°) einen Nn-Dampfdruck von 3,5 (11,2) g Nn/100 cbm Gas, bei 17,6% Nn 4,5 (21,4) g Nn/100 cbm. Da die Rein-Nn-Dampfdruckkurve bei +5° etwa 7,5 g Nn/100 cbm zeigt, so stellt dieser Nn-Gehalt die Auswaschgrenze dar u. das Waschöl muß weniger als 10% Nn bei 20° Wäschertemp. enthalten, soll eine genügende Auswaschung erzielt werden. Ist der Nn-Gehalt zu hoch, so gibt das Waschöl Nn an das Gas ab. Wichtig ist, daß im Falle sich Nn im Öl ausscheidet (z. B. bei Unterkühlung) der Nn-Waschöldampfdruck auf den viel höheren Rein-Nn-Dampfdruck umspringt! Zur Entfernung des Nn aus dem Waschöl genügt Kühlung u. Auskrystallisation nicht; Nn muß im Abtreiber durch Dampfdest. weitgehend ins Leichtöl übergetrieben werden. Die Nn-Löslichkeit im Leichtöl ist abhängig vom Gehalt an leichten (Kp. 200—230°) Ölen, ebenso wird die Leichtöl-Nn-Tension bei höherem Gehalt der 200—230°-Fraktion niedriger (gleichen Nn-Gehalt vorausgesetzt), so daß ein zu starkes Abtreiben unzweckmäßig ist, da dann die Nn-Tension zunimmt. Man setze daher dem abgetriebenen Waschöl die niedrigsd. Anteile wieder zu. Bei höheren Temp. besonders ist die Nn-Tension des mehrfach abgetriebenen Waschöls höher als bei frischem. Beim Blasenrückstand ist die Nn-Löslichkeit ähnlich, aber größer als beim Waschöl u. vom Gehalt an leichten Anteilen abhängig, die daher stark abzutreiben sind, damit kein Vereagen der Nn-Auskrystallisation stattfindet; zur Nn-Abscheidung muß möglichst unter die Wäschertemp. abgekühlt werden. Die Nn-

Tension ist selbst bei 40° auffallend niedrig (infolge des Gehaltes an leichten Anteilen), u. der Blasenrückstand wäre das beste Waschmittel für Nn, wenn Nn leicht zu entfernen wäre, was aber infolge der geringen Löslichkeitsunterschiede in den in Betracht kommenden Temperaturgrenzen nur unvollkommen gelingt. (Gas- u. Wasserfach 66. 489—92. 507—10. 1923. Karlsruhe, Gasinst.) RASZFELD.

K. Bunte und H. Pippig, *Naphthalin bei der Benzolwäsche. Löslichkeit und Dampfension des Naphthalins.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. haben die Löslichkeit von Naphthalin sowie die Naphthalintension im Waschöl u. Zwischenprodd. bestimmt u. in Tabellen wie Kurven zusammengestellt. Exakte Löslichkeitsbest. waren nur durch Anreicherung des Öles zu erhalten. Die Best. des Nn-Gehaltes wurde nach der Methode von MEZGER u. GLASER mit kleinen Abänderungen ausgeführt. Die Tensionsbest. geschah nach einer Strömungsmethode. Die Löslichkeit von Nn ist in frischem u. frisch abgetriebenem Waschöl wie im Blasenrückstand fast gleich groß, während die Nn-Tension von abgetriebenem, längere Zeit umlaufendem Waschöl im Vergleich zu frischem u. zum Blasenrückstand sehr hoch ist. (Gas- u. Wasserfach 66. 657—59. 1923. Karlsruhe, Gasinst.) RASZFELD.

Verfahren zur Vermeidung von Teeremulsionen in der Wassergaspraxis. Als Quelle des Teers, der sich gleichzeitig mit dem kondensierten W. ausscheidet u. braun, dünn oder wss. bei hohem Gehalte an Leichtöl bei D. nahe bei 1,00 oder eine schwarze melasseartige Fl. mit geringerem Gehalte an Leichtöl, D. 1,15 oder mehr sein kann, viel oder wenig freien C oder Naphthalin enthält, ist nur das Carburieröl anzusehen. Eine Emulsionsb. ist nur bei höherem Gehalte an W. bis zu 85% des Teers möglich, nicht mehr bei 1—5% W., wobei der Teer fast so leichtfl. wie wasserfreier Teer wird. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 532. 1923) GROSZFELD.

Theiler, Fortschritte auf dem Gebiete der Braunkohlenvergasung. Es werden die techn. u. wirtschaftlichen Vorteile der Gasfeuerung besprochen, auf die Mängel des bisherigen Generatorbetriebs hingewiesen u. die Einrichtungen u. Betriebsverhältnisse einer Urteergeneratorenanlage, System Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Halensee, mit mitteldeutschen Briketts u. böhm. Braunkohle beschrieben. Der Vergleich der Betriebskosten dieser Anlage mit einer gewöhnlichen Generatorenanlage ergibt die techn. u. wirtschaftliche Überlegenheit der Zentralvergasungsanlage mit Urteergewinnung. (Feuerungstechnik 12. 41—45. 1923. München.) TROPSCH.

Hermann Franke, Über die Herstellung und Verwendung von Trockenbraunkohle. Es wird vorgeschlagen, nasse Braunkohle auf ca. 25% W u. 4000 WE in zentralen Trockenanlagen zu trocknen, für die sich am besten bestehende Brikettfabriken mit ihren meist verloren gehenden Abgaswärmemengen eignen. Vf. hält einen von ihm bearbeiteten Gleichstromkaskadentrockner hierfür geeignet, über den er nähere Angaben macht. Die Vorteile der Verwendung getrockneter Braunkohle sind: hohe Rostleistungen, hohe Verbrennungstemp., hoher Heizeffekt u. Verkleinerung der Rostfläche. Ein anderer Vorschlag geht dahin: dem Kessel eine Vortrocknungseinrichtung vorzuschalten u. die Wasserdämpfe direkt nach außen anstatt mit durch den Feuerungsraum zu führen. Eine ähnliche Einrichtung kommt für Robbraunkohlegeneratoren in Frage. (Braunkohle 22. 349—59. 1923. Hannover.) FRANKENSTEIN.

E Hentze, Die technologische Bewertung von Braunkohlen und Ölschiefen als Ausgangsstoffen zur Gewinnung von Schwelteer. Es wird ein neuer App. zur technol. Schwelunters. beschrieben, der Hoch- u. Tieftemp.-Verkokung gestattet. Der Ofen besteht aus einem umgekehrten U-förmig gestalteten Kohlegrieß-Widerstandsheizkörper, in dessen Innern sich die Retorte befindet. Das zu untersuchende Gut wird in dünner Schicht u. gleichmäßig unter Vermeidung von Überhitzungen durchwärmt. (Braunkohle 22. 433—37. 1923 Hamburg.) FRANKENSTEIN.

George A. Burrell, *Gasolin aus Naturgas*. Beschreibung einer Anlage, bei der mittels akt. Holzkohle die höher molekularen KW-stoffe als Gasolin dem Naturgas entzogen u. dann durch Wasserdampf zwecks Gewinnung aus der Kohle abgetrieben werden. Als akt. Kohle hat sich besonders solche aus Cocosschalen bewährt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 544—45. 1923. Pittsburgh.) GROSZFELD.

Wilbert J. Huff, *Die Viscosität von Kokereiteeren und Weichpechen*. Bei Benutzung von Teer u. Pech als flüssige Heizstoffe hat die Änderung von deren Viscosität bei verschiedenen Temp. großen Einfluß auf Pumpen, Rohrleitungen u. Brenner. Vf. hat für verschiedene Teere u. Pech die Viscositäten bestimmt, meistens mit dem *Stormer'schen Viscosimeter*, u. in allgemein gültigen Einheiten ausgerechnet. Die Beziehungen zwischen Viscosität u. Temp. lassen sich am besten graph. in logarithm. Werten darstellen, u. zwar ergibt sich dabei eine gerade Linie. An Hand einiger Kurven werden die Beziehungen zwischen Viscosität u. chem. Zus. der Teere erläutert, die aber kein einheitliches Bild ergeben. Es scheint so, als ob die pyrogenen Polymerisation der Öle u. damit zusammenhängende B. von freiem Kohlenstoff, u. das Anwachsen der D. eine Vergrößerung der Teilchengröße u. somit der Viscosität hervorrufen. Abnahme der Viscosität bei steigender Temp. wird wohl auf eine Zers. der nur lose gebundenen bituminösen Bestandteile zurückzuführen sein. — Zum Schluß werden einige Gleichungen entwickelt, nach denen, bei bekannter Viscosität der Teere u. Pech, sich der Druck in den Rohrleitungen berechnen läßt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1026—30. 1923. Pittsburgh.) PIECK.

Seidenschnur, *Grubenholzimprägnierung*. Jedes unbehandelte Grubenholz ist vor seiner Verwendung bereits von holzerstörenden Pilzen infiziert, die je nach der Pilzart die Trockenfäule, Lagerfäule u. Blaufäule hervorrufen. Die Imprägnierung erstreckt sich entweder auf das Tauchverf. oder auf ein Verf., das im Evakuieren u. Eindringenlassen von Imprägnierfl. bei bestimmter Temp. beruht. Das letztere ist am besten. Als wirksamste Mittel haben sich Salzmischungen von 11% Dinitrophenolanilin u. 89% Fluornatrium bzw. 10% Dinitrophenol, 85% Fluornatrium u. 5% Natriumbichromat bewährt. Vf. berichtet außerdem über Verss., bei denen Holz durch Imprägnierungsmittel gegen Brandgefahr geschützt war. (Braunkohle 22. 359—75. 1923. Freiberg i. S.) FRANCKENSTEIN.

Franz Fischer und Hans Tropsch, *Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Die Arbeitsweise ist folgende: Wassergas wurde möglichst von S-Verbb. gereinigt, auf 150 A komprimiert u. durch einen rohrförmigen elektr. geheizten Hochdruckapp. bei einer Temp. von 400—450° geführt. Der Kontaktraum war mit Eisenspänen gefüllt, die mit K₂CO₃ als Kontaktm. überzogen waren. Die Rk.-Fl. ergab eine wss. (*Pro-synthol*) u. eine ölige (*Synthol*) Schicht im Verhältnis 1 : 2. Die erstere bestand aus einem Gemisch von aliph. Alkoholen, Aldehyden u. Ketonen neben freien Fettsäuren. In beiden Schichten wurden nachgewiesen: an Säuren: HCOOH, CH₃COOH, C₂H₅COOH, (CH₃)₂CHCOOH, an Aldehyden: C₂H₅CHO, CH₃CH₂CH₂CHO, (CH₃)₂CHCHO (Formaldehyd wurde nicht gefunden), an Alkoholen u. Ketonen: CH₃OH, C₂H₅OH, C₂H₅CH₂OH, CH₃COCH₃, CH₃COC₂H₅, C₂H₅COC₂H₅, CH₃CH₂CH₂COCH₃, ferner noch höhere Alkohole u. Ester. Die gesamte Reaktionsfl. bestand aus 10% Säuren, 29% Alkoholen, Aldehyden u. Ketonen, 11% teilweise mit W. mischbarem Öl, 48% wasserdampffücht. Öl u. 2% nicht wasserdampffücht. Öl. Zwecks Verwendung als *Motorbrennstoff* wurde die ölige Schicht entsäuert u. bei 200° abdest., wobei 87% Destillat erhalten wurde. Dieses hatte D.²⁰ 0,8289, C 69,29%, H 12,25%, Ho 8200 WE/kg, Hu 7540 WE/kg, Stockp. — 30°. Die Fahrverss. verliefen sehr günstig, das Synthol ist Bzl. zum mindesten gleichzustellen.

Nach Entfernung der bis 99° sd. Anteile wurde der von 99—225° sd. Rück-
VL 1.

stand in einem Autoklaven in N-Atm. auf 420–450° erhitzt. Hierbei resultierten W., Gas u. Öl. Letzteres roch nach Petroleum u. bestand aus gesätt., gegen konz. H₂SO₄ beständ. KW-stoffen. Es ist anzunehmen, daß die höheren Alkohole des Synthols unter W.-Abspaltung in Olefine u. diese unter Ringb. in Naphthene, also O-freie Verbb., übergehen. Für dieses Prod. ist der Name *Synthin* gewählt. Vf. weisen zum Schluß auf die Möglichkeit eines wirtschaftl. Verf. hin, nach dem aus dem Halbkoks der Kohle Wassergas hergestellt u. dieses auf Prosynthol, Synthol u. Synthin verarbeitet wird. (Brennstoffchemie 4. 276–85. 1923. Mülheim.)

FRANCKENSTEIN.

A. C. Fieldner und G. W. Jones, *Benzol als Motorbrennstoff*. Rohes Motorbenzol kann wegen der Ausscheidungen gummiartiger Verunreinigungen beim Gebrauch nicht als Brennstoff für Motore dienen. Durch Behandlung mit H₂SO₄ oder Filtration durch Silica-Gel gelingt es, die gummibildenden Stoffe völlig zu beseitigen. Änderung der zugeführten Luftmenge hat auf die Menge der gebildeten gummiartigen Abscheidungen keinen Einfluß. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 543. 1923. Pittsburgh, Experiment Station d. Bureau of Mines.)

GROSZFELD.

W. A. Gruse, *Indexzahlen für Motoröle*. Die wichtigste Eigenschaft eines Motoröles — seine Flüchtigkeit im Gebrauche — wird durch die übliche Destillationskurve nicht entsprechend dargestellt, wohl aber angenähert durch den Taupunkt. Um die leichte Bestimmbarkeit jener mit der besseren Genauigkeit dieser zu verbinden, hat Vf. eine Beziehung zwischen beiden ausgearbeitet, mit Hilfe deren es durch Dest. gelingt, eine ziemlich gute Wertung eines Gasolins zu erreichen. Die Beziehung wird durch zwei Schaubilder dargestellt. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 15. 796; C. 1923. IV. 993; WILSON u. BARNARD IV., Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 906. 912; C. 1922. II. 49.) (Chem. Metallurg. Engineering 29. 970–71. 1923. Pittsburgh [Pa.]

RÜHLE.

H. Claassen, *Die Verwertung der Abgase von Kessel- u. Trockenanlagen zur Erhöhung des Wirkungsgrades der Feuerungen*. Vf. gibt in Tabellen sowie rechner. Unterlagen über die Vorgänge u. Ergebnisse der Rückführung der Abgase unter den Rost der Kessel u. der Trockenanlagen. Im allgemeinen können mit der Rückführung der Kesselabgase wie auch der Schwaden nicht unbeträchtliche Ersparnisse erzielt werden. (Ar. f. Wärmewirtsch. 4. 201–3. 1923.)

RASZFELD.

Heller, *Neue Gesichtspunkte auf dem Gebiete der Abhitzeverwertung*. Vf. behandelt an Hand von Kurven den Einfluß der Abhitzeessel auf den Schornsteinzug. Da mit zunehmender Rauchgasgeschwindigkeit die Werte der Wärmedurchgangszahl „K“ steigen, mithin mit wachsendem Zug die Heizfläche für gleiche Leistung des Kessels abnimmt, so ist die Frage Schornsteinzug oder Saugzug (durch Ventilatoren) von besonderer Bedeutung. Vf. empfiehlt, wenn irgend möglich, auf künstlichen Zug zu verzichten. An Hand zahlreicher Abbildungen werden neue Abhitzeverwertungsanlagen eingehend besprochen. (Gas- u. Wasserfach 66. 672–74. 683–86. 1923.)

RASZFELD.

A. Linguet, *Betrachtungen über die Wärmebilanz*. Bei der Ausführung von Rauchgasanalysen u. der darauf aufgebauten Berechnung des Nutzeffektes von Feuerungen wird der unverbrannte C stets vernachlässigt. Vf. weist an Hand von in der Literatur enthaltenen detaillierten Angaben über einige Maschinen mit Ölfeuerung nach, daß der dadurch entstehende Fehler öfters sehr beträchtlich ist. So kann man z. B. zu dem Schluß kommen, es finde vollständige Verbrennung statt, während diese in Wahrheit wegen O₂-Mangels äußerst unvollständig ist. Es wird deshalb für mit KW-stoffen geheizte Öfen folgendes Verf. vorgeschlagen: Man ermittelt den unverbrannten C als Differenz des im Brennmaterial eingeführten u. der Summe des als CO₂ u. CO in den Rauchgasen gefundenen. Man addiert den als CO₂, CO u. freien O₂ in den Gasen gefundenen O₂ u. subtrahiert diese Summe

von dem gesamten zugeführten O₂, der sich als $\frac{1}{5}$ des N₂ leicht berechnen läßt, u. erhält so den zur B. von W. verbrauchten O₂. Aus den so erhaltenen Daten kann man dann feststellen, ob der zugeführte O₂ zur vollständigen Verbrennung des gesamten Heizmaterials ausreicht oder nicht. Bei Kohle sind die Fehler des Verf. bedeutend infolge des hygroskop. gebundenen W., des geringen H₂- u. im Verhältnis dazu meist sehr hohen O₂-Gehaltes. (Chimie et Industrie 5. 829—35. 1923.)

HERTER.

Earle R. Caley, *Eine zeitsparende Maßnahme in der Kohlenanalyse*. Sie besteht im wesentlichen darin, daß zum Wägen des zum Verkoken u. Veraschen dienenden Tiegels ein Gegengewicht benutzt wird, das etwa 5 mg schwerer als der Tiegel ist, sowie ein Reiter zum genauen Einstellen des Gewichtes. Nach dem Abwägen der Kohle, 1 g, läßt man die Gewichte auf der Wage unverändert, verkockt, gibt den Tiegel mit Koks auf die Wage zurück u. stellt durch Gewichtszugabe auf der Tiegelseite Gleichgewicht her; diese Zugabe entspricht der flüchtigen Substanz. In ähnlicher Weise wird die Asche durch Gewichtszugabe auf der Gewichtsseite unmittelbar bestimmt. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 9—10. Berea [Ohio].)

RÜHLE.

D. J. W. Kreulen, *Oxydationserscheinungen bei der Bestimmung der flüchtigen Stoffe in Steinkohle und Anthracit nach dem abgeänderten Bochumer Verfahren und der Einfluß des Aschengehaltes der Kohle auf die sich ergebenden Zahlen*. Die Abweichung infolge von Oxydation ist unabhängig von der Kohlensorte, aber abhängig von der Erhitzungszeit u. einem konstanten Faktor, der für jeden Tiegel verschieden ist. Beim Mischen der Kohle mit verschiedenen Mengen Kohlenasche wurde eine Erhöhung des Wertes für die Menge der flüchtigen Stoffe beobachtet. Bei Verss. mit Quarzmehl wurde bei einer Kohle eine Verringerung der flüchtigen Stoffe gefunden, bei einer zweiten Kohle ein unregelmäßiges Zahlenergebnis. Die zum Entgasen der Gemische nötige Zeit nahm mit steigendem Aschengehalt ab. Die Art des zugesetzten indifferenten Stoffes ist für das Ergebnis u. das äußere Aussehen des Kokskuchens von Einfluß (vgl. Chem. Weekblad 20. 304; C. 1923. IV. 343), was von besonderer Bedeutung für die Ermittlung des Backvermögens einer Kohle ist. (Chem. Weekblad 20. 553—55. 1923. Rotterdam.)

GROSZFIELD.

F. Foerster und J. Probst, *Über die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und Koks*. Das Eschkasche Verf. zur S-Best. erwies sich bei sehr S-reichen erdigen Braunkohlen als unzuverlässig. Die Methode von BRUNCK (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1560; C. 1905. II. 1382) liefert dagegen zuverlässige Werte, ist jedoch wegen des benötigten CoO nicht billig. Die Vff. verfahren daher wie folgt: 1 g Substanz werden mit 1—2 g MgO + Na₂CO₃ (2 : 1) innig gemischt u. in einem eben in ein 30 cm langes Verbrennungsrohr passenden Porzellanschiffchen unter Überleiten eines langsamen durch einen B'asenzähler gehenden O-Stromes gelinde erhitzt, dann die Temp. an der Seite des O-Eintritts bis zum Aufglühen der M. gesteigert u. mit 2 Schlitzbrennern allmählich fortschreitend erhitzt. An das Verbrennungsrohr ist ein mit ammoniakal. H₂O, beschicktes Peligotrohr angeschlossen. Rohr u. Schiffchen werden nach dem Erkalten im O-Strom mit verd. HCl ausgespült, mit dem Inhalt der Vorlage gereinigt, einige Min. gekocht, filtriert u. mit BaCl₂ gefällt. (Brennstoffchemie 4. 357—58. 1923. Dresden, Techn. Hochsch.)

D. Holde und S. Weill, *Anilin als analytisches Reagens in der Brennstoffchemie*. Vff. stellten an der Hand einer Reihe von Verss. fest, daß mit W. gesätt. Anilin ein vorzügliches Lösungsm. für Steinkohlenteeröle ist, während Mineralöle nur äußerst wenig gel. werden, u. schlagen vor, Anilin an Stelle von Dimethylsulfat zu verwenden, welches häufig versagt u. wegen seiner Giftigkeit wenig beliebt ist. (Brennstoffchemie 4. 177—79. 1923. Berlin.)

FRANCKENSTEIN.

E. Casimir, *Über die Teerzahlbestimmungen in Mineralölen*. Vf. prüfte die Methoden von HOLDE, MARCUSSON u. SCHWARZ u. KRAMMER nach u. fand, daß nach den Angaben von KRAMMER ungenaue Werte gefunden werden, da auch neutrale Öle entfernt werden. (Petroleum 19. 763—65. Campina.) FRANCKENSTEIN.

B. Kattwinkel, *Neue für die Betriebspraxis geeignete Vorrichtung zur Bestimmung organischer Dämpfe (Benzol, Benzin) im Gase mittels aktiver Kohle*. Die bisher verwendeten mit akt. Kohle arbeitenden App. weisen große Mängel auf; die neu konstruierte von der Firma ALBERT DARGATZ-Hamburg hergestellte Apparatur ist sehr einfach im Aufbau, wird durch überhitzten Dampf beheizt u. läßt sich sehr bequem handhaben. Kontrollverss. erwiesen das sehr exakte Arbeiten. (Brennstoffchemie 4. 179—80. 1923. Gelsenkirchen.) FRANCKENSTEIN.

—, *Neuer Benzolbestimmungsapparat*. Der App. dient zur Best. von Bzl. im Leuchtgas mittels akt. Kohle nach der Methode von BERL, ANDRESS u. MÜLLER (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 125. 278. 332; C. 1921. IV. 152. 444. 1922. IV. 464) u. besteht aus einem doppelwandigen Metallzylinder (isoliert), dessen innerer Teil zur Aufnahme der Kohle dient, während der Mantel als Liebigkühler eingerichtet die schnelle Abkühlung der erhitzten Kohle nach dem Abdestillieren ermöglicht. Mit dem Absorptionsgefäß ist ein Dargatzscher Dampfüberhitzer verbunden. Der App. wird von der Firma DARGATZ, Hamburg 1, Pferdemarkt 66, hergestellt u. vertrieben. (Gas- u. Wasserfach 66. 699—700. 1923.) RASZFELD.

Société Lyonnaise des Eaux et de L'Éclairage, Seine, Frankreich (Erfinder: J. Versepuy). *Gewinnen von Kohlenwasserstoffen*. Steinkohlenteer wird von dem unter 250° sd. Anteilen befreit, u. mit Steinkohle, die viel flüchtige Bestandteile enthält, oder mit bitumenreicher Braunkohle gemischt. Das Gemisch wird langsam in Retorten oder Autoklaven auf 250° erhitzt; will man eine möglichst hohe Ausbeute an fl. Prod. u. geringe Gasausbeute, so erhitzt man das Gemisch längere Zeit im Autoklaven bei 2—20 atm. Bei vorsichtigem Aufheben des Drucks entweichen die Gase u. die unter 250° sd. Prod., man steigert die Temp. allmählich so, daß kein Anthracen usw. verdampft, man erhält dem Petroleum von Borneo ähnliche Prodd. in guter Ausbeute. Das Ergebnis wird verbessert, wenn man während des Erhitzens H₂ in den Autoklaven einpreßt. Die erhaltenen Prodd. lösen sich in A. F. P. 563221 vom 23/5. 1922, ausg. 29/11. 1923.) FRANZ.

Franz Bayschlag, Berlin, und **Robert Ganßen**, Berlin-Grunewald, *Verwertung von Ölschiefer zur Gewinnung von Öl, Ziegelsteinen u. anderen keram. Prodd. u. Material für Temperguß*, dad. gek., daß man den Ölschiefer nach der Zerpochung in starker Schicht zuerst von grobem Schwefelkies befreit, sodann ihn, gegebenenfalls nach dem erforderlichen Zusatz von Sand, Ton, Lehm, Mergel oder kohligem oder anderem geeignetem Material, vermittelt Pressen in die gewünschten Formen bringt u. nun während des Brandes in Ziegeleiofen durch Einw. von Wasserdampf oder eines Gemisches von Luft u. Wasserdampf, auch von dem Schwefel des feinen Schwefelkieses befreit, wobei der Wasserdampf durch Zuführung u. Verbrennung der permanenten Schwelgase des Ölschiefers in den Öfen gewonnen werden kann. — Nur durch die Vereinigung der erwähnten, an sich zu gleichem Zweck bereits verwendeten Maßnahmen wird eine technisch genügende Entschwefelung u. Vergasung erzielt. (D. R. P. 388662 Kl. 80b vom 10/9. 1921, ausg. 17/1. 1924.) KÜ.

Eugene E. Ayres Jr., Chester, Pa., übert. an: *The Sharples Specialty Company*, Philadelphia, *Zerstören von Emulsionen von Wasser in Ölen*. (Can. P. 230077 vom 15/4. 1922, ausg. 3/4. 1923. — C. 1923. IV. 752) OELKER.

Henri Mony, Seine, Frankreich, *Spalten von Petroleumkohlenwasserstoffen*. Hoch sd. Petroleumdest., wie Leuchtpetroleum, werden unter Zusatz von Stoffen, die das Spalten erleichtern, z. B. FeS, Sb₂S₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, Ca(Cl)₂, langsam

destilliert; das Destillieren wird erforderlichenfalls, unter Zusatz von SbCl_3 , K-Tartrat, K_2CO_3 wiederholt. Die erhaltenen niedrig sd. Prodd. dienen als *Motortreibmittel*. (F. P. 563204 vom 19/5. 1922, ausg. 29/11. 1923.) FRANZ.

André Manéa, Bukarest, *Umwandlung bituminisierbarer Kohlenwasserstoffe aus Rohölen in Bitumen*. (D. R. P. 385283 Kl. 80b vom 23/1. 1921, ausg. 22/11. 1923. F. Prior. 17/11. 1920. — C. 1923. II. 598.) KÜHLING.

Charles Louis Maurer, Paris, Frankreich, *Trocknen von Holz*. Das frische Holz wird mit solchen Gasen oder Dämpfen von Fl. behandelt, die zwar den Zellinhalt, nicht jedoch die Ligninsubstanz zerstören, u. alsdann in noch teilweise mit W. imprägniertem Zustande der Einw. von Luft ausgesetzt. (Can. P. 232011 vom 13/12. 1922, ausg. 18/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

N. V. Netherland Colonial Trading Company (Erfinder: V. Vandevoorde), Brüssel, Belgien, *Mittel zum Imprägnieren und Konservieren von Holz*. (Schwed. P. 54073 vom 6/8. 1921, ausg. 21/3. 1923. Blg. Prior. 8/9. 1920. — C. 1923. IV. 687.) SCHOTTLÄNDER.

Charles F. Staudenmayer, Baltimore, V. St. A., *Künstlicher Brennstoff*, bestehend aus gemahlener Kohlenasche, Holzmehl u. Teeröl. (A. P. 1477671 vom 7/7. 1922, ausg. 18/12. 1923.) KÜHLING.

General Motors Research Corporation, V. St. A., *Motortreibmittel*. Man setzt den fl. Brennstoffen Aryl- oder Alkylmetallverb., am besten Bleitetraäthyl zu. (F. P. 562404 vom 26/6. 1922, ausg. 10/11. 1923. A. Prior. 15/4. 1922.) FBZ.

Charles Chandoir, Seine, Frankreich, *Motortreibmittel*. Man vermischt 480 kg NH_4NO_3 mit 46 kg A. u. der zum Lösen nötigen Menge W. (F. P. 563243 vom 24/5. 1922, ausg. 29/11. 1923.) FRANZ.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Gebr. Heine, Viersen, *Alkoholierschleuder*, insbesondere für Schießbaumwolle, gek. durch eine stehende oder hängende Pendelschleuder mit einer unter Öl oder sonstigen Fl. wirkenden Anschlagscheibe. — Bei außergewöhnlichem Ausschlag der Schleudertrommel wird die durch das Anschlagen erzeugte Reibungswärme von der Fl. aufgenommen, so daß eine Entzündung der A.-Dämpfe ausgeschlossen ist. — Die Entleerung der Schleuder erfolgt von unten, wobei der Ötopf durch eine Schutzglocke abgedeckt ist. (D. R. P. 303910 Kl. 78c vom 14/8. 1917, ausg. 14/4. 1921.) OELKER.

Gebr. Heine, Viersen, *Alkoholierschleuder*, insbesondere für Schießbaumwolle, nach Hauptpat. 303910, 1. gek. durch drehbare Zwischenglieder zwischen Trommelle u. Ötopf. — 2. gek. durch Abdeckungen, um der quirlenden Wrkg. der drehbaren Zwischenglieder oder der an der Anschlagscheibe u. dem Ötopf vorhandenen Vorsprünge u. Vertiefungen zu begegnen. — Durch die Anordnung der Zwischenglieder wird einer Funken- u. Wärmeentwicklung vorgebeugt. (D. R. P. 304340 Kl. 78c vom 11/9. 1917, ausg. 22/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 303910: vorsteh. Ref.) OELKER.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., *Sprengluftpatrone*. Bei der durch das Pat. 301800 geschützten Patrone wird die Patronenfüllung in zwei oder mehrere Umhüllungen eingeschlossen, von denen eine mit flammertötenden, schwer- oder unverbrennbaren Bestandteilen imprägniert ist. — Es kann auch der Zwischenraum zwischen den Umhüllungen mit flammertötenden Bestandteilen (Ton, Lehm o. dgl.) ausgefüllt werden. (D. R. P. 385859 Kl. 78e vom 22/8. 1915, ausg. 13/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 301800; C. 1923. II. 503.) OELKER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Gewinnung eines durch Knallquecksilber explodierenden Sprengstoffs ohne Salpetersäure*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die Alkyldichloramine zwecks Erhöhung der Sprengkraft mit ent-

sprechenden Mengen sauerstoffreicher Körper (Chlorate, Nitrate, Peroxyde, Perborate etc.) gemischt werden. (D. R. P. 302570 Kl. 78c vom 14/4. 1915, ausg. 26/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 301799; C. 1920. IV. 422.) OELKER.

Chemische Fabrik Kalk, G. m. b. H., Köln, Hermann Oehme, Köln-Kalk, und Ernst Kirchner, Schlebusch, *Herstellung von Glykolnitraten aus den Nitrierungsprodukten gasförmiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe*, dad. gek., daß man die Nitrierungsprodd., gegebenenfalls nach Vorbehandlung mit W. bei höherer Temp., mit neutralem Na₂SO₃ in wss. Lsg. behandelt u. nötigenfalls das von der Sulfitslg. abgetrennte Nitrierungsöl mit Alkalien in wss. Lsg. neutralisiert. — Es werden aus den Nitrierungsölen die Glykolnitratre unter Vermeidung der Ausscheidung fester, harziger Stoffe gewonnen. (D. R. P. 386687 Kl. 12o vom 28/12. 1921, ausg. 15/12. 1923.) OELKER.

Christen Johannes Stautsböll Lundsgaard, Vejlen, Dänemark, *Sprengstoff*. Der insbesondere als Zwischenladung für Sprengkapseln verwendbare Sprengstoff besteht aus einem oder mehreren Perchloraten einer organ. cykl. Aminoverb. oder einem Deriv. derselben, u. zwar für sich allein oder im Gemisch oder in Verb. mit anderen Sprengstoffkomponenten. Es können z. B. verwendet werden die Perchlorate der verschiedenen Phenylendiamine, des Benzidins, der Toluidine, Naphthylamine, des Pyridins, Aminoazobenzols usw. — Diese Perchlorate zeichnen sich durch große Sprengwrkg. u. Stabilität aus u. sind im Gegensatz zu den bekannten Perchloratsprengstoffen leicht initiierbar. (D. R. P. 387624 Kl. 78c vom 9/9. 1920, ausg. 2/1. 1924.) OELKER.

Vittorio Martignoni, Molassana b. Genua, *Herstellung wasserdichter Zündschnüre*, dad. gek., daß sie in der Hitze mit einem aus Kautschuk, Asphalt, Guayulegummi, Ricinusöl u. Ozokerite bestehenden Gemisch überzogen werden. — Der Überzug, der auf der Zündschnur durch Durchziehen derselben durch ein Zieh-eisen aufgetragen wird, wird nicht brüchig, wenn die Zündschnur an trockenen Orten aufbewahrt wird. (D. R. P. 385211 Kl. 78e vom 15/3. 1922, ausg. 20/11. 1923.) OELKER.

Edward Arthur Barne, übert. an: The California Cap Company, Oakland, Calif., *Herstellung von Knallquecksilber*. Hg., HNO₃ u. A. werden in getrennten, kontinuierlich fließenden Strömen unter Einhaltung eines bestimmten Mengenverhältnisses in eine Reaktionskammer geleitet, in welcher eine Temp. von vorher bestimmter Höhe konstant aufrecht erhalten wird. (Can. P. 230045 vom 6/10. 1922, ausg. 3/4. 1923.) OELKER.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Initialzündung*. Nach dem Pat. 333748 (C. 1924. I. 386) werden der gemäß dem Hauptpat. 362350 verwendeten Zündmasse als Verbrennungsträger Acetylenide der Schwermetalle zugesetzt. — Dies Verf. wird in der Weise verbessert, daß man den Zündsätzen zur Vermeidung der Entmischung Dextrin zufügt. (D. R. P. 385027 Kl. 78e vom 25/2. 1916, ausg. 19/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 362350; C. 1923. II. 503.) OELKER.

Hans Rathsburg und Walter Friederich, Deutschland, *Herstellung von Zündsätzen*. Bas. Salze u. Mischsalze oder Doppelsalze, die entweder teilweise basischer, ganz basischer oder mehrfach bas. Natur sein können u. beim Zusammenfließen von Lsgg. II. Salze des Tetrazols oder seiner Derivv. in Ggw. von Alkalien allein oder in Gemeinschaft mit Lsgg. von Salzen von Nitrokörpern mit oder ohne Alkalien, oder auch anderen explosiven Körpern mit Metallsalzlsgg. entstehen, werden für sich allein, in Mischung miteinander oder mit bereits bekannten Zündsätzen u. Zündsatzbestandteilen als Ladung für Sprengkapseln, Zündhütchen, Flobertmunitoin, detonierende Zündschnüre etc. verwendet. — Diese Zündsätze sind nicht hygroskop. u. daher sehr lagerbeständig, auch in Berührung mit Cu, Messing, Fe, Zn, Al u. ihren Legierungen. Durch Zusätze von Calciumsilicid oder leicht ver-

brennlichen Metallen, wie Al oder Mg, kann man die Temp. der Zündflamme steigern. (F. P. 554390 vom 24/7. 1922. ausg. 9/7. 1923. u. Dän. P. 31856 vom 17/7. 1922, ausg. 4/6. 1923. D. Prior. 27/3. 1922.) OELKER.

Carbonit A.-G., Hamburg, und Edwin Köhler, Schlebusch, Bez. Düsseldorf, *Aufbereitung von Perchlorat aus Munition*. Das mit Nitrokörpern verunreinigte $KClO_4$ wird bei verhältnismäßig niedriger Temp. in einer Trockendarre unter häufigem Wenden des Gutes getrocknet, wodurch jede höhere Erhitzung, die bei einem mit Nitrokörpern verunreinigten $KClO_4$ mit großen Explosionswirkungen u. Entw. gesundheitsschädlicher Gase verbunden ist, vermieden wird. Nach Beendigung des Trockenprozesses wird das $KClO_4$ zu Sprengstoffen verarbeitet, wobei die in ersterem noch enthaltenen Mengen an Nitrokörpern Berücksichtigung finden. (D. R. P. 386996 Kl. 78c vom 18/10. 1921, ausg. 19/12. 1923.) OELKER.

Vickers Limited, Westminster Broadway, Grafsch. London, *Rauchentwickler*. (D. R. P. 387267 Kl. 78d vom 21/5. 1922, ausg. 22/12. 1923. — C. 1922. IV. 1155 [E. P. 183173].) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Oswald Stadler, *Sulfurierte Öle und Vorschläge zu deren analytischer Bewertung mit Rücksicht auf praktische Verwendung in der Lederindustrie*. Für die Bewertung von *Türkischrotölen* werden folgende Prüfungen empfohlen: 1. Löslichkeit in k. dest. W. 2. Best. der nicht neutralisierten Anteile. 3. Rk. des Öles u. einer 10%ig. Auflösung in dest. W. 4. Best. der Asche, Feststellung der Alkalibasis. 5. Best. der reinen Fettsäureanhydride (gemeint ist Gesamt fettgehalt), 6. der an Fettsäure u. Asche gebundenen Menge SO_2 . Im allgemeinen entspricht die als „Türkischrotöl 50%ig., handelsüblich“ bezeichnete Ware in Hinsicht auf Fettgehalt den Anforderungen des Gerbers. Zur Schnellgerbung als Zusatz im Gerbfaß erscheint neutrales Öl empfehlenswert, als Narbenöl u. Zusatz zu Appreturen stark saures, hochsulfuriertes Öl, zu Lickerzwecken bei Chromoberleder saures, schwach sulfuriertes, wenn es allein, jedoch neutrales Öl, wenn es mit anderen Fetten zusammen verwendet wird. Die Bewertung *sulfurierter Tranc* hat ähnlich wie die der Türkischrotöle zu geschehen, doch sind auch Unverseifbares, an dem ein reiner sulfurierter Tran nicht mehr als 2% haben soll, ferner oxyfettartige Anteile, welche gerbungsfördernd sind, zu berücksichtigen. *Emulsionsöle* werden durch Mischen des Türkischrotöls oder sulfurierten Tranes mit Mineralölen u. Klären dieser Gemische mit Sprit oder anderen flüchtigen Lösungsm. hergestellt. Die Arbeit enthält eingehende qualitative u. quantitative Prüfungsvorschriften für diese Öle. Als n. ist in bezug auf Emulgierbarkeit ein Öl anzusehen, von dem 2 cm in 18 cm dest. W. von Zimmertemp. 6 Stdn. lang emulgiert bleiben. (Collegium 1923. 284 bis 294. 1923.) GERNGROSS.

R. Lauffmann, *Die reduzierende Wirkung künstlicher Gerbstoffe bei der Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung*. Da in neuerer Zeit immer mehr mit der Verwendung künstlicher Gerbstoffe gerechnet werden muß u. da das bei pflanzlichen Gerbstoffen u. Gerbstoffauszügen angewendete Verf. von VON SCHRÖDER zunächst nur hierfür ausgearbeitet worden ist, so untersuchte Vf., welche reduzierenden Wrkgg. die künstlichen Gerbstoffe unter den Bedingungen dieses Verf. besitzen, u. fand dabei folgende Gesamtmengen an reduzierenden Stoffen (als Traubenzucker + Rohrzucker berechnet), wobei der Hauptteil auf die unmittelbar reduzierenden, der kleinere Teil auf die nach der Inversion usw. reduzierenden Stoffe entfällt: Neraldol ND 0,9% (in der Trockensubstanz 2,8%), Ordoval G 0,8% (2,5%), Ewol 0,9% (3%), Esco 1% (2,9%), Carbatan Spezial 2,1% (5,7%), Carbatan A 1,4% (3,8%), Carbatan R 1,7% (5,4%). Da diese Gehalte an reduzierenden Stoffen geringer sind als bei den meisten Gerbstoffauszügen (Quebrachoauszug 0,6%, dagegen Fichten-

rindenauszug 3,4%, Eichenholzauszug 6%, Kastanienholzauszug 6%, Mimosenrindenauszug 4,3%, Myrobalanenauszug 5%, Sumachauszug 3,9% im Mittel bei flüssigen Auszügen) u. da ferner zur Beurteilung der Ergebnisse berücksichtigt werden muß, daß die künstlichen Gerbstoffe pflanzlichen Gerbstoffauszügen, etwa zur Klärung u. Aufhellung, nur in geringer Menge zugesetzt werden u. bei der Gerbung nur anteilig, ebenfalls in verhältnismäßig nur geringer Menge verwendet werden, da ferner die Zuckerbest. im Leder im wss. Lederauszug ausgeführt wird u. dabei nur ein kleiner Teil der im Leder vorhandenen künstlichen Gerbstoffe in die Lsg. übergeht, so kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Ergebnisse der Zuckerbest. in Gerbstoffauszügen u. Ledern durch die Ggw. von künstlichen Gerbstoffen der untersuchten Art in einem für die Beurteilung wesentlichen Maße nicht erhöht werden. (Ledertechn. Rdsch. 15. 137—38. 1923.) LAUFFMANN.

Maurice Bourguignou übert. an: La Société du Fentre, Paris, Vermeidung der Schädigung der Woll- oder Haardecke bei dem Schroöden von Fellen. (Can. P. 229188 vom 21/2. 1922, ausg. 27/2. 1923. — C. 1923. IV. 271.) SCHOTTLÄNDER.

Engen von Markus, Budapest, Herstellung von Leder aus Därmen, dad. gek., daß man die Därme nach möglichst vollständiger Entfernung der in W. l. Salze u. Leimstoffe in einem Alkalibad unter gleichzeitiger Entfettung u. Schwellung mechan. bearbeitet, hierauf nach Auspressen zwecks Füllung, Gerbung u. Färbung der Einw. von Chemikalien aussetzt, trocknet, dann, um geschmeidig zu machen, in geeigneten Lsgg. nochmals mechan. bearbeitet u. fertig trockenet. — Das Entfernen der in W. l. Salze u. Leimstoffe aus den rohen Därmen erfolgt zweckmäßig mit in der Längsrichtung der Fasern fließendem W. bis zum Verschwinden einer groben Leimrk. Nach mechan. Bearbeitung in einem aus 5%ig. Na₂CO₃-Lsg. unter Zusatz halbharter Seifenlsg. bestehenden Bade werden die Därme unter gleichzeitiger Entfettung u. Reinigung geschmeidig. Die hierbei stark geschwellten Därme werden zuletzt zwecks Entleerung der Gewebezellen zwischen Walzen stark ausgepreßt, wobei sich die Zellwände nur mäßig zusammenziehen. In die alsdann lediglich aus leeren Zellfasern bestehenden Därme können die Füll- u. Farbstoffe nach den für die Textil- u. Lederindustrie bekannten Methoden unter Verwendung von Bädern oder Bäderreihen entweder in Form von Ndd. oder durch unmittelbare chem. Einw. einverleibt werden. Verwendet man z. B. erst ein CaCl₂-, dann ein NH₄-Oxalatbad, so entsteht tief zwischen den Fasern u. im Innern der Gewebezellen ein Nd. von Ca-Oxalat. Man kann auch solche Chemikalien verwenden, die in den Zellen oder zwischen den Fasern durch die Zellsubstanz chem. gebundene Verbb. bilden, wobei die Därme gewissermaßen gegerbt werden. Behandelt man die Därme erst mit einem FeCl₃-Bad u. dann mit einer Lsg. von K₄Fe(CN)₆, so wird das entstandene (Fe₂)₂·(Fe[CN]₆)₃ chem. gebunden, ebenso auch das durch Verwendung eines HCl- u. AgNO₃-Bades entstandene AgCl, bezw. das durch nachfolgendes Belichten der Därme gebildete Ag-Suboxyd. Die Därme können auch gleichzeitig mit der Füllung u. Gerbung oder daran anschließend mit organ. Farbstoffen, wie Nigrosin oder Brillantgrün, gefärbt werden. Noch geschmeidigere Prodd. erhält man durch mechan. Bearbeitung der gefüllten u. gefärbten Därme in Bädern mit Amylalkohol, Glycerin oder Lactaten oder neutralen Seifenlsgg. oder deren Kombinationen mit Ölen. Legt man die bereits gefüllten Därme längere Zeit in mit Na₂CO₃ vermischten Mehlbrei u. macht sie dann mit Glycerin oder Amylalkohol geschmeidig, so erhält man ein glacedelederartiges Erzeugnis. Die Prodd. sind nach dem Trocknen nicht mehr starr u. hornig, auch in feuchtem Zustande haltbar u. lassen sich nähen, leimen, lackieren, k. oder w. pressen u. kalandern. (D. R. P. 377487 Kl. 28a vom 13/2. 1921, ausg. 20/6. 1923. Ung. Prior. 18/8. 1920. Schwz. P. 97874 vom 27/6. 1921, ausg. 16/2. 1923. Ung. Prior. 18/8. 1920.) SCHOTTL.

V. B. Goldberg & Eidam, Wien, *Geschmeidigmachen von Leder oder dessen aus Ledermaterial bestehenden Ersatzstoffen*. Man behandelt das Leder mit den Methyl-, Äthyl- oder Amylethern der Oxyfettsäuren der natürlichen Fette oder der geblasenen, also oxydierten Fettsäuren aus diesen Fetten, für sich oder im Gemisch mit Neutralfetten. — Bei Verwendung dieser Lederschmiermittel wird sowohl das Ausschlagen von Cholesterinen als auch die bei Anwendung der Ester einwertiger Alkohole mit n. Fettsäuren eintretende Oxydation u. damit zusammenhängend, die schädliche Erwärmung des gefetteten Leders, sowie das bei Anwendung von Tranen auftretende Ausharzen der letzteren vermieden. Infolge ihrer verhältnismäßig geringen Viscosität dringen diese Schmiermittel leicht u. rasch in das Leder ein. (Oe. P. 89789 vom 6/3. 1917, ausg. 25/10. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

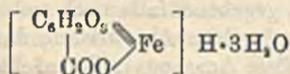
Zellstoffabrik Waldhof, Hans Clemm, Mannheim-Waldhof, und Richard Willstätter, München, *Verfahren zur Gewinnung von Gerbstoffen, Harzen und anderen löslichen Bestandteilen aus Holz und ähnlichen cellulosehaltigen Stoffen* mittels geeigneter Lösungsm. unter Flüssigkeits- oder Gasdruck, dad. gek., daß man die Lösungsm. auf das zu extrahierende Gut bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temp., jedoch unter sehr hohem Druck, einwirken läßt. — Hierbei erleiden weder der zu extrahierende cellulosehaltige Ausgangsstoff noch die Extraktstoffe eine Schädigung oder Zers. durch die sonst erforderlichen hohen Temp., außerdem werden auch wesentlich bessere Ausbeuten erzielt. — Man übergießt z. B. das cellulosehaltige Gut in einem geeigneten Behälter mit dem Lösungsm., wie Aceton, oder Lösungsmittelgemisch u. drückt sodann, ohne zu erwärmen, Preßluft oder ein anderes Gas oder auch Fll., zweckmäßig das gleiche zur Extraktion dienende Lösungsm., in den geschlossenen Behälter ein. Nach genügend langer Einw. wird das Lösungsm. abgelassen u. die Maßnahme gegebenenfalls noch mehrmals wiederholt. Die Wrkg. kann nötigenfalls noch dadurch erhöht werden, daß man den Behälter mit dem zu extrahierenden cellulosehaltigen Ausgangsstoff zunächst evakuiert, das Lösungsm. in die unter Vakuum stehende M. einsaugen läßt u. dann erst unter Druck setzt. Die extrahierten *Gerbstoffe* u. *Harze* werden dann in üblicher Weise durch Abdestillieren des Lösungsm. gewonnen. Das in dem Holz oder der extrahierten Pflanzenfasermasse zurückgebliebene Lösungsm. kann ebenfalls durch Dest. im Vakuum oder durch Verdrängung mittels geeigneter Fll. (z. B. W. bei Extraktion mit Aceton) leicht wiedergewonnen werden. (D. R. P. 377654 Kl. 28a vom 20/10. 1916, ausg. 23/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen etc.

Fritz Zetzsohe, *Bildung und Altern der Schriftzüge*. G. Vieli, G. Lilljeqvist und A. Loosli, *Die primären Tintensalze der Eisentinten*. Die B. der Schriftzüge vollzieht sich nach Ansicht der Vff. entweder in neutralem, vorzugsweise wahrscheinlich aber in saurem, keinesfalls in alkal. Medium. An Schriftstücken kann man bzgl. des Alterns folgende Stufen feststellen: 1. die kurz nach dem Schreiben unter dem Einfluß teilweiser Neutralisation auftretende Vorstufe, B. teils l., teils unl. fast farblosere Tintensalze. 2. Übergang dieser Verb. in blaufarbige, unl. primäre Tintensalze unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, sich mit 1 zum größten Teil überdeckend, erforderlich sind hierzu mehrere Tage. 3. Verwandlung der blauen Schrift in braune (B. sekundärer Tintensalze) durch Luft u. Feuchtigkeit; Dauer 20–30 Jahre. 4. Allmähliches Verblässen der dunkelbraunen Verb. zur Farbe des $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Dauer hundert oder mehr Jahre. Vff. unternahmen zunächst zur Feststellung u. analyt. Identifizierung der bei diesen Vorgängen gebildeten Eisensalze deren synthet. Darst. Nach obigen Darlegungen sollte aus Gallussäure, FeSO_4 , NaOH u. O_2 Ferrigallat entstehen. Es wurde auch ein tiefblaues Fe-Salz erhalten, dessen Analysen jedoch nicht einheitliche Werte lieferten, was auf Oxydationswrkg.

zurückzuführen war. In der Schüttelente ergab sich dementsprechend auch ein größerer O₂-Verbrauch, als zur Oxydation von Fe^{II} zu Fe^{III} erforderlich gewesen wäre; molare Verhältnisse wurden nicht erreicht. Es wurde hierbei auch die Abspaltung von CO₂ aus den Tintensalzen festgestellt, die von der COOH-Gruppe stammt. Durch diese CO₂ wird die Weiteroxydation des Fe-Salzes der Gallussäure schließlich ganz unterdrückt. Nach den experimentellen Ergebnissen berechnet sich der Stillstand der Oxydation bei 37,2% CO₂ („CO₂-Grenzwert“), u. in dem geringen CO₂-Gehalt der Luft ist der Hauptgrund für das Altern der Schriftzüge zu sehen. Wie Ferrigallat spalten auch die Fe-Salze anderer Oxycarbonsäuren CO₂ ab; ihre Grenzwerte sind sehr verschieden (Tabelle vgl. Original).

Bei der Reindarst. der Tintensalze stellten Vff. fest, daß die bisher in der Literatur beschriebenen Verb. niemals rein gewesen sind. Die Reindarst. erfordert Vermeidung der Weiteroxydation des einmal gebildeten Salzes bis zur vollständigen Trocknung. Aus Salicylsäure + FeSO₄ + NaOH entstand als einzige Verb. sowohl bei Überschuß der Säure als auch des FeSO₄ nur *Disalicylatoferrisäure*. Als ursprüngliches Tintensalz der Gallussäure existiert nur eine Verb.: *Ferrimonogallat*, bzw. die *Monogallatoferrisäure*; in vollkommen neutralem Medium bildet sich hieraus bei Fe-Überschuß *Ferritrimonogallatoferrat*, das somit unter besonders günstigen Umetänden zu den Bestandteilen von Schriftzügen zu zählen ist. Bzgl. des Verhältnisses Phenol: Fe in den Tintensalzen stellten Vff. folgendes fest: für die Existenz des Typs 1:1 sind im allgemeinen 3 OH-Gruppen nötig, von denen eine von einer COOH oder SO₃H-Gruppe geliefert werden kann; bei Ggw. von 2 OH-Gruppen entsteht der Typ 2:1. Mit bezug auf die Farbe kann man unterscheiden: rote Reihe = *Ferrisalze der Salicyl-, β-Resorcyll- u. Gentisinsäure*;



blaue Reihe = *Ferrisalze der Gallussubstanzen, der Protocatechusäure u. des Brenzcatechins*. Der Unterschied ist allein bedingt durch die relative Stellung der OH u. COOH-Gruppen. Verb. die

diese Gruppen in m-Stellung besitzen, geben keine oder nur schwach farbige grüne ll. Salze. Die Molekulargröße der Salze läßt sich, da sie unl. u. bei höherer Temp. zersetzlich sind, vorläufig nicht angeben; ebenso sind einstweilen auch Konstitutionsformeln noch nicht mit Sicherheit aufzustellen. Vff. geben dem Ferrigallat nebenstehende Formulierung.

Die allgemeinen Eigenschaften der reinen Tintensalze sind folgende: mit Ausnahme der roten Salze sind sie, einmal ausgeschieden u. gut getrocknet, unl. in W. u. organ. Lösungsm. Durch Alkalien, Alkalicarbonate u. NH₄OH werden sie beim Überschuß gel. unter Farbveränderung. Durch Mineralsäuren, C₂O₄H₂, Kleesalz, Wein-, Milch- u. andere Oxyssäuren werden sie zerlegt, durch CH₃COOH aber nur schwer angegriffen. Durch saure Red. wird das Ferrisalz schon in der Kälte zerlegt; alkal. Reduktionsmittel zerlegen in der Kälte langsam, schneller u. bei großem Überschuß in der Wärme. Oxydationsmittel verändern ebenfalls schnell. Die meisten Salze sind mikrokristallin., ohne F., u. kristallwasserhaltig; das W. wird oft erst bei 100° im Vakuum vollständig abgegeben. Mit K₄Fe(CN)₆ wird Berlinerblau, mit H₂S sofort FeS gebildet. In den Tintensalzen liegt Fe nur in 3-wertiger Form vor. — Von Estern der Gallussäure wurden ebenfalls Tintensalze dargestellt. Ihre Unters. ergab, daß die Estergruppe auch unter CO₂-Entw. abgespalten wird; ihr CO₂-Grenzwert ist recht niedrig: für *Pentaferritannat*, z. B. 6 Vol.-%, für die Eisensalze der anderen Polygalloylverb. 3 Vol.-%. Die Polygalloylsalze sind erheblich heller als die der Monogalloylderivv.; in reinem Zustand sind sie violettstichig, die oxydierten Ferrisalze erscheinen meist blau bis dunkelblau. Der Wassergehalt scheint charakterist. zu sein: auf jede Galloylgruppe kommen 2 Mol. W. — In saurem Medium ist, wie besondere Verss.

gezeigt haben, die Oxydation ebentalls bedeutend. O₂-Verbrauch u. CO₂-Abgabe steigen bis zu einem Maximum im Neutralpunkt. Der Träger der blauen Farbe ist auch in diesem Falle das *Ferrigallat*, das aus den Lsgg. isoliert werden kann. Vielleicht sind auch die Oxydationsprodd. mit den in neutralem Medium erhaltenen ident., so daß für die B. der sekundären Tintensalze es gleichgültig ist, ob der Prozeß anfangs in saurem oder neutralem Medium verläuft.

Für die Aufklärung der durch Oxydation aus den primären Salzen entstehenden sekundären Tintensalze ist es wichtig zu wissen, ob das OH zuerst oxydiert u. dann die COOH-Gruppe abgespalten wird, oder umgekehrt. Die OH-Gruppen kommen, da sie durch Fe besetzt sind, als Angriffspunkt für den Sauerstoff nicht in Frage, es bleiben also nur die H-Atome übrig, die vor oder nach Abspaltung von CO₂ noch vorhanden sind. Falls die Oxydation nach der erstgenannten Art verlaufen würde, müßte demnach durch Zugabe eines H₂-Aktivators die Oxydation beschleunigt werden, oder sie müßte, falls alle H substituiert sind, ganz aufhören. Das ist aber nicht der Fall, denn auch das Salz der Dibromgallussäure spaltet CO₂ ab, u. Verss. mit einem Katalysator zeigten, daß die Sauerstoffaufnahme nur solange schneller verläuft, bis Fe²⁺ zu Fe³⁺ oxydiert ist. Die Verss. sprechen daher für den Verlauf nach der 2. Art. Die Abspaltung von COOH tritt aber, wie Verss. gezeigt haben, erst durch freien O₂ in Erscheinung, ohne diesen verläuft sie bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam. Man kann sich vorstellen, daß das *Ferrigallat* O₂ bindet (Peroxyd?) u. daß das überlastete Mol. die COOH-Gruppe abstößt, um danach weiteroxydiert zu werden. — Der Zerfall von Gallaten scheint nicht auf Fe-Verbb. beschränkt zu sein, denn auch *Aluminiumgallat* spaltet CO₂ ab.

Als Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse ergibt sich für die Chemie der Eisengallusschriftzüge folgendes: nach dem Schreiben setzt ein Neutralisationsprozeß ein, unter dessen Einfluß sich als Vorstufe der eigentlichen Tintensalze die hellgrünen teils l., teils unl. Ferrosalze (*Ferrodigallat* bzw. *Ferromonogallat* u. *Ferrotannat*) bilden. Diese gehen durch Luft-O₂ sofort in die primären blauviolettten Tintensalze der Gallus- u. Gerbsäure über. Das Tintensalz der Gallussäure ist *Ferrimonogallat* (*Monogallatoferrisäure*), das des Tannins wahrscheinlich *Pentaferritannat*. Durch Abspaltung der COOH- bzw. Estergruppe entstehen aus letzteren die sekundären braunen Tintensalze. 8 Tage alte Schriftzüge bestehen wahrscheinlich aus einer Mischung der primären u. sekundären Salze. Infolge seines hohen CO₂-Grenzwertes hat *Ferrigallat* eine verhältnismäßig kurze Lebensdauer; die Verwendung der Gallussäure zur Tintenbereitung beruht aber auf den intensiver gefärbten Schriftzügen, als sie durch Tannin erhalten werden. Die Ggw. des Gallats dürfte die Lebensdauer der Ferritannate verlängern, da durch Zerfall des ersteren CO₂ geliefert wird, deren Konz. bald den niederen Grenzwert der Tannate erreichen kann. Durch das zugesetzte Gummiarabicum werden außerdem die Tintensalze gegen Luft-O₂ geschützt, andererseits wird die CO₂-Dissoziation gehindert, so daß der Oxydationsprozeß langsamer verläuft.

Versuche. Darst. der primären Tintensalze: Verb., die bei Ggw. von Alkali nicht oder wenig luftempfindlich sind, werden mit zur Neutralisation der FeSO₄-H₂SO₄ erforderlichen Menge n-Lauge in wenig W. gel., in die Schüttelente gebracht, die Luft durch ein Gasgemisch von 75% CO₂ + 25% O₂ verdrängt; nachdem die berechnete Menge FeSO₄-Lsg. zugegeben ist, wird bei 1/4 At. Überdruck mit dem Gasgemisch geschüttelt. Luftempfindliche Alkaliverbb. (Gallussäure, Pyrogallol, Tannin) werden mit der FeSO₄-Lsg. versetzt, bevor das Gasgemisch in die Ente tritt. Die auf einem Hartfilter abgesaugten Eisensalze werden mit CO₂-gesätt. W. bis zum Verschwinden der H₂SO₄ gewaschen u. in CO₂-Atmosphäre aufbewahrt. Die Verb. können auch durch Na₂SO₄ ausgeflockt werden. Trocknen über P₂O₅ im Vakuum (10—14 Tage). — *Monogallatoferrisäure* (*Ferri-*

monogallat), $C_7H_5O_6Fe$, aus 1,88 g Gallussäure in 30 ccm W., 2,78 g $FeSO_4 + 7H_2O$ in 20 ccm W. + 20 ccm n.-NaOH, violettblaues, mikrokristallin. Pulver, beim Erhitzen im Capillarrohr Zers. unter Verfärbung; mit verd. k. HCl klare, hellgelbe Lsg., weiter oxydiertes Salz gibt orange bis braune Lsgg. Mit Alkalien je nach der Menge blaue, weinrote u. gelbrote Lsgg., die sich bei Ggw. von O_2 verfärben. Konz. Lauge + Luft bewirken Abscheidung eines gelben Körpers (Gallofavin?); mit NH_4OH violette Lsgg. Exsiccatorrocknes Salz enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. W. u. nimmt ebensoviel an der Luft auf. In halbneutralem Medium entsteht dieselbe Verb., die jedoch in diesem Falle leichter oxydiert wird. — *Ferrisalz der Monogallatoferrisäure*(?), $C_{21}H_5O_{15}Fe$, $12H_2O$, aus 1,88 g Gallussäure in 10 ccm W. + 3,706 g $FeSO_4 + 7H_2O$ in 20 ccm W. + 26,6 ccm n. NaOH; gibt mit Salicylsäurelsgg. sofort stark rot gefärbte Lsgg. $K_4Fe(CN)_6$ reagiert sofort. Erwärmen auf $85-90^\circ$ gibt Fe_2O_3 . — *Ferridisalicylat (Disalicylatoferrisäure)*, $C_{14}H_9O_6Fe + 3H_2O$, 2,762 g Salicylsäure + 20 ccm n. NaOH + 20 ccm W. + 2,78 g $FeSO_4$ in 20 ccm W.; rote Nadelchen, unl. in k., wl. in h. W. mit blutroter Farbe, swl. in 92% ig. A. Sd. wss. Lsg. spaltet langsam CO_2 ab; mit $K_4Fe(CN)_6$ langsame B. von Berlinerblau. Durch Alkali anfangs rote, bei mehr Lauge gelbrote Lsg., Lsg. in wss. Pyridin blutrot. Durch k. verd. HCl langsame Zers. unter B. violetter Lsg. — *Ferrisalz der Protocatechusäure*, $C_7H_5O_4Fe + 3H_2O$, dunkelblauviolett, mikrokristallin. Pulver, l. in Alkali mit weinroter Farbe. — *Eisen(3)salz des Gallamids*, $C_7H_4ONFe + 2\frac{1}{2}H_2O$, dunkelblaues mikrokristallin. Pulver, Verh. wie voriges. — *Eisen(3)salz des Gallanilids*, $C_{18}H_8O_4NFe + 3H_2O$, dunkelviolett. — *Eisen(3)salz des Gallussäureäthylesters*, $C_9H_7O_6Fe$, dunkelblaues Pulver. — *Eisen(3)salz des Tribrompyrogallols*, $C_6O_3Br_2Fe + 2H_2O$, dunkelblaues Pulver, unbeständig, Zers. unter Braunfärbung. — *Diferrisalz des Digalloylätthylenglykols*, $C_{18}H_2O_{10}Fe_2 + 4H_2O$, blauviolett. — *Triferrisalz des Trigalloylglycerins*, $C_{24}H_{11}O_{15}Fe_3 + 6H_2O$, blauviolett, l. in verd. NaOH mit weinroter Farbe. — *Pentaferrisalz der Pentagalloyl- β -glucose*, $C_{41}H_{37}O_{28}Fe_5 + 10H_2O$, hellviolettblaues Pulver, wird durch Alkali weinrot. — *Pentaferritantant*, $C_7H_{57}O_{48}Fe_5 + 10H_2O$, 1,7 g reines chinesisches Tannin in 20 ccm W. + 1,39 g $FeSO_4$ in 25 ccm W. + 10 ccm n. NaOH; Gasegemisch 93% $O_2 + 7\%$ CO_2 , blauviolett Pulver. (LIEBIGS Ann. 435. 233—64. Bern, Univ.) HABERLAND.

Frank B. Conney, Minneapolis, Minnesota, *Tintenpaste*, bestehend aus W., (Kartoffel-) Dextrin, Gallussäurepulver, gekörntem $FeSO_4$, Carbonsäure, reinem Glycerin, Anilinblau A, Indigotin u. CH_3COOH . (Can. P. 230996 vom 3/7. 1922, ausg. 15/5. 1923.) KAUSCH.

Tinten-Siegelackfabrik Friedrich Bardeleben, Berlin, *Tintentabletten*. (Kurzes Ref. nach Schwz. P. 95845, vgl. C. 1923. II. 686 [Friedrich Bardeleben.]) Nachzutragen ist: Tintentabletten, welche sich ohne Bildung von Ndd. oder Hinterlassung von Rückständen leicht u. rasch in W. lösen, werden erhalten durch Vermischen mit saurer Rk. I. Salze von bas., bezw. mit bas. Rk. I. Salze von sauren Farbstoffen mit Alkalipercarbonat oder Gemischen von $NaHSO_4$ u. Bicarbonat, $(NH_4)_2CO_3$ u. Oxalsäure bezw. H_2 entwickelnden Gemischen von Metallpulver u. einem sauren Alkalisalz. Zusatz II. Verb. wie Harnstoff oder NH_4NO_3 beschleunigt den Zerfall. (Oe. P. 93745 vom 30/3. 1921, ausg. 25/7. 1923. D. Prior. 20/9. 1917.) KÜHLING.

Martin Voigt, Stolzenburg-Glashütte, Bez. Stettin, *Mittel zur Entfernung von Schriftzeichen* jeder Art, von Tinten- u. Rostflecken, bestehend aus einer Lsg. von 2 Teilen NH_4F in 15 Teilen lauwarmem W. (D. R. P. 388728 Kl. 22 g vom 1/12. 1922, ausg. 18/1. 1924.) KAUSCH.