

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Zwaardemaker Cz., *Hartog Jakob Hamburger*. 9. März 1859 bis 4. Jan. 1924. Nachruf. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. I. 106—9.) LEWIN.

—, *Prof. H. J. Hamburger*†. Nachruf auf den am 9. März 1859 in Alkmaar (Holland) geborenen u. am 4. Januar 1924 verstorbenen Chemiker. (Nature 113. 244.) BECKER.

—, *Arnaud de Gramont*†. Nachruf auf den am 31. Oktober 1923 im Alter von 62 Jahren verstorbenen Physiker. (Nature 113. 244.) BECKER.

Georg-Maria Schwab, *Fortschritte in der physikalischen Chemie seit 1921*. Zusammenfassender Bericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 20—23. 32—35. Berlin.) JUNG.

Mme Pierre Curie, *Isotopie und Isotope*. Zusammenfassender Bericht. Die denkbaren Möglichkeiten, Isotope zu trennen: mit Hilfe der Gravitation, der Zentrifugalkraft, der therm. Diffusion, der fraktionierten Dest. bzw. Krystallisation, der selektiven Absorptionsfähigkeit, der Kanalstrahlen. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 381—412. 1923.) BIKERMAN.

A. Boutaric, Ed. Chanvenet und Y. Nabot, *Molekulargewichtsbestimmung einiger Natriumsalze durch Schmelzpunktserniedrigung in wasserhaltigem und geschmolzenem Natriumhyposulfit*. (Vgl. LEENHARDT u. BOUTARIC, Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 651; C. 1913. II. 651.) Da die Na-Salze im allgemeinen in diesem Lösungsm. nicht dissoziieren, konnte eine Mol.-Gew.-Best. folgender Salze vorgenommen werden: NaCl 58,7 (58,5), NaBr 98,8 (103), NaJ 147,9 (150), Na_2CO_3 108 (106), NaNO_3 81,5 (85), NaNO_2 70,4 (69), Na_2SO_4 303 (142), Na_2HPO_4 160 (142), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 140 (202), CH_3COONa 83,2 (82), Na_2HASO_4 171 (186). Die eingeklammerten Zahlen sind die theoret. Werte. Der niedrige Wert des Borats mag auf Hydrolyse u. der hohe des Sulfats auf Polymerisation oder Komplexsalzbildung mit Hyposulfit zurückzuführen sein. Der etwas hohe Wert des Phosphats ist dem Umstand zuzuschreiben, daß die Lsg. einen nicht unmerklichen Rückstand hinterläßt. Vom Fluorid u. Sulfit konnten wegen ihrer geringen Löslichkeit keine brauchbaren Resultate erhalten werden. Für starke u. mittelstarke Säuren ist $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ein brauchbares Lösungsm. für Mol.-Gew.-Bestst. auf kryoskop. Wege. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 571—72.) HORST.

Leason H. Adams und Erskine D. Williamson, *Über die Kompressibilität von Mineralien und Gesteinen bei hohem Druck*. (Vgl. ADAMS, Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 407; C. 1923. I. 282.) Vff. bestimmen die Kompressibilität einer Anzahl Mineralien unter einem hydrostat. Druck bis 12000 Megabar, welcher einer Tiefe von 40 km unter der Erdoberfläche entsprechen würde. Allgemein nimmt die Kompressibilität der untersuchten Körper mit steigendem Druck ab. Bei nicht zu tiefen Drucken läßt sich die Kompressibilität des Gesteins aus der bekannten Kompressibilität seiner Komponenten berechnen. Mit abnehmendem SiO_2 -Gehalt steigt sie an. Weiter werden die elast. Konstanten, die Härte u. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Erdbebenwellen für die verschiedenen Gesteinsarten berechnet. Die Einzelheiten sind zahlenmäßig im Original angegeben. (Journ. Franklin Inst. 195. 475—529. 1923. Washington, Geophys. Lab.) BECKER.

Albert Portevin, *Bemerkungen bezüglich der Beziehung zwischen dem Modul von Young und dem Atomvolumen*. Vf. prüft die Formel von PECZALSKI (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 500 [1923]), die den Youngschen Modul E mit der D. u. der Atommasse M verknüpft ($E = 8 \times 10^6 [D/M]^2$) an den Resultaten von ADAMS u. WILLIAMSON (vorst. Ref.) am Sylvin, Calcit, Flußspat, Quarz, Pyrit u. Al_2O_3 , mit dem Ergebnis, daß für Verb. bestimmter Zus. diese Formel a priori einen Anhalt über die Größenordnung des Moduls gibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 634—36. 1923.) BEHRLE.

S. F. Pickering, *Übersicht über die kritischen Konstanten verschiedener Gase*. Vf. gibt für eine große Zahl von Gasen ausgewählte Daten für krit. Temp., krit. Druck u. krit. D. Die zahlreichen Best.-Methoden u. Resultate sind in übersichtlichster Weise geordnet u. die zuverlässigsten Angaben in erkennbarer Weise für den Gebrauch zugänglich gemacht. Außer einer allgemeinen Tabelle sind für die einzelnen Gase ergänzende Tabellen u. ausführliche Literaturangaben angegeben. (Journ. Physical Chem. 28. 97—124.) HORST.

C. O. Henke und O. W. Brown, *Katalytische Aktivität*. Die von RIDEAL (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 94; C. 1920. I. 867) geäußerte Ansicht, daß Metalle mit niedrigem Überpotential wie Ni, Cu, Pb katalyt. gut wirken, solche, bei denen die Überspannung $\cong 0,455$ Volt, z. B. Sn, Pb, Hg, Zn, unwirksam seien, wird durch Vf. (vgl. Journ. Physical Chem. 26. 324. 27. 739; C. 1923. I. 507. 1924. I. 728) widerlegt. Vf. zeigen, daß in Ggw. von Sn oder Pb [Überpotential für ersteres: 0,43—0,55, nach CASPARI 0,53 Volt, fürs zweite: 0,42—0,78, nach CARPARI 0,64 Volt] Nitrobenzol durch H_2 in guter Ausbeute zu Anilin, bezw. Azobenzol reduziert wird. Es besteht also keine Beziehung zwischen Überpotential u. katalyt. Wirksamkeit. Wohl aber scheint eine spezif. Wrkg. von Katalysatoren zu existieren, da z. B. Pb, Bi, Tl gute Ausbeuten an Azobenzol liefern, dagegen Au, Sb, Cr, Mn nur geringe, u. Ni, Cu, Ag vollkommen inaktiv sind; Cu u. Ag geben nur Amine, aber keine Azoverbb. Aktivität u. Reduktionsprodd. können innerhalb gewisser Grenzen willkürlich geändert werden. ADKINS u. Mitarbeiter (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 385. 2186; C. 1922. III. 486. 1923. I. 1267) konnten eine spezif. Wrkg. der Katalysatoren nicht feststellen, sondern halten die Methode der Bereitung für das Wichtigste. Leider fehlen in ihren Veröffentlichungen Angaben über die günstigsten Bedingungen der Katalysatoren Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 . Es scheint eine Beziehung zu geben zwischen katalyt. Wirksamkeit u. At.-Gew. (vgl. Journ. Physical Chem. 26. 631; C. 1923. I. 1572). (Journ. Physical Chem. 28. 71—73. Bloomington [Ind.] Univ.) REINICKE.

L. Gurwitsch, *Zur Kenntnis der heterogenen Katalyse*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 11. 17; C. 1912. I. 795.) Ref. nach Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., vgl. C. 1923. I. 1530; nachzutragen ist folgendes: Mit O. Pipik untersucht Vf. den katalyt. Einfluß von 1. Paraffin, F. 52°; 2. Palmitinsäure; 3. Paraffin F. 88°; 4. Cerotinsäure; 5. Erdölharz auf die Zers. von H_2O_2 , wobei sich zeigt, daß der Adsorptionsgrad mit dem Mol.-Gew. des Adsorbens zunimmt. Zwischen Adsorptionskraft u. katalyt. Beeinflussung der Zers. von H_2O_2 besteht eine vollständige Symbasie. Der chem. aktivere Stoff besitzt ein größeres Adsorptionsvermögen u. eine größere katalyt. Kraft. Dasselbe zeigt ein Vergleich von gewöhnlichem Glas mit Jenaer. — Die Rolle der Adsorption, als des Hauptfaktors bei der Katalyse, kommt auch deutlich zum Vorschein bei der Oxydation von Alkohol zu Aldehyd durch Benzochinon, bei der Spaltung von Hydrazobenzol in Bzl. zu Azobenzol u. Anilin in Ggw. von Floridin (Floridaerde) u. bei der pyrogenet. Zers. von Toluol unter B. von Bzl. u. Xylol. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 235—48. 1923. Baku, Univ.) ULMANN.

J. Poizat, *Untersuchungen über die Einwirkung von Chromschwefelsäuren und Ferrischwefelsäuren auf die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds*. Vf. untersucht die Einw. der nach RECOURA (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 263; C. 1907. II. 441) hergestellten festen Verb. auf H_2O_2 -Lsgg. Die Zers. werden durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. verfolgt. Die Chromschwefelsäuren zersetzen bei niedrigen Temp. (25° u. 65°) die H_2O_2 -Lsgg. kaum. Vf. führt die Vers. bei 88° mit den drei Chromschwefelsäuren sowie bei 25° mit Ferrischwefelsäure aus. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rk. vermindern sich im allgemeinen mit fortschreitender Rk. Die Ursache ist die mehr oder minder schnelle Zers. der komplexen Säuren in H_2SO_4 u. die Sulfate, die ihrerseits hydrolysieren. Besonders stark dissoziiert Ferrischwefelsäure, so daß die eigentliche katalyt. Wrkg. durch die des $Fe_2(SO_4)_3$ verdeckt wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1606—11. 1923.) K. LINDNER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Maria Bélaï, *Spektrophotometrische Untersuchung der Verfärbungserscheinungen durch Becquerelstrahlen*. Vf. verfolgt quantitativ die Verfärbung von Gläsern, Kunzit, Flußspat u. Steinsalz durch β, γ -Strahlung, sowie das Verb. der verfärbten Substanzen im Dunkeln, bei Belichtung u. bei Erwärmung, durch spektrophotometr. Messungen des Absorptionskoeffizienten. — Violett verfärbte Gläser reagieren auf ultraviolette Strahlen (Quarzlampe) nicht, im elektr. Ofen sinkt der Absorptionskoeffizient wenig. Braune Gläser erweisen sich als empfindlicher. Im Dunkeln belassen, bleiben beide Gläser unverändert. — Beim Kunzit (Pala, Kalifornien) steigt der Absorptionswert anfangs rasch an, darauf tritt eine farblose Phase ein, um nach neuerlichem Anstieg einen Sattwert zu erreichen. Dunkelreaktion fehlt. Erhitzen regeneriert die ursprüngliche Farbe. — Beim Flußspat hängt der Sattwert wesentlich von der Bestrahlung ab. Im Dunkeln tritt Entfärbung — bis Erreichung eines Grenzwertes — ein, rascher bei ultravioletter Bestrahlung wie auch im elektr. Ofen. — Steinsalz (Galizien) wird gelbbraun. Die Absorption nimmt einen rascheren Verlauf im violetten u. grünen Teil des Spektrums, in Rot u. Orange steigt sie nur langsam an u. bleibt sehr gering. Auch hier ist der Sattwert von der Intensität der Bestrahlung abhängig. Im elektr. Ofen wird Steinsalz erst blauviolett, um sich nach weiterem Erhitzen zu entfärben. — Bei Annahme, daß die Verfärbung auf Ausscheidung von Metall, die Entfärbung auf Rückbildung dieser Teilchen beruhe, lassen sich die Messungsergebnisse des Absorptionskoeffizienten beim Flußspat u. Steinsalz in genügender Annäherung durch die Formel $n = n_\infty (1 - e^{-\beta})$ ausdrücken. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIa. 45—54. 1923. Inst. f. Radiumforschung.)

ULMANN.

Karl Prziham, *Verfärbung und Luminescenz durch Becquerelstrahlen*. (Vgl. S. 620.) Zusammenstellung der Ergebnisse früherer Veröffentlichungen des Vfs. mit näheren Literaturangaben. (Ztschr. f. Physik 20. 196—208. 1923. Wien, Inst. f. Radiumforschung.)

ULMANN.

C. Doelter, *Weitere Mitteilungen über Farbenveränderungen von Mineralien durch Strahlungen*. (Vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 161; C. 1922. III. 701.) Bestrahlung mit $BaCl_2$. Kunzit von Madagaskar. Zwei Färbungen treten auf, von denen die braune wieder verschwindet, die zartgrüne bleibt. Starke citronengelbe Luminescenz noch lange nach der Bestrahlung. Wird durch ultraviolette Strahlen wieder rosa, Luminescenz dann verschwunden. — Apatit. Bräunlichviolett färbung, stark fluoreszierend. — Künstlicher Quarz (aus Na-Silicat hergestellt). Hellbraunfärbung, Farbe eines hellen Rauchquarzes. Vf. nimmt an, daß der natürliche Rauchquarz dasselbe Pigment enthält u. auch aus Na-Silicatlg. entstanden ist. — Amethyst. Verschiedenes Verb., entweder dunkler violett oder, häufiger, Braunfärbung. Rosenquarz: Braunfärbung, ebenso Citrin. Ein Bergkristall war nach

3 wöchentlicher Bestrahlung im Innern amethystfarben geworden, der Außenteil war farblos geblieben. Milchweißer Quarz verfärbte sich nicht. — *Flußspat* von Marienburg (Sachsen) wurde fast schwarz, mit violetterm Stich; farbloser von Cinque Valli blauviolett bis himmelblau; solcher von Faal-Schwarzwald bräunlichrosa. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 321—24.) HEIDE.

O. Mügge, *Über radioaktive Höfe in Flußspat, Spinell, Granat u. Ainigmatit*. Im blauen *Flußspat* von Wölsendorf (Oberpfalz) wurden vom Vf. radioakt. Höfe gefunden in einer Häufigkeit u. Mannigfaltigkeit der Ausbildung, die alle aus anderen Mineralien bisher bekannten übertrifft. — Höfe mit punktförmigem Kern. Die Kerne sind fast nie doppelbrechend, zeigen keine Krystallform, sondern unregelmäßige Umrisse, sind wahrscheinlich kolloidale Teilchen, vielleicht Uranverbh. Die Kerne sind fast stets von einer Aureole u. bis zu 6 konzent. Ringen umgeben, von denen anzunehmen ist, daß ihre nach außen gekehrten Grenzen die Reichweiten der verschiedenen Zerfallsprodd. des radioakt. Kernes in *Flußspat* bezeichnen. Die Ausmessung ergab, daß die Ringe von Reichweiten von *RaC*, *RaA*, *RaEm*, *RaF*, *Ra* u. *Jonium* entsprechen. Statt der beiden UI u. UII entsprechenden Ringe wurde fast stets nur eine einzige Grenze von mittlerer Lage beobachtet. Alle diese Reichweiten entsprechen Zerfallprodd. von Ur, u. zwar sämtlichen α -Strahlern. Ringe, die auf α -Strahlungen anderer radioakt. Stoffe hinweisen, konnten nicht sicher festgestellt werden. — Von diesen Höfen finden sich alle Übergänge zu den Höfen mit Ballen, bei denen im Mittelpunkt ein im Querschnitt kreisförmiger Ballen liegt (oft 10—20 μ Durchmesser), der meist ganz undurchsichtig ist. Zur Erklärung wird angenommen, daß in den Ballen eine Dispergierung der radioakt. Stoffe vom Kern aus stattgefunden hat, wodurch natürlich die Entw. scharf begrenzter Ringe gestört wird. — Über weitere Besonderheiten in der Ausbildungsart der Höfe vgl. Original. — Isotropisierung innerhalb der Höfe liegt allem Anschein nach nicht vor, dagegen haben in einem Teil der Höfe chem. Zers. stattgefunden, die zu einer Pseudomorphosierung der Höfe durch Quarz, Brauneisen u. Uranotil geführt haben.

Unter etwa 20 anderen *Flußspat*vorkommen wurden nur in einem Stinkfluß vom Sächsischen Edelsteins-Stollen bei Joachimthal radioakt. Höfe von gleicher Art beobachtet. — Verss., *Flußspat* durch α -Strahlung zu färben, blieben ohne Erfolg. — Höfe im *Spinell* im Cordierit von Bodenmais u. in einem Geschiebe von Granat-Cordieritgneis wahrscheinlich finnischen Ursprungs von der Charlottenburger Chaussee in Berlin. — Höfe in *Granat* öfter um Zirkon in finnischen kristallinen Schiefen u. ? radioaktive in einem Granatgestein aus dem Eulengrund bei Wolfshau im Riesengebirge. Höfe in *Ainigmatit* des Nephelinsyenits von Kangerdluarsuk um Orhit. — Liste der Mineralien, in denen bisher mit Sicherheit radioakt. Höfe beobachtet oder nach der künstlich gelungenen Färbung durch α -Strahlen zu erwarten sind: Steinsalz, *Flußspat*, *Spinell*, *Granat*, *Turmalin*, *Cordierit*, *Karpholith* (nur künstlich), *Biotit*, *Lithionglimmer*, *Muskowit*, *Strahlstein*, *Grünerit*, gemeine *Hornblende*, basaltische *Hornblende* (n. k.), *Glaukophan*, *Arvfedsonit*, *Chlorite*, *Ainigmatit*. Eine Reihe weiterer Angaben scheinen der Bestätigung bedürftig: *Staurolith*, *Cyanit*, *Andalusit*, *Augit*, *Titanit*, *Ottrolith*, *Orthoklas*. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923. 1—16.) HEIDE.

H. Bausch von Traubenberg, *Über Polarisationserscheinungen von Kanalstrahlenlicht im Magnetfelde*. (Vgl. Naturwissenschaften 10. 791; C. 1923. I. 729.) Auch senkrecht Magnetfeld ändert die Polarisierung des Lichtes der Linie $H\beta$ eines Wasserstoffkanalstrahles: der elektr. Vektor wird in einer Richtung von ca. 30° zur Richtung des Magnetfeldes verstärkt. Die Erscheinung soll auf eine Asymmetrie des angeregten H hinweisen. (Naturwissenschaften 12. 118. Prag, Deutsche Univ.) BIKERMAN.

H. Geiger und A. Werner, Die Zahl der von Radium ausgesandten α -Teilchen. I. Teil. *Scintillationszählungen.* Präzisionsmessung. Die Strahlenquelle war ein von verd. Emanation gefülltes Trichterchen (10 cm³ Rauminhalt), die ausgesandten Teilchen passierten ein $5,6 \cdot 10^{-4}$ cm dickes, das Trichterchen verschließendes Glimmerblatt u. ein 50–300 cm langes, mit gelochten Diaphragmen versehenes Messingrohr u. trafen auf einen aus feinstem ZnS hergestellten Leuchtschirm, der von 2 Mikroskopen gleichzeitig beobachtet wurde. Die wichtigsten Fehlermöglichkeiten können durch opt. inaktive Einschlüsse im ZnS, durch ungenügende Aufmerksamkeit der Beobachter, durch Unsicherheit der Rohrlänge (um $0,2\%$), der Diaphragmendurchmesser ($0,4$ – $0,8\%$), der Em.-Konz. im Trichter ($0,3\%$), durch Zerstreung der Strahlen ($0,6\%$), durch Absorption u. statist. Schwankungen ($0,7\%$) hervorgerufen werden. Die nicht aufleuchtende Fläche des Schirms wurde durch Durchmusterung desselben u. Mk. zu ca. $0,4\%$ gemessen, der persönliche Fehler durch gleichzeitiges Zählen zweier Beobachter möglichst ausgeschaltet. Ergebnis: 1 g Ra (ohne Zerfallsprod.) emittiert in jeder Sek. $3,40 \cdot 10^{10}$ ($\pm 2\%$, $-0,8\%$) Teilchen. Daraus berechnet sich die Halbwertszeit des Ra zu 1730 Jahren. (Ztschr. f. Physik 21. 187–203. Charlottenburg, Phys.-techn. Reichsanst.) BIKERMAN.

W. Bothe, Über eine neue Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen. II. (I. vgl. Ztschr. f. Physik 16. 319; C. 1923. III. 974.) Die früher nach der Wilsonschen Nebelmethode beobachteten Sekundärstrahlen kurzer Reichweite bestehen aus Elektronen; sie entstehen allgemein, wenn genügend harte Röntgenstrahlen auf Materie auftreffen. Die ungefähre Reichweite der Strahlen wird nach der Ionisationsmethode bestimmt (zwischen $0,07$ u. $2,3$ mm bei Atmosphärendruck) u. ihre Abhängigkeit untersucht von der Strahlenhärte, vom Material des Sekundärstrahlers (H_2 , Paraffin, He, C, Luft, Al) u. von dem Gas (Luft, H_2 , He), welches sie durchsetzen. Bei ungefilterter Strahlung von etwa 70 KV_{max} wird die Reichweite merklich u. steigt von da ab rasch mit der Strahlenhärte an. Mit zunehmendem At.-Gew. des Sekundärstrahlers nimmt die Reichweite ab. Zahlreiche Kurven veranschaulichen die Messungsergebnisse des Vfs. Die durch die Strahlen erzeugte Ionisation ist bei ungefilterter Strahlung von 86 KV_{max} noch sehr klein, sie beträgt in Luft ca. 1% , in H_2 u. He bis $0,2\%$ der Gesamtionisation in Luft von gleicher D. — Die Strahlen entstehen durch Elektronenrückstoß bei der Zerstreung der Strahlungsquanten gemäß der Debyeschen Theorie, sind also im allgemeinen scharf zu unterscheiden von den eigentlichen Photoelektronen; jedoch wird bei sehr harten γ -Strahlen die Energie der in der Primärstrahlung emittierten Elektronen beider Gattungen nahe gleich, so daß durch das Auftreten der Rückstoßstrahlen möglicherweise die starke Asymmetrie der sekundären Elektronenemission bei γ -Strahlen erklärt wird. — Ein Magnetfeld vergrößert die Ionisationswrgk. derjenigen Strahlen, welche die Gefäßwand erreichen, da es deren wirksame Weglänge durch Krümmung vergrößert. (Ztschr. f. Physik 20. 237–55. 1923. Charlottenburg, Physik. techn. Reichsanst.) ULMANN.

V. Dolejšek, Bemerkungen über die N-Serie der X-Spektren. (Vgl. Ztschr. f. Physik 10. 129; C. 1923. I. 1564.) Wegen der Unsicherheit der Identifizierung der Linien der M-Serie sind dieselben zur Korrektur der N-Niveaus u. Identifizierung der N-Linien nicht geeignet. Sicherer ist dagegen die Identifizierung letzterer auf Grund der L-Linien. Vf. zieht zu seinen Unterss. an Bi, Th u. U einerseits das Bohr-Costersche Schema, andererseits das Moseleysche Diagramm heran; die Resultate sind vermittelt zahlreicher Kurven veranschaulicht. Auf Grund dieser Identifizierung lassen sich auch die Frequenzwerte des P- u. O-Niveaus berechnen. (Ztschr. f. Physik 21. 111–19. Prag, Univ.) ULMANN.

P. A. Ross, Die kritischen Potentiale der Linien der M-Serie des Thoriums. Bei verschiedenen Potentialen zwischen 10 u. $3,2$ Kilovolt (kV.) wurden Spektro-

gramme aufgenommen, welche in der M-Serie der Röntgenstrahlenlinien 6 Linien aufweisen, von denen 5, α bis ϵ_1 , auch von STENSTRÖM (Dissertation Lund 1919) gefunden worden sind. Die neue Linie ϵ_2 ist von der Wellenlänge 2,85 Å. Mit Hilfe eines mit Th-Nitrat getränkten Schirmes wurden 5 Absorptionsgrenzen gefunden. Die krit. Spannungen — d. i. das Mittel aus der kleinsten gemessenen Spannung, bei der eine Linie erscheint, u. der höchsten, bei der sie nicht mehr erscheint — wurden mit einem elektrost. Voltmeter gemessen u. kontrolliert nach der Beziehung V (in kV.) = $12,345/\lambda$ (in Å.). Es ergaben sich der Reihe nach für die 6 Linien α bis ϵ_2 die Werte 3,3; 3,5; 4,0; 4,8; 4,8; 5,2 kV., welche mit denen aus dem Quantengesetz für die entsprechenden Absorptionsgrenzen M_1 bis M_6 berechneten übereinstimmen. Die Linien δ u. ϵ_1 entsprechen beide M_4 , u. ϵ_2 entspricht M_5 . — Der Vakuumröntgenspektrograph mit einem rotierenden Schirm u. die übrige Versuchsanordnung werden beschrieben. (Physical Review [2] 22. 221—25. 1923. Stanford, Univ.) JOSEPHY.

Walter Steubing und Mia Toussaint, *Die Veränderlichkeit des Stickstoffbandenspektrums durch Edelgase*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 23. 427; C. 1923. III. 1058; Ztschr. f. Physik 19. 271; C. 1924. I. 619.) Wird N_2 mit großen Mengen ionisiertem Ar gemischt, so erfährt das Stickstoffbandenspektrum in der ganzen Energieverteilung in den einzelnen Bandengruppen starke Veränderungen, die sich durch Intensitätsunterschiede der einzelnen Bandenserien bemerkbar machen. Eine ähnliche Wrkg., aber quantitativ u. qualitativ geringer, ruft stark ionisiertes Ne hervor. Mit anderen Elementen lassen sich diese Veränderungen nicht erzielen. Temperaturvariation ergibt Intensitätsverschiebungen anderer Art u. ist unabhängig von obigem Effekt. Es ist bei den Edelgasen eine mit Änderung der Elektronenkonfiguration bei starker Ionisierung auftretende Änderung ihrer Eigenschaften anzunehmen, auf die die Beeinflussung des N_2 -Mol. bei seiner Bandenemission zurückzuführen ist; u. zwar tritt beim Ar die Wrkg. bei einfacher, beim Ne erst bei mehrfacher Ionisierung ein. Zahlreiche mit einem Registrierphotometer aufgenommene Intensitätskurven sind dem Original beigegeben. (Ztschr. f. Physik 21. 128—37. Aachen, Techn. Hochsch.) ULMANN.

J. E. Purvis, *Die Absorptionsspektren einiger organischer und anorganischer Didymsalze*. Vf. untersucht auf Grund der Fragestellung, ob für die Natur der Absorptionsspektren der Lsg. eines gefärbten Salzes nur die Kationen allein maßgebend sind oder auch dem gleichzeitig vorhandenen Anion irgendein Einfluß zuzuschreiben sei, die Absorptionsspektren einiger anorgan. (Chlorid, Nitrat) u. organ. (Acetat, Phenylacetat) Didymsalze. Im sichtbaren Gebiet zeigen Breite u. Intensität der Absorptionsbanden einer Lsg. des Acetats gegenüber denen des Phenylacetats sowie des Chlorids u. Nitrats Unterschiede voneinander; wobei besonders die ersteren 2 Substanzen deutliche Differenzen aufweisen. Im Ultraviolett sind ebenfalls prägnante Unterschiede vorhanden. — Würden die Kationen u. Anionen dieser Salze in der Lsg. gänzlich voneinander unabhängig sein, so wären im sichtbaren Gebiet die Absorptionsbanden als völlig identisch u. nur im Ultraviolett Differenzen infolge der verschiedenen Natur der Anionen zu erwarten. Die Vers. des Vf. beweisen, daß die beiden Komponenten der Salze sich gegenseitig beeinflussen. Vielleicht ist auch an den gemischten Charakter des Didyms (Neodym u. Praseodym) zu denken. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 781—85. 1923.) FRB.

B. Frerichs, *Untersuchungen über das Bandenspektrum des Kupfers*. Als Lichtquelle benutzt Vf. ein Knallgasgebläse, in welches feines Cu-Pulver eingeführt wurde. Gitter: $\nu = 6,4$ m, 80897 Striche auf $13,3 \times 7,5$ cm. Die Messungsergebnisse sind vermittelst zahlreicher Tabellen wiedergegeben. — Das Bandenspektrum des Cu erstreckt sich vom ultravioletten bis in den blaugrünen Teil des Spektrums hinein, u. zwar zeigen sich die ersten Spuren in einer schwachen Kante

bei 3777 Å., dann nimmt die Intensität zu, bis nach dem Maximum in der starken Bande 4280 der beginnende kontinuierliche Untergrund allmählich alle Einzelheiten verdeckt. Die 7 untersuchten Banden, welche sich in 2 Serien einreihen lassen, weisen große Intensitätsunterschiede auf u. sind vom Vf. vermittelt eines Registrierphotometers gemessen. Auf Grund von Kombinationsbeziehungen unter den Teilbanden berechnet Vf. die Terme des rotationslosen Schwingungsspektrums. Es zeigt sich, daß die untersuchten Banden beim Übergang aus 3 verschiedenen Anfangs- in 3 Endzustände entstehen. Für das Spektrum des rotationslosen Mol. ergibt sich als Termdarst:

$$\nu_0 = 23311,15 + (1658,81 n_1 - 44,71 n_1^2) - (1903,48 n_2 - 37,18 n_2^2).$$

(n_1, n_2 = Quantenzahlen). Berechnete u. empir. gefundene Werte zeigen gute Übereinstimmung. Das Bandenspektrum weist nicht auf Cu-Isotope hin. (Ztschr. f. Physik 20. 170—87. 1923. Bonn, Univ.) ULMANN.

Ernst Bangtsson, *Die Kombinationsbeziehungen bei den Bandenspektren der Kupferflamme*. Als Lichtquelle benutzt Vf. ein Luft-Leuchtgasgebläse, in welches fein pulverisiertes CuCl₂ gebracht wurde. Konkavgitter: $\nu = 6,4$ m, 10 000 Linien/Zoll. Die Messungsergebnisse sind vermittelt zahlreicher Tabellen wiedergegeben. — Vf. untersucht 5 Banden u. ordnet die Linien einer jeden in 2 Serien ein. Beide haben die gleiche Nullage. Von dieser Nulllinie steigt die Intensität schnell bis zu einem Maximum an, um dann wieder langsam abzuklingen. Die Kombinationsbeziehungen ergeben, daß 3 Banden demselben Endzustand u. je 2 Banden demselben Anfangszustand der Moll. zugehören. Für die Nulllinien findet Vf.:

$$\nu_0 = 23552,4 + 1743,4 n - 44,15 n^2 - [1977,5 n' - 37,2 n'^2].$$

(n, n' = Quantenzahlen). (Ztschr. f. Physik 20. 229—36. 1923. Lund, Univ.) UL.

A. Lüthy, *Absorptionsspektren im Ultravioletten von ungesättigten Verbindungen. Dampfspektren von Acrolein, Crotonaldehyd und Glyoxal*. Die ultravioletten Spektren, die durch Funken von hoher Frequenz erzeugt wurden, werden vom Vf. mittels 2 Quarzspektrographen (zwischen 3200 Å. u. 2200 Å. 97 mm u. zwischen 3200 Å. u. 1900 Å. 52 mm) aufgenommen. Die Apparatur wird kurz beschrieben, die Meßergebnisse sind in zahlreichen Kurven veranschaulicht. — I. Lösungsspektren. *Trimethyläthylen*, Kp. 35,6—36°, in Hexan u. ohne Lösungsm.: Die Äthylenbindung zeigt sich in einer schwächeren, Maximum 2340—2350 Å., u. einer stärkeren Bande, Maximum außerhalb 1935 Å. — *Allylkalkohol*, Kp. 96°, in Hexan: Eine schwache flache Bande bei ca. 2340 Å.; das Maximum der zweiten, starken Bande liegt außerhalb 1935 Å. — *Acrylsäure*, F. 7°, Kp. 141°, in Hexan: Das Maximum der ersten flachen Bande liegt bei 2409—2415 Å., das äußere starke Band bei 2080 Å. Die Kurve gleicht der von Crotonsäure. — *Acrolein*, Kp. 52,4°, in Hexan: Ein flaches breites Band, Maximum 3350 Å. Der gegen Rot gelegene Ast der Kurve ist in kleine Banden aufgelöst. Sowohl die Carbonylgruppe wie auch die Äthylenbindung macht sich bemerkbar. In A. u. W. verschiebt sich das Maximum der flachen Bande nach Violett; die Lsg. in Ä. gleicht der in Hexan. Der molekulare Adsorptionskoeffizient für die breite Bande ist in Hexan am kleinsten, in W. am größten. — *Crotonaldehyd*, Kp. 104—105°, in Hexan u. A.: Gegenüber Acrolin eine kleine Verschiebung der flachen Bande gegen Violett. Eine zweite, sehr intensive Bande liegt im äußersten Ultraviolet. — *Glyoxal*, Kp. 50°, in Hexan: Kleine Banden im sichtbaren Spektrum u. im langwelligen Ultraviolet. Ein sehr starkes Band bei ca. 1960 Å. im äußersten Ultraviolet.

II. Dampfspektren. Acrolein: Die Hauptgruppen der Dampfbanden stimmen gut mit den kleinen Banden im Hexan überein; sie sind wenig nach Rot verschoben. Stärkere Absorptionsgruppen wechseln mit schwächeren ab. — Crotonaldehyd: Eine Menge Banden im gleichen Gebiet wie Acrolein. Das Spektrum ist ein ganz anderes als wie in Lsg., die einzelnen Banden folgen sich in ziemlich

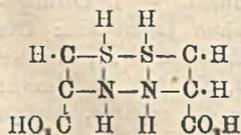
gleichmäßigen Abständen unter häufiger B. von Doubletten. — Glyoxal: Eine kleine Verschiebung nach Rot gegenüber den Lösungsbanden. Starke Absorptionsgruppen, die mit den kleinen Banden in Hexanlsg. übereinstimmen. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 285–304. 1923. Zürich, Univ.)

ULMANN.

J. E. Purvis, *Die Absorptionsspektren von Lösungen von Benzol und einigen seiner Derivate bei verschiedenen Temperaturen*. Vf. weist auf HARTLEYS Vers. über die Temp.-Abhängigkeit der Absorption organ. Dämpfe (Proc. Royal Soc. London, Serie A 80. 162; C. 1908. I. 1457) hin, demzufolge HARTLEY annimmt, daß die temperaturabhängige allgemeine Absorption auf die translator. Energie, die temperaturunabhängigen schmalen Banden aber auf die Schwingungen der Atome bzw. Atomkomplexe zurückzuführen sein. — Vf. stellt fest, daß das mit steigender Temp. fortschreitende Ineinanderverschwimmen der schmalen Banden allmählich zu einem Absorptionsspektrum des Dampfes führt, das mit seinen breiten, diffusen Banden dem der Lsgg. ähnelt. An Lsgg. von Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Benzonitril, Phenol u. Anilin wird die Temp.-Abhängigkeit der Absorptionsspektren untersucht. Eine, die betreffende alkoh. Lsg. enthaltende Quarzplatte steht in einer Wasserzelle vor dem Spektrographen; als Lichtquelle dient eine Cd-Kondensatorfunkenstrecke; die Temp. werden von 30–60° variiert. Mit steigender Temp. verbreiten sich die, bei tieferer Temp. scharfen Banden u. rücken ein wenig gegen Rot zu vor; auch schwächen sie sich etwas ab. Die Tatsache, daß die hier bei sicherlich in der Lsg. nicht ionisierten Substanzen auftretenden Änderungen mit denen bei anorgan. Lsgg. beobachteten übereinstimmen, spricht dafür, daß in beiden Fällen die Absorption auf Schwingungen innerhalb der Moll. zurückzuführen ist, wobei sich die Schwingungsfähigkeit bestimmter Elektronen mit der Einführung verschiedener Atome bzw. Atomgruppen in das Mol. verändert. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 786–88. 1923.)

FRANKENBURGER

Fred Wilbert Ward, *Die Absorptionsspektren einiger Aminosäuren. Die mögliche Ringstruktur des Cystins*. Die Absorptionsspektren von Tryptophan, Tyrosin, Phenylalanin, Alanin, Histidin, Glutaminsäure u. Cystin werden wiedergegeben.



Nur die Aminosäuren, welche den Benzolring enthalten, zeigen deutliche Absorptionsbanden, die anderen nur allgemeine Absorption, die aber bei Cystin weit intensiver ist als bei den übrigen. Dies u. verschiedene chem. Eigenschaften des Cystins geben Veranlassung, für seine Konst. die nebenstehende Ringstruktur in Erwägung zu ziehen.

(Biochemical Journ. 17. 898–902. 1923. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Fred Wilbert Ward, *Die Absorptionsspektren einiger Indolderivate*. Es werden die Absorptionsspektren folgender Verbb. wiedergegeben u. diskutiert: Indol, β -Indolcarbonsäure, β -Indolaldehyd, β -Indoläthylalkohol, β -Indolpropionsäure, α , β -Dioxindol, α -Oxy- β -indolaldehyd, Isatin, Na-Salz der Indigosulfosäure. (Biochemical Journ. 17. 891–97. 1923. Cambridge, Biochem. Lab.)

SPIEGEL.

Fred Wilbert Ward, *Die Absorptionsspektren der Kynurensäure und einiger verwandter Chinolinverbindungen*. Außer von Kynurensäure werden die Absorptionsspektren der folgenden Verbb. wiedergegeben u. in ihrem Zusammenhange mit der Stellung der Substituenten erörtert: Chinolin, Chinaldin, Lepidin, Chinaldinsäure, Chinolylacetaldehyd u. 2,6-Dimethylchinolin. (Biochemical Journ. 17. 903–6. 1923. Cambridge, Biochem. Lab.)

SPIEGEL.

J. W. Gifford, *Einige Brechungsindices des Benzols und Cyclohexans*. Mit einer Einleitung von T. M. Lowry. Es werden die Brechungsindices der beiden KW-stoffe für 22 verschiedene Wellenlängen im Bereich von 7701,92–2980,75 Å gemessen. Tabelle im Original. Für Cyclohexan wird die Gleichung:

$$n^2 = k_1 + k_2/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$$

mit zufriedenstellender Genauigkeit erfüllt, während sie bei *Bzl.*, das eine ziemlich große Dispersion zeigt, nicht anwendbar ist, was mit dem komplizierteren Bau des Benzolmol. zusammenhängen dürfte. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 430 bis 437. 1923.)

OHLE.

B. Gudden und R. Pohl, *Über elektrische Leitfähigkeit bei Anregung und Lichtemission von Phosphoren.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 16. 170; C. 1923. III. 979.) Der Primärstrom setzt sich zusammen aus einem negativen u. einem positiven Anteil. Der erste rührt von den vom Licht abgespaltenen Elektronen her, der zweite besteht in einer Ortsverschiebung der positiven Elementarladung zur Kathode, indem das eines Elektrons beraubte Mol. seinem zur Kathode hin folgenden Nachbarn ein Elektron entzieht usf. Im gut isolierenden Krystalle kann der positive Anteil nachträglich erzwungen werden durch Erwärmung oder durch Bestrahlung mit langwelligem Licht. — Ist der Durchmesser eines Krystalls gleich x u. der Abstand zwischen den Elektroden, die einem mit Krystallen gefüllten Spalt den Strom zuführen, gleich D , so beträgt der gemessene Strom nur x/D des wahren, weil, bei nicht zu großen Stromstärken, die Elektronen nur bis an die Grenze des Kornes laufen. Das macht quantitative Schlüsse unmöglich. Qualitativ wird das starke Anwachsen des Primärstromes bei roter (neben der blauen, photoelektr. akt.) Belichtung an verschiedenen Phosphoren bestätigt, unabhängig davon, ob in ihnen die Tilgung überwiegt oder die Ausleuchtung. — Zum Schluß wird die Möglichkeit erörtert, den Quantenäquivalentsatz auf elektr. Wege zu verifizieren. (Ztschr. f. Physik 21. 1—8: Göttingen, Univ.)

BIKERMAN.

K. Farwig, *Zur Frage des normalen und selektiven Photoeffekts der Alkalimetalle.* Es wurde der photoelektr. Effekt an gegossenem K u. an kolloidal gefärbten K u. Rb zwischen 185 u. 600 $m\mu$ gemessen. Das Maximum liegt für K bei ca. 436 $m\mu$, für Rb bei ca. 490 $m\mu$; bei 300 $m\mu$ liegt ein Minimum. — Im zweiten Teil der Arbeit wird das Verhältnis der Elektronenausbeuten für die beiden Hauptlagen des Lichtvektors (E_{\parallel}/E_{\perp}) in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Im Gebiete des normalen Photoeffekts beträgt es, den verschiedenen Reflexionsverlusten gemäß, ca. 2, im selektiven Gebiete kann es 10 u. darüber erreichen. Vfs. Messungen wurden mit fl. K ausgeführt; der Wellenlängenbereich: 330—670 $m\mu$. Die selektive Emission überlagert sich der normalen nur in dem Intervall 330—540 $m\mu$, das Verhältnis E_{\parallel}/E_{\perp} erreichte aber nur 9, weil das K enthaltende Gefäß nicht von destillierenden Metallbeschlägen frei zu halten war. An K - Na -Legierung wurde E_{\parallel}/E_{\perp} gleich 25—30 beobachtet, die Grenze des selektiven Gebiets lag bei 560 $m\mu$. Die Beschränkung des selektiven Gebietes zu großen Wellenlängen hin widerlegt die Hypothese von FRANCK. (Vgl. HUND, Ztschr. f. Physik 13. 241; C. 1923. III. 648.) (Ztschr. f. Physik 21. 38—45. Göttingen, Univ.)

BIKERMAN.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Jaroslav Przeborowski (mit M. Fleissner und A. Sabrodina), *Über den Einfluß der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode.* Vf. untersucht die Wrkg. verschiedener Neutralsalze: KNO_3 , KCl , KBr , $NaNO_3$, $NaCl$, $NaBr$, $LiCl$, $LiBr$ in 0,1-n. u. 0,01-n. HBr -Lsgg. auf das Potential der H_2 -Elektrode. Dasselbe wächst in allen Fällen. Der Einfluß der Salze steigt mit ihrer Konz., ihrer Löslichkeit u. der Fähigkeit, Krystallhydrate zu bilden. Die Wrkg. der Bromide übertrifft die der Chloride. Bei einer konstanten Konz. des Neutralsalzes u. bei einer veränderlichen des HBr ist das Fallen der EMK. ($E_0 - E$) für Salze, die Krystallhydrate bilden ($NaCl$, $LiCl$) kaum abhängig von der HBr -Konz. Die beobachteten Wrkgg. erklärt Vf. durch die Annahme, daß nur nicht hydratisierte Wasserstoffionen Einfluß auf das Potential haben Ionen der Neutralsalze dehydrati-

sieren die Wasserstoffionen, u. infolgedessen nimmt das Potential zu. Die gleiche Wrkg. wie die Ionen der Neutralsalze haben auch nicht dissoziierte Moleküle. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 270—78. 1923. Moskau, Univ.) ULMANN.

A. T. Waterman, *Eine Gleichgewichtstheorie der elektrischen Leitung*. Die chem. Gleichgewichtsgesetze werden auf die Elektronentheorie übertragen. Die Konz. der freien Elektronen wird durch den Ausdruck: Neutrales Atom \rightleftharpoons positives Ion + ν Elektronen gegeben. Unter der Annahme, daß die Elektronen den Gasgesetzen gehorchen, wird die Abhängigkeit des spezif. Widerstandes von der Temp. dargestellt durch $\rho = CT^a e^{b/T}$, wobei C , a , b charakterist. Konstanten der Substanz sind, die von der Wertigkeit abhängen; die Formel liefert sowohl für gute als für schlechte Leiter gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten. Die Konstante a ist für die Alkalimetalle ungefähr 1,25 u. kleiner für Metalle höherer Wertigkeit (außer Fe u. Ni). Die Stromstärke des thermion. Sättigungsstromes wird ebenfalls durch Temp. u. Wertigkeit ausgedrückt, u. die Photoleitfähigkeit nach dieser Theorie erklärt. (Physical Review [2] 22. 259—70. 1923. Yale Univ.) JOSEPHY.

P. Walden und Herm. Ulich, *Über die Beweglichkeit einwertiger Ionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur*. (Vgl. S. 139.) An Hand einer tabellar. Zusammenstellung zeigt Vf., daß Li^+ , $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_6H_5)(NO_2)_3O^-$ dem Gesetz von STOKES gehorchen, daß ihre Beweglichkeit sich proportional ihrer Fluidität ändert. Bei andern Ionen: Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , ClO_2^- , BrO_3^- , JO_3^- wächst die Beweglichkeit langsamer als die Fluidität; hier zeigen die Ionen bei hoher Temp. eine bessere Annäherung an das Stokesche Gesetz als bei niederer. Für die beobachteten Abweichungen gelten einfache empirische Zusammenhänge. Die aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten, so die Proportionalität zwischen Temp.-Koeffizienten der Dimensionsänderung des Ions u. dem der Fluidität, widersprechen den Folgerungen aus der Bornschen Hydratationstheorie. Mehrere Gründe scheinen nach Vf. auf die Existenz von Wasserhüllen hinzuweisen, welche von den Ionen mitgeführt werden u. dieselben vergrößern. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 219—34. 1923. Rostock, Univ.) ULMANN.

N. A. Yajnik und Bodh Raj Sobti, *Die molekulare Leitfähigkeit von Jodkalium in Epichlorhydrin*. Die Bestz. zeigen, daß das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit zum Vol. eine fast geradlinige Kurve ergibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3138—39. 1923. Lahore [Indien], Forman Christian Coll.) SPIEGEL.

Wesley G. France und Walter H. Moran, *Der Einfluß von Gelatine auf die Überföhrungszahlen von Salzsäure*. Vf. finden in ihren Ergebnissen eine Stütze für die Theorie, daß Gelatine u. Säure chem. aufeinander wirken. — Die Überföhrungszahlen wurden mit Hilfe der Konzentrationszellenmethode nach FERGUSON u. FRANCE (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2150; C. 1922. I. 1095) bestimmt. Für das 15000 Ohm-Potentiometer wurden 2 Westonelemente mit käuflichem „analytisierten“ $HgCl$ benutzt. Der für die Vers. erforderliche H wurde durch Elektrolyse einer 5-n. $NaOH$ -Lsg. nach BODENSTEIN u. POHL (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 375; C. 1905. II. 201) hergestellt. Die H-Elektroden waren gewöhnliche, mit Pt-Schwarz bedeckte Pt-Bleche. Im Laufe der ganzen Unters. wurde aschefreie Gelatine, hergestellt nach FIELD (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 668; C. 1921. I. 1001), gebraucht. Die HCl -Lsgg. wurden aus chem. reiner HCl u. Leitfähigkeitswasser erhalten. Alle Messungen wurden in einem elektr. geheizten Thermostaten bei $25^\circ \pm 0,01^\circ$ gemacht. Schaltungsschema u. Näheres über die Arbeitsweise s. Original.

Die Gelatinekonz. schwankten zwischen 0,5 u. 20%. Als Mittel aus im ganzen 28 Messungsreihen wurden für die Überföhrungszahl des Anions $N_{(a)}$ folgende Werte erhalten:

% Gel	0,0	0,5	0,75	1,0	2,0	2,5
$N_{(a)}$	0,16991	0,19083	0,22321	0,24400	0,40087	0,45536
% Gel	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	
$N_{(a)}$	0,49180	0,65176	0,76171	0,78349	0,77718	

Die Überführungszahl des Anions ist unter dem Einfluß der Gelatine also bedeutend gestiegen. Gleichzeitig fällt das Grenzpotential von 0,03785—0,03192; das Potential der H-Konz. Zelle steigt von 0,01947—0,08827 u. dasjenige der Cl-Konz. Zelle fällt von 0,09612—0,02542. Die Beziehung zwischen Gelatinekonz. u. $N_{(a)}$ ist in einem Diagramm wiedergegeben, aus dem ersichtlich ist, daß sich $N_{(a)}$ bei geringen Gelatinekonz. stark ändert; die Änderung ist geradlinig zwischen 3 u. 5% Gelatine, steigt zwischen 5 u. 10% langsam zu einem Maximum an u. bleibt dann konstant. — Bei Vers. zur Prüfung des Einflusses von Gelatine auf die $[H^+]$ von HCl-Lsgg. wurden Ketten vom Typus $Pt_{H_2} | 0,1-n. HCl | n. KCl | 0,1-n. HCl + Gelatine | Pt_{H_2}$; $Pt_{H_2} | 0,1-n. HCl | n. KCl | 0,01-n. HCl + Gelatine | Pt_{H_2}$ untersucht. Änderungen in der Gelatinekonz. von 0—4% verringern die $[H^+]$ einer 0,1-n. HCl-Lsg. von 0,09170—0,07864, diejenige einer 0,01-n. HCl-Lsg. von 0,00975 bis 0,00087. — Leitfähigkeit von gelatinehaltigen HCl-Lsgg. Es wurden Leitfähigkeitsmessungen von 0,1-n. u. 0,01-n. HCl-Lsg., in denen die Gelatinekonz. zwischen 0 u. 20% schwankte, gemacht. Ein Diagramm, das die spezif. Leitfähigkeiten als Ordinaten, die Gelatinekonz. als Abszissen enthält, zeigt, daß die Gelatine einen relativ größeren Einfluß auf die spezif. Leitfähigkeit von 0,01-n. Lsgg., als auf diejenige von 0,1-n. HCl-Lsgg. ausübt: 10% Gelatine drücken die Leitfähigkeit einer 0,1-n. Lsg. bis fast auf Null herab; dieselbe Wrkg. haben bei 0,01-n. Lsg. 2—3% Gelatine. — Die Ergebnisse der Unters. sprechen dafür, daß die HCl als solche durch Zugabe von Gelatine aus der Lsg. entfernt wird. Die augenscheinliche Änderung der Überführungszahlen wird nach Ansicht der Vf. nicht auf eine tatsächliche Änderung der H- u. Cl-Ionengeschwindigkeiten zurückzuführen sein, sondern auf die Ggw. neuer Ionen in der Lsg., die durch Dissoziation der Gelatine-HCl-Verb. entstehen. Die Theorie, daß Gelatine mit Säuren unter B. von Adsorptions- oder Additionsverb. reagiert, ist in Übereinstimmung mit von LOEB („Proteins and the Theory of Colloidal Behavior“, 1922) geäußerten diesbezüglichen Hypothesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 19—30. Columbus [Ohio].)

MUGDAN.

E. Wedekind, *Magnetochemische Untersuchungen*. Vortrag über den Magnetismus von Verb. unmagnet. Elemente u. das Verschwinden desselben in Verb. magnet. Elemente. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 87—89.) JUNG.

Burt H. Carroll und J. Howard Mathews, *Ein Calorimeter für Mischungswärmen bei hohen Temperaturen*. Vf. geben die mit einem von ihnen konstruierten Calorimeter erhaltenen Werte für die Mischungswärmen von 5 binären Mischungen, A.-W., Ä.-Aceton, Ben.-A., Chlf.-Aceton, CCl₄-Essigester, beim Kp. der Mischung an. — Der eigentliche Calorimeterraum bestand aus nahtlosem Messingrohr von 5,4 cm Durchmesser u. Höhe. Die Mischung der Fll., von denen die eine in das Calorimetergefäß eingewogen wurde, während die andere in einem Gefäß aus dünnwandigem Glas eingeschmolzen war, geschah durch Abbrechen des einen Endes dieses Glasrohres mittels einer von außen zu bedienenden mechan. Vorr. Die Temperaturmessung geschah mit 4 hintereinander geschalteten Cu-Konstantanelementen. Da die Wärmekapazität der Fll. stark variierte, wurde die gesamte Wärmekapazität für jedes Experiment elektr. bestimmt. Der Heizdraht bestand aus feinem Manganin, mit Glimmer isoliert u. in einer dünnen, zylindr. Kupferhülle eingeschlossen. Beschreibung u. Abbildung des App. vgl. Original. — Alle Best. wurden beim Kp. der betreffenden Mischung gemacht. Eventuelle durch Ver-

dampfung oder Kondensation erzeugte Wärmeeffekte wurden aus dem bekannten Dampfdruck u. dem Vol. des Calorimeters berechnet; die Korrektur war in allen Fällen kleiner als die Versuchsfehler. Die untersuchten Fl. waren chem. u. durch Fraktionieren gereinigt. — Die Zahlen der Versuchsergebnisse sind im Original einzusehen. Die merklich positive Wärmetönung im Falle der Mischung von Chf. u. Aceton, die bei der äquimolekularen Mischung ein Maximum erreicht, kann als Anzeichen für die B. einer Verb. betrachtet werden, die bei tieferen Temp. isoliert werden kann. Die Wärmeabsorption im Falle Bzn.-A. kann verminderter Assoziation des A. zugeschrieben werden. Die Wärmetönungen in den 3 anderen Fällen lassen keine bindenden Schlüsse über die molekulare Konst. in den Mischungen zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 30—36. Madison [Wis.]) MUGDAN.

Ralph Alonzo Beebe und Hugh Stott Taylor, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Adsorptionswärmen und einige Werte für Wasserstoff an Nickel und Kupfer*. Der von den Vff. beschriebene App. zur Best. von Adsorptionswärmen ist handlicher, wenn auch etwas weniger genau als das von früheren Autoren benutzte Eis calorimeter; Vff. beanspruchen eine Genauigkeit von etwa 10% (Abweichungen vom Mittel wesentlich geringer). Das Rohr, mit dem die Adsorption vor sich geht, dient gleichzeitig als Calorimeter. Der metall. Kontakt befindet sich im innern Raum eines Dewargefäßes, das durch ein Capillarrohr mittels einer Toeplerpumpe evakuiert werden kann. Der äußere Raum des Gefäßes konnte mittels einer Hg-Diffusionspumpe binnen 10 Min. auf 10^{-6} mm Hg ausgepumpt werden. In den inneren Raum war ein Pt-Ir-Thermoelement eingeschmolzen u. ein Beckmannthermometer luftdicht eingesetzt. Für Messungen unter vermindertem Druck war an das Katalysatorrohr ein Manometer angeschlossen. Die Wärmekapazität des Systems wurde elektr. mit dem Pt-Ir-Widerstandsdraht gemessen u. wurde aus V. Amp. Sec. 0,2392/Grad Temp.-Erhöhung in Calorien erhalten. — Da N nicht merklich adsorbiert wird, was Vff. in einem besonderen Experiment nochmals bestätigen, so wurde er als Bezugsgas gebraucht. Die H-Adsorption wurde nach TAYLOR und BURNS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1277; C. 1922. I. 173) gemessen. Aus Temp.-Erhöhung u. adsorbiertem Gasvol. konnte, da die Wärmekapazität des App. bekannt war, nur mittelbar die molare Adsorptionswärme abgeleitet werden. Die Höhe der Korrektur, die für den Wärmeeffekt bei der Kompression des Gases beim Eintritt in das Calorimeter u. für denjenigen bei der Abkühlung des Gases von der Zimmer- auf die Gleichgewichtstemp. (0°) notwendig ist, konnte aus blinden Verss. mit N ermittelt werden. —

Verss. mit Ni-Katalysatoren. Es wurden 2 verschiedene Ni-Katalysatoren nach GAUGER und TAYLOR (S. 532) dargestellt; die Red.-Temp. war 300°. Ni (I) war nach der Red. ein feines, staubiges Pulver, während Ni (II) grobkörniger war. Ni (I) wog 28,5 g u. adsorbierte etwa 17 ccm H. Nach 21std. Erhitzen auf 450° adsorbierte es nur noch 7 ccm H. Integrale Adsorptionswärme Q vor dem Erhitzen (im Mittel) 14,316 cal/Mol., nach dem Erhitzen 20,65 cal/Mol. Ni (II) wog 26,4 g u. adsorbierte 35 ccm H; nach 4 std. Erhitzen auf 450° war die Adsorptionsfähigkeit für H auf 16 ccm gesunken. Integrale Adsorptionswärme Q vor dem Erhitzen (im Mittel) 13,52 cal/Mol, nach dem Erhitzen 15,50 cal/Mol. Die Werte für Q zeigen, daß die Adsorptionswärme größer wird bei geringerer Adsorptionsfähigkeit. Um aus diesem Verb. sichere Schlüsse auf die B. einer wenig stabilen H-Ni-Verb. im Falle des akt. Katalysators zu ziehen, reichen die bisher gemachten Beobachtungen nicht aus. Die Werte, die für die differentialen Adsorptionswärmen (vgl. FREUNDLICH, Capillarchemie S. 181 [1922]) erhalten wurden, bleiben bei Druckänderung praktisch konstant. Aus den verhältnismäßig hohen Werten für die Adsorptionswärmen von H an Ni, die zwischen 13,500 u. 20,500 cal/Mol schwanken, ist zu schließen, daß keine Kondensation vorliegt. — Integrale Ad-

sorptionswärme Q für H u. Cu. Granuliertes CuO wurde in reinem trockenem H bei 140–150° reduziert, wobei ein hochaktives Cu erhalten wurde. Das Cu wog 35 g u. adsorbierte nahezu 15 ccm bei 0°. Gesamtadsorptionswärme 9,600 cal/Mol. Auch im Falle des Cu ist der Wert für Q höher, als man erwarten würde, wenn die Adsorption ein Kondensationsphänomen wäre. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 43–52. New-Jersey, Princeton Univ.) MUGDAN.

A₂. Kolloidchemie.

C. H. Davies, *Liesegangsche Ringe*. III. Die Wirkung von Licht und Wasserstoffionenkonzentration auf die Bildung kolloidalen Goldes in Kieselsäuregel. Rhythmische Bänder von Cassiusschem Purpur. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2698; C. 1923. III. 1054.) Es wurden die Einflüsse untersucht, die $AuCl_3$ in Kieselsäuregel durch Red. in kolloidales Au verwandeln. Einfluß des Lichtes: Gläser, die die Rk.-Lsg. (Kieselsäuregel, $AuCl_3$ u. $C_2O_4H_2$) enthielten u. mit schwarzem Papier umhüllt wurden, zeigten keine Red. des $AuCl_3$ zu kolloidalem Gold. Im Dunkeln bilden sich nur die größeren gelben Goldkrystalle. Verschieden gefärbte Lsgg. [$Co(NO_3)_2$, $KMnO_4$, $CuSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, $K_2Cr_2O_7$], die zwischen das Rk.-Gefäß u. die Lichtquelle gebracht wurden, zeigten, daß kurzwelliges Licht die B. kolloidalen Goldes am meisten katalysiert. Die Wrkg. des Lichts auf die B. des kolloidalen Au läßt sich durch folgenden Vorlesungsversuch gut demonstrieren: zu 25 ccm 3-n. HCl fügt man 2 ccm 1%ig. $AuCl_3$ u. gibt allmählich unter Schütteln hierzu 25 ccm Wasserglas (D. 1,16); nach Filtrieren wird das Gemisch auf 2 Gläser verteilt, die 3 Tage zur Gelbildung stehen bleiben. Nach Umhüllen mit schwarzem Papier gibt man in jedes Glas 5 ccm gesätt. $C_2O_4H_2$ -Lsg., stellt ins Dunkle u. läßt 3 Wochen diffundieren. Nach dieser Zeit öffnet man in hellem Sonnenlicht, worauf zunächst einige Goldkrystalle sich bilden, bald aber kolloidales Au sichtbar wird. In der Zone 1,5–1,8 cm von der Oberfläche ist das Au schön rot, von 9–12 cm purpurn. — Einfluß der $[H^+]$ auf die B. der Bänder. Bzgl. der Farbe u. Dauer der Entstehung von kolloidalem Au im Licht muß auf die Tabelle im Original verwiesen werden. Im Dunkeln findet mit 0,67-n. HCl u. HNO_3 kaum eine Rd. statt; mit H_2SO_4 bildeten sich gelbe Goldkrystalle, kein kolloidales Au; mit CH_3COOH entstand violettes kolloidales Au. In den mehrbas. Gelen fand im Dunkeln leichter Rd. statt als in sauren. Bzgl. der zur Gelbildung benutzten Säure scheint bei gleicher $[H^+]$ H_2SO_4 einen günstigeren Einfluß auf die Schnelligkeit der Red. auszuüben, als durch HCl bereitetes Gel. — Die Stärke der zur Red. benutzten $C_2O_4H_2$ -Lsg. kann ohne merklichen Einfluß variieren von gesätt. bis $\frac{1}{4}$ -gesätt. Lsg. Als $AuCl_3$ -Menge, die am geeignetsten für die Red. ist, haben sich 0,04% erwiesen. 0,4%ig. Lsg. ist zu stark. Außer $C_2O_4H_2$ wurden auch andere Reduktionsmittel benutzt: Phenylhydrazin, HCHO u. $SnCl_2$ + $SnCl_4$. Bei Anwendung eines Gemisches der letzten beiden Verbb. wurden schmale Liesegangsche Bänder von Cassiusschem Purpur erhalten; sie bildeten sich sowohl im Licht, als auch in der Dunkelheit. Red. von $AuCl_3$ mit Glucose (0,1%) im Kieselsäuregel lieferte helle, rötlichbraune Bänder. Bzgl. der Einzelheiten dieser Verss. muß auf die Tabelle im Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2261 bis 2268. 1923. Morgantown [W. Va.], Univ.) HABELAND.

Erwin Kratz, *Beiträge zur Kenntnis der Seifenstrukturen*. (Vgl. Diss. Göttingen 1923.) Die ultramkr. Unters. von Na-Stearatlsgg. bzw. -Gelen verschiedener Konz. zeigt nadelartige sowie blättchenartige Gebilde. Die Blättchen sind meist nicht massiv, sondern stellen durch Stäbchen begrenzte flache Räume dar. Daneben treten massive Blättchen auf, die in Form u. Größe den aus A. kristallisierenden Blättchen der Stearinsäure u. Palmitinsäure ähneln. Die Vermutung, daß bei den massiven Blättchen freie Fettsäure vorliegt, wird dadurch

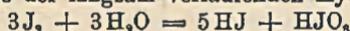
bestätigt, daß ihr Auftreten bei guten Hydrolysenbedingungen wächst, bei Zurückdrängen der Hydrolyse durch Alkali oder gleichnamige Ionen verschwindet. An Lsgg. von *K-Stearat* u. *K-Palmitat* werden die Einww. von KOH u. gleichionigen Salzen wie KCl untersucht. Geringe Mengen K⁺ klären die etwas trüben Lsgg. infolge Zurückdrängung der Hydrolyse, steigende Mengen wirken allmählich ausfällend. Es tritt Aggregation der Seifenteile unter B. anisotroper Gerüstelemente ein. — Trockenrückstände, die aus Na-Stearatgelen bei gewöhnlicher Temp. erhalten wurden, sowie Verdampfungsrückstände zeigen nach dem Befeuchten die gleichen Fadenstrukturen. Um den Zustand der Seifenteilchen bei verschiedenen Temp. kennen zu lernen, erhitzt Vf. die 1- bzw. 2₀/₁₀ig. Na-Stearatlsgg. u. fixiert nach Erreichung der Temp. den Gleichgewichtszustand durch Abkühlen mit CO₂-Ä.-Schnee. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der so behandelten Präparate ist sehr gering. Es wurden bei Präparaten, die bei höherer Temp. behandelt wurden, lediglich Kolloidteilchen mit lebhafter Brownscher Bewegung festgestellt. Vorbehandlung bei etwas tieferer Temp. zeigt schwächere Molekularbewegung. Es treten stäbchenförmige Teilchen auf. Bei weiteren Temperaturerniedrigungen treten Nadelchen auf, die bei den nur auf Zimmertemp. vorbehandelten Präparaten den einzigen Bestandteil bilden. Im Polarisationsmikroskop zeigen die Na- u. K-Salze der Palmitinsäure u. Stearinsäure positive u. negative Doppelbrechung, die besonders beim Anfeuchten unter gleichzeitiger Quellung hervortritt. Nach unveröffentlichten Beobachtungen von AMBRONN (Jena) zeigen auch ausgetrocknete Fäden von Seifenleim Doppelbrechung, deren Vorzeichen sich beim Wässern umkehrt.

Vf. vergleicht weiter für *Na-Oleat* u. *Na-Stearat* die Änderungen der Leitfähigkeit von Seifenlsgg. mit den Änderungen der Goldzahl bei Verdünnung u. Abkühlung. Die Leitfähigkeitswerte bleiben trotz großer Änderungen der Goldzahlen völlig konstant, so daß hierdurch eine ausschließliche Charakterisierung des kolloidalen Zustandes der Seifenlsgg. unzulässig ist. — Die wahre Löslichkeit von *Na-Stearat* u. *Na-Palmitat* prüft Vf. durch Filtration der bei Zimmertemp. hergestellten kolloidalen Lsgg. durch Membranfilter. Aus der Alkalimenge im Filtrat ergibt sich weiter der Hydrolysengrad. Na-Stearat ist nahezu unl., Na-Palmitat nur wenig löslicher. Die Filtrate sind an Fettsäure 0,0001- bzw. 0,0002-n. Zum Schluß versucht Vf. die Frage der Existenz verschiedener *Na-Stearathydrate* zu klären. Durch Wässerungs- u. Entwässerungsisothermen konnte kein Anhalt für B. von Hydrat gefunden werden. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 25—27. 37—38. 49—50. 62 bis 65. Göttingen, Univ.)

K. LINDNER.

N. R. Dhar, *Die Jod-Stärke-Reaktion*. Kolloidale Stärke ist bekanntlich negativ geladen, u. durch die Addition von J wird die Ladung der Teilchen erhöht. Auch die als Jodstärke bezeichnete blaue Substanz ist kolloidaler Natur. Zur Aufklärung ihrer Konst. hat Vf. Leitfähigkeitsmessungen angestellt, da ähnliche Erscheinungen bei peptisierten Säuren u. Basen schon mit Erfolg studiert wurden (vgl. WINTGEN, Ztschr. f. physik. Ch. 103. 238; C. 1923. III. 821). Von der kolloidalen Stärkelsg. wurden ebenso wie von der 1/10-n. alkoh. J-Lsg. Messungen der Leitfähigkeit vorgenommen, dann beide Lsgg. zusammengegeben u. die beträchtliche Erhöhung der Leitfähigkeit festgestellt (Tabelle der Vers.-Ergebnisse im Original), welche sich größer erwies als die Summe der beiden einzelnen Leitfähigkeiten. Die entstandene instabile Verb. scheint demnach Ionen mizellarer Struktur in Lsg. geschickt zu haben, wie dies auch schon von WINTGEN (l. c.) an durch Alkalien peptisierter Zinnsäure beobachtet worden war. Die blaue Farbe der Jodstärkeverb. wird leicht durch Oxydationsmittel zerstört, wodurch der wenig stabile Charakter der Adsorptionsverb. eine Erklärung findet. Da bei der Zugabe von alkoh. J-Lsg. zu frisch bereiteter kolloidaler Stärkelsg. die blaue Farbe augen-

blicklich in Erscheinung tritt, ist wohl nicht anzunehmen, daß die Ggw. von HJ zur Erzeugung der blauen Jodstärkeverb. nötig ist, weil ja J kaum genügend Zeit findet, um auf dem Wege der langsam verlaufenden Hydrolyse



Jodwasserstoff zu bilden. Bei der Einw. von Elektrolyten in n. Lsg. tritt Farbvertiefung ein, wohl durch die Aneinanderlagerung kleinerer Teilchen zu größeren Partikeln bedingt. — Die Verss. lassen erkennen, daß der Jodstärkeverb. in ihren kleinsten Teilchen eine Struktur zugeordnet werden muß, deren geringe Stabilität die Abspaltung von Mizellaren Ionen in die Lsg. möglich erscheinen läßt. (Journ. Physical Chem. 28. 125—30. Allahabad, Univ.) HORST.

A. Lottermoser, Untersuchungen über die Jodstärke (in Gemeinschaft mit Ott). Es wurde kein Anhalt dafür gefunden, daß die Jodstärke eine Verb. ist. Es ergaben sich Absorptionskurven, für welche die Konstanten $1/p$ u. β berechnet werden konnten. J wird nur sehr unvollkommen von der Stärke wieder abgegeben, so daß bei der Einstellung des Gleichgewichts von „oben“ höhere Werte erhalten wurden als bei Einstellung von unten. Das Absorptionsgleichgewicht stellt sich mit großer Geschwindigkeit reversibel ein; es findet aber eine Nachadsorption wahrscheinlich durch Eindiffusion des J in das Innere der Stärke statt. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 84—85. Dresden.) JUNG.

F. E. Bartell und M. van Loo, Die Herstellung von Membranen mit gleichmäßiger Verteilung der Poren. Die von BARTELL u. CARPENTER (vgl. S. 463) gefolgerte Annahme, daß Membrane gleicher oder verschiedener Durchlässigkeit dieselbe Anzahl von Poren auf gleicher Fläche haben, konnte experimentell erhärtet werden. Bei mkr. Beobachtung von Systemen, die sich aus flüchtigen u. nichtflüchtigen Bestandteilen (Suspensioide mit kaum sichtbaren festen Teilchen) zusammensetzen, konnte im Verlauf des Trocknens festgestellt werden, daß das Verschwinden des flüchtigen Anteils eine kreisende Bewegung verursacht, die vom Kern jeder Zelle ausgehend diesen zum Mittelpunkt hat, so daß der Membranoberfläche die Struktur aneinandergelagerter hexagonaler Zellen zukommt. Mit gefärbten Suspensionen konnten diese kreisenden Bewegungen sehr deutlich verfolgt werden. Die Zentren der Zellen müssen als die Poren der Membranen angesehen werden u. die Zahl der Zellen ergibt somit die Anzahl der Poren, die bei gleicher Fläche dieselbe ist, wenn die Membranen unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Zusatz von W. zu dem System beeinflußt die Konz. des flüchtigen Anteils so, daß die vom Porendurchmesser abhängige Durchlässigkeit durch die Festlegung gewisser Zustände der Zellströmung verändert u. bestimmt werden kann. (Journ. Physical Chem. 28. 161—65. Anne Arbor [Mich.] Univ.) HORST.

B. Iljin, Zur allgemeinen Theorie der Sorptionserscheinungen. (Vgl. Biochem. Ztschr. 132. 494. 511; C. 1923. III. 253. 254.) Die Sorption ist eine komplexe Erscheinung, die aus Adsorption, Absorption u. einer chem. Wechselwrg. zusammengesetzt sein kann. Außerdem scheint eine Reihe von Übergängen zwischen Adsorption u. chem. Verb. zu existieren. Vf. leitet eine Gleichung der Sorptionskinetik — in Gestalt einer Gleichung für eine Monomolekularreaktion — ab: $c = c_{\sim} (1 - e^{-kt})$ u. findet für die Sorptionskapazität: $c_{\sim} \neq a$; sie ist eine Funktion des Druckes oder der Konz. u. der Temp. Bei Annahme, daß das Sorptionsgleichgewicht ein dynam. ist, berechnet Vf. als Gleichung der Sorptionsisotherme $c_{\sim} = c_{\max} (1 - e^{-\omega p})$ (c_{\max} = Sorptionskapazität für $p = \infty$, ω = Konstante). Die Abhängigkeit von c_{\sim} von der Temp. läßt sich durch die Gleichung:

$$c_{\sim} = c_0 e^{-\delta/\sqrt{T}}$$

(c_0 , δ = Konstante) veranschaulichen. Da c_{\sim} eine abnehmende, die Sorptionsgeschwindigkeit eine zunehmende Funktion der Temp. ist, erklärt sich leicht die

tatsächlich beobachtete Kreuzung der Kurven der Sorptionskinetik für verschiedene Temp. Die theoret. abgeleiteten Gleichungen stehen in guter Übereinstimmung mit früheren Vers.-Resultaten. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 145—53. 1923. Moskau, Wiss. Inst.) ULMANN.

B. Anorganische Chemie.

E. H. Riesenfeld und M. Beja, Über die thermische Bildung von Ozon. Das therm. O_2 - O_3 -Gleichgewicht wird an explodierenden Gemischen beider Gase untersucht. An eine mehrere Atmosphären Druck aushaltende Glaskugel waren seitlich zwei Glasröhren mit Hähnen angesetzt, von denen einer durch Glasschliff sowohl mit dem Ozonapp. als auch mit einem Manometer verbunden werden konnte. In der Kugel waren zwei dicke Pt-Drähte eingeschmolzen, deren Spitzen einen Abstand von 3 mm hatten, u. die außen an Cu-Drähte gelötet waren. Die Kugel wurde evakuiert, u. dann wurde unter verschiedenen Drucken O_2 hineindestilliert. Die O_3 -Konz. wurde durch Messung des Druckes gefunden. Die Explosion wurde dadurch bewirkt, daß ein Funken von einem kleinen Induktor durch die Kugel geschickt wurde. Dabei wurde im Dunkeln ein helles Aufleuchten beobachtet, das durch das Glühen des auf hohe Temp. erhitzten O_2 erklärt wird. Nach der Explosion wurde der Druck gemessen u. der Vol.-%-Gehalt an O_3 berechnet. Der Inhalt der Kugel wurde gegen ein Stück Jodkaliumstärkepapiert strömen gelassen. Durch Vergleich der erzeugten Flecke mit solchen von bekannten O_3 -Mengen verursachten Standardflecken konnte die O_3 -Menge ziemlich genau bestimmt werden. Diese Methode ist die empfindlichste zum Nachweis von O_3 .

Nach der Explosion eines Gemisches, das weniger als 37 Vol.-% O_3 enthielt, war kein O_3 mehr nachweisbar. Die theoret. erreichbare Maximaltemp., die nach

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (Q = \text{freiwerdende Wärme, } m = \text{Anzahl Mole } O_2, C_v = \text{Molar-}$$

wärme von O_2 bei konstantem Vol., T_1 , T_2 sind die Temp. vor u. nach der Explosion) berechnet wurde, beträgt 2130° absol. Der Partialdruck des O_3 beträgt bei einem Gesamtdruck von 1 at weniger als $2 \cdot 10^{-8}$ at. Bei der Explosion von 45 bis 94 Vol.-%g. O_2 beträgt der Partialdruck unabhängig von der Anfangskonz. des O_2 zwischen 2 u. $4 \cdot 10^{-8}$ at. Es können Maximaltemp. von 2300—2850° erreicht werden. Das Gleichgewicht zwischen O_2 u. O_3 liegt bei so kleinen O_3 -Konz., daß die therm. B. von O_3 , die z. B. von F. FISCHER u. MAEX (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 443; C. 1907. I. 689) am glühenden Nernststift untersucht worden ist, bisher nicht beobachtet worden sein konnte. (Medd. Kgl. Vetenskapskad. Nobelinst. 6. Nr. 8. 1—20. 1923; Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 245—62. Berlin, Univ.) JOS.

Herbert Funk, Über das Verhalten des aus abgeschreckten Aluminiumschmelzen gewonnenen Siliciums gegen Stickstoff. Vf. findet, daß derartig gewonnenes Si (vgl. MANCHOT, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 277; C. 1922. I. 1392) mit N, viel rascher u. vollständiger reagiert, als kristallisiertes. Es entsteht ein Prod., das der Formel Si_3N_4 entspricht. — Die Überführung in Nitrid wurde in einem Magnesirohr vorgenommen, in dem das Si in flacher Schicht ausgebreitet u. gut gereinigter Stickstoff übergeleitet wurde. Bei 1100—1200° wurden nur ganz geringe Mengen N gebunden. Bei 1450° wird das Si bereits in 10 Min. in grauweißes Nitrid übergeführt. Bei 180facher Vergrößerung u. Mk. sieht man im durchfallenden Lichte grauschwarze amorphe Teilchen u. vereinzelt Nadelchen, im auffallenden Lichte schneeartige, weiße Massen. Vf. beschreibt die Reinigung u. Analyse des gewonnenen Nitrids. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 67—72. München, Techn. Hochschule.) MORTENSEN.

G. Aminoff, *Über den Radius des Wasserstoffatoms in Krystallen*. Aus der röntgenometr. ermittelten Struktur von $Mg(OH)_2$ u. $Mn(OH)_2$ errechnet Vf. einen Radius für das H-Atom zu 1,15 bzw. 1,05 Å. (für Mg u. O sind die von BRAGG berechneten Atomradien benutzt), wobei aber im ersten Falle 2 H-Atome sich in ihrem Bereich etwas überschneiden, während im zweiten eine kleine Lücke bleibt. Errechnung des Atomradius des H aus der von GROSS angegebenen Struktur des Eises führt zu 1,09 Å. Man kann zur Struktur von $Mg(OH)_2$ bzw. $Mn(OH)_2$ kommen, indem man in $H_2 \cdot O \cdot O \cdot H_2$ für die sich berührenden H-Atome benachbarter trigonaler Achsen in Richtung dieser Achsen jeweils ein Mg- bzw. Mn-Atom einsetzt. Wasserstoff würde sich demnach in der Kurve der Atomvolumina als erstes Alkali des period. Systems darstellen. (Geol. Fören. Förh. Stockholm 43. 389—96. 1921. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 159. Ref. GROSZ.)

BEHRLE.

Julius Meyer und Hugo Wilk, *Zur Kenntnis der Thallsulfate und der Thallselenate*. Zu den bereits früher gemachten Mitteilungen (vgl. J. MEYER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 614; C. 1923. III. 1342) sind noch die Unterss. über die Ammoniakate des Thallsulfats u. -selenats, über Thallo-Thallselenate u. Thallo-Thallihalogensulfate u. -selenate hinzuzufügen. Daß bei Ggw. geringer Mengen NH_3 -Salze die Fällung von $Tl(OH)_3$ durch NH_4OH unvollständig ist, führen Vf. auf die B. von Komplexsalzen zurück. In folgender Weise gelang die Darst. eines Ammoniakates des Thallsulfats u. des Selenates, dem die Formel $[Tl(H_2O)_6(NH_3)_2](SO_4)_2$ bzw. $[Tl(H_2O)_6(NH_3)_2](SeO_4)_2$ zukommt: Zu einer Aufschlammung von $Tl(OH)_3$ in W. wurde $(NH_4)_2SO_4$ bis zur vollständigen Auflösung des $Tl(OH)_3$ u. der Sättigung der Lsg. an $(NH_4)_2SO_4$ gegeben. Nach Filtration der Lsg., Abkühlung auf 5° u. Zugabe der 2- bis 4-fachen Vol.-Menge NH_4OH krystallisieren in stark ammoniakal. Lsg. beständige Nadeln aus, die sich jedoch nach Entfernen aus der Lsg. rasch unter NH_3 -Abspaltung zersetzen, $Tl(OH)_3$ bleibt zurück. Wegen der ungeheuren Empfindlichkeit gegen Luft wurde das Salz in einer NH_3 -Atmosphäre auf Tonscherben getrocknet. Zur Analyse wurden kleine Anteile des trockenen Salzes in zur Hälfte mit dest. W. gefüllte u. so gewogene Wägeggläschen geworfen, die sofort verschlossen u. wieder gewogen wurden. Die Best. von Tl u. S erfolgte wie früher (l. c.). NH_3 wurde abdest., in HCl aufgefangen u. titriert. Das Ammoniakat des Thallselenats glich in seinem Aussehen u. Verh. dem des Sulfats; es war jedoch noch weit empfindlicher als jenes. — Auch die Doppelsalze der Thallo-Thallselenate waren denen der Sulfate äußerst ähnlich; dem farblosen $Tl_2SO_4 \cdot Tl_2(SO_4)_2$ entspricht farbloses $Tl_2SeO_4 \cdot Tl_2(SeO_4)_2$ (I.), u. dem dottergelben $5Tl_2SO_4 \cdot Tl_2(SO_4)_2$ entspricht das ebenfalls gelbe Se-Salz (II.) der analogen Formel. Nur die Salze, in denen $Tl^{(II)}$ u. $Tl^{(III)}$ im Verhältnis 1:1 oder 5:1 stehen, wurden gefunden. Die Darst. von I. erfolgte durch Zusammengießen äquivalenter Mengen der Lsgg. von Tl_2SeO_4 u. von Thallselenensäure, der etwas freie H_2SeO_4 zugesetzt war. Zur Darst. von (II.) wurde tropfenweise eine gesätt. Lsg. von $HtI(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ mit etwas freier H_2SeO_4 zu einer gesätt. Lsg. von Tl_2SeO_4 gefügt. Das Salz II. ist beständiger als I., gegen Oxydations- u. Reduktionsmittel ist es sehr empfindlich, mit verd. Halogenwasserstoffsäuren gibt es Thallo-Thallihalogenide. In verd. H_2SeO_4 ist es wl. — Ferner wurden Thallo-Thallihalogensulfate bzw. -selenate dargestellt, u. zwar Thallo-Thallchlorosulfat $Tl^{(III)}Tl^{(II)}Cl_2(SO_4)$ (III.), Chloroselenat $Tl^{(III)}Tl^{(II)}Cl_2(SeO_4)$ (IV.) u. Bromoselenat $Tl^{(III)}Tl^{(II)}Br_2(SeO_4)$ (V.) — III. wurde dargestellt, indem Thallschwefelsäure mit konz. HCl auf 200° erhitzt wurde. V. wurde ähnlich wie das entsprechende Sulfat (vgl. R. J. MEYER u. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 239; C. 1903. I. 495) gewonnen, dieses ging durch Behandeln mit Cl_2 in IV. über, welches auch durch Chlorierung einer Tl_2SeO_4 -Lsg. u. nachfolgendes Erhitzen darstellbar war. Eine entsprechende Jodo-verb. ließ sich nicht herstellen. Die Halogenverb. sind leicht zersetzlich, hydro-

lysieren in W., wobei $TlCl$ oder $TlBr$ ausfallen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 239—59. 1923. Breslau, Univ.)

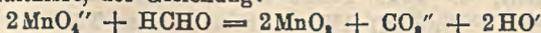
JOSEPHY.

Otto Ruff und Helmut Hartmann, *Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen*. XVII. *Über die Dampfdrucke der Erdalkalimetalle*. (XVI. vgl. S. 465.) Gemessen wurden die Dampfdrucke der Erdalkalimetalle nach dem Verfahren von Ruff u. BERGDAHL (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 106. 76; C. 1919. III. 308) in Argonatmosphäre, das für diese Messungen verfeinert wurde. Die Werte für die verschiedenen Temp. sind in Tabellen zusammengestellt. Bei Ca mußte besonders auf die Reinheit des Ar geachtet werden, da ein geringer N-Gehalt Nitrid bildete. Gefunden wurden durch Extrapolation die folgenden $K_{pp,760}$ für Mg 1086° ; Ca 1175° ; Sr 1151° ; Ba 1146° . Aus den Dampfdrucken wurden die molekularen Verdampfungswärmen nach der Liemptschen u. nach der De Forcrandsehen Formel berechnet. Nach der ersten Formel sind sie unwahrscheinlich hoch, nach der zweiten beträgt λ , für Mg 30900 cal; Ca 33100 cal; Sr 32500 cal; Ba 32400 cal. Die Verdampfungswärmen λ , (beim absol. Nullpunkt) für Ca u. Mg wurden nach einer angegebenen Näherungsformel berechnet u. ergaben für Mg 34600 cal; Ca 38400 cal. Nach der von NERNST angegebenen empir. Beziehung $C = 0,14 \lambda_1/T$, erhielten Vf. folgende chem. Konstanten C für Mg 3,18; Ca 3,20; Sr 3,19; Ba 3,19. Aus der von GULDBERG und GUYE angegebenen Beziehung $T_{krit.} = 1,55 T$, folgt $T_{krit.}$ für Mg 2100; Ca 2200; Sr 2175; Ba 2150. — Eine Näherungsrechnung mit den gefundenen Zahlen ergab in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß sich MgO durch C schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. zu Metall reduzieren läßt. — An dem Druckregler von BECKMANN u. LIESCHE wurde das Ventil geändert, um Verluste an Ar zu vermeiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 29—45. Breslau, Techn. Hochschule.)

MORTENSEN.

M. Paul Pascal, *Konstitution und Veränderung der Tonerdeniederschläge*. Vf. bestimmt die spezif. Suszeptibilität der auf den verschiedensten Wegen hergestellten *Tonerdeniederschläge* (aus Alaun + NH_3) in W. Sie verhalten sich im allgemeinen als Gele von Al_2O_3 , die mit H_2O durchtränkt sind. X_1 für Al_2O_3 : $-3,58 \cdot 10^{-7}$. Mit der Zeit hydratisieren sie sich zu $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ $X_2 = -5,0 \cdot 10^{-7}$ u. nicht zu $Al(OH)_3$ (X_3 ber.: $3,69 \cdot 10^{-7}$). Da noch niemals die Verb. Orthokieselsäure, Orthosinsäure, Aluminiumhydroxyd isoliert sind, sondern nur in Form ihrer Substitutionsprod. (Ester), so scheint in der anorgan. Chemie dieselbe Gesetzmäßigkeit zu bestehen wie in der organ. Chemie, in der Verb. mit 2 oder 3 OH-Gruppen an einem C-Atom fast nur in Form von Acetalen, Äthern usw. bekannt sind, daß bei zu großer Zahl der OH-Radikale an einem Atom H_2O -Abspaltung eintritt. — Es scheint, daß normale Hydroxyde nur von ein- u. zweiwertigen diamagnet. Metallen vorhanden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 481—83.) BEHRENDT.

Josef Holluta, *Der Reaktionsmechanismus der Manganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen*. VII. *Die Manganatreduktion durch Formaldehyd*. (VI. vgl. S. 469.) Vf. weist nach, daß die Manganatreduktion durch Formaldehyd unter intermediärer B. von Formationen verläuft u. somit eine bimolekulare zweistufige Folgereaktion vorstellt. Im Einklang damit steht, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung, berechnet unter Zugrundelegung der stöchiometr. Verhältnisse, der Gleichung:



sinkende, die nach der Gleichung $MnO_4'' + HCHO = MnO_3 + HCO_3' + OH'$ ansteigende Tendenz zeigen. Infolge der großen festgestellten Geschwindigkeitsunterschiede der Manganatreduktion durch CH_2O u. durch Formiat kommen jedoch die auf letztgenannte Art berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten den wahren ziemlich nahe. Beim Studium des Zusammenhanges zwischen der Alkalität der Lsg. u. der Größe der Geschwindigkeitskoeffizienten findet Vf., daß letztere in erster

Annäherung umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Hydroxylionenkonz. u. damit auch direkt proportional der achten Wurzel aus den Partialdrucken des vom Manganat abgespaltenen Sauerstoffes sind. Der Einfluß der Hydroxylionen auf den Molekularzustand des CH_2O in der Lsg., im Hinblick auf die Kinetik der Manganatreduktion durch CH_2O , wird vom Vf. eingehend erörtert. Den Gesamtmechanismus der Red. stellt folgendes Schema klar: 1. $2[\text{MnO}_4'] + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}' + \text{O}$ Gleichgewicht; 2. $\text{O} + \text{HCHO} + \text{OH}' = \text{HCO}_2' + \text{H}_2\text{O}$ rasch; 3. $\text{O} + \text{HCO}_2' + \text{OH}' = \text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{O}$ langsam verlaufende Folgereaktion. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 249—69. 1923. Brünn, Dtsch. techn. Hochsch.) ULM.

Josef Holluta, *Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. VIII. Kinetik und Hydroxylioneneinfluß bei der Stufenreaktion Manganat-Formaldehyd-Formiat.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Für den speziellen Fall eines zehnfachen Formiatüberschusses entwickelt Vf. die Geschwindigkeitsgleichungen für die Stufenrk.: Manganat-Formaldehyd-Formiat. Unter diesen Bedingungen läßt sich die Folgewrkg. auf eine Nebenwrkg. zurückführen, die eine einfachere mathemat. Behandlung u. infolge der leichten Isolierbarkeit der zweiten Teilrk. des Gesamtprozesses auch die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der ersten Teilrk. nur aus der Konz.-Änderung des Manganates u. aus der bekannten Geschwindigkeitskonstanten der Manganatred. durch Formiat gestattet. Verss. bei verschiedenen OH-Konz. bestätigen die aufgestellten Gleichungen. Ferner leitet Vf. eine Beziehung zwischen Geschwindigkeitskoeffizienten u. OH-Konz. ab. — Neben der bereits früher gefundenen Verzögerung, welche proportional der Quadratwurzel aus der Hydroxylionenkonz. war, beobachtet Vf. noch einen zweiten gleichartigen Einfluß der letzteren auf die Geschwindigkeit der gemessenen Rk., bei welchem sich eine Proportionalität mit der ersten Potenz der Hydroxylionenkonz. ergab. Beide Einflüsse wirken nebeneinander. Vf. glaubt, daß die Ursache für das Auftreten dieser zweiten Erscheinung eine unter dem Einfluß der Hydroxylionen erfolgende B. eines Anions $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}'$ ist, welches durch einen Neutralisationsvorgang aus CH_2O entsteht u. langsamer mit Manganat reagiert als CH_2O selbst. — Die Best. des Temp.-Koeffizienten der Manganatred. bei einer Alkalität von 0,1 Mol. im Liter ergab 1,85. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 333—46. 1923. Brünn, Techn. Hochsch.) ULMANN.

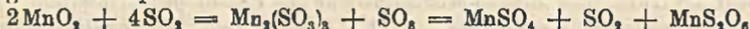
Julius Meyer und Walter Schramm, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans IV.* (III. vgl. J. MEYER u. SCHRAMM, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 56; C. 1922. III. 1036.) Vf. untersuchen die Einw. von SO_2 auf Mn_2O_3 u. MnO_2 . 10 ccm einer Emulsion von $\text{Mn}(\text{OH})_2$, das durch Autoxydation einer salmiak-ammoniakal. MnCl_2 -Lsg. (vgl. MEYER u. NERLICH, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 117; C. 1921. III. 932) dargestellt war, wurden in einer Pulverflasche auf 100 ccm verd., durch einen CO_2 -Strom wurde die Luft ausgetrieben u. dann langsam SO_2 eingeleitet (Abbildung des App. im Original), bis das $\text{Mn}(\text{OH})_2$ verschwunden war. Der Überschuß von SO_2 wurde wieder durch CO_2 verdrängt. Ließ man aus einem Tropftrichter ein Gemisch von 2-n. HCl u. 2-n. BaCl_2 -Lsg. zutropfen, so fiel BaSO_4 aus, u. SO_2 entwickelte sich, welches aus MnSO_4 stammte, das seinerseits aus dem sich primär bildenden $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_2$ entstand. Die Hauptmenge des bei der Einw. von SO_2 auf $\text{Mn}(\text{OH})_2$ entstandenen Rk.-Prod. erwies sich als Mn_2SO_4 . Die Best. erfolgte in der Weise, daß aus dem Rk.-Gemisch SO_4 -, SO_3 - u. Mn-Ionen durch einen Überschuß von Barytwasser entfernt wurden, der nach der Filtration durch CO_2 in der Hitze als BaCO_3 ausgefällt wurde, während das ll. Ba_2SO_4 in Lsg. blieb. Die Lsg. wurde zur Trockne eingedampft, das Salz aus W. umkristallisiert. Eine konz. Lsg. wurde längere Zeit mit konz. HCl erhitzt u. die abgeschiedene Menge BaSO_4 bestimmt. Die bei der Rk. zwischen SO_2 u. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ entstehende

SO₄''-Menge wird durch Temp.-Erhöhung nicht vermehrt, durch Zusatz von einigen Tropfen Glycerin vermindert. Mn₂(SO₄)₃ geht 2 Rkk. ein:

Mn₂(SO₄)₃ = MnSO₄ + MnS₂O₆ u. Mn₂(SO₄)₃ = MnSO₄ + MnSO₃ + SO₂, während das Ferrisalz nur in der ersten Weise reagiert. — MnO₂ wurde durch Behandlung von Mn(OH)₂ mit 2-n. H₂SO₄ quantitativ nach:



gewonnen. Die Rk. zwischen SO₂ u. MnO₂ verläuft weit schneller als mit Mn₂O₃, auch ist hier die sich beim Ansäuern entwickelnde SO₂-Menge nur sehr gering. Die gebildete Sulfatmenge nimmt mit der Temp. zu, die Dithionatmenge sinkt mit steigender Temp. Es scheinen auch hier 2 Rkk. nebeneinander zu laufen:



u. eine direkte Oxydation: MnO₂ + SO₂ = MnSO₄. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 226—38. 1923. Breslau, Univ.)

JOSEPHY.

H. Schottky, *Die Härte von Eisen-Nickel-Legierungen*. Vf. bezieht sich auf eine Arbeit von SAUERWALD (S. 27) u. bestätigt, daß das Härtemaximum mit dem Bestehen von 2 Arten fester Lsgg., nämlich (α-Fe + α-Ni) u. (γ-Fe + α-Ni) zusammenhängt. Messungen hierüber sind jedoch schon seit längerer Zeit bekannt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 26—28. Essen. Vers.-Anstalt d. FRIEDR. KRUPP A.-G.)

MORTENSEN.

N. Demassieux, *Studien über das Gleichgewicht zwischen dem Chlorid und Jodid des Bleis und einigen Chloriden und Jodiden der Alkalien in wässriger Lösung*. Kurzes Ref. über die Unters. der Systeme PbJ₂-KJ-H₂O u. PbJ₂-NH₄J-H₂O nach C. r. d. l'Acad. des sciences, vgl. S. 878. Im System PbCl₂-KCl-H₂O wurden nach der Methode der Löslichkeit die Doppelsalze 2PbCl₂·KCl u. PbCl₂·KCl· $\frac{1}{2}$ H₂O; im System PbCl₂-NH₄Cl-H₂O bis 75° die Verb. 2PbCl₂·NH₄Cl u. daneben oberhalb 75° PbCl₂·2NH₄Cl nachgewiesen, während die Systeme PbCl₂-NaCl-H₂O u. PbCl₂-LiCl-H₂O zwischen 13 u. 100° wegen der starken Löslichkeit von PbCl₂ in den stark konz. Salzlsgg. keine Doppelsalze gaben. (Ann. de Chimie [9] 20. 233—96. 1923.)

BEHRENDT.

Franz Simon, *Die chemische Konstante des Quecksilbers*. Mit F. Lange mißt Vf. die spezif. Wärmen des Hg in 2 Reihen zwischen 9 u. 14°, deren Gesamtverlauf sich durch folgende Gleichung wiedergeben läßt: C_p = $\frac{1}{4}$ Debye-Funktion (120) + $\frac{1}{4}$ Einstein-Funktion (25) + 21,10⁻⁵ T^{3/4}. — Die chem. Konstante des Hg wird zu = 1,95° mit einem Maximalfehler von 0,06 berechnet, also außerhalb des um 0,084 kleineren theoret. Wertes. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 279—84. 1923. Berlin, Univ.)

ULMANN.

L. M. Dennis, Katharina M. Tressler und F. E. Hance, *Germanium*. VI. *Metallisches Germanium. Reduktion von Germaniumdioxid. Darstellung von geschmolzenem Germanium. Physikalische und chemische Eigenschaften*. (V. vgl. DENNIS u. JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1380; C. 1923. III. 1546.) Zur vollständigen Entwässerung von GeO₂ ist ca. 3-std. Erhitzen auf 950° erforderlich. Das Prod. ist nicht hygroskop. Bei 1250° tritt noch keine Verflüchtigung ein. Bei der aluminotherm. Red. entweichen dicke weiße Nebel, die hauptsächlich aus GeO₂ bestehen, der Regulus enthält nur 61% der berechneten Menge Ge. Kleinere Mengen GeO₂ lassen sich ohne Verlust durch ca. 2 $\frac{1}{2}$ -std. Einw. von H₂ bei 500 bis 540° reduzieren, bei Anwendung von 10—14 g GeO₂ ist die Ausbeute geringer als die berechnete. — 1 g Ge läßt sich unter Borax zu einem Regulus schmelzen; werden 26 g im bedeckten Tiegel analog behandelt, so fließen sie nicht zusammen. Auf Zusatz von 5% Borsäure erhält man Kügelchen von 1—3 mm Durchmesser, die mit einem schwarzen Pulver bedeckt sind. Das Flußmittel färbt sich auch tief schwarz, beim Digerieren mit W. entsteht ein rotbrauner flockiger Nd., in der Hauptsache aus hydratisiertem GeO₂ bestehend. Beim Lüften des Deckels ent-

weicht GeO_2 in dichten Nebeln. Beim Schmelzen unter wasserfreiem Na_2SO_4 entsteht ein deutlich krystallin. Regulus, der von einer gelben glasartigen M. umgeben ist. Diese entwickelt bei der Einw. von HCl H_2S u. enthält 48,94% Ge, das Gewicht des Regulus ist 73,8% des angewandten Ge. Beim Schmelzen unter NaCl erhält man einen wohlkrystallisierten Regulus von ca. 96% des ursprünglichen Gewichtes, die Lsg. des anhaftenden Salzes ist alkal., wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von Na-Germanat aus geringen Oxydungen im Metall.

Physikal. Eigenschaften. Der F. wurde zur Vermeidung von Oxydation unter Zuckerkohle bestimmt; er beträgt $958,5^\circ$. Beim Erstarren tritt das bekannte Spratzen auf. Nachdem die Oberfläche unter Rotglut abgekühlt ist, erscheinen plötzlich ein oder zwei glänzende Stellen, die auch wieder ganz plötzlich verschwinden. Es bildet sich außen eine feste Schale, die das innen noch fl. Metall unter Druck setzt, so daß es schließlich die Schale an der dünnsten Stelle, d. i. oben, sprengt. Bei langsamem Abkühlen bleibt der Effekt aus. — Aus pyknometr. Bestat. ergab sich D_{20}^{20} 5,35. HULL berechnete die D. nach röntgenograph. Aufnahmen zu 5,36 mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{2}\%$. — Die Härte liegt nach GILL zwischen 6 u. 6,5. — Ein von ihm untersuchter Regulus bestand aus länglichen, in einigen Fällen von Oktaederflächen begrenzten Krystallen, von denen manche über 3 cm lang waren. Teilweise zeigten sie dendrit. Äste. Es besteht im Krystallhabitus eine gewisse Ähnlichkeit mit Sb. — Bzgl. des elektr. Widerstandes u. der thermoelektr. Kraft vgl. BIDWELL (Physical Review 19. 447; C. 1923. III. 1147). — Aus Verss. nach der Differentialmethode von ROBERTS-AUSTEN ergab sich die Existenz von mindestens 2 Modifikationen zwischen 117 u. 560° .

Chem. Verhalten. Oxydfreies Ge verflüchtigt sich bei 800° im H_2 -Strom nicht, beim Überleiten von H_2 über geschmolzenes Ge kann man nach der Marshschen Methode oder durch die Red. von AgNO_3 -Lsg. die Verflüchtigung von Ge nachweisen. — Im O_2 -Strom fängt Ge bei 714° an, sich zu oxydieren, nach 30 Min. bei 730° betrug die Gewichtszunahme 50,8% der für GeO_2 berechneten, die M. bestand aus Ge, GeO u. GeO_2 . Bei 900° traten weiße Nebel auf u. es schlug sich ein Sublimat von GeO , nieder. Da GeO_2 bei dieser Temp. nicht flüchtig ist, muß GeO verdampfen u. sich dann weiter oxydieren. — H_2S greift Ge bis zu 200° nicht an, bei höherer Temp. nur schwach, erst wenn bei über 400° die Dissoziation des Gases einsetzt, bildet sich GeS , wie WINKLER (Journ. f. prakt. Ch. 142. 177 [1886]; 144. 188 [1887]) bei der Einw. von S auf Ge beobachtet hat. — SO_2 wirkt wenig unterhalb 500° , schnell bei 510 – 530° auf Ge ein unter B. von GeS_2 u. GeO_2 . — Metall. Ge wurde 1 Woche bei Zimmertemp. u. 8 Stdn. bei 90° der Einw. verschiedener fl. Reagenzien ausgesetzt. W., 50% ig. NaOH , 1:1 u. konz. HCl u. 50% ig. H_2SO_4 griffen weder in der Kälte noch in der Wärme an, 10% ig. NaOH verursachte in beiden Fällen ca. $0,5\%$ Gewichtsverlust. 50% ig. HNO_3 oxydierte oberflächlich zu GeO_2 , der Gewichtsverlust betrug bei Zimmertemp. 7% , bei 90° $1,6\%$. Konz. HNO_3 färbte die Oberfläche dunkel ohne merkliche Änderung des Gewichtes. Konz. H_2SO_4 griff bei Zimmertemp. nicht an, bei 90° ging 1% in Lsg. 19-n. HF verursachte bei gewöhnlicher Temp. 0,1, bei 90° $0,8\%$ Gewichtsverlust. In 3% ig. H_2O_2 lösten sich bei Zimmertemp. 40% , bei 90° 70% , bei 100° ging schließlich alles Ge als GeO_2 in Lsg. Diese Löslichkeit in H_2O_2 scheint eine gute Methode zur Best. des At.-Gew. auf Grund des Verhältnisses $\text{Ge}:\text{GeO}_2$ zu gestatten. — In geschmolzenem wasserfreien NaOH u. KOH löste sich Ge schnell auf. Die Schmelze war klar u. farblos l. in W. KHSO_4 u. KClO_4 , griffen nur sehr schwach an, KCN überhaupt nicht, während das Metall in geschmolzenem Na_2CO_3 , KNO_3 u. Na_2O_2 mit heftiger Bk. in Lsg. ging. — Verss. zur Darst. eines Ge-Carbids schlugen fehl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2033–47. 1923. Ithaca [N. Y.], Univ.)

HERTER.

W. Geiss und J. A. M. van Liempt, *Zur Deutung der Kaltbearbeitung auf Grund elektrischer Messungen*. Die Röntgenanalyse mit ihren bisherigen Methoden gibt nur global einen Überblick über die Deformation der Krystallite eines Metallaggregats bei Kaltbearbeitung. Mit der plast. Deformation ändern sich jedoch noch andere phys. u. chem. Erscheinungen, die einer Erklärung bedürfen. Vff. haben den Temp.-Koeffizienten α des elektr. Widerstandes bei k. gezogenen Metallen gemessen. α ändert sich bei W, Ni u. Cu beträchtlich, am stärksten bei W, weniger bei Cu. Das Röntgenbild zeigt eine weitgehende Orientierung der Krystallite in der Deformationsrichtung, was jedoch bei regulär krystallisierenden Metallen die Änderung des Leitvermögens nicht erklärt, denn Messungen an Al-Blech, von 15 mm in der Längsrichtung bis auf 0,16 mm heruntergewalzt, gaben keinen Unterschied im Leitvermögen senkrecht oder parallel zur Walzrichtung. Die Raumgitteränderung des W durch Zusatz von Mo ist nicht meßbar; α ist jedoch beträchtlich verändert. Eigenspannungen in k. gereckten Metallen haben keinen nennenswerten Einfluß auf α . Es verändern sich also scheinbar gewisse Eigenschaften der Atome selbst. Bei Kaltbearbeitung entsteht eine Anisotropie der Krystallite. Bei einem geflossenen Einkrystallwolframsfad, um 3% bleibend verlängert, verändert sich α nicht. Auch tordierte Einkrystallfäden, durch WCl_6 von 100 μ auf 1 mm Dicke aufpräpariert, ergaben ein α gleich dem des reinen Wolframs. Störungen hängen also mit der Oberfläche der Krystallite zusammen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 107—12. Eindhoven [Holland]. Lab. d. PHILIPS-Glühlampenfabriken A.-G.) MOR.

Kurt Lindner und Hellmut Feit, *Über einige Additionsreaktionen, Molekularverbindungen und die Hydrolyse des Tantalpentachlorids*. (Vgl. FEIT, Diss. Berlin 1923.) Reines $TaCl_5$ stellen Vff. durch Chlorierung von Ta-Pulver bei 600° u. Dest. des Rohprod. im N_2 - oder Cl_2 -Strom dar. F. ca. 233°. Wss. Medien hydrolysieren schnell, konz. HCl langsam. A. löst sehr leicht, hydrolysiert allmählich besonders beim Erwärmen zu Ta_2O_5 . In Bromäthyl, Chlf. u. CCl_4 ist $TaCl_5$ zwl., CS_2 ist das beste Lösungsm., Aceton löst leicht unter Zers., Ä. u. Bzl. lösen nicht. Aus den Lsgg. in CS_2 (seltener in CCl_4 oder Bromäthyl) entstehen mit verschiedenen organ. Stoffen Additionsverb., die äußerst zersetzlich sind. Es existieren Verb. mit Bzl., gelblich krystallin.; CCl_4 , hellgelbe Würfel; Aceton, hellgelber Nd., der sich sofort wieder löst; Benzaldehyd, rotbraun krystallin.; Salicylaldehyd, weiß; Anilin, rot amorph, u. Chinolin, gelb amorph. — Aus der Lsg. von $TaCl_5$ in CS_2 entsteht mit Pyridin die stark HCl abgebende Verb. $TaCl_5 \cdot 2C_5H_5N$. Die Lsg. von $TaCl_5$ in Aceton entwickelt HCl, dessen B. durch Kochen am Rückflußkühler beendet wird. Die tiefrote Lsg. gibt mit Pyridin das Deriv. eines Oxychlorids: $4TaO_2Cl \cdot 7C_5H_5N$, das möglicherweise aus $TaO_2Cl \cdot 2C_5H_5N$ entstanden ist. Die Verb. ist bis auf geringe Pyridinabgabe sehr beständig u. in allen Lösungsm. unl. Aus der k. konz. alkoh. $TaCl_5$ -Lsg. u. einer Lsg. von $C_6H_5N \cdot HCl$ in A. entsteht beim Einleiten von HCl-Gas unter Eiskühlung das Deriv. eines zweiten Oxychlorids $2TaOCl_2 \cdot 3C_6H_5 \cdot N \cdot HCl \cdot 2C_2H_5OH$. — Piperidin gibt mit der $TaCl_5$ -Lsg. in CS_2 eine gelbe Additionsverb. Beim Zutropfen der k. gesätt. alkoh. $TaCl_5$ -Lsg. (1 Mol.) zu Piperidin (6 Mol.) in Ä. entsteht $TaCl_5 \cdot 6C_6H_{11}N \cdot 2C_2H_5OH$, lange beständige Nadeln. — NH_3 -Gas gibt mit den Lsgg. von $TaCl_5$ in CS_2 u. CCl_4 gelbe Additionsverb. Aus alkoh. NH_3 -Lsg. u. alkoh. $TaCl_5$ -Lsg. entsteht eine nicht einheitliche Additionsverb. — Während organ. Medien, die eine Dissoziation ausschließen, die B. von allerdings sehr zersetzlichen Additionsverb. gestatten, findet in Lösungsm. wie A. u. Aceton erst Dissoziation — Entstehung der Hexaminverb. $[Ta(C_6H_{11}N)_6]Cl_5$ — u. dann fortschreitende Hydrolyse — B. von $TaOCl_2$, Ta_2O_3Cl u. schließlich Ta_2O_5 — statt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 10—14. 1923. Berlin N. u. Oranienburg.) K. LI.

Otto Feussner, *Über die Veränderung des Temperaturkoeffizienten von reinem Platin bei mechanischer Beanspruchung*. Es wurden die Widerstände eines 0,1 mm

dicken Pt-Drahtes bei 0° u. 100° ohne Belastung u. bei einseitigem Zug gemessen. Der Temperaturkoeffizient war in den beiden Fällen der nämliche. (Ztschr. f. Physik 21. 163—67. Hauau, Lab. d. Fa. HERAEUS.)

BIKERMANN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Niggli, *Neuere Mineralsynthesen* III. (II. vgl. Fortschr. d. Mineral., Krist. u. Petrogr. 6. 35; C. 1920. III 537) Vf. gibt einen Überblick über die Entstehungsbedingungen u. Koexistenz von Mineralien der Katszone. Er beschreibt die Systeme CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, MgO-CaO-SiO_2 , $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Die drei letzten stellen die Bandsysteme des quaternären Systems $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dar. Zwar lassen sich die Krystallisationsmöglichkeiten im Innern des Systems nicht vollkommenüberschauen; aber das ganze System wird in Teilfelder zerlegt. Diagramme u. die Paragenesis der Mineralien siehe Original. Am Schlusse derselben befindet sich gutes Literaturverzeichnis. (Fortschr. d. Mineral., Krist. u. Petrogr. 8. 69—89. 1923. Zürich.)

ENSZLIN.

Georg O. Wild und B. Ed. Liesegang, *Über die Farbe des Amethysts und die des Berylls*. An der verschiedenartigen Einlagerung u. dem Farbton der violetten Farbe läßt sich der Fundort des Amethysts bestimmen. Solche aus dem Staate Bahia, Rio Grande do Sul werden beschrieben. Bei einer Temp. nahe 500° werden alle *Amethyst*varietäten farblos, bei höherem Erhitzen milchig; die sehr dunklen Stücke behalten oft einen gelblichen Ton. Die Ursache der Färbung ist nicht Mn, sondern wahrscheinlich Fe in irgendeiner Form, auch Li war stets in Spuren nachzuweisen. Für die Varietät *Smaragd* konnte stets ein Gehalt an Cr nachgewiesen werden. Die Farbe ist in der Hitze beständig. Alle *Beryll*varietäten (außer *Smaragd*) zeigen keinen Cr-Gehalt. Die gelben, gelbgrünen, blaugrünen u. blauen (*Aquamarine*) Abarten zeigen neben Li starken Fe-Gehalt. Beim Erhitzen ergeben sich Farbänderungen. Die rosa gefärbten Krystalle zeigen einen typ. Gehalt an Ca . (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 737—40. 1923. Idar, Frankfurt a. M.)

BEHRENDT.

H. Backlund, *Amblygonit von Utö*. Im Lithiumpegmatit von Utö fand sich zum ersten Mal in Schweden Amblygonit als sechsseitiger Krystall von der D. 3,065. Vf. gibt die kristallograph. Eigenschaften anderer Amblygonite wieder, kann aber bis jetzt noch keine gesetzmäßige Abhängigkeit der Eigenschaften von der chem. Zus. erkennen. Neben dem Amblygonit wurde auch noch Beryll mit 0,29% Li_2O ; 0,48% Ca_2O (wahrscheinlich mit etwas Na_2O) u. 0,20% Na_2O gefunden. (Geol. Fören. Förh. 40. 757—75. 1918; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. II. 180. Ref. BERGEAT.)

ENSZLIN.

A. Bianchi, *Apatite di Val Devero (Ossola)*. Apatit von Arbola (Ofenhorn) kommt in grünen Hornblendeschiefen zusammen mit Hornblende, Titanit u. Feldspat vor. D. 3,160. Habitus prismatisch tafelig. Fluorapatit mit Spuren von Cl. Apatit von der Rossa bildet farblose bis grünliche prismat. Krystalle von der Zus.: P_2O_5 41,63; CaO 55,25; MgO 0,29; Fe_2O_3 + Al_2O_3 0,90; Cl 0,95 F-Spuren; OH 0,24; H_2O bei 100° 0,03; Unl. Rückstand 1,30. (Atti Soc. ital. Sc. nat., Milano. 58. 306—32. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. II. 172. Ref. MILLOSEWICH.)

ENSZLIN.

G. Aminoff, *Krystallographische Untersuchung von Brandtit*. Der Brandtit, $\text{Ca}_2\text{MnAs}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, von NORDENSKIÖLD in Harstigen in Värmland gefunden, wurde von letzterem für triklin gehalten. Nach Vf. ist er monoklin. Zwischen ihm u. dem triklinen Roselith ($\text{CoCa}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bestehen sehr nahe kristallograph. Ähnlichkeiten. — Brandtit Achsen $a : b : c = 0,8720 : 1 : 0,4475$. Brechungsexponent $\gamma = 1,729$, $\alpha = 1,707$, $\gamma - \alpha = 0,022$. (Geol. Fören. Förh. 41. 161—74. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. II. 176. Ref. BERGEAT.)

ENSZLIN.

Earl V. Shannon, *Chalcophyllit aus Chile*. Vf. untersucht das Mineral *Chalcophyllit* aus einer Kupfermine von Rancagua, Chile. Es kommt in smaragdgrünen Krusten von ineinander gewachsenen tafelförmigen Krystallen zusammen mit Tennantit vor, aus dem es wahrscheinlich durch Oxydation entstanden ist. Härte: 2. Verwittert an der Luft. Verliert bis 110° $14,4\%$ H_2O u. bis zur beginnenden Rotglut weitere $14,04\%$, schmilzt bei starker Rotglut zu einer dunkelbraunen Masse unter Abgabe eines weißen Rauches (As_2O_3). Ll. in verd. HNO_3 , HCl , NH_4OH ; trigonal rhomboedrisch, ein Krystall schien der hemimorphen Symmetrie anzugehören. Vollkommen spaltbar nach der Basisfläche. Optisch einachsiger, negativ. Starker Pleochroismus. Die Analyse des nicht verwitterten Minerals ergibt: SiO_2 : 1,33; CuO : 46,54; Al_2O_3 : 3,49; As_2O_3 : 13,23; P_2O_5 : 0,67; SO_3 : 6,67; $H_2O + 110^{\circ}$: 14,04; $H_2O - 110^{\circ}$: 14,40. Eine Formel läßt sich nicht aufstellen, doch besteht gute Übereinstimmung mit einem Mineral aus Cornwall. (HARTLEY, *Mineralogical Magazine* 12. 120 [1898]). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 7. 31—36.) BEHRENDT.

L. Moschetti, *Die wahrscheinlichste Gleichheit des Peganits mit dem Variszit*. Eine Probe des von BREITHAUPT (1830) als Peganit beschrieben u. von R. HERMANN (1844) analysierten Minerals, untersuchte Vf. u. fand die Zus. des Variszits. (Atti. Acc. sc. Torino 53. 1917—18. N. Jahrb. f. Mineral. 1923. II. 185. Ref. BERGEAT.)

ENSZLIN.

E. F. Holden, *Ein amerikanisches Vorkommen von Sarkopsid*. Aus einem kleinen Pegmatitgang in Daring N. H. neben Beryll, Turmalin u. rotem Granat. D. 3,64 (nach WEBSKY 3,69—3,73). Nach WEBSKY ist er monoklin, was mit dem opt. Befunde des Vfs. übereinstimmen kann. Analyse: Fe_2O_3 1,70; FeO 39,87; MnO 10,83; CaO 4,38; MgO 0,68; P_2O_5 33,26; F 4,35; H_2O 1,53; Unl. (Quarz u. Glimmer) 3,22. (Ann. des mines 5. 99—102. 1920. N. Jahrb. f. Mineral. 1923. II. 187. Ref. EITEL.)

ENSZLIN.

T. L. Walker und **H. L. Parsons**, *Die Entwässerung von Spencerit*. Spencerit, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 3H_2O$, verliert bei wenig über 100° 3 Mol. W., erst bei Rotglut geht das $Zn(OH)_2$ in ZnO über. Es entsteht scharf von den andern beiden Körpern getrennt $Zn_3(PO_4)_2 \cdot Zn(OH)_2$, ein Stoff, der nicht mit dem natürlich vorkommenden triklinen Tarbuttit ident. ist (er kristallisiert monoklin oder rhomb.). Zuletzt entsteht das Anhydrid $Zn_3(PO_4)_2 \cdot ZnO$. (Contr. to Canad. Mineral. 1921. 58—62. N. Jahrb. f. Mineral. 1923. II. 178. Ref. EITEL.)

ENSZLIN.

Hermann Harrassowitz, *Die Anwendung der Farbnormen Ostwalds in der Geologie*. Nach einem Abschnitt über die praktisch wichtigen Grundzüge der Farbenlehre OSTWALDS behandelt Vf. die Verwendung der Farbnormen in der Geologie, u. zwar einmal in bezug auf ihre Anwendung auf geolog. Karten, sodann in bezug auf die Farbenbeschreibung in Gesteins- u. Bodenkunde. Auf beiden Gebieten erweist sich nach dem Vf. die Anwendung der Farbnormen als sehr verteilhaft. (Ztschr. f. prakt. Geologie 30. 85—93. 1922.)

HEIDE.

Karl Krafft (mit **Zeitler** und **Lohmiller**), *Untersuchungen von württembergischen Steinsalz- und Gesteinsformationen auf ihren Jodgehalt*. Von Proben aus dem Salzbergwerk Friedrichshall-Kochendorf konnten nur in 2 Spuren von *J* nachgewiesen werden. Verhältnismäßig erhebliche Mengen wurden im württembergischen Muschelkalk u. im Juragestein gefunden; aus Verbrennungsprodd. dieser Gesteine wurde elementares *J* gewonnen. (Chem.-Ztg. 48. 49—50. 62. Stuttgart, Landesuntersuchungsamt.)

JUNG.

—, *Die Sodaablagerungen im Magadi-See in Kenya*. Vf. erörtert das V. u. die Entstehung der Sodaablagerungen u. ihre Nutzbarmachung. (Bull. Imperial Inst. Lond. 21. 431—44. 1923.)

JUNG.

Maximilian Kraus, *Salzauftrieb und logarithmische Spirale*. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die Kurve, nach welcher die Aufbruchfläche so vieler Salz-

stöße gekrümmt ist, einer logarithm. Spirale entspricht, hervorgerufen durch gleichgerichtete, aber ungleich große, senkrecht zur Erdoberfläche wirkende Druckkräfte u. durch das Bestreben der Stoffe, dem Drucke auszuweichen u. von Orten größeren Druckes solchen geringerer Pressung zuzustreben. (Ztschr. f. prakt. Geologie 30. 71—77. 1922.)

HEIDE.

Cecil S. Garnett, *Der Krötensteinlehm von Derbyshire*. Vf. gibt eine Übersicht über das V., Entstehen, die mineralog. u. chem. Zus. der Verwitterungsprodd. des Eruptivgesteins „Krötensteine“ von Derbyshire: Dolcrit-Grünstein, Grünerde u. Krötensteinlehm. Das Gestein besteht hauptsächlich aus Olivindolerite, Olivinbasalte. Das Endprod. der Verwitterung ist ein weißes Al-Silicat, $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 6SiO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$, das noch CaCO_3 , CaSO_4 , bas. Mg-Silicate u. Fe als Limonit enthält. (Mineral. Magazine 20. 151—57. 1923. Liverpool, Univ.)

BEHRENDT.

J. Tokarski, *Über den äolischen Lehm aus der Umgebung von Sokal und aus Podolien*. Vf. ist der Ansicht, daß der Löss infolge seines verhältnismäßig hohen Schwermetallgehalts (0,05%) aus den granit. Gesteinen Wolhyniens stammt. Analysen von verschiedenen Fundorten vgl. Original. Aus den Atomprozenten des mittleren „polnischen“ Lösses verglichen mit den Mittelwerten des „deutschen“ Lösses schließt der Vf. auf zwei vollständig verschiedene Typen.

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Polnischer Löss	77	8	3	2	5	3	2
Deutscher „	63	11	4	3	14	2	2

(Abh. und. Nachr. des gräf. Dziedzyekischen Museums in Lemberg 2. 1—16. 1916. N. Jahrb. f. Mineral. 1923. II. 211. Ref. St. KREUTZ)

ENSZLIN.

O. Wilhelm, *Die Eisen-Mangan-Erzlager im unteren Aversertal (Val Ferrera), Graubünden*. Einleitend Abschnitte über die Stratigraphie u. Tektonik des Gebietes. — Die Fe-Mn-Lagerstätten gehören nach dem Vf. zu zwei Gruppen, je nachdem sie im Rofnagneis oder in der Trias liegen. — A. Lagerstätten im Gneis: 1. Sutt Foina oberhalb Ausser-Ferrera; 2110—2160 m über dem Meere, eine Gruppe von Sideritlagerstätten. Das Erz ist durchweg Siderit, mehr oder weniger reichlich mit Quarz vermengt. Fe-Gehalt einer Stufe 33%, davon 56% Siderit, 11% Limonit. — 2. San Martin-Mutalla im Rofnagneis nördlich des Triaszuges von San Martin auf der linken Rheinseite, bis auf 2530 m ü. M. Erze: Siderit u. Hämatit. Skarnartige Mineralaggregate (Quarz, Glimmer, Pyroxen) begleiten das Erz oft nester- oder salbandartig. Erzprobe von Mutalla: 29% Fe in Form von 50% Siderit u. 7% Limonit. Der Hämatit ist meist mit viel Quarz vermischt, bildet aber einige Flöze mit sehr gutem Erz (bis 60% Fe). — 3. Val Sterla auf der rechten Seite des mittleren Val Sterla, 2050 m ü. M., ein kleines Sideritlager mitten im Gneis. — 4. Samada auf der rechten Seite des Val Ferrera, 1720 m ü. M., Sideritlager. Das Erz ist an eine Überschiebungsfäche gebunden. An der Grenze gegen Kalk skarnartige Bb. (Magnetit, Hämatit, Quarz, grauer Pyroxen). Im hangenden Lagerteil Fe-Gehalt < 20%, im liegenden um 30%. — Einige kleinere Vv. im Gneis trifft man hier u. da. — B. Lagerstätten in der Trias. 1. Fianell-Pia Mazza-Oberes Val Sterla zwischen Piz Grisch u. Alp Samada. Erz: Hämatit, stets mit bedeutendem Quarzgehalt. Fe-Gehalt des guten Erzes ca. 40%. Wenig Mn-Erz (Rhodonit u. Hausmannit). Skarnartige Bb. (Nahornblende, Hämatit, z. T. Na-Pyroxen, Zoisit). — 2. Schmorraspat westlich der Alp Schmorras, 2500—2700 m ü. M. Erz: Hämatit, bis 60% Fe. Hämatit-Hornblendeskarne z. T. — 3. Starlera auf einer Überschiebungsfäche innerhalb des Triasmantels des Gneises westlich des Piz Starlera, 2400 m ü. M. Neben minderwertigem Erz Roteisenerz mit ca. 60% Fe, außerdem Nester von Mn-Erz (Hausmannit). Der Mn-Gehalt des Gesamterzes schwankt von 0—55%; er ist nicht eine isomorphe Beimischung von Mn_2O_3 zu Fe_2O_3 , sondern eine mechan. Beimengung.

Skarnartige Bb. (Pyroxen—Hämatit—Magnetitfelse; Granatgesteine). — 4. Bergwiesen unterhalb Starlera, 2260 m ü. M. Quarzit mit Hämatit imprägniert.

Bzgl. der Entstehung sind beide Lagerstättentypen epigenetischer Natur, und zwar Prodd. einer Metasomatose. Die Lagerstätten sind auf alle Fälle jünger als Lias, sie scheinen erst in einem weit vorgeschrittenen Stadium der Alpenfaltung entstanden zu sein, doch haben sie zweifellos die letzten Phasen der alpinen Dislokationen mitgemacht. Diese Dislokationen schafften die Wege für die Zirkulation der erzbringenden hydrothermalen Lsgg. Der vulkan. Herd dieser Lsgg. ist nicht bekannt. — Die Arbeit enthält 8 Analysen meist krystalliner Gesteine, 22 Erzanalysen, 1 farbige Karte, 2 farbige u. 8 schwarze Profile. (Ztschr. f. prakt. Geologie 30. 149—64. 1922)

HEIDE.

Peter Tschirwinsky, *Über quantitative chemische und mineralogische Zusammensetzung des Hornblendesyenit aus dem Plauenschen Grund bei Dresden.* Die Berechnungen beruhen auf Messungen nach ROSIVALS Methode mit Hilfe von HIRSCHWALDS Okular sowie auf Analysen von Einzelgemengteilen. Im Original sind die mineralog. Zus. in Vol.-%, in Gew.-% u. die Durchschnittszahlen der chem. Zus. aus 6 Bauschanalysen des Gesteins gegeben. D. berechnet: 2,7259, gefunden: 2,730 u. 2,729. Der aus dem MgO Gehalt der Hornblende (13,84%) berechnete Hornblendegehalt des Gesteins beträgt 16,76%. Mikroklinperthit u. Oligoklas sind im Gestein in gleichen Mengen vorhanden. Die von WASHINGTON gefundenen entsprechenden Zahlen (Natron-Orthoklasperthit = 65%, Oligoklas = 3%) werden vom Vf. verworfen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 161—63) HEIDE.

Peter Tschirwinsky, *Quantitative mineralogische und chemische Zusammensetzung des Syenits von Biella, Piemont (Italien).* Dieser Syenit gehört zu den Alkalikalksyeniten u. stellt mit dem Syenit des Plauenschen Grundes bei Dresden (vgl. vorst. Ref.) das klassische Beispiel der normalen Syenitfamilie dar. — Mineralog. Zus. ist in Gew.-%, die chem. Zus. als Bauschanalyse gegeben. D. (berechnet) 2,735585; D.²¹ 2,726 (gefunden). Unter Benutzung der Durchschnittswerte für Kalifeldspat, Oligoklas u. Hornblende berechnet sich die nach dem Vf. wahrscheinliche Zus.: 60,61% SiO₂, 0,47% TiO₂, 16,12% Al₂O₃, 3,37% Fe₂O₃, 2,52% FeO, 0,03% MnO, 0,04% BaO, 4,43% CaO, 2,08% MgO, 5,40% K₂O, 3,82% Na₂O, 0,43% H₂O, 0,62% P₂O₅. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 353—59.) HEIDE.

—, *Die Lignitlager von Nigeria.* Die in Nigeria gefundene Braunkohle eignet sich als Feuermaterial, ließ sich brikettieren u. gut verfeuern. (Bull. Imperial Inst. Lond. 21. 325—48. 1923.) JUNG.

G. S. Rogers, *Helium führendes Naturgas.* Aus den paläozoischen Schichten Nordamerikas stammendes Erdgas ist zum Teil reich an He (bis 2%) (Kansas, Oklahoma, Texas). Mit dem Reichtum an He verbindet sich auch ein solcher an N₂, dagegen sind die Gase arm an Ar. Man nimmt an, daß das He aus radioakt. Stoffen stammt, die aber in den Schichten bis jetzt noch nicht nachgewiesen sind. Dadurch läßt sich allerdings das Zusammenvorkommen mit N₂ nicht erklären. (U. S. Surv. Prof. Paper 121. 131 p. 1921. N. Jahrb. f. Mineral. 1923. II. 235. Ref. HUMMEL.) ENSZLIN.

G. T. Prior, *Das Meteoreisen von Karee Kloof und die Meteorsteine von Leeuwfontein und der Sinai-Halbinsel.* Das Meteoreisen, gefunden in Karee Kloof (Cap province), enthält 90,79% Fe; 8,27% Ni; 0,68% Co; 0,03% Cu; 0,24% P; Spuren S; 0,03% unl. Anteil, der aus Quarz, Pyroxen, Feldspat u. vielleicht Chromit besteht. Fe : N ~ 1 : 11. D.¹⁴ 7,56. — Meteorstein von Leeuwfontein, Transvaal ging am 21. Juni 1912 nieder. D.¹⁴ 3,46. Der Magnet nimmt von 7,5 g gepulvertem Material 0,8950 g heraus, der Rest enthält 8,94% unl. Silicat, 6,54% l. Silicat. 1,81% Troilit, 10,72% Ni, 71,99% Fe (+ Co). Enthält 10,09% NiFe (Fe : N ~ 1 : 7). Der Meteorstein von der Sinai-Halbinsel ging Juli 1916 bei Kantarah bei Port Said

nieder. Von 9 g gepulvertem Material zieht der Magnet 0,8727 g heraus. Der Rest enthält 6,29% unl. Silicat; 4,29% l. Silicat; Spuren Troilit, 13,52% Ni; 75,90% Fe (+ Co). Enthält 8,60% NiFe (Fe : Ni \sim 1 : 5 $\frac{1}{2}$). (Mineral. Magazine 20. 134—39. 1923. London, Brit. Museum.)
BEHRENDT.

G. T. Prior, *Der Meteorit, der am 9. März 1923 bei Ashdon, Essex niederfiel*. Er zeigt auf der einen Fläche Streifen von geschmolzenem Material, die vom Mittelpunkt nach dem Rande laufen. Er ist ein weißer Hypersthenechondrit mit 8,26% NiFe. Fe : Ni \sim 1 : 6. D. $_{24}$ 3,58. Von 11,5 g gepulvertem Material wurden 1,1061 g durch den Magneten herausgezogen, der zurückbleibende Teil enthielt: 8,05% unl. Silicat; 5,29% l. Silicat; 1,09% Troilit; 12,46% Ni; 73,11% Fe (+ Co). (Mineral. Magazine 20. 131—33. 1923.)
BEHRENDT.

D. Organische Chemie.

J. Heslinga, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf organische Halogenverbindungen bei hoher Temperatur*. Bei 700—800° wirkt NH₃ viel energischer auf organ. Halogenverbb. ein wie H. Vf. benutzt ein 80 cm langes Quarzrohr, durch das er NH₃ leitet; die Substanz befindet sich in einem Pt-Schiffchen; etwa 5 cm davon entfernt wird ein 15 cm langer Teil des Rohres zur Rotglut erhitzt; das gebildete NH₄-Halogenid wird von einer Schicht Watte am anderen Ende des Rohres aufgehalten. Wenn die Substanz sorgfältig entlüftet ist, tritt kaum Verkohlung ein, u. die Vergasung ist eine völlige. Nach beendetem Vers. wird das Rohr mit W. ausgespült, zur Entfernung von Cyanid mit Essigsäure angesäuert u. kurz gekocht, dann das Halogen titriert. Sämtliche Halogenverbb. geben ihr Halogen quantitativ als NH₄-Halogenid ab, mit Ausnahme der arom. Cl-Verbb., diese jedoch gleichfalls in einem Strom von H + NH₃, worauf Vf. ein Verf. zur quantitativen Halogenbest. gegründet hat (vgl. TER MEULEN u. HESLINGA, S. 943.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 178—80. Delft, Ecole techn.)
LINDENBAUM.

A. M. Clover, *Die Autoxydation des Chloroforms*. Es wird nachgewiesen, daß bei der freiwilligen Oxydation von Chlf. in diffusum Lichte eine peroxyartige Substanz entsteht, wahrscheinlich *Dichlorcarbonyldioxyd*, Cl₂ : C $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$. Die im oxydierten Präparat nachgewiesenen Verbb., COCl₂, CO₂, Cl₂ u. HCl, entstehen wahrscheinlich erst durch Zers. oder Spaltung dieses Peroxyds, das allmählich wieder verschwindet. Die bekannten Konservierungsmittel wirken als negative Katalysatoren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3133—38. Detroit [Mich.], Lab. von Parke, Davis and Comp.)
SPIEGEL.

G. H. Coleman und H. P. Howells, *Die Addition von Stickstofftrichlorid an ungesättigte Kohlenwasserstoffe*. I. NCl₃ lagert sich an 2-Buten unter B. von 2-Chlor-3-dichloraminobutan an, an 1-Buten unter B. von 1-Chlor-2-dichloraminobutan. Die Konst. dieser Verbb. wird durch ihre Red. zu 2-Chlor-3-aminobutan, bezw. 2-Aminobutan erwiesen. Diese Rkk. stimmen auf Grund der Regel von MARKOWNIKOFF (LIEBIGS Ann. 153. 256 [1870]) zu der Annahme, daß das Cl in NCl₃ positiv ist. Mit Trimethyläthylen reagiert NCl₃ schnell unter B. von NH₄Cl, N₂ u. Amylenchloriden.

Benzoyl-2-chlor-3-aminobutan, C₁₁H₁₄ONCl, farblose, nadelartige Krystalle (aus PAe. Kp. 100—110°), F. 105—106°. — *Benzoyl-1-chlor-2-aminobutan*, seidenartige Nadeln (aus PAe.), F. 91—92°. — *Benzoyl-2-aminobutan*, C₁₁H₁₄ON, Nadeln (aus PAe.), F. 84—85°. — *p-Nitrobenzoyl-2-aminobutan*, F. 114,5—115,5°. — *p-Nitrobenzoyl-n.-butylamin*, F. 102,5—103°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3084—89. 1923. Iowa City, State Univ. of Iowa.)
SPIEGEL.

Charles Shattuck Palmer, *Aliphatische Arsenverbindungen. I. Arsenoessigsäure und Tetraarsenoessigsäure. Arsenoessigsäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsO}_2\text{H}_2$ (vgl. EHRLICH u. BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 926; C. 1910. I. 1877) kann quantitativ aus Na-Monochloracetat u. überschüssigem Na-Arsenit in wss. Lsg. bei 100° erhalten u. durch unterphosphorige Säure zu *Arsenoessigsäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{As}:\text{As}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, reduziert werden. Wird ein Gemisch der Arsensäure mit $\frac{1}{2}$ Mol. As_2O_3 dieser Red. unterworfen, so resultiert das schön scharlachrote Polyarsenid *Tetraarsenoessigsäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{As}:\text{As}:\text{As}:\text{As}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Die Na-Salze beider Arsenosäuren werden durch A. aus wss. Lsg. gefällt. — *Arsenoessigsäure*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{As}$, aus dem Ba-Salz, glänzende Tafeln (aus A. + Lg.), F. 152° (Gasentw.), sl. in W. u. A., wl. in h. Eg., fast unl. in Lg., Bzl., Aceton, Chlf., Essigester. Erhitzen der sauren Lsg. ist zu vermeiden. *Na-Salz*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{AsNa}_3$, Pulver, ll. in h. W. mit alkal. Rk. *Ba-Salz*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{As}_2\text{Ba}_3\cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Nadeln (aus h. W.). — *Arsenoessigsäure*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{As}_3$, gelbe Nadeln, Zers. von 205° , nicht geschm. bis 260° , unl. in W. u. den üblichen organ. Lösungsm., ll. in Pyridin, verd. NaOH- u. Na_2CO_3 -Lsgg. *Na-Salz*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{As}_3\text{Na}_3$, hellgelbbraun, ll. in W. mit alkal. Rk. — *Tetraarsenoessigsäure*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{As}_4$, scharlachrotes Pulver, an der Luft oberflächlich dunkelnd, Zers. von 150° an, nicht geschm. bis 250° . *Na-Salz*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{As}_4\text{Na}_4$, rotbraunes, kristallin. Pulver, in W. viel weniger l. als das Arsenoacetat mit kaum alkal. Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3023—29. New Haven [Conn.], Yale-Univ.) SPIEGEL.

Frank A. Lee, Curtis Thing und William M. Dehn, *Einige Kakodylderivate. Kakodylchlorid*, mittels HgCl_2 bereitet, Kp. 109° . — *Kakodylbromid*, durch Kochen des vorigen mit KBr in absol. A. bei möglichstem Ausschluß der Luft fast quantitativ, Kp. 130° . — *Kakodyljodid*, analog bereitet, Kp. $155\text{--}160^\circ$. — *Kakodylcyanid*, analog in befriedigender Ausbeute erhalten, Kp. 138° , nicht übermäßig giftig (wahrscheinlich von Cyanid-, nicht Isocyanidstruktur). — Mit Na lieferte Kakodylchlorid (äquimolekular) in Ä. langsam NaCl u. $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2$. — *Bas. Kakodylchlorid, hydricretes Kakodyloxychlorid* (BUNSENS „bas. Kakodylsuperchlorid“), $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$, wurde am besten bei Durchsaugen von feuchter Luft durch äth. Lsg. des Chlorids erhalten. Farblose prismat. Nadeln, F. 85° , l. in W. u. A., unl. in Ä., Chlf. u. CS_2 . Durch Lösen in A. u. Fällen mit Ä. entsteht ein etwas Cl-ärmeres (18%) Prod. vom F. 92° . — Reaktionen von Kakodylchlorid: Mit Hg_2Cl_2 entsteht ein Additionsprod., das bei Kochen mit W. Kakodylchlorid, Hg , HCl u. Kakodylsäure liefert. — Mit HgCl_2 entsteht ebenfalls ein Additionsprod., daraus mit h. W. neben Kakodylchlorid, Hg , Hg_2Cl_2 u. HCl eine Verb., Zers. 210° , in rhomb. Blättchen, die in allen Eigenschaften mit BUNSENS „Mercurichloridkakodyloxyd“ übereinstimmt, aber die Zus. $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}(\text{OH})\cdot\text{HgCl}$ hat. Ihre Löslichkeit in W. u. die leichte Zers. durch Säuren u. Alkalien lassen therapeut. Anwendung möglich erscheinen. — Mit Cu_2Cl_2 entsteht unter PAe. weißes $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}\cdot\text{Cu}_2\text{Cl}_2$, mit CuCl_2 unter gleichen Bedingungen dunkelgraugrünes $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}\cdot\text{CuCl}_2$, unter gewöhnlichem Ä. weißes $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})\cdot\text{CuCl}_2$, unter absol. Ä. erst das graugrüne Prod., das sich aber in $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}\cdot 2\text{CuCl}_2$ (weiß) verwandelt. — Mit FeCl_2 in abs. Ä. entsteht langsam $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_2$ neben FeCl_3 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2996—98. 1923. Seattle [Washington], Univ. of Washington.) SPIEGEL.

W. C. Child und Homer Adkins, *Die Kondensation von Aldehyden zu Estern durch Aluminiumäthylat*. (Vgl. TISCHTSCHENKO, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 355. 482; C. 1906. II. 1309. 1552.) Die Rk. wurde am Acetaldehyd studiert. Es wurde zunächst gefunden, daß $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in 2 Modifikationen existiert. Die α -Form ist l. in Xylol zu ca. 45 g in 100 ccm, wl. in Ä., wird wenig über Zimmertemp. fest, die β -Form ist in Xylol nur zu 0,4 g in 100 ccm l., wl. in Ä., hat F. 140° . Das nach WISLICENUS erhaltene Präparat ist ausschließlich α , geht bei Dest. teilweise in β über, das umgekehrt durch Erhitzen im zugeschm. Rohre 15 Stdn. bei 275°

vollständig in α verwandelt werden kann. Bei 290° (in Ggw. von Al_2O_3 , schon bei 275° oder darunter) entstehen Al_2O_3 u. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Das nach HENLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 719; C. 1920. IV. 216) bei Erhitzen im offenen Rohre auf 350° nach 1 Stde. erhaltene, in Xylol sl. Prod., als „Henles Äthylat“ bezeichnet, hat annähernd die Zus. $\text{Al}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_8\text{O}_5$, ist aber wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener bas. Äthylate. Für die Katalyse der B. von Ester aus Aldehyd ist es $91,2\%$ so akt. wie die unter sich gleichwertigen beiden Formen des n. Äthylats. Mit $2,85\%$ dieser vom Gewichte des Aldehyds in konz. Xyllollsg. können Esterausbeuten von $90-95\%$ erhalten werden, während bei Anwendung des ungel. Katalysators 7% erforderlich sind. — Zn-, Hg^{II} - u. Al-Chlorid fördern die Rk., Campher, Butyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ sind ohne Einfluß, Phenol, $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, A., $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{OH}$ u. $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$ hemmen, in dieser Reihenfolge abnehmend. AlCl_3 , in gewissen Konz. ein ausgezeichnete Katalysator der Esterb., kann in wenig höheren ausschließlich als polymerisierender wirken; im ersten Falle ist es nicht als solches, sondern als Komplex mit dem Äthylat zugegen; es bringt auch keine Polymerisation zuwege, wenn die Esterrk. durch A. gehemmt wird, so daß Al-Äthylat als „Antikatalysator“ der Polymerisation gelten kann. Die Rk. erfolgt in homogenem System, beruht also nicht auf Ggw. von kolloidalen Lsgg. — 3 Mole W. zerstören die katalyt. Wirksamkeit des Äthylats. — Der Temp.-Koeffizient der Rk. in Xylol ist ca. 1,30 für 10° in Nähe der Zimmertemp. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3013—23. 1923. Madison [Wisconsin], Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

H. Gault und R. Guillemet, *Untersuchungen über die Chlorierung der Kohlenstoffketten. Die Chlorierung des normalen Butylalkohols.* Die Ggw. von Fe begrenzt für eine bestimmte Temp. die Zahl der Cl-Atome, die von der C-Kette aufgenommen werden. Läßt man Cl_2 durch den Alkohol, in dem sich Fe (Stahldraht) befindet, strömen, so wird für jede Temp. nur ein Chlorierungsprod. erhalten: *Dibutylacetal eines Monochlorbutylaldehyds*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, bei 10° , farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{15} 125° , gibt bei Spaltung mit HCl n-Butylalkohol neben einer kleinen Menge sehr unbeständigen Cl-haltigen Aldehyds vom Kp_{15} ca. 80 bis 90° . — *Dibutylacetal eines Dichlorbutylaldehyds*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, bei $40-80^\circ$, farblose Fl. von schwach äth. Geruch, Kp_{15} $140-142^\circ$, sehr schwer spaltbar. Der daraus in kleiner Menge nach Sättigung mit HCl u. Erhitzen auf 125° gewonnene Aldehyd hat Kp_{15} ca. $105-110^\circ$. (Bull. Soc. Chim. des France [4] 33. 1792—1801. 1923. Straßburg, Inst. de Chimie.) SPIEGEL.

John Morris Weiss und Charles Raymond Downs, *Die Salze der Malein-, Fumar- und inaktiven Äpfelsäure. Ammoniumfumarat*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$, wss. Lsg. bis 60° beständig, beim Kochen Zers. unter NH_3 -Abspaltung; *saures Ammoniumsalz*, $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$. — *Maleinsaures Ammoniak* aus den Komponenten $(\text{NH}_4\text{OH}$ im Überschuß) wurde ein nicht kristallisierender Sirup erhalten; *saures Salz*, $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$. — *Strontiumfumarat*, $\text{SrC}_4\text{H}_2\text{O}_4$, aus wss. Lsgg. von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + Na-Fumarat. — *Saures maleinsaures Ca*, $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. — *Calciumfumarat*, $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *saures Salz*, $\text{CaC}_4\text{H}_3\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — *Saures Ca-Salz der i-Äpfelsäure*, $\text{CaC}_4\text{H}_9\text{O}_6$. — *Maleinsaures Kobalt*, $\text{CoC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. — *Kobaltfumarat*, $\text{CoC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, blaßrot, kristallin., beim Erhitzen auf 100° gehen $2\text{H}_2\text{O}$ fort, das Salz wird bläulich. — *Co-i-Malat*, $\text{CoC}_4\text{H}_9\text{O}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — *Ni-Fumarat*, $\text{NiC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aus verd. Lsg., aus konz. Lsg. $\text{NiC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — *Ni-i-Malat* konnte, da sehr ll. in W. nicht als Nd. erhalten werden, aus NiCO_3 + Maleinsäure bildet sich eine gallertartige M., die bei langem Stehen kristallisiert. — *Saures maleinsaures Mangan*, $\text{MnC}_4\text{H}_5\text{O}_5\cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, blaßrot; *maleinsaures Mangan*, $\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, scheint bis 100° beständig zu sein, in verd. wss. Lsg. Zers. unter B. von MnO_2 . — *Mn-Fumarat*, $\text{MnC}_4\text{H}_2\text{O}_4$. — *Maleinsaures Zn*, $\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wss. Lsg. beim Erhitzen Zers. unter B. eines flockigen Nd. — *Zinkfumarat*, $\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — *Maleinsaures Eisen*, $\text{Fe}_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$.

$2\text{H}_2\text{O}$, fast schwarze amorphe M. — *Ferriammonium-i-malat*, 1 Mol. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (kalt gefällt) wird gemischt mit Lsg. von 2 Mol. Äpfelsäure u. auf 60° erhitzt; dann 1 Mol. NH_4OH zugegeben u. zum Kp. erhitzt (im Dunkeln, da lichtempfindlich), die resultierende rotbraune Lsg. wird in Eis gekühlt; sie ist selbst im Dunkeln nicht lange haltbar. — *Kupferfumarat*, $\text{CuC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — *Maleinsaures Cu*, $\text{CuC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — *Kupfer-i-Malat*, $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Formel steht noch nicht sicher fest, es scheint sich anfangs ein Trihydrat zu bilden, daß bei längerem Stehen heller blau wird unter Übergang in das Dihydrat. — *Cd-Fumarat*, $\text{CdC}_4\text{H}_2\text{O}_4$. — *Maleinsaures Cd*, $\text{CdC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — *Natriumantimonyl-i-Malat*, aus 44 g NaOH , 144 g Sb_2O_3 + 134 g i-Äpfelsäure (unter Rückfluß gekocht) entstand beim Einengen sirupartige M., die allmählich fest u. weiß wurde; das Prod. ist scheinbar beständig u. ll. in W. — *Pb-Fumarat*, $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4$. — *Maleinsaures Pb*, $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4$. — *Pb-i-Malat*, $\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, erweicht beim Erhitzen auf 100° . — *Maleinsaures Ag*, $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, beim Erhitzen unter Hinterlassen von metall. Ag verbrennend. Im Original findet sich zum Schluß eine Tabelle mit Angabe der Löslichkeit der Salze in W. Die Fumarate erweisen sich danach weniger l. als die maleinsauren Salze. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2341—49. 1923. New York.) HABERLAND.

E. Darmois, *Wirkung der Molybdänsäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure- und Äpfelsäureester*. (Vgl. S. 1021.) Wie bei Äpfelsäure ändert sich auch bei Weinsäure das Drehungsvermögen, wenn man MoO_3 u. NH_3 den Lsgg. zufügt. Um die Konst. der Molybdotartrate u. -malate zu erforschen, wurde die Einw. von MoO_3 auf die Ester untersucht. α ändert sich dann mit der Zeit in Abhängigkeit von der Art des Esters, der Temp. u. dem Verhältnis $\text{Ester}:\text{MoO}_3$. Die Änderung im Drehungswert der Weinsäuremethyl- u. äthylester, durch Erhöhung der Temp. erheblich beschleunigt, erreicht bei äquimolekularen Mengen Ester u. MoO_3 dieselben Grenzwerte wie bei Verwendung freier Weinsäure. Wurde das MoO_3 vorher mit KOH behandelt, so blieb die Veränderung von α die gleiche, solange die Menge KOH unter $\frac{1}{4}$ der für B. von K_2MoO_4 erforderlichen blieb, wurde bei größeren Mengen dagegen sehr beschleunigt. Ähnlich verhält es sich bei vorheriger Behandlung des MoO_3 mit NH_3 . Die Einw. von MoO_3 u. Molybdaten auf Äpfelsäureäthylester ist in der Kälte fast 0, bei 66° merklich, bei 100° sehr schnell. Bei Ggw. von NH_3 entsteht, wie mit der freien Säure, NH_3 -Dimolybdomalat. Die Mutarotation scheint nicht auf allmählicher Verätherung der OH-Gruppe, sondern auf allmählicher Verseifung der Estergruppe zu beruhen (vgl. auch DARMOIS u. PÉBIN, S. 292). (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1140—42. 1923.) SPIEGEL.

E. Darmois, *Polarimetrische Beobachtungen über den Brechweinstein, das Tartrat und das Uranylmalat*. (Vgl. vorst. Ref.) I. Einwirkung von Basen auf Brechweinstein. Die bei Einw. von KOH erfolgenden Veränderungen (vgl. GUNTZ, Ann. de Chimie [6] 13. 388) wurden polarimetr. verfolgt. Fügt man zu einer Lsg. von 0,5 g Brechweinstein wachsende Mengen KOH ($x/1000$) u. polarisiert nach Auffüllung auf 50 cm, so zeigt die Kurve der Drehungswerte 2 deutliche Knicke, bei $x = 1,5$ u. $x = 16$. Der erste entspricht dem Ende der Rk. $2\text{T}(\text{SbO})\text{K} + 2\text{KOH} = 2\text{TK}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [$\text{TH}_2 = \text{Weinsäure}$], u. Drehungs- u. Dispersionswert stimmen hier in der Tat mit denen des neutralen Tartrats überein. Wenn dann Sb_2O_3 lediglich in KSbO_3 überginge, müßte die Drehung konstant bleiben. Tatsächlich ändert sie sich beträchtlich bis zu erheblichen Linkswerten. Es muß also Sb_2O_3 in eine neue linksdrehende Verb. mit Weinsäure u. KOH eingehen, die in konz. Lsgg. beständiger zu sein scheint.

II. Uranylsalze. Tartrat. Nach der gleichen Methode wurde bei Zusatz von NaOH erst ständige Zunahme, dann ständige Abnahme der Drehung festgestellt. Der Knickpunkt liegt scharf bei dem Verhältnis $\text{Na}:\text{T} = 1$. Wahrscheinlich existiert eine zweite, 2 Na enthaltende Verb., die in verd. Lsgg. wenig beständig ist.

Der Endpunkt der Kurve entspricht dem neutralen Na-Tartrat. — Malat. (Vgl. IRZIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3822; C. 1902. I. 16.) Die Ergebnisse sind ganz ähnlich wie beim Tartrat. Man muß annehmen, daß Uranyltartrat u. -malat komplexe Säuren wie Antimonylweinsäure u. Dimolybdäpfelsäure sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 49—51. 1923.) SPIEGEL.

Tetsutaro Tadokoro und Yukihiro Nakamura, *Über einige neue Derivate der Fucose. Fucosephenylhydraton*, F. 170—171. — *Fucosephenylosazon*, F. 159°. — *Tetraacetylucose*, braun, sehr bitter, F. 40°, $[\alpha]_D = -46,50^\circ$, l. in den meisten organ. Lösungsm., unl. in W. — *Trifucosenitrat*, $(C_6H_{11}O_6)_2NO$, aus 1 g Fucose, 10 ccm HNO₃ (D. 1,42) u. 20 ccm H₂SO₄ (D. 1,84) bei 0°, Kristalle (aus 95% ig. A.), F. unscharf von 48° an, $[\alpha]_D = -63,31^\circ$, l. in organ. Mitteln außer Lg. — *Methylfucosid*, Prismen (aus Essigester), F. 57°, $[\alpha]_D = -62,28^\circ$. — *Acetonfucosid*, Nadeln, F. 57°, $[\alpha]_D = -62,28^\circ$, l. in W. u. organ. Mitteln. (Journ. of biochem. 2. 461 bis 472. 1923. Sapporo [Japan], Hokkaido imp. univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 172—73. Ref. MALOWAN.) SPIEGEL.

A. Slosse, *Die chemische Wirkung der Emanation der radioaktiven Metalle*. Bei Einw. von Ra-Emanation auf Glucoselsg. im Dunkeln 160 Stdn. lang bei einer angewandten Energie von 29,85 Millicuries traten Änderungen auf, die sich aus den opt. (0,5439% statt 0,5714%) u. chem. Werten (0,5600% statt 0,5720%) ergaben. Es tritt also neben der opt. Abweichung eine geringe chem. Zers. ein; wie bei den Ra-Strahlen konnte Vf. auch hier den gebildeten HCHO bestimmen (vgl. C. r. soc. de biologie 89. 96; C. 1924. I. 33). Die Emanation wirkt schwächer als γ -Strahlen allein. Dabei spricht sicher mit, daß die Emanation wenig l. in W. ist; es besteht also eine wss. Phase, in der wenig Emanation gel. ist, u. eine Gasphase, die nur auf die Oberfläche der Fl. einwirken kann. — Die mittlere Lebensdauer des Thorium B beträgt ca. 10 Stdn. Man erhält es aus der Emanation einer Lsg. von Th(NO₃)₄ in einem magnet. Felde; es schlägt sich auf der negativen Elektrode in Form eines radioakt. unsichtbaren u. unwägbaren Depots nieder; als Elektrode Sn-Folie 2 × 2, Dauer 10 Stdn., dann 10 Stdn. in die Glucoselsg. im Dunkeln. Opt. 0,5144 statt 0,5440%, chem. unverändert 0,5360%. Die opt. Abweichung bedeutet B. von γ -Glucose. (C. r. soc. de biologie 89. 812—14. 1923. Brüssel, Univ.) WOLFF.

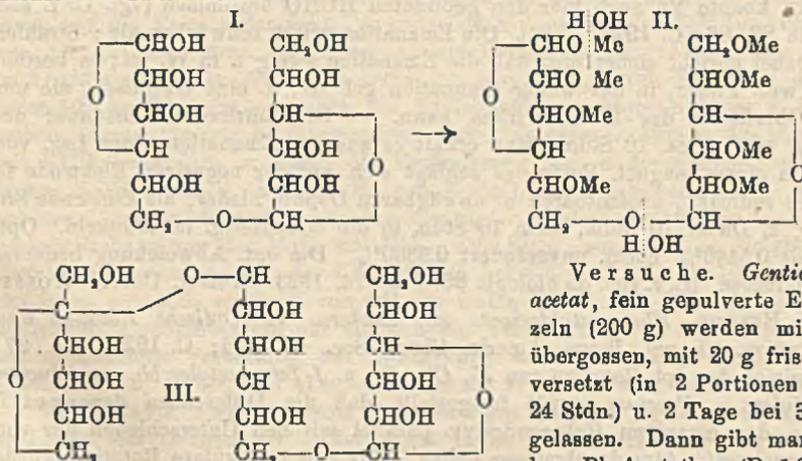
D. H. Brauns, *Fluoracetyl-derivate von Zuckern*. II. *Optische Rotation und Atomdimension*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 833; C. 1923. III. 27.) Beim Vergleich der opt. Rotation von F-, Cl-, Br- u. J-Tetraacetylverb. von Glucose, Cellose, Xylose u. Fructose wurde festgestellt, daß die Differenzen der spezif. Rotationen der einzelnen Halogenderiv. parallel mit den Unterschieden der von BRAGG berechneten Atomdurchmesser gehen. Für die molekulare Rotation wurde keine so gute Übereinstimmung erzielt. Vergleicht man die Zunahme der Rotation u. das At.-Gew. der einzelnen Halogene, so ist sie beim Übergang von der F- zur Cl-Verb. größer, als es der Differenz der At.-Gew. u. der Zunahme von Cl zu Br zu J entspricht. Derselbe größere Unterschied zwischen F-Cl-Deriv. bzgl. der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich auch bei der von HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 139; C. 1913. II. 1212) untersuchten B. von Nitrohalogenbenzolen aus Halogenbenzolen. Die Annahme des Vfs., daß auch hierfür die Atomdimensionen als Erklärung herangezogen werden könnten, hat sich nicht beweisen lassen, denn auch die Differenz Br-J stimmte hiermit nicht überein, wahrscheinlich weil sekundäre Rkk. stattfinden. — Zwischen den Differenzen der Kpp. verschiedener Halogenverb. u. den Unterschieden der Atomdurchmesser von F, Cl, Br, J ergaben sich ebenfalls genügend gute Übereinstimmungen, bessere als beim Vergleich der Differenzen der Atomvolumina. Die Fluorderiv. zeigen jedoch auch hier wieder ein abweichendes Verh. Keine gute Übereinstimmung wurde erzielt

zwischen Atomrefraktion u. Atomdimension; die Differenz Cl-F war hier fast doppelt so groß als Br-Cl.

Versuche. *Fluortetraacetylfructose*, $C_{14}H_{19}O_9F$, aus β -Pentaacetylfructose; aus h. A. F. 112°; $[\alpha]_D^{20} = -90,43^\circ$ (in Chlf.), Geschmack bitter, swl. in PAe., wl. in A., ll. in Bzl. — *Bromtetraacetylfructose*, $C_{14}H_{19}O_9Br$, aus β -Pentaacetylfructose in Eg. + Eg.-HBr in der Kälte; Ausschütteln der Lsg. mit k. Chlf., krystallin., aber sehr unbeständig, nach einigen Stdn. übergend in β -Tetraacetylfructose; F. 65°, Geschmack bitter, ll., außer in PAe.; $[\alpha]_D^{20} = -186^\circ$ nach 25 Min. (in Chlf.), reine Substanz $[\alpha]_D^{20} = -189,1^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2381—90. 1923. Washington, Agrikulturdepartment.)

HABERLAND.

Walter Norman Haworth und Birkett Wylam, *Die Konstitution der Disaccharide*. Teil IX. *Gentiobiose, ihre Identität mit Amygdalinbiose*. (VIII. vgl. HAWORTH u. MITCHELL, Journ. Chem. Soc. London 123. 301; C. 1923. III. 1002.) Durch Methylieren geht *Gentiobiose* (I) über in *Heptamethylmethylgentiobiosid* (II), das mit verd. Säure zerfällt in *2,3,5,6-Tetramethylglucose* u. *2,3,5-Trimethylglucose*. Diese beiden Methylyverb. sind bereits früher (vgl. HAWORTH u. LEITCH, Journ. Chem. Soc. London 121. 1921; C. 1923. I. 1155) als Spaltprodd. aus Maltose u. der *Amygdalinbiose* erhalten worden. Da letztere ebenso wie *Gentiobiose* ein Glucose- β -glucosid ist, müssen *Amygdalinbiose* u. *Gentiobiose* ident. Verb. sein. Da *Gentianose* durch Emulsin in Rohrzucker u. Glucose gespalten wird, muß ihr die Konst. III. zukommen.



Versuche. *Gentiobioseoctacetat*, feine gepulverte Enzianwurzeln (200 g) werden mit 2 l W. übergossen, mit 20 g frischer Hefe versetzt (in 2 Portionen während 24 Stdn.) u. 2 Tage bei 30° stehen gelassen. Dann gibt man 100 ccm bas. Pb-Acetatlg. (D. 1,25) hinzu, behandelt das Filtrat mit H_2S ,

filtriert nach Entfernung des Überschusses durch Tierkohle u. dampft unter vermindertem Druck ein. Der braune Sirup wird 5 Mal mit je 200 ccm CH_3OH extrahiert, die Extrakte nach Verdampfen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat acetyliert, das Octacetat aus A. umkrystallisiert. Verseifung zur *Gentiobiose* durch alkoh. KOH unterhalb 35°, B. des K-Deriv., zur Entfernung des K wird der Zucker in wenig lauwarmem W. gel. u. mit $HClO_4$ genau neutralisiert. Filtrat wird nach Verdampfen wiederholt mit sd. A. extrahiert. — *Heptamethylmethylgentiobiosid*, $C_{20}H_{33}O_{11}$ (II.), aus dem K-Deriv. des Zuckers in W.; aus Ä. Nadeln, aus PAe., F. 106°, Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert, $[\alpha]_D = -33,9^\circ$ (in W.), $-29,9^\circ$ in A., $-30,0^\circ$ in CH_3OH , -27° in Aceton. Hydrolyse mit verd. HCl, Neutralisieren mit $BaCO_3$, Ausfällen anorgan. Teile mit A., gab einen Sirup, der bei wiederholter Extraktion mit PAe. *2,3,5,6-Tetramethylglucose* u. einen nicht erstarrenden Rückstand gab; dieser wurde in das Methylglucosid übergeführt, der sich als *2,3,5-Tri-*

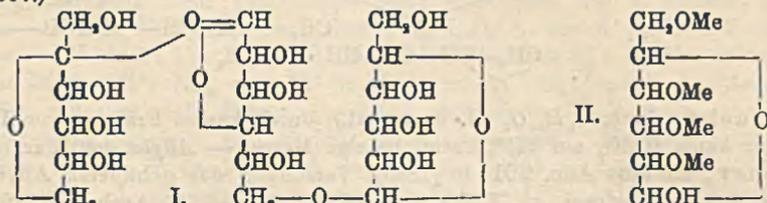
methyl-β-methylglucosid erwies, aus PAe., F. 92,5°, $[\alpha]_D^{17} = -25,1^\circ$ (in CH₂OH); die nicht methylierte Verb. gibt bei der Oxydation das Lacton:

CO[CHOMe]₂-CH-CHOMe-COOH. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3120—25.

1923. Newcastle-on-Tyne, Armstrong Coll.)

HABERLAND.

Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und David Arthur Ruell, *Die Konstitution der Raffinose*. Auf Grund der schon bekannten Spaltungen der Raffinose u. der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit muß Raffinose Konst. I. haben. Durch Methylieren läßt sich Raffinose überführen in *Hendekamethylraffinose*, die bei Hydrolyse mit 1%ig HCl 2,3,4,6-Tetramethylgalaktose (II.), 2,3,5-Trimethylglucose u. Tetramethyl-γ-fructose (rechtsdrehend) gibt. Vff. nehmen in II. einen Amylenoxydring an, da das Lacton rechtsdrehend ist, in Anlehnung an die Erörterungen von PRYDE (Journ. Chem. Soc. London 123. 1808; C. 1923. III. 1397.)



Versuche: *Hendekamethylraffinose*, C₂₆H₅₄O₁₈, durch wiederholtes Methylieren von Raffinose bei 70, bezw. 100°. Das so erhaltene sirupartige Prod. wurde fraktioniert dest. u. dabei erhalten: 1. Fraktion, Kp._{0,15} 76—150°, danach Kp._{0,07} 82°, bewegliche Fl., n_D = 1,4628, der Analyse nach *Tetramethylhexose*; 2. Fraktion Kp._{0,1} 179—226°, vollständig methyliertes Disaccharid (Melibiose), aus PAe. F. 78° (Sintern bei 72,5°). 3. Fraktion Kp._{0,05} 238—240°, vollständig methylierte Raffinose; nicht kristallisierend, $[\alpha]_D^{18,5} = +126,1^\circ$ (in W.), bei 16,5° +128,4°; $[\alpha]_D^{18} = +112,1^\circ$ (in A.), bei 16° +112,7°; bleibt lange beständig; 0,5%ig. HCl bei 80° wirkt wenig ein. 2%ig. Lsgg. der Verb. + 1%ig. HCl auf 90° erhitzt gaben die oben genannten Spaltstücke: *Tetramethyl-γ-fructose*, Kp._{0,1} 110°, n_D = 1,4558, $[\alpha]_D = +31,7^\circ$; *Tetramethylgalaktose*, Kp._{0,4} 132—135°, n_D = 1,4676; *2,3,5-Trimethylglucose*, Methylglucosid, Kp._{0,05} 109°, n_D = 1,4562, aus PAe., F. 74°, $[\alpha]_D^{17} = -24,8^\circ$ (in CH₂OH). (Journ. Chem. Soc. London 123. 3125—31. 1923. Newcastle-on-Tyne, Armstrong Coll. u. Univ. St. Andrews.)

HABERLAND.

E. Dörr, *Der heutige Stand der Celluloseforschung*. Die neueren Arbeiten werden besprochen. Die Cellulose ist als Alkohol komplizierter Art aufzufassen. Sie baut sich wahrscheinlich aus Cellobioseanhydriden auf. Diese Annahme erklärt aber noch nicht die B. der Isosaccharinsäure aus Oxycellulose nach TOLLENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2594) u. der Celloisobiose nach OST (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 100; C. 1920. I. 856). (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 399—402. 1923. Leipzig.) SÜVERN.

Harold Hibbert und John Arrend Timm, *Studien über Cellulose*. IV. *Eigenschaften von γ,δ-Dioxy-carbonylderivaten und ihre Beziehungen zur Polymerisation der Polysaccharide*. (III. vgl. HIBBERT u. HILL, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 734; C. 1923. III. 27.) Durch Einw. von H₂SO₄ auf γ,δ-Dioxybutylmethylketon, CH₂OH-CHOH-CH₂-CH₂-CO-CH₂, findet Abspaltung von H₂O statt u. das entstehende Prod. polymerisiert sich zu einer harzigen Masse. Unter Annahme der Butylenoxydstruktur (I.) für das Keton läßt der Vorgang sich durch Formeln I.—III. ausdrücken. Die B. eines Äthylenoxydringes durch die Abspaltung von W. findet nicht statt, denn diese synthet. dargestellte Verb. erleidet keine Polymerisation durch Mineralsäuren. Durch B. der Verb. I. u. III. hat die von HIBBERT (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 334; C. 1921. III. 1000) früher dar-

gekühltes Gemisch von 100 g Chloralhydrat + 100 g konz. H_2SO_4 ; nach 12std. Stehen bei gewöhnlicher Temp. wird der Nd. mit W. verrieben, wobei eine graue flockige M. entsteht; diese wird mit 600 ccm W. bis zum Erweichen gekocht, das W. abgossen, der Rückstand erneut mit 600 ccm W. + 5–10 ccm konz. HNO_3 , 10 Min. gekocht; der Rückstand wird nach dem Erhitzen mit W. verrieben, nach Trocknen mit 200 ccm h. A. extrahiert. Der unl. Anteil wird in h. Aceton gel. (Fraktion I.); aus dem alkoh. Extrakt scheidet sich beim Erkalten Fraktion II. krystallin. ab. Die Mutterlauge wird eingedampft, bis 2 Schichten entstehen; die dunkelbraune untere Schicht erstarrt, sie wird aus CCl_4 umkrystallisiert (Fraktion III.); die CCl_4 -Mutterlauge hinterläßt einen bald erstarrenden Sirup (Fraktion IV.).

Aus Fraktion I.: *Dichloralglucose*, $C_{10}H_{10}O_6Cl_2$, aus h. A. oder Aceton dreieckige oder 6-seitige Tafeln, F. 268° , wl. in h. Aceton, Pyridin, CH_3COOH , A., konz. HNO_3 , unl. in Ä., Chlf., CCl_4 , PAe., W. u. Alkalien; Lsg. in Pyridin ist linksdrehend, reduziert nicht Fehlingsche Lsg.; *Monoacetat* aus Ä. Nadeln, F. 198° , $[\alpha]_D = -12^\circ$ (in Chlf.); *Monomethylverb.*, $C_{11}H_{12}O_6Cl_2$, aus Ä. Nadeln, F. ca. 200° , $[\alpha]_D = -17^\circ$ (in 1 : 1 Aceton-Pyridin). — Aus Fraktion II.: *Dichloralglucose*, aus A. Nadeln, F. 225° ; $[\alpha]_D = -15^\circ$ (in Chlf.), wl. in CCl_4 , unl. in k. PAe., W. u. Alkalien, reduziert nicht Fehlingsche Lsg.; *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{12}O_7Cl_2$, aus A. oder Ä. rechteckige Krystalle, F. 126° , $[\alpha]_D = -21,4$ (in Chlf.); *Methylderiv.* ist sehr ll. in organ. Mitteln, F. ca. 110° , $[\alpha]_D = -23^\circ$ (in Chlf.). — Aus Fraktion III.: aus h. W. Nadeln, l. in organ. Lösungsm., F. $135-136^\circ$, $[\alpha]_D = +32^\circ$ (in Bzl.), $[\alpha]_D = +10,5^\circ$ (in Chlf.), l. in k. konz. HNO_3 , unl. in Alkali, reduziert nicht Fehlingsche Lsg. selbst nach Kochen mit Säuren. — Fraktion IV. ist anscheinend mit II. stark verunreinigt; diese kann entfernt werden durch Ausfällen mit PAe. aus alkoh. Lsg.; F. $74-75^\circ$, $[\alpha]_D = +14^\circ$ (in Chlf.), unl. in W. u. Alkali. Nach Kochen mit verd. Säure wird Fehlingsche Lsg. reduziert. Mit HNO_3 entsteht eine durch NaOH fällbare Verb. Beim Erhitzen im Vakuum gehen $2,8\%$ des Gewichts verloren, der Rückstand reduziert Fehlingsche Lsg. Der Chlorgehalt stimmt bis auf 1% auf eine *Dichloralglucose*. — Werden *Hydrocellulose*, *Stärke* u. *Glucose* analog wie Cellulose behandelt, so entstehen gleichfalls die 4 Fraktionen. — Die bei der Ausfällung der Dichloralglucosen mit W. erhaltenen Lsgg. geben beim Erhitzen auf dem Wasserbad Ndd. von *Parachloralose*; besonders reichlich wird diese gebildet, wenn die aus Stärke u. Glucose durch Ausfällen des Rk-Prod. mit W. + verd. HNO_3 erhaltene Fl. gekocht wird; aus Cellulose u. Hydrocellulose bildet sich in diesem Falle keine Parachloralose. Die vorher erwähnte B. von Parachloralose aus Cellulose deutet auf die Präexistenz einer oder mehrerer α -Bindungen im Cellulose-Mol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2363–66. 1923. Montreal [Canada], Forest Products Labb.)

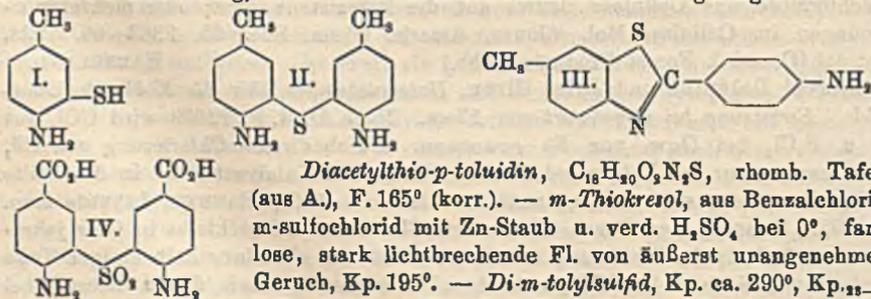
HABERLAND.

Marcel Delépine und Jules Giron, *Untersuchungen über die Kohlenstoffchlor-sulfide. Zersetzung bei Gegenwart von Eisen*. Nach D. R. P. 72999 wird CCl_4 aus CS_2 u. S_2Cl_2 bei Ggw. von Fe gewonnen. Durch direkte Chlorierung von CS_2 erhält man es nur bei Rotglut oder unter Wrkg. von Katalysatoren. In der Kälte bei Ggw. von etwas J resultiert zunächst die Verb. $CSCl_4$ (RATHKE, LIEBIGS Ann. 167. 195. KLASON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2377). Diese bleibt in Glas jahrelang unverändert; in Berührung mit Fe scheidet sie aber innerhalb einiger Tage Krystalle von S ab u. läßt CCl_4 entstehen. Schneller verläuft dieser Prozeß bei der Mischung von $CSCl_4$, CS_2 u. S_2Cl_2 . Vf. nimmt an, daß sich dabei auch $CCl_2 \cdot SCl$ u. $CCl_2 \cdot S \cdot SCl_2$ bilden. Aus dem oben genannten Gemisch konnte ferner nach nicht zu weitgehender Einw. des Fe das Trisulfid $CCl_2 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot CCl_2$ isoliert werden, ebenso aus dem einfacheren Gemisch von CS_2 u. $CSCl_4$ nach Einw. des Fe; bei weiterer Einw. von Fe nimmt es ab, u. bei Erhitzen von reinem Trisulfid mit Fe konnte die B. von S, CCl_4 u. CS_2 festgestellt werden. — $CSCl_4$ wird ebenfalls

durch Fe langsam schon in der Kälte, schneller bei 37° teilweise in CCl_4 u. CS_2 verwandelt, ähnlich sein Dimeres. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1785—92. 1923. Paris, Fac. de Pharm.) SPIEGEL.

J. W. Howard und C. G. Derick, *Der Mechanismus der Hofmannschen Umlagerung von Methylanilinhydrochlorid*. Die Hofmannsche Deutung, daß zunächst CH_2Cl abgespalten werde u. sich dann an die entstandene primäre Base anlagere, kann nach neueren Unterrs. betreffs des Einflusses der Ionisationskonstanten (vgl. DERICK u. BORNMANN, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1269; C. 1913. II. 1380) dahin ergänzt werden, daß die Umlagerung erst nach Erreichung des quaternären Stadiums zu erwarten ist. Dies wird durch Verss. in einem elektr. geheizten Bombenofen, der gute Regelung der Temp. gestattete, bestätigt. Die Umlagerung findet bei 220—250° nicht statt oder erst nach 96 Stdn., bei 300° in verhältnismäßig geringer Abhängigkeit von der Zeit. Die freien Basen Methylanilin u. Dimethylanilin erleiden die Umlagerung nicht. — Zur Trennung u. Best. der in Betracht kommenden 3 Arten von aromat. Basen wurde ein Verf. unter Benutzung der mit Benzolsulfochlorid u. NaOH entstehenden Derivv. ausgearbeitet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 166—77. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Marston Taylor Bogert und Malvin R. Mandelbaum, *Die Wirkung von Schwefel auf Paratoluidin in Gegenwart von Bleiglätte. Thioparatoluidin, seine Konstitution und einige neue Derivate*. Das Thio-p-toluidin von MERZ u. WEITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4. 393) wird als *Bis-(2-amino-5-methylphenyl)-sulfid* (II.) erwiesen, indem das durch Desaminierung u. folgende Oxydation erhaltene *Ditolylsulfon* (F. 94°) mit dem aus dem synthet. *Di-m-tolylsulfid*, das durch Einw. von m-Jodtoluol auf Na-m-Thiokresylat gewonnen werden konnte, ident. gefunden wurde. Die Einw. von S auf p-Toluidin in Ggw. von PbO bei 140—145° führt zunächst zu *4-Amino-3-mercaptoptoluol* (I.), von dem ein Teil sich zum Disulfid oxydiert, ein anderer mit mehr Toluidin das Thio-p-toluidin bildet. Das Disulfid gibt ein gut kristallisiertes Diacetylderiv., anscheinend ident. mit dem von TRUHLAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 864) für das Deriv. des Thio-p-toluidins selbst gehaltenen. Bei höherer Temp. (180—220°) u. in Abwesenheit von PbO kondensiert sich I. mit dem CH_2 von unverändertem p-Toluidin unter B. des *Dehydrothiotoluidins* (III.), das Vf. vergeblich aus II. durch Erhitzen, auch in Ggw. von S oder p-Toluidin, zu gewinnen suchten. II. wurde über sein Diacetylderiv. zum *Bis-(2-acetamino-5-carboxyphenyl)-sulfon* oxydiert, dieses entacetyliert u. die erhaltene Säure (IV.) verestert in der Erwartung, so zu lokalanästhesierenden Verbb. zu gelangen.



Diacetylthio-p-toluidin, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, rhomb. Tafeln (aus A.), F. 165° (korr.). — *m-Thiokresol*, aus Benzalchlorid-m-sulfochlorid mit Zn-Staub u. verd. H_2SO_4 bei 0°, farblose, stark lichtbrechende Fl. von äußerst unangenehmem Geruch, Kp. 195°. — *Di-m-tolylsulfid*, Kp. ca. 290°, Kp._{25—28} 197—202°. — *Bis-(2-amino-5-methylphenyl)-sulfon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, prismat. Nadeln (aus A.), F. 225° (korr.). — *Bis-(2-amino-5-methylphenyl)-sulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, gelbe Krystallkörner (aus A.), F. 210° (korr.), fast unl. in W. u. verd. Säuren. — *Bis-(2-acetamino-5-carboxyphenyl)-sulfon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$, F. oberhalb 360° (Zers.), unl. in den üblichen organ. Lösungsmm. — *Bis-(2-amino-5-carboxyphenyl)-sulfon* (IV.), Zers. u. Löslichkeit wie beim vorigen. *Methylester*,

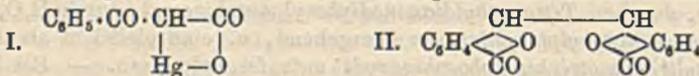
$C_{14}H_{16}O_6N_2S$, quadrat. Tafeln (aus A.), F. 234° (korr.). *Äthylester*, $C_{18}H_{20}O_6N_2S$, gelbe, durchsichtige Prismen (aus A.), F. 206° (korr.). — *Bis-(2-nitro-4-methylphenyl)-sulfid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2S$, aus 4-Jod-3-nitrotoluol u. Na_2S in A., dunkelrote Prismen, bei Zerreiben gelbes Pulver (aus Aceton), F. 125–126° (korr.). — *Bis-(2-acetamino-5-methylphenyl)-disulfid*, $C_{18}H_{20}O_6N_2S_2$, bei direkter Behandlung der p-Toluidin-Schmelze mit $(CH_3 \cdot CO)_2O$, schneeweiße, seidenartige Nadeln (aus A.), F. 213° (korr.), bei höherer Temp. unter Zers. sublimierend. — *Bis-(2-amino-5-methylphenyl)-disulfid (Dithio-p-toluidin)*, grüne Nadeln (aus verd. A.), F. 88,5° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3045–55. 1923. New York, Columbia Univ.) SPIEGEL.

Glyn Owen, *Die Erstarrungskurven binärer Gemische einiger substituierter Acetanilide*. Unters. der Erstarrungsprodukte der Gemische 2,4-Dichloracetanilid + 2-Chlor-4-bromacetanilid, 2,4-Dibromacetanilid + 2-Chlor-4-bromacetanilid u. 4-Chlor-2-bromacetanilid + 2-Chlor-4-bromacetanilid ergab, daß die Punkte eine gerade Linie ohne Maxima u. Minima bilden; es wird eine fortlaufende Reihe von Mischkrystallen gebildet. Sie krystallisieren rhomb.; eine un stabile Nadelform, die sich am Anfange der Krystallisation bildet, verschwindet bei längerem Stehen. Die Erstarrungskurve von 2,4-Dichloracetanilid + 4-Chloracetanilid zeigt einen eutekt. Punkt bei 127,6°, mit 38,1% 4-Chloracetanilid. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3392–97. 1923. Bangor, Univ.) HABERLAND.

Bourneuf, *Wirkung der Halogenderivate des Phosphors auf einige aromatische Basen*. PCl_3 lieferte mit Dimethylanilin (2 Mol.) bei 70° Dimethylaminophenylphosphorylchlorid, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$, dieses mit Na_2CO_3 die entsprechende Phosphinsäure, daneben Tetramethyldiaminodiphenylphosphinoxyd, durch H_2O_2 in Tetramethyldiaminodiphenylphosphinsäure übergehend, u. eine vielleicht als Hydrat des Hexamethyltriaminotriphenylphosphinoxyds aufzufassende Verb. — Bei Einw. von PCl_3 auf Diäthylanilin konnte kein krystallisierbares Prod. gewonnen werden. — $POCl_3$ lieferte mit 4 Mol. Dimethylanilin bei 130° u. nachfolgender Behandlung mit NaOH Tetramethyldiaminodiphenylphosphinsäure, Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Hexamethyltriaminotriphenylphosphin, das entsprechende Oxyd u. dessen Hydrat (vgl. oben), mit Diäthylanilin unter gleichen Umständen Tetraäthyl-diaminodiphenylphosphinsäure. — Bei Einw. von H_3PO_4 auf Anilin konnte nur dessen Pyrophosphat erhalten werden.

Tetramethyldiaminodiphenylphosphinoxyd, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2P \cdot OH$, Krystalle (aus Bzl.), F. 169°. — Tetramethyldiaminodiphenylphosphinsäure, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2PO \cdot OH$, kleine durchsichtige, beim Trocknen opak werdende Nadeln (aus Gemisch von Bzl. u. CH_3OH 1 : 2), F. (Zers.) 199° im Capillarrohr, 249–250° im Maquenneblock, unl. in W., l. in $CH_3 \cdot OH$ u. A., besonders in Wärme, wl. in Bzl., l. in Alkalien (zers. Na_2CO_3) u. Mineralsäuren, unl. in Eg., sehr widerstandsfähig gegen sd. NaOH-Lsg., bei Erhitzen mit $Ca(OH)_2$ in $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ u. Phosphat zers., schnell durch Mineralsäuren. Na-Salz, mit 1 Mol. H_2O , Krystalle, l. in W. u. A., unl. in konz. NaOH-Lsg. — Hydrat des Hexamethyltriaminotriphenylphosphinoxyds, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3 \cdot P(OH)_2$ (?), Krystalle (aus Essigsäure 1 : 3), F. 321°, unl. in Bzl. — Tetraäthyl-diaminodiphenylphosphinsäure, $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2PO \cdot OH$, farblose Nadeln (aus Bzl. + absol. A. 1 : 1), F. (Zers.) gegen 195° im Capillarrohr, 253–254° im Maquenneblock, unl. in W., l. in sd. A., schneller bei Ggw. von Bzl., in Mineralsäuren u. Alkalien, durch Überschuß von diesen gefällt, Verh. gegen Alkalien, $Ca(OH)_2$ u. Säuren wie bei der Methylverb. Monochlorhydrat nicht erhältlich, Dichlorhydrat, aus alkoh. Lsg. durch Aceton, schlecht krystallisiert, sehr hygroskop., Zers. gegen 100°, dann F. unscharf ca. 185° (Maquenneblock). Na-Salz, krystallin. Pulver (aus W.) mit $7H_2O$, l. in W., weniger l. in A. Ba-Salz, Krystalle mit $6H_2O$ (aus A.), wl. in k. W., äußerst ll. in A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1808–23. 1923.) Sp.

Morris S. Kharasch und Frederick W. Staveley, *Das Verhalten von Mercurisalzen organischer Säuren gegen Hitze.* (Vgl. KHARASCH, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2238; C. 1922. III. 142.) Die Unters. bezieht sich zunächst auf substituierte Essigsäuren, die keinen substituierbaren H mehr am α -C enthalten. Das Hg^{II} -Salz der *Trimethylelessigsäure* erleidet bei Erhitzen im Vakuum auf 240° keine Änderung, dasjenige der *Trichloressigsäure* zers. sich schon in wss. Lsg. bei Erhitzen, ja sogar bei längerem Stehen unter Abscheidung von Hg_2Cl_2 u. Entweichen von CO_2 , so daß Vff. es in fester Form nicht erhalten konnten. Bei Erhitzen der Salze von *Phenyl-* u. *Diphenylelessigsäure* wenig über den F. ersetzt Hg Kern-H; bei *Triphenylelessigsäure* ist die Rk. komplizierter; unter anderen Reaktionsprodd. entsteht jedenfalls eine kernmercurierte Triphenylelessigsäure u. keinesfalls ein Prod. mit Hg am α -C. — Von Bedeutung ist die Leichtigkeit, mit der CO_2 abgespalten wird. Die Salze von *Dimethyl-* u. *Diäthylacetessigsäure* spalten schon bei 90° im Vakuum ab, indem das Hg an die vorher mit CO_2H verbundenen C-Atome tritt, also die Verb. $[CH_3 \cdot CO \cdot CR_2]_2Hg$ entstehen. Dasselbe gilt bei Erhitzen von *Benzoylessigsäure* mit HgO in A., während in Chlf. ohne Verlust von CO_2 die Verb. I. entsteht. Wo die erste Rk. Platz greift, besteht die Tendenz des Hg^2 bei wenig höherer Temp., teilweise auch schon bei Aufbewahrung, sich abzuspalten, indem die restierenden Radikale sich verknüpfen. Das Salz der *Phthalidcarbon-säure* ging direkt in die so gebildete Verb. II. über, u. entsprechende Ketone entstehen zweifellos bei Dest. der Hg-Salze von Dialkylacetessigsäuren im Vakuum. Gegenüber Reagenzien wie NaOH oder $(NH_4)HS$ zeigen die Hg-C-Verb. sehr verschiedene Beständigkeit, je nach dem Ionisationsgrade, der von der Konz. abhängt.



Versuchsteil. *Quecksilberbisbenzoylmethan*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2Hg$, schwach gelber Nd. aus h. alkoh. Lsg. nach Zusatz von W., weiße Krystalle aus A., F. $159,5^\circ$, l. in Aceton, unl. in W. u. Ä. — *Benzoylmethylquecksilberchlorid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HgCl$, aus dem vorigen u. $HgCl_2$ in sd. A., F. 146° , ident. mit dem Prod. direkter Mercurierung von Acetophenon. — *Anhydro- α -oxymercuribenzoylelessigsäure* (I.), farblos, Zers. ca. 290° , ll. in h., wl. in k. Chlf., unl. in Ä. u. W., l. in NaOH, färbt alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. erst nach vorheriger Behandlung mit HCl violett. — *Mercuriphtalid-carboxylat*, F. 195° (Zers.), ll. in h. Aceton, unl. in k. A. u. Ä., scheidet bei Behandlung mit NaOH metall. Hg ab unter B. von Phthalonsäure u. Phthalidcarbon-säure. — *Mercuriosalz der Benzoylameisensäure*, aus der Säure u. gelbem HgO in 80% ig. A. bei Kochen, weißer Nd., wl. in h. A., scheidet mit Na_2CO_3 , NaOH oder Pyridin Hg ab. — *Mercurisalz* derselben Säure, aus ihr u. Hg-Acetat in W., weißer Nd., F. 164° , l. in Pyridin u. Nitrobenzol, gibt bei 180° Hg, CO_2 u. Benzoesäure. — *Mercurisalz der α, α -Diäthylacetessigsäure*, $C_8H_{16}O_6Hg$, F. 103° (Zers.), ll. in Pyridin u. h. A., mäßig l. in Ä. oder k. Nitrobenzol, in h. unter Abscheidung von Hg. — *Quecksilberisacetodiäthylmethan*, $C_{14}H_{20}O_4Hg$, aus dem vorigen bei Erhitzen im Vakuum auf 85° , F. 109° (Zers.), l. in Aceton, Chlf., Bzl., unl. in W., erleidet schnell spontane Zers. — *Acetodiäthylmethylquecksilberchlorid*, $C_7H_{14}OClHg$, aus dem vorigen durch $HgCl_2$, Krystalle (aus A.), F. 77° . — *Mercurisalz der Dimethylacetessigsäure*, $C_{12}H_{18}O_6Hg$, F. 100° (Zers.), unl. in W. — *Quecksilberisacetodimethylmethan*, $C_{10}H_{18}O_4Hg$, aus dem vorigen bei 90° im Vakuum, F. 120° (Zers.), l. in Aceton u. A., swl. in Ä., krystallisierbar aus Toluol oder Xylol. Zersetzlich. — *Acetodimethylmethylquecksilberchlorid*, $C_8H_{10}OClHg$, metallglänzende Krystalle, F. $124,5^\circ$, l. in h. A. — *Mercurisalz der Trimethylelessigsäure*, $C_{10}H_{16}O_4Hg$, Nadeln (aus Chlf.), F. 235° , l. in h. Chlf. u. Pyridin, swl. in CCl_4 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2961—72. 1923. Univ. of Chicago.)

Elwyn Roberts, *Die Anwendung von Salzen der Arylsulfonhalogenamide bei der Bestimmung und Jodierung der Phenole*. Die Arylsulfonjodamide der Alkalimetalle, wie $\text{Ar}\cdot\text{SO}_2\text{NJMe}$ (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 849; C. 1923. III. 51) geben durch Hydrolyse ihrer wss. oder alkal. Lsgg. langsam HJO , können daher auch für Jodierung gewisser organ. Verbb. benutzt werden. Dazu können auch Gemische eines Chloramids, z. B. von „Chloramin-T“, oder eines Bromamids, z. B. des Kalium-p-toluolsulfonbromamids, mit KJ dienen. Das erstgenannte Gemisch ist besonders für Best. von Phenol u. Salicylsäure geeignet, wobei in großem Konzentrationsbereich genaue Ergebnisse gefunden werden, hat aber sonst kein weiteres Anwendungsgebiet als das übliche Reagens, so wird bei den Naphtholen u. bei Resorcin die Einw. durch die Konz. begrenzt. Mit Phenol, Salicylsäure u. Resorcin entstehen zunächst *Trijodderiv.*, die mit der Zeit weitere Veränderung, bei den beiden ersten unter schließlicher B. von *Tetrojoddiphenylenchinon*, erleiden. Die Einw. der Salze von Arylsulfonchlor- u. bromamiden für sich bleibt nicht bei der Trihalogenstufe stehen. — Aus *o-Nitrophenol* wurde ein neues *Monojodderiv.*, wahrscheinlich *4-Jod-6-nitrophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NJ}$, erhalten, von der Hauptmenge des gleichzeitig entstandenen *2,4-Dijod-6-nitrophenols* durch Dest. mit W.-Dampf, von dem Rest u. etwaigem *2-Jodderiv.* durch fraktionierte Fällung der alkal. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl getrennt, lange gelbe Nadeln (aus A.), F. 80—81°. *K-Salz*, rote Prismen; *Na-Salz*, rote Nadeln; *NH₄-Salz* kurze, rote Nadeln, schon an Luft zers. *Acetylderiv.*, Öl. *Benzoylderiv.*, lange flache Tafeln (aus A.), F. 102—103°. — Es werden eingehendere Vorschriften für Ausführung der Titrationsen sowie für Darst. von 2, 4, 6-*Trijodresorcin*, 2, 4-*Dijod-6-nitrophenol* u. von *K-Toluol-p-sulfonbromid* gegeben. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2707—12. 1923. Bangor, Univ. of North Wales.) Sp.

Victor K. La Mer und Eric K. Rideal, *Der Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die Selbstoxydation von Hydrochinon. Eine Mitteilung zur Stabilität der Chinhydronelektrode*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 57. 613; C. 1923. IV. 997.) Die Geschwindigkeit, mit der Hydrochinon mit O_2 in Ggw. von Boratpuffer reagiert, wird erst bei stärkerer Alkalinität als $\text{pH} = 7,3$ oder (im Falle von Luft statt des reinen O_2) 7,8 meßbar, dann mit steigendem pH im Verhältnis 3:2 anwachsend, was Vff. durch einen Mechanismus zu erklären suchen, bei dem die B. von komplexen primären u. sekundären Ionen angenommen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 223—31. Cambridge [England], Lab. of physical chem.) SPIEGEL.

M. Tiffeneau und A. Orechow, *Über die Hydrobenzoinumlagerung. I. Untersuchung über das Hydroanisoin*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 195; C. 1923. III. 1015.) Vff. fanden, daß bei Entwässerung von Triarylglykolen, sobald eine Anisylgruppe in Nachbarschaft einer sekundären OH-Gruppe steht, sich kein Desoxybenzoin, sondern trisubstituierter Aldehyd bildet, bezweifelten daher die Angabe von ROSSEL (LIEBIGS Ann. 151. 40 [1869]), daß aus Hydroanisoin, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, hierbei *Desoxyanisoin* entsteht. Es ergab sich in der Tat, daß die entstehende Verb. der erwartete *Dianisylacetaldehyd*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$, ist, der auch durch Einw. von Ameisensäure auf das Prod. aus p- $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{MgBr}$ u. Äthoxyessigester gewonnen werden konnte. Nadeln (aus A.), F. 104—105°, ll. in Bzl., weniger l. in k. A. u. Ä. Verbindet sich langsam mit Disulfit, reduziert in Wärme Fehlingsche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg., färbt Schiff'sches Reagens schwachviolett, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiver Rotviolett-färbung. Gibt mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ *1-Phenyl-2,2-dianisyläthanol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$, Nadeln (aus A.), F. 139—140°, mit CrO_3 *Dianisylketon*. — *Semicarbazon* des vorst. Aldehyds, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$, Kristalle (aus Bzl.), F. 140—141°, sl. in A. — *Di-p-anisyläthylen*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CH}_2$ (vgl. GATTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1132), entsteht bei Einw. von $\text{CH}_2\cdot\text{MgJ}$ auf Dianisylketon. Gibt mit J in Ggw. von HgO ,

von NEUBERG u. OHLE festgestellte Brechungsänderung auch beim α -Ketol. — Vielleicht lagert sich die β -Verb. zum Teil in die α -Form um, oder es sind von vornherein die beiden sehr ähnlichen Isomeren vorhanden. (Biochem. Ztschr. 144. 44—46.)

WOLFF.

G. Courtols, *Über die Darstellung und die Eigenschaften einiger organischer Uransalze und besonders der Uranylbenzoate und -salicylate*. Die meisten vom Vf. hergestellten u. untersuchten Salze sind bereits in früheren Mitteilungen (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 449. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1511. 1688; C. 1913. II. 133. 1914. II. 127. 316) beschrieben. Es wird hier nur über die in der Überschrift besonders genannten berichtet. Uranylbenzoate. $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2UO_2$, aus bei 80° hergestellter wss. Lsg. von $UO_2 \cdot H_2O$ u. überschüssiger Benzoesäure bei nicht zu starker Konz. oder aus den A. bzw. \ddot{A} . enthaltenden Salzen, mehr oder weniger gelb, l. zu 3,2 g in 1 l W. von 18°, zl. in A., ll. in $CH_3 \cdot OH$. Wss. Lsg. scheidet bei Stehen im Dunkeln wie im Sonnenlicht, schneller bei Erhitzen bas. Salz ab, ohne B. von violetterm Prod. (Uranosouranioxyd), wie es aus der gesätt. alkoh. Lsg. im Sonnenlicht entsteht. — $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2UO_2 \cdot 2H_2O$, aus der in Wärme konz., dann schnell auf $< 5^\circ$ abgekühlten wss. Lsg., geht schon bei Zimmertemp. in das wasserfreie Salz über, in absol. \ddot{A} ., worin es sich zunächst löst, in dessen Verb. mit \ddot{A} . — $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2UO_2 \cdot C_2H_5(OH)$, aus Lsg. der Komponenten in mehr oder weniger verd. A. nach Konz., gelblichweiße Krystalle, etwas l. in W., zu 10,2 g l. in 100 cem 95%ig. A. bei 18°, swl. in k. Chlf., etwas mehr in w. Chlf., unl. in Bzn., CS_2 , PAe. An trockener Luft recht beständig, verliert auch im Vakuum über H_2SO_4 nur langsam einen kleinen Teil des A., bei 100° vollständig in 2 Stdn. Nimmt in absol. \ddot{A} . $\frac{1}{2}$ Mol. davon auf, das es im Vakuum über H_2SO_4 nur sehr langsam abgibt. — $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2UO_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, bei Schütteln der konz. wss. Lsg. mit etwas \ddot{A} ., gelbe Krystalle, verliert an Luft nur sehr langsam, im Vakuum über H_2SO_4 etwas schneller, den \ddot{A} . — $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2UO_2 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$, aus der zur Gewinnung des n. Salzes benutzten Lsg. nach stärkerer Konz. — $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2UO_2 \cdot UO_2 \cdot H_2O$, gelb, kristallisiert, unl. in k. W. u. A., durch w. W. u. A. schließlich zu UO_2 dissoziiert.

Uranylsalicylate. $[C_6H_4(OH) \cdot CO_2]_2UO_2$, aus der durch Lösen von 15 g $UO_2 \cdot H_2O$ u. 15 g Salicylsäure in 3 l W. im Wasserbade erhaltenen roten Lsg. während Eindampfens auf $\frac{1}{2}$ Vol. abgeschieden, orangegelbe Krystallschuppen, wl. in W. mit ziemlich hellroter Farbe, langsam l. in $CH_3 \cdot OH$ u. A., unl. in absol. \ddot{A} ., Chlf., CS_2 , Bzn., PAe. Bis 150° unverändert. — $[C_6H_4(OH) \cdot CO_2]_2UO_2 \cdot 2H_2O$, aus der Mutterlauge bei Abkühlen u. längerer Berührung des zunächst abgeschiedenen Nd. mit der Fl., gelbe, anscheinend klinorhomb. Prismen, wl. in W. (0,52 g in 100 cem bei 18°), mit orangeroter, in der Wärme dunkelroter Farbe, in $CH_3 \cdot OH$ u. A. mit rubinroter, in \ddot{A} . (ca. 2%) mit schwach orangegelber. Beständig im Vakuum über H_2SO_4 u. bei 90°, verliert das W. erst bei 140—150° vollständig. — Die Lsgg. sind auch im Sonnenlicht beständig; wird die wss. Lsg. bei Siedetemp. konz., so bildet sich eine rote Verb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1761—73. 1923. Paris, Fac. de Pharm.)

SPIEGEL.

G. Courtols, *Über die Beständigkeit der Lösungen einiger organischer Uranylsalze im Dunkeln und im Lichte*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Mitteilungen von ALOY u. VALDIGUÉ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1229; C. 1923. III. 1339) sieht sich Vf. veranlaßt, seine diesbezüglichen Beobachtungen eingehend mitzuteilen. Diese wurden meist an k. gesätt. wss. Lsgg. der reinen Salze, zuweilen auch an solchen in $CH_3 \cdot OH$ u. A. angestellt, u. zwar mit den Uranylsalzen von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Glykolsäure, Milchsäure, Chinasäure, Salicylsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure. Die wss. Lsgg. aller dieser Salze sind im Dunkeln beständig außer denen mit Ameisen-, Essig-

Benzoe-, Glykol- u. Citronensäure, die mehr oder weniger schnell gelbe bas. Salze, kristallisiert u. von bestimmter Zus., abscheiden. Alle, außer denen von Benzoe- u. Salicylsäure, werden im Sonnenlichte reduziert, ohne daß es irgendeines Zusatzes bedarf. Zusatz von A. u. Ä. beschleunigt u. vervollständigt nur die Red. Die Red. ohne besondere Vorsicht führt im allgemeinen zu violetter Nd. von *Uranosouranioxyd*, das sich durch Waschen mit k. W. in $UO_2 \cdot 2H_2O$ verwandeln läßt; unter Luftabschluß entsteht zuweilen (Formiat, Glykolat, Lactat) grüner Nd. von Uransalz. Stets ist die Red. von Gasentw. (Zers. der Säure) begleitet. Bei den einfachen Säuren der Fettreihe besteht das Gas aus CO_2 u. gesätt. KW-stoffen (bei Ameisensäure CO u. CO_2), bei Oxalsäure aus CO u. CO_2 , sonst nur aus CO_2 . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1773—85. 1923. Paris, Fac. de Pharm.) SPIEGEL.

Le Roy Mc Master und Paul K. Pratte, *Eine weitere Untersuchung der neutralen Ammoniumsalze einiger organischer Säuren und ihre substituierten Derivate*. 8. Mitteilung. (7. vgl. MC MASTER u. WRIGHT, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 683; C. 1918. II. 357.) Die neutralen (NH_4) -Salze der folgenden Säuren wurden durch Einleiten von trockenem NH_3 in Lsgg. der Säuren bereitet, ihre Beständigkeit an trockener u. feuchter Luft u., soweit sie beständig sind, ihre Löslichkeit untersucht.

	Beständigkeit in Luft		Löslichkeit (g Salz in 100 g) in		
	trocken	feucht	W.	$CH_3 \cdot OH$	A.
Jodessigsäure	—	—	—	—	—
Phenoxyessigsäure	+	+	13,03	3,97	0,44
p-Nitrophenyllessigsäure	+	+	7,41	15,14	1,82
β -Brompropionsäure	—	—	—	—	—
α -Brom-n-buttersäure	—	—	—	—	—
o-Jodbenzoesäure	+	—	67,11	184,10	63,37
p-Jodbenzoesäure	—	—	—	—	—
o-Methoxybenzoesäure	+	+	38,25	17,85	4,82
Acetyl-m-aminobenzoesäure	—	—	—	—	—
Acetyl-p-aminobenzoesäure	—	—	—	—	—
α -Naphthalinsulfosäure	+	—	45,91	34,45	9,22
β -Naphthalinsulfosäure	+	+	11,71	8,33	2,53
2,5-Dichlorbenzolsulfosäure	+	+	11,30	20,15	2,59
4-Nitrochlorbenzol-2-sulfosäure	+	+	4,72	2,76	0,96
1,2,4-Dinitrobenzoesäure	—	—	62,70	21,39	3,85
5-Nitrosalicylsäure	—	—	4,43	4,41	1,96

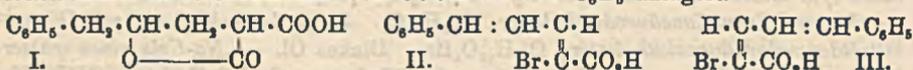
(Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2999—3001. 1923. St. Louis [Missouri], Washington Univ.) SPIEGEL.

K. v. Auwers, *Über den Verlauf von Anlagerungen an Verbindungen mit einer gehäuften Konjugation*. I. K. v. Auwers und J. Heyna, *Über die Anlagerung von Wasserstoff und Brom an Sorbinsäuren und verwandte Verbindungen*. Zur Prüfung der Anlagerungstheorien von THIELE u. HINRICHSSEN haben Vf. zunächst rein aliph. Säuren der Form $R \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(OH) : O$ u. deren Derivv untersucht. Zur Aufklärung ihrer Konst. wurden die Anlagerungsprodd. der Oxydation mit Ozon unterworfen. Um den Nachweis der Spaltprodd. zu erleichtern, wurden erst Vorverss. mit gebromten Aldehyden angestellt. *Bromacetaldehyd* liefert mit Semicarbazid das wl. *Glyoxaldisemicarbazon* von sehr hohem F. Aus α -Brompropionaldehyd entsteht je nach den Bedingungen *Acetolsemicarbazon*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2OH$ (F. 195°) oder *Methylglyoxaldisemicarbazon* (F. ca. 256°), beide wl. α - β -Dibrombutyraldehyd liefert α -Bromcrotonaldehydsemicarbazon. Die Alkylsorbinsäuren wurden nach REFORMATSKY-WALLACH durch Kondensation

von α -Brompropion- u. -buttersäureester mit Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd, Methyläthylacrolein, Äthylidenaceton u. Mesityloxyd glatt erhalten, dagegen konnte reine β -Methylsorbinsäure aus Äthylidenaceton u. Bromessigester nicht gewonnen werden. Die Additionsvers. haben eindeutig ergeben, daß Säuren vom Typus der Sorbinsäure H regelmäßig in 1,6-Stellung anlagern, Br dagegen ebenso regelmäßig in 5,6-Stellung. Damit ist erneut bewiesen, daß die Natur der Addenden von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Anlagerung ist. Man sieht daraus, daß weder die elektrochem. Beziehungen noch die Valenzverteilung in der ursprünglichen Verb. den Additionsvorgang allein bestimmen, sondern daß beide Faktoren zusammenwirken. Auch die Valenzbeanspruchung der Addenden u. die Valenzverteilung im primären, lockeren Additionsprod. dürften eine Rolle spielen. Bestimmte Gesetzmäßigkeiten lassen sich jetzt noch nicht ableiten.

Versuche. *Sorbinsäurechlorid*. Kp_{14} 78–79°. — *p-Toluid*, C_8H_9ON . Nadeln aus Bzl., F. 168–169°, wl. in W. u. Ä., ll. in A. — *p-Nitrobenzylester*, $C_{15}H_{13}O_4N$. Nadeln aus verd. A., F. 70–72°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. — *Hydrosorbinsäure* (Δ^2 -Hexensäure). Kp_{14} 109,5°. D_{20}^{20} 0,966. $n_D^{20} = 1,4394$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,14$, für $\beta - \alpha = +2\%$. — *p-Bromphenacylester*, $C_{14}H_{15}O_3Br$. Blättchen aus PAe. (+ Bzl.). F. 63–65°. — *Sorbinsäureädbromid* (γ, δ -Dibrom- Δ^1 -hexensäure). Krystalle aus PAe. + Bzl. F. 94–95°. Gibt bei der Ozonoxydation α -Bromcrotonaldehyd. Gelbliches Öl. Kp_{11} 58–59°. D_{20}^{20} 1,570. $n_D^{20} = 1,5184$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,57$, für $\gamma - \alpha = +37\%$. — *Oxim*. Blättchen aus A., F. 109–110°. — *Semicarbazon*, $C_6H_9ON_3Br$. Nadeln aus A. oder W., Zers. 162° (vorher Bräunung). Die Angabe von VIGNIER: F. 228–230° ist wohl irrtümlich. — *Phenylhydrazon*. Krystalle aus A., F. 117°. Sehr zersetzlich. — *Glyoxaldisemicarbazon*, $C_4H_5O_2N_3$. Pulvriger Nd. Bei 280° noch nicht geschm. — *Dibromid des Sorbinsäureäthylesters* (γ, δ -Dibrom- Δ^1 -hexensäureäthylester), $C_9H_{13}O_2Br_2$. Kp_{11} 139° (teilweise Zers.). — *Crotonylidenmalonsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_4$. Kp_{15} 148–151°. — γ, δ -Dibrombutylidenmalonsäureäthylester, $C_{11}H_{15}O_4Br_2$. Dickes Öl. — *Na-Salz eines wasserhaltigen Semicarbazons des Mesozalsäuremonoäthylesters*, $C_4H_5O_6N_3Na = (NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH) \cdot (HO \cdot C(CO_2Na)(CO_2C_2H_5))$. Wl. Nd., Zers. 242°. — *Semicarbazon des Mesozalsäureäthylesters*, $C_8H_{13}O_5N_3$. Krystalle aus Ä. u. Bzn., F. 55–56°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. — α -Methylsorbinsäure. Krystalle aus W., F. 100–101°. Zers. sich beim Aufbewahren. — *Äthylester*, $C_8H_{14}O_2$. $Kp.$ 207°. Kp_{15} ca. 100°. — α -Methyl- Δ^1 -hexensäure, $C_7H_{13}O_2$. Kp_{15} 113,5°. D_{20}^{20} 0,942. $n_D^{20} = 1,4395$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,16$, für $\gamma - \alpha = +3\%$. — Cd-Salz in h. W. schwerer l. als in k. W. — *p-Bromphenacylester*, $C_{15}H_{17}O_3Br$. Nadelbüschel aus PAe., F. 41–42°. — *Dibromid der α -Methyl- Δ^2 -hexensäure*. Krystalle aus PAe., F. 107–108°. — α -Methyl- γ, δ -dibrom- Δ^1 -hexensäure, $C_7H_{10}O_2Br_2$. Nadeln aus Bzn., F. 114–115°, ll. außer in W. — α -Äthylsorbinsäure. Nadeln aus W. oder verd. A., F. 85–86°. Mit W.-Dampf flüchtig. — *Äthylester*, $C_{10}H_{16}O_2$. Kp_{13} 103–103,5°. — α -Äthyl- Δ^2 -hexensäure, $C_9H_{14}O_2$. Kp_{13} 118–119°. D_{20}^{20} 0,928. $n_D^{20} = 1,4421$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,23$, für $\gamma - \alpha = +6\%$. — Cd-Salz in h. W., weniger l. als in k. W. — *p-Bromphenacylester*, $C_{16}H_{19}O_3Br$. Blättchen aus PAe., F. 34°. — *Dibromid der α -Äthyl- Δ^2 -hexensäure*. Nadeln aus PAe., F. 118–119°. — α -Äthyl- γ, δ -dibrom- Δ^1 -hexensäure, $C_9H_{13}O_2Br_2$. Nadeln aus Bzn., F. 130,5–131,5°. — γ -Methylsorbinsäure, $C_7H_{11}O_2$. Nadeln aus verd. A., F. 94–95°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. Verharzt beim Aufbewahren. — *Äthylester*, $C_9H_{14}O_2$. Kp_{12} 98–99°. — γ -Methyl- Δ^2 -hexensäure, $C_7H_{11}O_2$. $Kp.$ 111°. D_{20}^{20} 0,966. $n_D^{20} = 1,4503$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,07$, für $\gamma - \alpha = +3\%$. — β, δ -Dimethylsorbinsäure, F. 92°. — $C_8H_{11}O_4Ag$, Nd. — *Äthylester*, $Kp.$ 87°. — *2,6-Dimethyl- Δ^2 -hexensäure*, Kp_{12} 115°. D_{20}^{20} 0,932. $n_D^{15,8} = 1,44800$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,31$, für $\gamma - \alpha = +12\%$. (LIEBIGS Ann. 434. 140 bis 165. 1923. Marburg, Univ.)

II. K. v. Auwers und W. Müller, *Über die Anlagerung von Wasserstoff und Brom an Cinnamyliden-derivate.* (I. vgl. vorst. Ref.) Ebenso wie in vorst. Arbeit wurden auch Säuren vom Typus $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ untersucht. Bei der Anlagerung von H_2 an Cinnamylidenmalonsäure wurde neben der Dihydrosäure eine Lactonsäure I. in erheblicher Menge erhalten, die auch aus der Dihydrosäure mit HBr entsteht. Bei der Abspaltung von HBr aus α, β -Dibrom- γ -benzalbuttersäure bildet sich neben α -Bromcinnamylidenessigsäure (F. 182—183°) die sehr unbeständige β -Brom- γ -benzalbuttersäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (F. 135—136°). Spaltet man aus dem Methylester der α, β -Dibrom- γ -benzalbuttersäure HBr ab, so entsteht nicht der zur α -Bromcinnamylidenessigsäure vom F. 182—183° (III.) gehörige Methylester vom F. 60—61°, sondern ein wahrscheinlich stereoisomerer *trans*- α -Bromcinnamylidenessigsäuremethylester, der nicht erstarrt u. dessen zugehörige Säure (II.) den F. 194° zeigt. Die wechselseitige Umlagerung der beiden Säuren ist allerdings noch nicht gelungen. Nach den Verss. dieser Arbeit stimmen die Cinnamylidenessigsäure u. ihre Derivv. in ihren Additionsrkk. mit den Säuren vom Typus der Sorbinsäure insofern überein, als beide Arten von Körpern H_2 an den Enden des konjugierten Systems, Br_2 aber an benachbarten C-Atomen anlagern. Dagegen unterscheiden sie sich hinsichtlich des Ortes, an dem das Br aufgenommen wird, denn in der Sorbinsäure u. verwandten Verbb. tritt das Br in 3,4-Stellung zum COOH in der Cinnamylidenessigsäure dagegen in 1,2-Stellung. Der Unterschied verschwindet bei den Malonsäurederivv., wo in beiden Fällen 3,4-Dibromide entstehen. Dies zeigt, daß auch die Natur der bereits im Mol. vorhandenen Bestandteile den Verlauf der Anlagerung entscheidend beeinflussen kann. Daß Anhäufung von COOH-Gruppen an einem C die weitere Anlagerung negativer Substituenten verhindert, ist nach Analogien verständlich. Interessanter ist, daß Br_2 sich leichter in Nachbarschaft von COOH als von C_6H_5 anlagert.



Versuche. δ -Phenyl- γ -valerolacton- α -carbonsäure, $C_{11}H_{11}O_4$ (I.). Gelbliches krystallines Pulver aus Bzl., F. 123—124° (Zers.), ll. in den meisten organ. Lösungsm., wl. in Bzl., swl. in W. Geht beim Erhitzen auf 130° in δ -Phenyl- γ -valerolacton über. — β -Brom- γ -benzalbuttersäure, $C_{11}H_{11}O_3Br$. Nadeln aus CS_2 , F. 135—136°, ll. in allen organ. Lösungsm. Liefert mit Soda Cinnamylidenessigsäure u. anscheinend etwas Phenylbutadien. — *cis*- α -Bromcinnamylidenessigsäure, $C_{11}H_9O_2Br$ (III.), derbe Nadeln aus Eg. F. 182—183°, ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl. Alkalisalze zwl. in W., Ca-, Ba- u. Ag-Salz unl. Läßt sich mit CH_3OH u. H_2SO_4 nicht verestern. — Methylester, $C_{12}H_{11}O_2Br$, derbe Nadeln aus CH_3OH . F. 60—61°, ll. in allen organ. Lösungsm. — α, β -Dibrom- γ -benzalbuttersäure, wurde nicht rein erhalten. Bei der Ozonspaltung entstand neben viel Benzaldehyd vermutlich der Halbaldehyd der Monobromfumar- oder -maleinsäure. (Semicarbazon, $C_6H_5O_2N_2Br$. Krystalle aus A., F. 247°) β -Bromacrolein (?) (Semicarbazon, $C_6H_5ON_2Br$, F. 248—250°) (Semicarbazon des α -Bromacroleins, $C_6H_5ON_2Br$. Gelbliche Blättchen aus A. Verkohlt bei 160° plötzlich.) — Methylester der α, β -Dibrom- γ -benzalbuttersäure, $C_{12}H_{11}O_2Br$, Würfel aus Bzn., F. 80—81°. Liefert bei der Ozonspaltung den Methylester des Halbaldehyds der Monobromfumar- oder -maleinsäure (Semicarbazon, $C_6H_5O_2N_2Br$. Schuppen aus A., F. 214—215°). — $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrabrom- δ -phenylvaleriansäure. Blättchen aus Eg., F. 148—149°. — *trans*- α -Bromcinnamylidenessigsäure, $C_{11}H_9O_2Br$ (II.), Nadeln oder Prismen aus Eg., F. 194°, etwas schwerer l. als die *cis*-Säure. — Methylester, $C_{12}H_{11}O_2Br$. Öl, nicht destillierbar. — γ, δ -Dibromid des Cinnamylidenmalonsäuredimethylesters, F. 93°. Gibt mit K-Acetat in sd. A. γ -Bromcinnamylidenmalonsäuredimethylester, $C_{14}H_{13}O_4Br$. Nadeln aus A., F. 86,5—88,5°, ll. in den

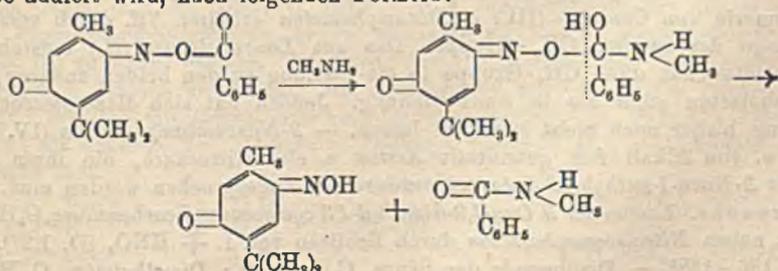
meisten organ. Lösungsm., (*p*-Nitrophenylhydrazon der Mesoxalsäure, $C_9H_7O_5N_2$, Gelbe Prismen oder Nadeln aus A., F. 202° u. Zers.). — β -Oxy- γ -brom- γ -benzalbuttersäure, $C_{11}H_{11}O_5Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus α -Bromzimtaldehyd, Malonsäure u. Pyridin. Prismen aus Toluol. F. 113—114°, ll. in allen Lösungsm. außer W. u. PAe. — γ -Bromcinnamylidenessigsäure, $C_{11}H_9O_3Br$. Aus vorst. Säure mit sd. HCl. Nadeln aus Eg., F. 137,5—138,5°, sl. in A., Ä., zll. in Chlf., Bzl. u. h. W. — Methylester, $C_{12}H_{11}O_3Br$. Nadeln aus CH_2OH , F. 59—60°. — Äthylester, $C_{14}H_{13}O_3Br$. Nadeln aus A., F. 56—57°. — α, β, γ -Tribrom- γ -benzalbuttersäure, $C_{11}H_7O_5Br_3$. Nadeln aus Chlf. + PAe. F. 146—147°, ll. in allen organ. Lösungsm. außer Bzn. (LIEBIGS Ann. 434. 165—84. 1923. Marburg.) POSNER.

E. J. Poth und J. R. Bailey, *Reduktion von Semicarbazonen*. Die Red. von Semicarbazonen zu Semicarbaziden durch katalyt. Wrkg. von Pt (vgl. NEIGHBORS, FOSTER, CLARK, MILLER u. BAILEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1557; C. 1923. I. 330) hat sich als allgemein verwendbar erwiesen. Zuweilen (Semicarbazone von Carvon u. Hexanon) sind nur sehr geringe Mengen von Pt erforderlich, zuweilen (Semicarbazone von Campher u. Fenchon) größere. Die Menge HCl, deren Ggw. maximale Ausbeuten begünstigt, ist sehr wechselnd; bei Notwendigkeit größerer Mengen empfiehlt sich oft allmählicher Zusatz im Laufe der Rk. Beim Carvonsemicarbazone scheint die Red. der C=C-Bindungen mit derjenigen der C=N-Bindung gleichen Schritt zu halten. Obwohl die aliphat. u. hydroaromat. Semicarbazide stabile, in W. kein HCl verlierende Salze bilden, reagieren ihre wss. Lsgg. gegen Methylorange sauer. Sie addieren 1 Mol. Phenylisocyanat u. geben mit Säurechloriden Acylderivv., die unter Einfluß von kaust. Alkali Triazole bilden, reagieren anscheinend mit Phenylsenfö, doch konnten hier die Prodd. nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die hydroaromat. reagieren auch mit HNO_2 , ohne daß krystallin. Nitrosoprod. isoliert werden konnten, geben bei Oxydation Azoverbb., die sich aber zu den isomeren farblosen Semicarbazonen umlagern, mit CH_2O in W. unl. neutrale Kondensationsprodd. Säure- oder Alkalihydrolyse zu den entsprechenden Hydrazinverbb. gelang bei den hydroaromat. Semicarbaziden nicht. — Es empfiehlt sich meist, die kolloidale Pt-Lsg. vor dem Zusatz des zu reduzierenden Semicarbazons zu bereiten. Sie soll tiefschwarz, nicht grau sein. Der Druck des H_2 soll nie kleiner als $1\frac{1}{2}$ Atm. sein. Als Lösungsm. diene 33% ig. A. (60 ccm auf 1 ccm H_2PtCl_6 -Lsg.) Als Schutzkolloid diene stets Gummi arabicum, 0,4 g für 300 ccm kolloider Lsg.

Fenchylsemicarbazid, $C_{11}H_{11}ON_3$, Nadeln (aus Essigester), F. 181° (Zers.), fast unl. in W., Ä. u. PAe., wl. in Bzl., zl. in Essigester, ll. in Chlf., A., verd. Mineralsäuren. — Benzoylfenchylsemicarbazid, $C_{18}H_{20}O_2N_3$, Pulver (aus Eg. mit wenig W.), Erweichen 223°, Zers. 226°. — 3-Oxy-1-fenchyl-5-phenyltriazol, $C_{18}H_{23}ON_3$, dicke, dreieckige Tafeln (aus 95% ig. A., Erweichen 230°, F. 234°, ll. in W., A. u. Eg., wl. in Essigester u. Bzl. — α -Phenylcarbamylfenchylsemicarbazid, $C_{18}H_{26}O_2N_4$, säulenartige Tafeln (aus 95% ig. A.), F. 192°. — Carvomethylsemicarbazid, $C_{11}H_{13}ON_3$, Tafeln (aus Essigester), F. 126° (langsame Gasentw.), ll. in den üblichen Mitteln außer W., Ä. u. PAe. $C_{11}H_{14}ON_3Cl$, Nadeln (aus 95% ig. A.), Zers. 186°, ll. in W. u. A. — Benzoylcarvomethylsemicarbazid, $C_{18}H_{21}O_2N_3$, F. 235°, in den üblichen Lösungsm. swl. oder unl. — 3-Oxy-1-carvomethyl-5-phenyltriazol, $C_{18}H_{22}ON_3$, Tafeln (aus absol. A.), Erweichen von 180° an, F. 187°, Löslichkeit ähnlich wie beim Fenchylderiv. — α -Phenylcarbamylcarvomethylsemicarbazid, $C_{18}H_{25}O_2N_4$, Nadeln (aus Eg. mit wenig W.), Erweichen von 202° an, F. 205° (Gasentw.), ll. in Eg., sonst wl. — Kondensationsprod. von Carvomethylsemicarbazid u. CH_2O , $C_{21}H_{24}O_2N_6 = CH_2[N(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2C_{10}H_{19}]_2$ (?), Zers. ca. 125° (Entw. von NH_3), F. 150° (weitere Zers.). — Hexahydrophenylsemicarbazid, $C_7H_{16}ON_3$, Nadeln (aus 95% ig. A.), Erweichen 183°, Zers. 185°. $C_7H_{16}ON_3Cl$, Nadeln (aus A.), F. 176

durch katalytische Hydrierung. Beitrag zur Kenntnis der sterischen Hinderungen. Vf. untersucht nach dem Verf. von VAYON (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 401; C. 1923. III. 1515) die Verteilung von H_2 auf 2 ungesätt. Verb. u. gelangt zu einer Bestätigung der Theorie von V. MEYER: eine exocycl. Doppelbindung wird leichter hydriert als eine Doppelbindung zwischen 2 Kernen. Die Hydrierungsgeschwindigkeit einer Bindung der letzteren Art hängt von den Substituenten ab, o-Substituenten hemmen mehr als p-Substituenten. Als Vergleichssubstanz diente *Anisal-l-campher*. B. aus Natrium-l-campher u. Anisaldehyd. F. 125°; $[\alpha]_D = -531^\circ$. — *Äthyliden-d-campher*. Kp.₁₀ 111–120°; D.¹⁵ 0,99; $[\alpha]_D = +101^\circ$. Aus Bromäthylcampher u. alkoh. Kali erhalten, war nicht rein. Wird anfänglich rascher als Anisalcampher hydriert. — *Hexahydrobenzal-d-campher*. Aus Na-Campher u. Hexahydrobenzaldehyd oder unrein aus Bromhexahydrobenzylcampher durch HBr-Abspaltung. Wird ebenso rasch hydriert wie Anisalcampher. — *Anisal-d-campher*. Die Hydrierung verläuft am besten in Eg. Durch sehr akt. Pt wird auch die CH_2 -O-Gruppe abgespalten. Hydrierung des Ringes u. der Doppelbindung erfolgt teilweise gleichzeitig; Endprod. ist *Hexahydroanisylcampher*, $C_{18}H_{20}O_2$. Kp.₁₁ 185–190°; D.²⁰ 0,98. — *Methylsalicylal-d-campher* wird langsamer hydriert als Anisalcampher. Endprod. ist *Hexahydromethylsaligencylcampher*, $C_{18}H_{20}O_2$. Kp.₁₂ 185–190°; D.²⁰ 0,99; $[\alpha]_D = +54^\circ$. — *Benzal-d-campher* wird 4mal rascher als Anisalcampher hydriert. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 33. 1263–84. 1923.) Rf.

Ralph M. Hixon, *Untersuchung über Amino- und Ozimderivate des Thymochinons*. Thymochinon (1 Mol.) ist unter beträchtlicher Wärmeabsorption l. in $C_6H_5N(CH_3)_2$ (2 Mol.). Bei Abwesenheit von Luft ist die Lsg. sehr lange beständig, bei Ggw. eines Lösungsm. oder O_2 bildet sich eine purpurfarbene teerartige M., l. in Säuren, durch Alkali zersetzbar. Verseifen mit 50%_{ig}. H_2SO_4 gibt kleine Mengen *Mono-* u. *Dioxythymochinon*, daneben entsteht eine unbekannte kristallin. Verb., F. ca. 140° (Zers.). — Zur Darst. von kristallisiertem *Nitrosothymol* u. *Nitroso-carvacrol*, die beide nach dem Verf. des Vfs. (vgl. Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 696; C. 1923. III. 1360) hergestellt wurden, gibt Vf. folgende Vorschrift: die gut trocken gesaugten Verb. werden zweimal mit wenig A. zu einer Paste verrührt, abgesaugt, mit Ä. gewaschen u. schnell im Vakuum getrocknet. Aus Bzl. können dann beide Verb. als Krystalle erhalten werden. — Durch Einw. von gasförmigem CH_3NH_2 auf 100° warme Lsgg. von Benzoylnitrosothymol oder -carvacrol wurde *Nitrosothymol* bzw. -carvacrol erhalten. Die Rk. kann keine Verseifung eines Esters sein, da sie auch in wasserfreien Medien stattfindet. Eine Erklärung ergibt sich, wenn man annimmt, daß CH_3NH_2 an den Carbonylsauerstoff der C_6H_5CO -Gruppe addiert wird, nach folgenden Formeln:



Durch Zutropfenlassen von Benzoylnitrosothymol zu konz. HNO_3 entsteht die Verb. $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot 3HNO_3$, F. 53°, die entsprechende Carvacrolverb. hat die Zus. $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot 2HNO_3$, F. 65°. Beide Verb. zers. sich leicht an der Luft, schnell beim Einwerfen in W. — *Thymolchinondiozim* bildet sich in guter Ausbeute (70%) aus Nitrosocarvacrol + salzsaurem Hydroxylamin, wenn der Lsg. allmählich Na_2CO_3

zugefügt wird, ohne die frei werdende HCl vollständig zu neutralisieren. — *Dibenzoesäureester des Thymochinondioxims*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, aus h. Bzl. Nadeln, unl. in A. Verfärbt sich bei 170° , F. $199-200^\circ$, sehr leicht schon in der Kälte durch alkoh. NaOH veräufbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2333—41. 1923. Ames [Ja.], Lab. EDW. KREMERS.)

HABELLAND.

Walther F. Goebel, mit William A. Noyes, *Derivate der Camphoronsäure*. Es sollten aus den beiden isomeren *Anhydrocamphoronylchloriden* die Amide hergestellt u. weiter in die zweibas. Aminosäuren u. Oxyssäuren verwandelt werden. Indessen gaben beide bei Behandlung der auf Grund des Verbrauches von NH_3 u. des Gehaltes an organ. u. anorgan. N anzunehmenden Amide Imide, die selbst gegen starkes Alkali u. gegen NaOBr beständig sind. Aus ihnen wurden die entsprechenden Amidimide gewonnen; diese reagierten mit NaOBr schon in der Kälte.

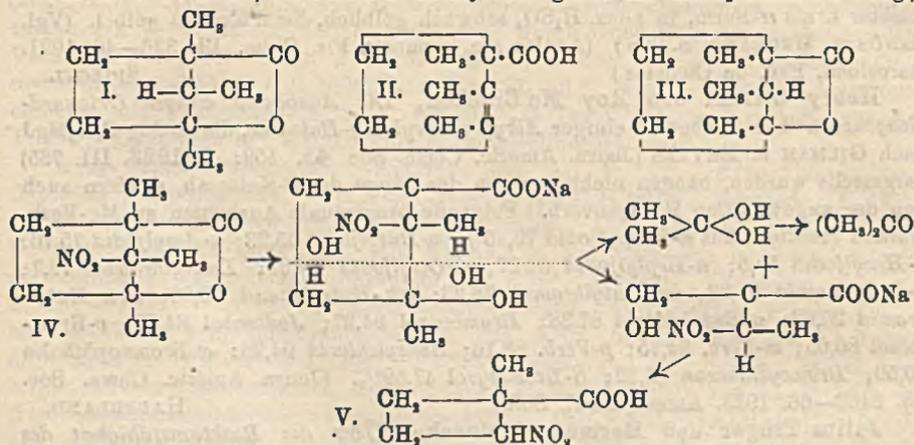
Versuchsteil. *Monothylester der Camphoronsäure*, $C_{11}H_{18}O_6$, konnte durch direkte Veresterung der Säure mit A. u. HCl erhalten werden. F. $139-140^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -30,21^\circ$ (in absol. A.). — *Diäthylester* derselben Säure hat $[\alpha]_D^{20} = -9,91$ (in absol. A.). — *Bromanhydrocamphoronylchlorid*, α -Verb. hat $[\alpha]_D^{20} = -6,29^\circ$ (in Chlf.). — *Anhydrocamphoronylamide*, $C_9H_{14}O_4N$. Die aus α -Anhydrocamphoronylchlorid erhaltene Verb. (F. $199,4-200,2^\circ$, $[\alpha]_D = -6,86^\circ$ in absol. A.) ist ident. mit der von HESS aus der Anhydrosäure erhaltenen. Sie entsteht auch aus dem Camphoronsäuremonomethylester mit 3 Molen NH_3 bei 140° . Die aus dem β -Chlorid bildet durchsichtige Krystalle (aus W.), F. $234,5-235^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -5,40$ (in absol. A.). — *α -Anhydrobromcamphoronylamid*, $C_9H_{11}O_4BrN$, F. 220° . — *α -Camphoronamidimid*, $C_9H_{11}O_3N_2$, aus dem Imid durch Behandlung mit PCl_5 , dann mit NH_3 , Krystalle (aus h. W.), F. $235-236^\circ$, $[\alpha]^{20}_{541,8 \mu\mu} = +11,87^\circ$ (in absol. CH_2OH). — *Säurechlorid des β -Camphoronimids*, $C_9H_{12}O_3NCl$, aus diesem mit PCl_5 , glänzende Krystalle (aus h. Bzl.), F. $175,5-176,5^\circ$, $[\alpha]^{20}_{541,8 \mu\mu} = -18,32^\circ$ (in Chlf.), ll. in Chlf. u. h. Bzl. — *β -Camphoronimidamid*, Krystalle (aus W.), F. 205° , $[\alpha]^{20}_{541,8 \mu\mu} = -13,73^\circ$ (in absol. Aceton). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3064—70. 1923. Urbana, Univ. of Ill.)

SPIEGEL.

Philip Kelsey Porter und William A. Noyes, *Molekulare Umlagerungen in den Campherreihen*. XIV. *Struktur des Isocampholactons*. (XIII. vgl. NOYES u. SKINNER, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2692; C. 1918. II. 189.) *Isocampholacton* gibt mit h. HNO_3 Nitroisocampholacton u. eine Lactonsäure. Das Amid dieser Säure gibt mit NaOBr eine Ketosäure; diese bildet bei Einw. von CH_2MgJ wieder Isocampholacton u. wahrscheinlich außerdem noch eine *trans-Oxysäure*, die noch nicht identifiziert wurde. Aus diesen Rkk. ist zu schließen, daß *Isocampholacton* als *Lacton der 3-Oxy-1,2,3-trimethylcyclopentancarbonsäure* (I.) anzusehen ist. — Die Isomerie von *Campho-* (III.) u. *Isocampholacton* erklären Vff. durch verschiedene Lage der zweiten CH_3 -Gruppe. Das aus *Lauronolsäure* (II.) entstehende *Campholacton* hat diese CH_3 -Gruppe in *cis*-Stellung zu den beiden anderen, bei *Isocampholacton* steht sie in *trans*-Stellung. Jedoch hat sich diese stereochem. Erklärung bisher noch nicht beweisen lassen. — *2-Nitroisocampholacton* (IV.) gibt bei Einw. von Alkali fast quantitativ *Aceton* u. eine Nitrosäure, die ihren Rkk. nach als *2-Nitro-1-methylcyclobutancarbonsäure* (V.) angesprochen werden muß.

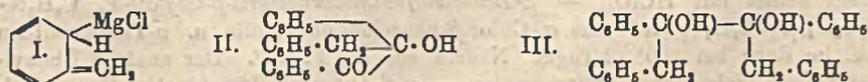
Versuche. *Lacton der 3-Oxy-1,2-dimethyl-1,3-cyclopentandicarbonsäure*, $C_9H_{12}O_4$, entsteht neben *Nitroisocampholacton* durch Erhitzen von I. + HNO_3 (D. 1,27), aus Bzl. F. $136-138^\circ$. — Disilbersalz der Säure, $C_9H_{11}O_5Ag_2$; *Dimethylester*, $C_{11}H_{18}O_6$, Kp.₇₅ $156-160^\circ$. Mit Beckmannschem Chromsäuregemisch behandelt, tritt infolge Anwesenheit der tertiären OH-Gruppe nur Dunkelfärbung auf. — *3-Amid des Lactons*, aus h. Bzl. F. $162-163^\circ$. — *3-Keto-1,2-dimethylcyclopentancarbonsäure*, aus alkal. Lsg. des Lactons + 10% ig. NaOBr, ölig, ebenso wie die Hydrazone; Ba-Salz, $(C_8H_{11}O_5)_2Ba$. — Aus der Ketosäure + CH_2MgJ entsteht *Isocampholacton*

(I.), nach Wasserdampfdest. aus Ä. F. 31–32°, $[\alpha]_D^{25} = -60,1^\circ$ (in absol. A.); die daneben entstehende *trans-Oxysäure* war ein weißes Prod., F. 96–97°, $[\alpha]_D^{25} = -37,5^\circ$ (in absol. A.). — *Amid der 2-Nitro-1-methylcyclobutancarbonsäure*, $C_5H_9NO_2 \cdot CONH_2$, aus Nitroisocampholacton + NH_4OH , aus h. Bzl. F. 94–95°. — *2-Nitro-1-methylcyclobutancarbonsäure* (V.), aus Nitroisocampholacton + w. NaOH, aus Ba-Salz, $(C_5H_9NO_2 \cdot COO)Ba$ (aus W. Nadeln), durch Säure mit Ä. extrahiert, F. 70–72°, $[\alpha]_{578}^{25} = -101,51^\circ$, $[\alpha]_{485}^{25} = -246,81^\circ$, $[\alpha]_{461}^{25} = -119,3^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -87,31^\circ$; sowohl die freie Säure, ihr Amid u. Methyl ester geben mit HNO_3 blaue Färbung;



Ag-Salz, $C_5H_9NO_2 \cdot COOAg$, wl. in W., lieftempfindlich; Na-Salz, $C_5H_9NO_2 \cdot Na$, aus dem Amid + C_5H_9ONa , Hydrolyse gibt die Nitrosäure. *Methyl ester*, Kp. 120–125° (Zers.), $[\alpha]_{578,1}^{25} = -80,2^\circ$; $[\alpha]_{485,1}^{25} = -93,2^\circ$; D.²⁰ 1,16907; n = 1,4416⁵. Wird der Ester mit C_5H_9ONa behandelt, so bildet sich ein leicht zersetzliches Na-Salz, $C_7H_{15}NO_4 \cdot Na$, das bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 unter Entw. von N_2O eine blaue Lsg. gibt, gleichzeitig wird CO_2 abgespalten. Aus dem Ä.-Extrakt wurden 2 Ba-Salze dargestellt, von denen das leichter l. Salz in das Ag-Salz übergeführt wurde, es stellte vielleicht das Ag-Salz, der α -Methylglutarsäure dar, entstanden durch Zers. der Ketosäure; die andere Säure war die ursprüngliche Nitrosäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2366–73. 1923. Urbana [Ill.], Univ.) HABERLAND.

A. García Banús und J. Pasonal Vila, *Studien über die Organomagnesium-derivate*. Es waren Zweifel aufgetaucht, ob die von SCHMIDLIN u. BANÚS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3193; C. 1913. I. 108) zur Erklärung des abnormen Verh. von *Benzylmagnesiumchlorid* gegen Benzaldehyd jenem zugeschriebene zweite Konst. (I.) zu Recht bestehe. Es wurde deshalb zunächst das Verb. gegen andere Aldehyde u. Ketone untersucht. Mit *Benzophenon* wurde lediglich *Diphenylbenzylcarbinol* erhalten, mit *Benzil* unter verschiedenen Bedingungen stets die n. Reaktionsprod., als abnorme nur *Benzoin* u. *Dibenzyl*, deren B. sich ohne Annahme von I. erklären läßt.



Versuchsteil. *Phenylbenzylbenzoylcarbinol*, *Benzylbenzoin*, $C_{21}H_{19}O_2$ (II.), aus äquimolekularen Mengen $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ u. Benzil, prismat. Nadeln (aus Ä., krytalograph. Messung durch Pardillo vgl. Original), F. 120–121°, wl. in k. A., besser l. in Ä., wl. in k. PAc. u. Eg., ll. in Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit roter, allmählich in grün übergehender Farbe. Spaltet sehr schwer W. ab u. ist nicht re-

duzierbar. *syn-Oxim*, $C_{21}H_{10}O_2N$, *F.* 175—176°, gibt bei Beckmannscher Umlagerung Benzonitril u. Desoxybenzoin. *Phenylhydraxon*, $C_{21}H_{10}O_2N_2$, farblose Krystalle, Erweichen 61—62°, *F.* 115—116°, sll. in Bzl. u. Ä., l. in Bzn. u. sd. A. — α - u. β -Desoxybenzoinpinakone, $C_{18}H_{16}O$, (III.), entstehen bei Anwendung von 2 Mol. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$. Die krystallograph. Konstanten, von Pardillo vorläufig gemessen, stimmen sehr mit denen des Benzopinakons überein. α -Form, *F.* 215—216°, wl. in k. Ä., Bzl., Phenol u. Eg., leichter l. in $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, sehr langsam u. fast ohne Färbung gel. in konz. H_2SO_4 , in sd. mit gelblicher Farbe. — β -Form, *F.* 172—173°, leichter l. als α -Form, in konz. H_2SO_4 schwach gelblich, beim Kochen gelb l. (Vgl. BANÚS u. MEDRANO, S. 908.) (Anales soc. espanola Fis. Quim. 19. 326—46. 1921. Barcelona, Fac. de Ciencias.)

SPIEGEL.

Henry Gilman und Roy Mc Cracken, *Die Ausbeuten einiger Grignard-Reagenzien*. Die Ausbeuten einiger Alkyl- u. Aryl-Mg-Halogene, die analog C_6H_5MgJ nach GILMAN u. MEYERS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 159; C. 1923. III. 735) dargestellt wurden, hängen nicht nur von der Länge der C-Kette ab, sondern auch von der angewandten Halogenverb. Folgende prozentuale Ausbeuten an Mg-Verb. wurden erhalten: aus *n*-Propyljodid 79,35%, *n*-Butyljodid 65,23; *n*-Amyljodid 75,76; *n*-Hexyljodid 59,5; *n*-Heptyljodid 64,27; *n*-Octyljodid 44,22; Laurylbromid 73,7; *n*-Butylbromid 91,23, *iso*-Butylbromid 78,23; *sek*-Butylbromid 68,26; *tert*-Butylbromid 20,62; *n*-Butylchlorid 87,38; Brombenzol 94,37; Jodbenzol 84,58; *v*-Bromtoluol 86,65; *m*-Verb. 84,75; *p*-Verb. 88,16; Benzylchlorid 94,28; α -Bromnaphthalin 70,50; Bromcyclohexan 68,32; β -Bromstyrol 47,59%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2462—66. 1923. Ames [Iowa], Coll.)

HABERLAND.

Julius Tröger und Hermann Meinecke, *Über die Reaktionsfähigkeit des α -ständigen Chloratoms im Chinolin und in Chinolinderivaten*. Nach TRÖGER u. MENZEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 188; C. 1922. I. 1239) ist die Arylsulfongruppe in β -Stellung des Chinolins sehr fest gebunden. Das Gleiche gilt für die entsprechenden α -Verbb., die aus α -Chlorchinolin mit Sulfinaten in träger Rk. entstehen. In ihnen hebt die α -ständige SO_2R -Gruppe die bas. Eigenschaften des Chinolins ganz auf. In den β -Arylsulfon- α -chlorchinolinen, die nach TRÖGER u. KÖPPEN-KASTROP (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 335; C. 1923. I. 846) über die entsprechenden α -Amino- u. α -Oxyverb. erhalten wurden, gelingt der Ersatz von Cl durch ein zweites SO_2R noch schwieriger als im α -Chlorchinolin, leichter dagegen der Ersatz durch SH u. SR, im Gegensatz zum α -Chlorchinolin; besser, wenn $R = C_6H_5$ (p), als wenn $R = C_2H_5$. Diese β -Sulfon- α -thioäther lassen sich, wenn auch zuweilen schwierig, zu den genannten Disulfonen oxydieren.

Versuche. α -Chlorchinolin. Aus Carbostyrol mit PCl_5 u. $POCl_3$, *F.* 37—38°. Ein Vers., Carbostyrol aus o-Aminobenzaldehyd mit Essigester bei 160—180° zu gewinnen, ergab wahrscheinlich o-Aminozimtsäureäthylester. — α -Benzolsulfonchinolin, $C_{15}H_{11}NSO_2$. Aus α -Chlorchinolin u. benzolsulfinsaurem Na in A. bei 100° in 8 Tagen. Nadeln aus A., *F.* 160°. Kurzes Schmelzen mit KOH ohne Einw., längeres Schmelzen zers. tiefgreifend. Verd. HCl bei 235° (8 Stdn.) spaltet in Carbostyrol u. Benzolsulfinsäure neben Benzoldisulfoxyd ($C_6H_5SO_2$). Salzbildung versagt selbst mit $HClO_4$. — β -Benzolsulfonthiocarbostyrol-*p*-tolyläther, $C_9H_5N(SO_2C_6H_5)\beta[SC_7H_7(p)]\alpha$. Aus α -Chlor- β -benzolsulfonchinolin u. *p*-Thiokresol-Na in A. im Rohr bei 100° (2 Tage). Nadeln aus A., *F.* 131°. Der analoge Phenyläther konnte nicht rein erhalten werden. — α, β -Dibenzolsulfonchinolin, Darst. nach TRÖGER u. KÖPPEN-KASTROP (l. c.) stieß auf Schwierigkeiten; nunmehr aus α -Chlor- β -benzolsulfonchinolin mit benzolsulfinsaurem Na in absol. A. im Rohr bei 130° (4 Tage). *F.* 202° (früher 204°). — $\alpha(o)$ -Toluolsulfonchinolin. Prismen aus A., *F.* 127°. — α -Amino- $\beta(o)$ -toluolsulfonchinolin, $C_9H_8N(NH_2)\alpha[SO_2C_7H_7(o)]\beta$, aus o-Toluolsulfonacetonitril u. o-Aminobenzaldehyd in A. + NaOH, Prismen, *F.* 197,5°.

Lsg. in A. fluoresciert schwach. Chlorhydrat $C_{10}H_{14}N_2SO_2 \cdot HCl + H_2O$. β (o)-Toluolsulfoncarbostyryl, $C_6H_5N(OH)\alpha[SO_2C_7H_7(o)]\beta$, aus dem vorigen in Eg. mit wss. $NaNO_2$. Gelbliche Prismen aus Eg., F. 270°. — α -Chlor- β (o)-toluolsulfonchinolin, $C_6H_5N(Cl)\alpha[SO_2C_7H_7(o)]\beta$, aus dem vorigen bei 130–140° mit $PCl_5 + POCl_3$. Farblose Nadeln aus A., F. 161°. — β (o)-Toluolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther, $C_6H_5N(SC_6H_5(p))\alpha[SO_2C_7H_7(o)]\beta$, aus dem vorigen mit Thiokresol-Na. Weiße Krystalle aus A., F. 191°. — β (o)-Toluolsulfon- α -benzolsulfonchinolin, $C_6H_5N(SO_2C_6H_5)\alpha[SO_2C_7H_7(o)]\beta$, aus α -Chlor- β (o)-Toluolsulfonchinolin u. benzolsulfonsaurem Na in absol. A. Darst. am besten durch Oxydation der nachstehenden Verb. mit Perhydrol in Eg. Farblose Prismen, F. 260°. — β (o)-Toluolsulfonthiocarbostyrylphenyläther, $C_6H_5N(SC_6H_5)\alpha[SO_2C_7H_7(o)]\beta$, aus α -Chlor- β -toluolsulfonchinolin mit Thiophenol-Na in A. bei 100° (2 Tage). Derbe Krystalle aus A., F. 154°. Oxydation mit $KMnO_4$ gibt β -Toluolsulfoncarbostyryl.

α (p)-Toluolsulfonchinolin. Krystalle aus A., F. 141°. β (p)-Toluolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther, $C_6H_5N \cdot [SC_6H_5(p)]\alpha[SO_2C_7H_7(p)]\beta$, Krystalle, F. 195°. — β (p)-Toluolsulfon- α (p)-toluolsulfonchinolin, $C_6H_5N(SO_2C_7H_7(p))_2$, durch Oxydation der vorigen Verb. mit $KMnO_4$ in Eg. oder aus α -Chlor- β -toluolsulfonchinolin mit p-toluolsulfonsaurem Na (130°, 2 Tage). Nadelchen aus A., F. 184–185°. — β (p)-Toluolsulfonthiocarbostyryl, $C_6H_5N(SH)\alpha[SO_2C_7H_7(p)]\beta$, aus α -Chlor- β (p)-toluolsulfonchinolin mit KSH in A. bei 100° 3 Tage; citronengelbes Pulver aus Eg., F. 226°, swl. in A., ll. in NaOH. — α (p)-Chlorbenzolsulfonchinolin, $C_6H_5N[SO_2C_6H_4Cl(p)]\alpha$, Nadeln aus A., F. 190°. — β (p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyrylphenyläther, $C_6H_5N(SC_6H_5)\alpha[SO_2C_6H_4Cl(p)]\beta$, aus α -Chlor- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin u. C_6H_5SNa in A. bei 100° (3 Tage). Gelbliche Nadeln aus A., F. 149°. Daneben entsteht β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl. — β (p)-Chlorbenzolsulfon- α -benzolsulfonchinolin, $C_6H_5N(SO_2C_6H_5)\alpha \cdot [SO_2C_6H_4Cl(p)]\beta$, aus dem vorigen mit $KMnO_4$ in Eg. Krystallmehl aus A., F. 264° (Sintern 250°). — β (p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther. Glänzende Nadeln, F. 147°, ll. in A. Oxydation zum Disulfon gelang nicht. — α (p)-Brombenzolsulfonchinolin, $C_6H_5N[SO_2C_6H_4Br(p)]\alpha$, F. 145°. — α -Amino- β (p)-brombenzolsulfonchinolin, aus p-Brombenzolsulfonacetonitril u. o-Aminobenzaldehyd in A. mit wenig Alkali in 3 Stdn. Citronengelbe Nadeln aus verd. Eg. Chlorhydrat F. 256°, Nitrat F. 224°, Chloroplatinat. — β (p)-Brombenzolsulfoncarbostyryl. Gelblichweiße Nadeln, F. 269°. — α -Chlor- β (p)-brombenzolsulfonchinolin, $C_6H_5N(Cl)\alpha[SO_2C_6H_4Br(p)]\beta$. Nadeln aus A., F. 181,5°. — β (p)-Brombenzolsulfoncarbostyrylälthyläther, $C_6H_5N(OC_2H_5)\alpha[SO_2C_6H_4Br(p)]\beta$, aus dem vorigen mit C_2H_5ONa in A. (4 Tage). Nadeln aus A., F. 156°. — β (p)-Brombenzolsulfonthiocarbostyryl, aus der α -Chlorverb. mit KSH in A. bei 100° (2 Tage). Ledergelbe Krystalldrüsen aus verd. Eg., F. 254°, wl. in A. — β (p)-Brombenzolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther, aus der α -Chlorverb. mit p-Thiokresol-Na in A. bei 100° (4 Tage). Glänzende Nadeln aus A., F. 159°.

α (β)-Naphthalinsulfonchinolin, aus α -Chlorchinolin u. β -naphthalinsulfonsaurem Na (8 Tage), farblose Krystalle aus A., F. 137°. — α -Amino- β (β)-naphthalinsulfonchinolin, $C_6H_5N(NH_2)\alpha[SO_2C_{10}H_7(\beta)]\beta$, aus β -Naphthalinsulfonacetonitril (2,3 g) u. o-Aminobenzaldehyd (1,2 g) in 60 ccm A. u. einigen Tropfen wss. NaOH bei 100° 3 Stdn. Eigelbe dünne Nadeln aus A., F. 180°. Chlorhydrat, F. 250°, Nitrat F. 203–205°. — β (β)-Naphthalinsulfoncarbostyryl, $C_6H_5N(OH)\alpha[SO_2C_{10}H_7(\beta)]\beta$, aus dem vorigen in Eg. mit $NaNO_2$; gelbe Nadeln aus Eg., F. 294°. — α -Chlor- β (β)-naphthalinsulfonchinolin. Gelbe Krystalle aus A., F. 159°. — β (β)-Naphthalinsulfoncarbostyrylälthyläther, $C_6H_5N(OC_2H_5)\alpha[SO_2C_{10}H_7(\beta)]\beta$. Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 121°. — β (β)-Naphthalinsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther. Krystalle aus A., F. 176°. Oxydation mit $KMnO_4$ in Eg. gab Verb. von F. 268–269° von Zus. des β -Naphthalinsulfoncarbostyryls (F. 294°). — α (o)-Anisolsulfonchinolin. Rhomb.

Krystalle F. 134°. — α -Amino- β (o)-anisolsulfonchinolin, F. 239°. — β (o)-Anisolsulfoncarbostyryl. Gelblichweiße Krystalle aus Eg., F. 250°. — α -Chlor- β (o)-Anisolsulfonchinolin. Reguläre Krystalle aus A., F. 171°. — β (o)-Anisolsulfonthiocarbostyrylphenyläther. Rhomboeder aus A., F. 160°. — β (o)-Anisolsulfonthiocarbostyryl. Gelbe Krystalle aus verd. Eg., F. 233°. — β (o)-Anisolsulfonthiocarbostyrylmethyläther. Krystalle aus A., F. 150°. — α (p)-Phenetolsulfonchinolin. Blättchen aus A. oder h. W., F. 133,5°. — α -Amino- β (p)-phenetolsulfonchinolin. Gelblichweiße Blättchen aus A., F. 178°. Chlorhydrat $C_{17}H_{16}N_2SO_3 \cdot HCl$ gibt bei 100° kein HCl ab, F. 233°. — β (p)-Phenetolsulfoncarbostyryl. Gelblichweiße Nadeln aus Eg., F. 241°. — α -Chlor- β (p)-phenetolsulfonchinolin. Gelblichweiße Krystalle aus A., F. 162°. — β (p)-Phenetolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther. Krystalle aus A., F. 141°. — β (p)-Phenetolsulfon- α (p)-toluolsulfonchinolin. Nadeln aus A., F. 249° (Sintern 239°). — β (p)-Phenetolsulfonthiocarbostyryl. Dunkelgelbe Nadelchen aus A., F. 142°. (Journ. f. prakt. Ch. 106. 203–225. 1923. Braunschweig, Techn. Hochsch.) ARNDT.

W. R. Waldron und E. Emmet Reid, *Der Einfluß des Schwefels auf die Farbe von Azofarbstoffen*. Aus p-Thioanisidin, $CH_3SC_6H_4NH_2$, u. seinem Sulfon, $CH_3SO_2C_6H_4NH_2$, einerseits, aus p-Toluidin u. p-Anisidin andererseits wurden durch Diazotieren u. Kuppeln mit R-Salz Farbstoffe hergestellt u. die Farbänderungen verglichen. Es wurde gefunden, daß bei diesen Farbstoffen der anwesende S von größerer Wrkg. ist, als die Alkylgruppen. Die Reihenfolge, in der die Atomgruppierungen als Auxochrome wirken, ist $-SCH_3 > -OCH_3 > -CH_3 > -SO_2CH_3$. Es wurden ferner benzidinähnliche Verbb. hergestellt, die zwischen den beiden Ringen die Gruppen S, SO_2 , SCH_3 , SCH_3S , $S(CH_3)_2S$ u. $SCH_2CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S$ enthielten, diese wurden tetrazotiert, gekuppelt u. mit Benzidinfarbstoffen verglichen, wobei sich herausstellte, daß die Eigenschaften dieser letzteren durch Trennung der Kerne verloren gehen. — Bei allen S-haltigen Farbstoffen hat der Schwefel eine entschieden bathochrome Wrkg., wenn er direkt an dem die azochromophore Gruppe tragenden Ring sitzt, ist er von diesem auch nur durch CH_2 getrennt, so ist der Einfluß prakt. wirkungslos, z. B. Farbstoffe aus $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3 \cdot C_6H_5$ u. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SC_6H_5$.

Versuche. Die erforderlichen Ausgangsverbb. wurden im allgemeinen dargestellt, indem p- $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SNa$ mit Alkylhalogenen oder p- $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ mit der Na-Verb. eines Mercaptans kondensiert wurde. Neu hergestellt wurden folgende Verbb.: Ia. Alkyl- u. Aryl-p-nitrothiophenyläther, $RSC_6H_4NO_2$: R = *Isopropyl*, gelbe Nadeln (wie folgende Verbb. aus 50–80%ig. CH_3COOH), F. 44,5°; R = *n-Propyl*, braunes Öl, D.²⁵₄ 1,1963; R = *iso-Butyl*, braunes Öl, D.²⁵₄ 1,1573; R = *Butyl*, D.²⁵₄ 1,1625; R = *iso-Amyl*, D.²⁵₄ 1,1335; R = $CH_2COC_6H_5$, gelbe Platten, F. 118°; R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, gelbe Nadeln, F. 59°; alle Verbb. sind unl. in W.; R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, gelbe Platten, F. 58°. — Ester des p-Nitrothiophenols: *Verb. NO₂ · C₆H₄SCOC₆H₅*, aus 50%ig. CH_3COOH gelbe Tafeln, F. 123,7°; *p-NH₂-Verb.*, F. 115°; *Verb. (NO₂ · C₆H₄S)CO*¹⁾, gelbes Pulver, F. 174,5°; *Verb. (NO₂ · C₆H₄S)CS*²⁾, braungelbes Pulver, F. 141°. — Ib. Alkyl- u. Aryl-p-aminothiophenyläther, $RSC_6H_4NH_2$: R = *Isopropyl*; R = *Propyl*; R = *Isobutyl*, D.²⁵₄ 1,0421; R = *Butyl*; R = *Isoamyl*; R = *Phenyl*, F. 95,8°; R = *Benzyl*, D.²⁵₄ 1,1321; R = $CH_2COC_6H_5$, F. 111,5°. — Ic. p-Nitrophenylsulfone, $RSO_2C_6H_4NO_2$, weiße Prodd. aus 50%ig. CH_3COOH ; R = CH_3 , F. 142,5°; R = C_2H_5 , Tafeln, F. 138,5°; R = *Isopropyl*, F. 115,3°; R = *Propyl*, F. 114°; R = *Isobutyl*, Nadeln, F. 73°; R = *Butyl*, Tafeln, F. 56,4°; R = *Isoamyl*, F. 62,5°; R = *Phenyl*, F. 142°; R = *Benzyl*, F. 172°. — Id. p-Aminophenylsulfone, $R \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, weiße, geruchlose Prodd. mit Ausnahme der CH_2 - u. C_2H_5 -Verbb., die beim Stehen an Luft dunkel werden, be-

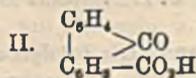
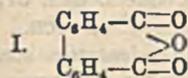
¹⁾ muß wohl $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2CO$ heißen. ²⁾ muß wohl $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2CS$ heißen. Die Red.

ständig. R = CH_3 , F. 133°; R = C_2H_5 , Tafeln, F. 89,3°; R = *Isopropyl*, Nadeln, F. 122°; R = *Propyl*, Nadeln, F. 97°; R = *Isobutyl*, Platten, F. 83,7°; R = *Butyl*, Nadeln, F. 109°; R = *Isoamyl*, Nadeln, F. 110°; R = *Phenyl*, F. 176°; R = *Benzyl*, Nadeln, F. 218,5°. — IIa. p-Nitrobenzylsulfide, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SR$, R = *Butyl*, ölig, D.²⁵/₁₆ 1,1462; R = *Isoamyl*, ölig, D.²⁵/₁₆ 1,1513; R = C_6H_5 , weiße Tafeln, F. 79°; die beiden ersteren sind bei 5 mm nicht unzersetzt destillierbar. — IIb. p-Aminobenzylsulfide, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SR$: R = *Butyl*, ölig, D.²⁵/₁₆ 1,0321; R = *Isoamyl*, D.²⁵/₁₆ 1,0307; R = C_6H_5 , F. 72°. Sulfate II. in W., aus h. W. flockig ausfallend. — IIc. p-Nitrobenzylsulfone, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2R$, umkrystallisiert aus CH_3COOH oder A., wl. in W.; mit h. 20%ig. NaOH findet Zers. statt, es entsteht eine rote Lsg. u. ein gelber Nd., F. 195°, wahrscheinlich bestehend aus der Verb. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CHC_6H_4 \cdot NO_2$. — R = *Butyl*, Tafeln, F. 139,5°; R = *Isoamyl*, F. 117°; R = C_6H_5 , F. 209,5°. — II d. p-Aminobenzylsulfone, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2R$, aus h. A. + wenig W. umkrystallisiert. R = *Butyl*, Nadeln, F. 95°; R = *Isoamyl*, Nadeln, F. 126°; R = C_6H_5 , Nadeln, F. 180°.

IIIa. p,p'-Dinitrodiphenylderivv., $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus CH_3COOH umkrystallisiert, sind wl. in A., unl. in W. Neu dargestellt wurden: X = CH_2S , hellgelbe Tafeln, F. 108°; X = $S \cdot CH_2S$, olivgrüne Tafeln, F. 179°; X = $S(CH_2)_2S$, gelbe Platten, F. 136°; X = $S(CH_2)_3S$, gelbe Tafeln, F. 110°; X = $SCH(C_6H_5)S$, gelbe Nadeln, F. 150,5°; X = $(SCH \cdot CH_2)_2S$, gelbe Tafeln, F. 86,5°; X = $(SCH \cdot CH_2)_2SO_2$, hellgelbe Platten, F. 170°. — IIIb. p,p'-Diaminodiphenylverb., ($NH_2 \cdot C_6H_4$)₂X, aus Bzl. umkrystallisiert, wl. in W., l. in A. X = CH_2S , Nadeln, F. 93°; X = SCH_2S , rote Nadeln, F. 99°; X = $S(CH_2)_2S$, rote Nadeln, F. 111°; X = $S(CH_2)_3S$, ölig; X = $SCH \cdot C_6H_5 \cdot S$, weiße Nadeln; X = $(S \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$, rote Nadeln, F. 93°; X = $(SCH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$, weiße Nadeln, F. 149°. — IIIc. p,p'-Dinitrodiphenylsulfone, ($NO_2 \cdot C_6H_4$)₂X, weiße Verb., unl. in W., wl. in A. u. sd. 80%ig. CH_3COOH , letztgenannte Verb. ist unl. in CH_3COOH . X = SO_2 , Nadeln, F. 282°; X = CH_3SO_2 , Tafeln, F. 195°; X = $(CH_2)_2SO_2$, Nadeln, F. 260°; X = $SO_2(CH_2)_2SO_2$, Nadeln, F. 235° (Zers.); X = $SO_2(CH_2)_3SO_2$, Nadeln, F. 208°; X = $(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$, Nadeln, F. 235° (Zers.). — III d. p,p'-Diaminodiphenylsulfone, ($NH_2 \cdot C_6H_4$)₂X: Neu dargestellt konnten nur werden Verb. mit X = CH_2SO_2 , weiße Platten, F. 216°; X = $(CH_2)_2SO_2$, gelbe Nadeln, F. 187,5°. Bei den Di- u. Trisulfonen wurde außer den beiden NO_2 -Gruppen auch noch eine SO_2 -Gruppe zu S, oder beide zu SO reduziert. Verb. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, F. 206° (Verkohlen) durch Red. des entsprechenden Dinitrodisulfons.

Farbstoffe aus den Monoaminen durch Diazotieren u. Kuppeln mit R-Salz hergestellt, färbten Wolle aus schwach sauren Bädern. Mit Farbstoffen aus den Diaminoverb. wurde unter verschiedenen Bedingungen Wolle gefärbt. Bezüglich der einzelnen Ausfärbungen muß auf die Tabellen des Originals verwiesen werden, die zu den im Anfang genannten Ergebnissen führten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2399–2417. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) HABERLAND.

H. W. Underwood jr. und E. L. Kochmann, *Untersuchungen in der Diphenensäure- und in der Fluorenonreihe*. I. Bei Verwendung von *Diphenensäureanhydrid* (I) statt *Phthalsäureanhydrid* zur Kondensation mit *Phenol* u. *Resorcin* in Ggw. von $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$ wurden krystallin. Prodd. gewonnen, die mit NaOH gefärbte, aber nicht fluorezierende Legg. gaben, daneben aber mit Phenol ein amorphes Prod., das sich wie Phenolphthalein, u. mit Resorcin ein solches, das sich wie Fluorescein verhielt. Es war daran zu denken, daß die dehydratisierenden Agenzien einen Teil des *Diphenensäureanhydrids* in die isomere *Diphenylenketon-4-carbonsäure* (II.) verwandelt haben könnten u. deren CO-Sauerstoff mit 2 Ring-H der



denken, daß die dehydratisierenden Agenzien einen Teil des *Diphenensäureanhydrids* in die isomere *Diphenylenketon-4-carbonsäure* (II.) verwandelt haben könnten u. deren CO-Sauerstoff mit 2 Ring-H der

Phenole unter B. fluorescierender Verbb. reagiert habe. In der Tat konnten die entsprechenden amorphen Prodd. auch durch Verschmelzen der Ketosäure mit Phenol bezw. Resorcin gewonnen werden. Danach könnte Indicatoreigenschaft u. Fluorescenz auch Salzen zukommen, bei denen chinoide Formation ausgeschlossen ist. Dies wird bestätigt durch die Ergebnisse mit *Fluorenon*, das sich gleichfalls mit 2 Moll. der Phenole zu Verbb. kondensiert, die in alkal. Lsg. rot sind u. grün fluorescieren. — Die *Br-Derivv.* von Resorcindiphenein sowie dem Kondensationsprod. des Resorcins mit der Ketosäure u. von Pyrogalloldiphenein erwiesen sich als Farbstoffe ziemlich wertlos. Die Angaben von DUTT (Journ. Chem. Soc. London 123. 225; C. 1923. I. 1231) u. BISCHOFF u. ADKINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1030; C. 1923. III. 926) über Konst. u. Eigenschaften von Phenol- u. Resorcindiphenein sind unrichtig.

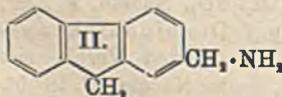
Diphensäureanhydrid kann aus der Säure durch Erhitzen für sich nicht erhalten werden, wohl aber mit $(C_6H_5O)_2O$ in Eg. bei 145°. F. 222—224°. — *Phenoldiphenein*, $C_{26}H_{18}O_4$, farblose rhomb. Krystalle (aus Eg.), F. 250—251°, gelb in NaOH l. — *Resorcindiphenein*, $C_{26}H_{18}O_6$, fast farblose Krystalle (aus wss. A.), F. 178—179°, gelb in NaOH l. — *Pyrogalloldiphenein* konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden. — *Diphenylenketon-4-carbonsäure* wurde durch $SnCl_4$ aus Diphensäureanhydrid bei 120—130° nahezu quantitativ erhalten, geht auf demselben Wege wie Diphensäure in deren Anhydrid über. — *Prod. aus Phenol u. Fluorenon*, $C_{26}H_{18}O_4$, F. 241—243° (unvollkommen). — *Prod. aus Resorcin u. Fluorenon*, $C_{26}H_{18}O_6$. — *Tetrabromresorcindiphenein*, $C_{26}H_{14}O_6Br_4$, gelbe rhomb. Krystalle (aus b. A.), F. 273°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3071—77. 1923. Cambridge [Mass.], Mass. Inst. of Technol.)

SPIEGEL.

Julius v. Braun und Hans Engel, *Verbindungen der 2-Fluorenomethylreihe*. *2-Cyanfluoren* (I), Kp_{10} 240°, gibt bei der katalyt. Hydrierung in Dekalinlsg. bei 100° (vgl. v. BRAUN, BLESSING u. ZOBEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1988; C. 1923. III. 1471) II. u. III. — *2-Fluorenomethylamin*, $C_{14}H_{13}N$ (II); Kp_{10} 215°; ll. in organ. Lösungsm., F. 113°. $C_{14}H_{13}N \cdot HCl$: zll. in heißem W., wl. in kaltem W., F. 275 bis 278° (Zers.); Pikrat: F. 210°; Acetylverb. $C_{16}H_{15}ON$: sl. in A., wl. in Bzl., F. 171°; Phenylsulfoharnstoff, $C_{20}H_{19}N_2S$, Nadeln, l. in A., F. 169°. — *Disfluorenomethylamin*, $C_{18}H_{13}N = (C_{18}H_2 \cdot CH_2)_2NH$ (III); swl. in h. W., fast unl. in Ä., PAe., leichter in A., noch leichter in Bzl., Chlf., F. 147°. $C_{18}H_{13}N \cdot HCl$, schm. nicht bis 360°. Nitrosamin, $C_{18}H_{13}ON_2$, swl. in A., Ä., PAe., ll. in Chlf.; Nadeln, aus Chlf. + PAe., F. 212°. — *2-Fluorenomethylalkohol*, $C_{14}H_{13}O$, aus II. mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg.; aus h. Lg., F. 131°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 intensiv blaugrün, während Benzylalkohol nur eine blaßorangefarbene Färbung gibt; die Färbung verschwindet erst auf Zusatz von mehr W. als beim Benzylalkohol. Man kann daraus auf eine stärkere Valenzbelastung des Carbinol-C-Atoms durch den Fluorenyl- im Vergleich zum Phenylrest schließen. — *2-Fluorenomethylchlorid*, $C_{14}H_{11}Cl$, aus wenig Bzl. + viel Ä., F. 100°. — *2-Fluorenomethylbromid*, $C_{14}H_{11}Br$, aus Chlf., F. 95°. Gibt mit 30%ig. $(CH_3)_2NH_2$ das quartäre Bromid, $C_{17}H_{20}NBr$, aus A.-Ä., F. 218 bis 219°. — *2-Fluorenaldehyd*, $C_{14}H_{11}O$, aus dem Bromid in Chlf. + Hexamethylen-tetramin u. Behandeln mit w. W.; aus verd. A., F. 174—175°. Semicarbazon, $C_{15}H_{13}ON_2$, aus A., F. 245—247°. — *2-Fluorenoacetonitril*, $C_{13}H_{11}N$, aus Lg., F. 124°. — *2-Fluorenoessigsäure*, $C_{15}H_{13}O_2$, aus A., F. 178°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 191—94. Frankfurt a. M., Univ.)

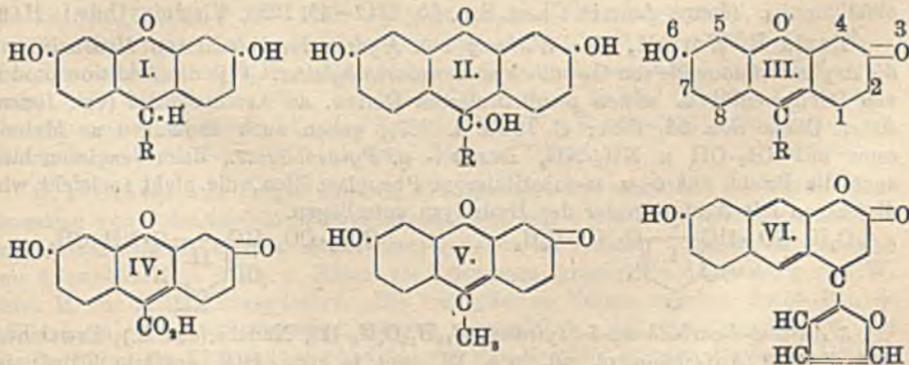
BUSCH.

Joseph S. Reichert und J. A. Nieuwland, *Die katalytische Kondensation von Acetylen mit Benzol und seinen Homologen*. (Vgl. REICHERT, BAILEY u. NIEUWLAND, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1552; C. 1923. III. 1261.) *Diphenyläthan*,



Diätylälthan u. *Dixylälthan* konnten durch Einleiten von C_2H_2 in Mischungen von C_6H_6 , $C_6H_5(CH_3)$ u. $C_6H_4(CH_3)_2$ mit konz. H_2SO_4 in Ggw. eines Hg-Salzes leicht hergestellt werden. *Mesitylen* gab so 18–20% *Dimesitylälthan*, Kp. 344 bis 348° ohne höher sd. Fraktion, *Äthylbenzol* 20–25% *Äthyliden-bis-Äthylbenzol* neben wenig einer hochsd. Fraktion (wahrscheinlich *Dimethylidiäthylanthracen*). Die letztgenannten fluorescieren u. sieden unzersetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3090–91. 1923. Notre Dame [Ind.], Univ. of Notre Dame.) SPIEGEL.

Rajendra Nath Sen und Nripendra Nath Sinha, *Kondensationen von Aldehyden mit Resorcin und einigen anderen aromatischen Oxyverbindungen*. Ein Mittel, das die Kondensation von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Resorcin oder ähnlichen arom. Oxyverb. unter gleichzeitiger B. eines Pyronringes bewirkt, zugleich das entstandene Xanthen (I.) zum Fluoron (II.) oxydiert u. dieses unter weiterer Abspaltung von W. in das chinoide Benzein (III.) überführt, wurde in H_2SO_4 D. 1,84 gefunden. Die Einw. erfolgt bei Wasserbadtemp. oder bei 130° unter Entw. von SO_2 . Die Prodd. färben zumeist Wolle u. Seide in gelben, orange oder braunen Tönen, ihre Bromderiv. in roten u. blauroten. Die Prodd. ähneln in Konst. u. Verb. den Fluoresceinen. Sie fluorescieren meist in alkal. u. alkoh. Lsg., einige auch in Pyridin- u. H_2SO_4 -Lsgg., die Br-Deriv. nur in alkoh. Lsg. Im übrigen ändert sich die Intensität der Fluorescenz mit den OH- u. CO_2H -Gruppen. Für CO_2H im Phenylkern R ist die o-Stellung zum zentralen C günstig, die m-Stellung sehr ungünstig, für OH die o- u. p-Stellung günstig, aber von geringerem Einfluß als bei CO_2H ; in den mit dem Pyronring kondensierten Benzolkernen ist Stellung 6 oder 3 für OH günstig, 4 oder 5 ungünstig, ihr Einfluß ist hier stärker als im Rest R, während für CO_2H das Umgekehrte gilt.

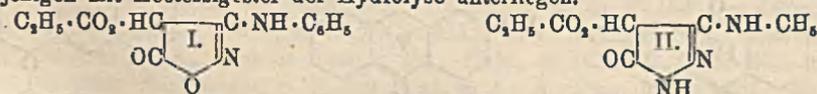


Versuchsteil. *Resorcinbenzein*, $C_{19}H_{13}O_3$, aus Resorcin u. Benzaldehyd, gelbes Pulver (aus A.), bei 290° nicht geschm., unl. in k. W., Bzl., Ä., Eg., l. in h. W., in NaOH (rot), in konz. H_2SO_4 (orange), in Aceton u. A. $C_{19}H_{11}O_2K$, rote Krystalle (aus verd. A.). *Benzoylderiv.*, $C_{18}H_{14}O_4$, hellgelb, F. 141–142°. — *2,3,5,7-Tetrabromderiv.* des vorigen, $C_{19}H_9O_3Br_4$, rotes mikrokristallin. Pulver (aus A.), Zers. ca. 200°. — *Resorcin-1'-oxybenzein*, aus Resorcin u. Salicylaldehyd, $C_{19}H_{13}O_4$, bis 260° nicht geschm., unl. in Bzl., Eg. u. Ä. *Tetrabromderiv.*, rote Krystalle (aus A.), Zers. ca. 200°. — *Resorcin-2'-methoxy-3'-oxybenzein*, aus Resorcin u. Vanillin, $C_{20}H_{14}O_5$, grauschwarzes Pulver. — *Gallussäurebenzein*, $C_{21}H_{15}O_5$, aus Gallussäure u. Benzaldehyd, grünes mikrokristallin. Pulver (aus A.), Erweichen bei 198°. — *Verb.* $C_{14}H_9O_5$ (IV.), aus Resorcin u. Chloralhydrat, bis 295° nicht geschm. Die rote Farbe der alkal. Lsg. (mit rotgrüner Fluorescenz) wird bei Verd. orange. — *Resorcinäthein*, $C_{14}H_{10}O_5$ (V.), aus Resorcin u. Paraldehyd, schwarzes Pulver (aus 75%ig. A.), bis 290° nicht geschm. — *Resorcinphenetolazobenzeinsulfosäure*, $C_{17}H_{13}O_6$.

O_7N_2S , aus Resorcin u. dem entsprechend substituierten Benzaldehyd (vgl. GREEN u. SEN, Journ. Chem. Soc. London 97. 2243; C. 1911. I. 480), fluoresciert in keinem Lösungsm. — *Resorcinfurfurein*, $C_{17}H_{10}O_4$ (VI.), mit Furfurol, bis 280° nicht geschm. — *Resorcin-p-oxy-m-carboxybenzein*, $C_{20}H_{12}O_6$, mit 5-Aldehydosalicylsäure, gelbes Pulver. — β -*Resorcylsäurebenzein*, $C_{21}H_{12}O_7$, aus β -Resorcylsäure u. Benzaldehyd, gelbes Pulver. — *Resorcin-3-methoxybenzein*, $C_{20}H_{14}O_4$, aus Resorcin u. Anisaldehyd, gelbes Pulver. *Tetrobromderiv.*, rotes Pulver (aus A.), Zers. 200° . — *Pyrogallolbenzein*, $C_{19}H_{10}O_6$, braunes Pulver. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2984—96. 1923. Calcutta, Presidency Coll.) SPIEGEL.

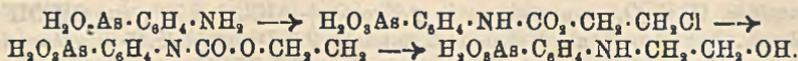
Graham Edgar und B. A. Wakefield, *Die Kinetik der Umwandlung von Kreatin in Kreatinin in Salzsäurelösungen*. Bei Temp. von 25, 57, 78 u. 100° wurde die Rk.-Geschwindigkeit der Umwandlung von *Kreatin* in *Kreatinin* durch HCl bestimmt. Es wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen die Rk. hauptsächlich unimolekular verläuft. Da durch Salzbildung von Kreatinin + HCl die Konz. der letzteren mit fortschreitender Rk. abnimmt, ist es erforderlich, die HCl von Anfang an im Überschuß zuzugeben. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit der Konz. der Säure zu: bei 0,19-n. HCl ist $K = 0,0256$, bei 0,33-n. HCl $K = 0,0494$, bei 0,76-n. HCl $K = 0,1235$ (78°). Bei 0,4-n. HCl zeigt der Verlauf der Kurve Geschwindigkeitskonstante - Säurekonz. ein Minimum. Die aus der Arrheniusschen Gleichung (Ztschr. f. physik. Ch. 4. [1859]) $d \ln K/dT = E/RT^2$ aus den experimentellen Daten errechneten Werte für E zeigen, daß für Temp. von 25— 100° dieser Wert von der Temp. ebenso unabhängig ist, wie von der Konz. der Säure (mittlerer Wert 20000). Die durch Umformung aus voriger Gleichung zu errechnenden K -Werte zeigen mit den experimentell gefundenen gute Übereinstimmung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2242—45. 1923. Virginia, Univ.) HAB.

David E. Worrall, *Die Wirkung von Hydroxylamin und von Hydrazin auf die Arylmonothioamide von Carbbäthoxymalonsäureäthylester*. Wie die Additionsprodd. von Phenylsenfölen u. seinen p-substituierten Deriv. an Acetessigester (vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 1551; C. 1923. I. 327), geben auch diejenigen an Malonester mit $NH_2 \cdot OH$ u. $NH_2 \cdot NH_2$, *Isoxazol-* u. *Pyrazolderiv.*, doch reagieren hier auch die Prodd. aus o- u. m-substituierten Phenylsenfölen, die nicht so leicht wie diejenigen mit Acetessigester der Hydrolyse unterliegen.



3-Anilino-4-carbbäthoxy-5-oxysisazol, $C_{12}H_{13}O_4N_2$ (I), Nadeln (aus A.), Erweichen 160° , F. 166° (Aufschäumen), wl. in h. W., unl. in konz. HCl, entfärbt $KMnO_4$ in der Kälte unter B. von Isonitril, bildet mit Br in Eg. ein krystallin. Deriv. *Na-Salz*, Nadeln. *Cu-Salz*, senffarbig. — *3-Anilino-4-carbbäthoxy-5-oxypyrazol*, $C_{12}H_{11}O_3N_2$ (II), federartige Nadeln (aus A.), Erweichen 187° , F. teilweise 194 — 195° (Zers.), entfärbt $KMnO_4$ u. Br-Lsg. in CCl_4 . *Na-Salz*, Blättchen, durch h. W. schnell hydrolysiert. — *3-o-Toluidino-4-carbbäthoxy-5-oxysisazol*, $C_{13}H_{14}O_4N_2$, flache Nadeln u. Tafeln (aus A.), F. 165 — 167° (Zers.). — *3-o-Toluidino-4-carbbäthoxy-5-oxypyrazol*, $C_{13}H_{12}O_3N_2$, Flocken federartiger Nadeln (aus A.), Erweichen 205° , F. teilweise 215° (Zers.). — *3-p-Toluidino-4-carbbäthoxy-5-oxysisazol*, Nadeln u. Tafeln (aus A.), F. 172 bis 173° (Zers.). — *3-p-Toluidino-4-carbbäthoxy-5-oxypyrazol*, federförmige Nadeln (aus A.), langsame Zers. ohne F. oberhalb 200° . — *3-p-Bromanilino-4-carbbäthoxy-5-oxysisazol*, $C_{13}H_{11}O_4N_2Br$, Nadeln (aus A.), Sintern u. F. (Zers.) 163 — 170° . — *3-p-Bromanilino-4-carbbäthoxy-5-oxypyrazol*, $C_{13}H_{10}O_3N_2Br$, federige Nadeln (aus A.), Erweichen 212° , F. 217° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3092—95. 1923. Medford Hillside [Mass.], Tufts Coll.) SPIEGEL.

C. W. Rodewald, mit Roger Adams, *Arsonoarylaminoalkohole*. Aminoarylarsinsäuren werden mit β -Chloräthylchloroform zu den entsprechenden *Carbamat*en kondensiert, diese mit 2 Molen wss. oder alkoh. Alkali in die *Oxazolidone* oder durch Überschuß von Alkali in deren hydrolyt. Prodd., die β -*Arsonoarylaminoäthano*le, verwandelt:

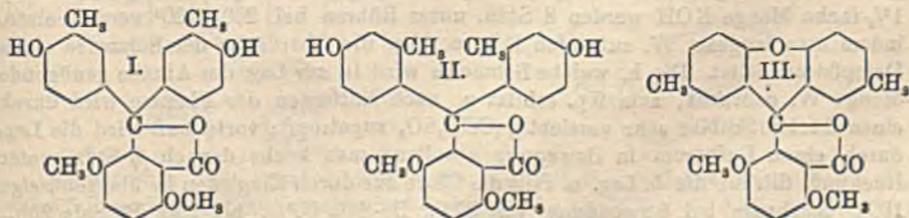


Entsprechend entstehen mit γ -Chlorpropylchloroform über die *3-Arsonoaryltetrahydro-1,3,2-oxazone*, $\text{H}_2\text{O}_2\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, die γ -*Arsonoarylamino*propanole. Nach Unterss. von G. W. Raiziss sind alle Deriv., besonders aber die Aminoalkohole weniger giftig als die entsprechenden Arsanilsäuren, die Äthanole darin noch günstiger als die Propanole. Die F.F., eigentlich Zers.-Punkte sind von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig, nur als Mittelwerte zu betrachten.

p-*Arsonophenyl- β -chloräthylcarbam*at, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NClAs}$, F. $>250^\circ$. — *o*-*Arsonophenyl- β -chloräthylcarbam*at, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NClAs}$, F. 156—157°. — *2-Methyl-5-arsonophenyl- β -chloräthylcarbam*at, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NClAs}$, F. 193—195°. — *p*-*Arsonophenyl- γ -chlorpropylcarbam*at, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NClAs}$, F. 245—246°. — *o*-*Arsonophenyl- γ -chlorpropylcarbam*at, F. 130 bis 132°. — *2-Methyl-5-arsonophenyl- γ -chlorpropylcarbam*at, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{NClAs}$, F. 160 bis 162°. — *3-p*-*Arsonophenyl-2-oxazolidon*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NAs}$, Tafeln (aus 30%ig. Essigsäure), F. $>280^\circ$. — *3-o*-*Arsonophenyl-2-oxazolidon*, Tafeln (aus 20%ig. Essigsäure), F. 212 bis 213°. — *3-p*-*Arsonophenyl-1,3,2-oxazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NAs}$, Tafeln (aus verd. Essigsäure), F. 245—247°. — β -(*p*-*Arsonophenyl*)-*aminoäthanol*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NAs}$, F. 173—174°. — β -(*o*-*Arsonophenyl*)-*aminoäthanol*, F. 144—146°. — β -(*2-Methyl-5-arsonophenyl*)-*aminoäthanol*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NAs}$, F. 144—146°. — γ -(*p*-*Arsonophenyl*)-*amino*propanol, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NAs}$, F. 167—168°. — γ -(*o*-*Arsonophenyl*)-*amino*propanol, F. 84—85°. — γ -(*2-Methyl-5-arsonophenyl*)-*amino*propanol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NAs}$, F. 142—143°. — *p*-*Arsonophenyl- β -oxyäthylnitrosamin*, gelbe Nadeln (aus W.), bei 170—175° dunkel, F. 236° (Zers.). — *p*-*Arsonophenyl- γ -oxypropylnitrosamin*, gelbe Krystalle (aus W.), F. 142—143°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3102—5. 1923. Urbana, Univ. of Illinois.)

SPIEGEL.

G. D. Graves und Roger Adams, *Trioxymethylanthrachinone*. I. Durch Kondensation von *3,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid* mit *o*-, *m*- u. *p*-*Kresol* wurden die entsprechend substituierten *Benzoylbenzoesäuren* dargestellt. Durch Anwendung von überschüssigem AlCl_3 u. *Kresol* als Lösungsm. gelang die Abspaltung von W. unter B. der Anthrachinonderiv. Die methylierten Verb. wurden durch $\text{Bzl.} + \text{AlCl}_3$ in die *Trioxymethylanthrachinone* übergeführt. Als Nebenprodd. bei der Kondensation der Phthalsäureanhydride mit den *Kresolen* wurden *Diphenylphthalid*-deriv. erhalten: aus *o*-*Kresol* I., aus *m*-*Kresol* II. u. aus *p*-*Kresol* das *Fluoranderiv.* III. — Kondensation von *3,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid* mit *m*-*Kresol*, Abspaltung von W. aus der entstandenen Benzoylbenzoesäure u. Entmethylieren der in geringer Ausbeute entstandenen Anthrachinonverb. sollte zu *Emodin* führen; der geringen Mengen wegen ließ sich die Identität nicht analyt. beweisen, jedoch gab der synthet. hergestellte Trimethyläther beim Vergleich mit dem Trimethyl-



äther des Emodins mit konz. H_2SO_4 dieselbe rote Färbung, u. ihre Absorptionsspektren waren gleich.

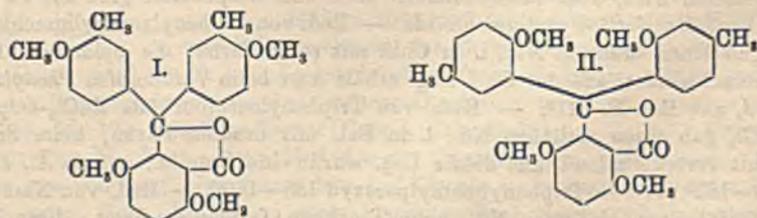
Versuche. *3,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid* durch Verseifen von 2,3-Dicyanhydrochinondimethyläther mit konz. H_2SO_4 u. 2-std. Erhitzen mit W. Aus Bzl. F. 259—261° (korr.), Ausbeute 64%. — *3,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-5'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, $C_{17}H_{16}O_6$, aus vorigem in p-Kresol + $AlCl_3$ bei 70°; aus CH_3OH weiße Tafeln, F. 218° (korr.); als Nebenprod. entsteht *2,7-Dimethyl-12,15-dimethoxyfluoran*, $C_{24}H_{20}O_6$ (III.), nach Umkrystallisieren aus Eg., CH_3COOH u. Aceton + Ä. weiße Krystalle, F. 290°, unl. in Alkali. — *3,6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-5'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, aus verd. CH_3OH weiße Nadeln, F. 203°. — *1-Oxy-4-methyl-5,8-dimethoxyanthrachinon*, $C_{17}H_{14}O_6$, aus der 2-Oxyverb. des vorigen + konz. H_2SO_4 + wenig Borsäure, aus Aceton rote Nadeln, F. 224°, Lsg. in Alkali rot, in konz. H_2SO_4 blau bis blaurot. — *1,5,8-Trioxy-4-methylanthrachinon*, $C_{18}H_{10}O_6$, aus vorigem + sd. Eg.-HBr; Lsg. in Alkali blaurot, wenig konz. Lsg. in konz. H_2SO_4 blau, konzentrierte Lsgg. blaurot. — *3,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-3'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, $C_{18}H_{12}O_6$, aus o-Kresol bei 75°, aus CH_3OH weiße Nadeln, F. 194°. — *o-Kresol-3,6-dimethoxyphthalein*, $C_{24}H_{22}O_6$ (I.), aus CH_3COOH weiße Nadeln, F. 258°, kann als Indicator benutzt werden, es schlägt bei P_H 9,1 von farblos in rot um; alkal. Lsg. zeigt ein Absorptionsmaximum bei λ 580 $\mu\mu$. — *3,6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-3'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, $C_{18}H_{14}O_6$, aus CH_3OH weiße Nadeln, F. 178°. — *o-Kresol-3,8-dimethoxyphthaleindimethyläther (2,2-Bis-4-methoxy-5-methylphenyl-3,6-dimethoxyphthalid)*, $C_{28}H_{20}O_6$, aus CH_3COOH weiße Nadeln, F. 202°, entsteht auch durch Kondensation von 3,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid + o-Kresolmethyläther. — *1-Oxy-2-methyl-5,8-dimethoxyanthrachinon*, $C_{17}H_{14}O_6$, aus Eg. rote Nadeln, F. 165°; Lsg. in Alkali rot, in konz. H_2SO_4 blau bis blaurot. — *2,5,8-Trioxy-1-methylanthrachinon*, $C_{18}H_{10}O_6$, aus I. (3 g) + 3,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid in 60 ccm konz. H_2SO_4 bei 125°, aus Chlf. dunkelrote Nadeln, F. 270°, Lsgg. in Alkali u. konz. H_2SO_4 bläulichrot. — *3,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-4'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, $C_{17}H_{16}O_6$, aus m-Kresol. Rohprod. aus CH_3OH umkrystallisiert ergab als weniger l. Verb. genannte Substanz, weiße Nadeln, F. 233°, u. als leichter l. Verb. *3-Oxy-6-methoxy-2-(2'-oxy-4'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, $C_{18}H_{14}O_6 \cdot H_2O$, F. 147°, W. entweicht hierbei, die M. wird wieder fest u. hat nun F. ca. 179°. Erhitzen (48 Stdn.) auf 140° gab eine Verb. mit F. 187° (Monomethyläther?). — *3,6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-4'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, $C_{18}H_{16}O_6$, aus CH_3OH , F. 189°, weiße Nadeln. — *m-Kresol-3,6-dimethoxyphthalein*, $C_{24}H_{22}O_6$ (II.), weiße Nadeln, F. 271°, schlägt bei P_H 9,8 von farblos in rot um; alkal. Lsg. hat ein Absorptionsmaximum bei λ 585 $\mu\mu$. — *1-Oxy-3-methyl-5,8-dimethoxyanthrachinon*, Ringschluß erfolgt durch Anwendung von 7%ig. Oleum + Borsäure, aus Eg. rote Nadeln, F. 172°, Ausbeute 6%. Lsg. in Alkali rot. — *1,5,8-Trioxy-3-methylanthrachinon*, aus Eg. rote Nadeln, F. 227°, Lsg. in Alkali blau, Lsg. in konz. H_2SO_4 wie vorige Verb. blaurot.

Saures Ba-Salz der 3,5-Disulfobenzoesäure, 900 g C_6H_4COOH + 300 g P_2O_5 + 1000 ccm 50%ig. Oleum werden in eiserner Bombe 5 Stdn. auf 240—250° erhitzt u. nach Abkühlen in eine Suspension von überschüssigem $BaCO_3$ gegossen, aus h. W. gelbe Prismen (Ausbeute 85%). — *3,5-Dimethoxybenzoesäure*: voriges Salz + $1\frac{1}{2}$ -fache Menge KOH werden 8 Stdn. unter Rühren bei 200—220° verschmolzen, indem man langsam W. zutropfen läßt u. über die Oberfläche der Schmelze einen Dampfstrom leitet. Die h. weiche Schmelze wird in zur Lsg. des Alkalis genügende Menge W. gebracht, zum Kp. erhitzt u. nach Entfernen der Flamme wird durch einen Rückflußkühler sehr vorsichtig $(CH_3)_2SO_4$ zutropft; vorteilhaft wird die Lsg. durch einen Luftstrom in Bewegung gehalten; man kocht danach 2 Stdn. unter Rückfluß, filtriert die h. Lsg. u. fällt die Säure aus durch Eingießen in überschüssige HCl. Ausbeute bei Anwendung von 375 g Ba-Salz 60%, bei 1 kg Ba-Salz 25%.

— *Athylester*, Kp.₆₀ 199–200°. — *3,5-Dimethoxytrichlormethylphthalid*, zu 140 g des vorigen Esters + 115 g Chloralhydrat werden ohne Kühlung 630 g konz. H₂SO₄ + 70 g W. gegeben (Rühren), man gibt danach 1 l W. zu u. rührt 12 Std.; Ausbeute 93%. — *3,5-Dimethoxyphthalidcarbonsäure* aus vorigem + NaOH. — *3,5-Dimethoxyphthalid* aus voriger durch Schmelzen bei 180–185°. — *3,5-Dimethoxyphthalsäure* durch Oxydation alkal. Lsg. des vorigen mit KMnO₄ (3%ig. Lsg.), nach beendeter Oxydation auf 50° erhitzen u. Filtrat nach Einengen ansäuern; Ausbeute quantitativ. — *3,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid* aus voriger + sd. Essigsäureanhydrid. — *3,5-Dimethoxy-2-(2'-oxy-4'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, C₁₇H₁₆O₆, aus vorigem + m-Kresol; aus CH₃OH weiße Nadeln, F. 233°, Ausbeute 45%. — *3,5-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-4'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, aus CH₃OH weiße Nadeln, F. 219°. — *3,5-Dimethoxy-2-(4'-methoxy-2'-methylbenzoyl)benzoesäure* durch Kondensation von m-Kresolmethyläther mit dem letzten Anhydrid, aus verd. CH₃OH weiße Nadeln, F. 233°. — Das den Verb. I. u. II. entsprechende Phthalein konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden. — Wird die 3,5-Dimethoxyoxymethylbenzoesäure mit Oleum + Borsäure erhitzt, so erhält man das entsprechende Anthrachinonderiv. in sehr geringer Menge, aus A. gelbe Nadeln, F. ca. 185°, alkal. Lsg. rot; diese Verb. gibt beim Methylieren aus Ä. gelbe Nadeln, F. ca. 175–180°, l. in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe. — *3,5-Dimethoxy-2-(2'-oxy-4'-methyl-5'-nitrobenzoyl)-benzoesäure*, C₁₇H₁₅O₈N, aus A. gelbe Nadeln, F. 241°. — *3,5-Dimethoxy-2-(4'-oxy-2'-methyl-5'-nitrobenzoyl)-benzoesäure*, C₁₇H₁₅O₈N, durch Kondensation von 3,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid mit o-Nitro-m-kresol, aus CH₃OH weiße Nadeln, F. 181°.

Die Absorptionskurven der dargestellten Anthrachinone wurden in schwach saurer u. alkal. alkoh. Lsg. untersucht (Einzelheiten vgl. Original). Alle Verb. mit Chinizarin-Gruppierung haben dieselbe allgemeine Form; die Absorptionsbanden der sauren Lsgg. liegen dem blauen Ende näher als die der alkal. Lsgg. Die Maxima der Dimethyläther liegen dem blauen Ende um 15–20 μμ näher als die der Trioxyverb. Bei den 1,5,8-Trioxyanthrachinonen verschiebt sich die Bande nach dem roten Ende in dem Maße, wie die CH₃-Gruppe von 2 nach 4 nach 3 geht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2439–55. 1923. Urbana [Ill.], Univ.) HA.

J. H. Gardner und Roger Adams, *Trioxymethylanthrachinone*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach der in der I. Mitt. angegebenen Methode wurde *3,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid* mit den *Methyläthern* von o-, m- u. p-Kresol kondensiert zu den entsprechenden *Benzoylbenzoesäuren*. Bei den o- u. m-Kresoläthern tritt hierbei Substitution des zur OCH₃-Gruppe p-ständigen H ein, beim p-Kresoläther in o-Stellung. Auch hierbei entstehen als Nebenprodd. Diphenylphthalidderivv. (I. u. II.), die Isolierung der entsprechenden Verb. aus m-Kresoläther gelang nicht infolge zu starker Rk.-Bedingungen. Die Benzoylbenzoesäuren aus o- u. p-Kresoläther lassen sich, je nach den Reaktionsbedingungen, in die entsprechenden *Trioxymethylanthrachinone* oder ihre *Methyläther* überführen. Die B. von Anthrachinonderivv. aus der aus m-Kresoläther erhaltenen Benzoylbenzoesäure gelang nur in minimaler Menge.



Versuche. *3,6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-5'-methylbenzoyl)-benzoesäure*, C₁₈H₁₈O₆, aus *3,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid* in p-Kresolmethyläther + AlCl₃ bei 70°, aus

CH₃OH farblose Prismen, F. 203—204°. Daneben entsteht *p*-Kresol. — 3,6-Dimethoxyphthaleindimethyläther (2,2-Bis-2-methoxy-5-methylphenyl-3,6-dimethoxyphthalid), C₂₀H₁₆O₆ (II.), aus Eg. Nadeln, F. 187,5°, unl. in NaOH. — 1,5,8-Trioxy-4-methylanthrachinon, C₁₅H₁₀O₆, durch schnelles Erhitzen erstgenannter Verb. mit konz. H₂SO₄ auf 150° u. sofortiges Aufgießen auf Eis. Nach Lösen in NaOH u. Fällen mit CO₂ wird der Nd. in Aceton gel., die zuerst sich abscheidenden Krystalle sind eben genannte Verb., aus Eg. rote Nadeln, F. 276—278° (unter Sublimieren), Lsg. in konz. H₂SO₄ blauviolett, in Alkali violettrot. Die in Aceton leichter l. Verb. ist 1-Oxy-4-methyl-5,8-dimethoxyanthrachinon, C₁₇H₁₄O₆, aus Eg. rote Nadeln mit gelbem metall. Glanz, F. 224°, Lsg. in konz. H₂SO₄ blauviolett, in NaOH bläulichrot. Die vorige vollständig entmethylierte Verb. wird allein erhalten, wenn das Gemisch der Komponenten 20 Min. auf 145—155° erhitzt wird. — 3,6-Dimethoxy-2-(4'-methoxy-5'-methylbenzoyl)benzoesäure, C₁₈H₁₆O₆, aus *o*-Kresoläther, bei 65°, aus CH₃OH, danach aus Aceton, weißes Pulver, F. 192°. — Daneben: *o*-Kresol-3,6-dimethoxyphthaleindimethyläther (= 2,2-Bis-4-methoxy-5-methylphenyl-3,6-dimethoxyphthalid), C₂₀H₁₆O₆ (I.), aus Eg. farblose Nadeln, F. 202—203°. — 2-Methoxy-1-methyl-5,8-dioxyanthrachinon, C₁₈H₁₄O₆, durch kurzes Erhitzen der letztgenannten Benzoylbenzoesäure + konz. H₂SO₄ auf 150°, aus Eg. dunkelrote Nadeln, F. 249—249,5°, Lsg. in konz. H₂SO₄ blauviolett, in Alkali blaurot. — 2,5,8-Trioxy-1-methylanthrachinon, C₁₅H₁₀O₆, entsteht bei voriger Rk. in kleiner Menge, reichlich wenn die Komponenten auf 150° 30 Min. lang erhitzt werden; aus verd. CH₃COOH, danach aus Chlf. dunkelrote Nadeln, F. 270°; bildet sich auch aus I. + 3,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid + konz. H₂SO₄; gibt bei Zn-Staubdest. 1-Methylanthrachinon. — 3-Oxy-6-methoxy-2-(4'-methoxy-1-methylbenzoyl)benzoesäure, C₁₇H₁₆O₆, aus *m*-Kresoläther bei 75°, aus CH₃OH Prismen, F. 194—195°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2455—62. 1923. Urbana [Ill.], Univ.) HABERLAND.

J. B. Conant und A. W. Sloan, Die Bildung freier Radikale durch Reduktion mit Vanadindichlorid. Durch VCl₂ wird Triphenylpyryliumchlorid zu einer in W. unl. Verb. reduziert, die sich wie ein freies Radikal verhält; ebenso werden Phenylxanthylumchlorid zu Phenylxanthyl u. Triphenylcarbinol zu Triphenylmethyl reduziert. Eine sehr verd. Lsg. von Xanthidrol in konz. HCl gibt mit VCl₂ einen blaßroten Nd. von Bizanthyl, der nach Waschen u. Trocknen beim Lösen in Chlf. bei Abwesenheit von Luft momentan eine kurze rote Färbung gibt, die darauf hindeutet, daß der Nd. Spuren eines Xanthylradikals enthalten haben muß. — Benzylpyridiniumchlorid gibt mit VCl₂ *N,N'*-Dibenzyltetrahydrodipyridyl, das beim Alkalisigmachen der Reduktionslg. isoliert werden kann; es muß also auch hier das freie Radikal vorübergehend vorhanden gewesen sein, da es jedoch basischer sein wird als das Pyryliumradikal, wird es durch Säuren nicht gefällt.

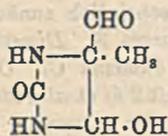
Versuche. Red. von 2, 4, 6-Triphenylpyryliumchlorid (als FeCl₃-Doppelsalz angewandt, 1 g) in 125 cem W. mit 0,1-n. VCl₂, bis kein Nd. mehr ausfällt, gab einen rotbraunen Nd., l. in Bzl. u. Chlf. mit roter Farbe, die beim Schütteln mit Luft gelblich wird, oder verschwindet. Eine wss. Suspension gibt mit FeCl₃ eine gelbe Lsg. des FeCl₃-Pyryliumchlorids. — Red. von 9-Phenylxanthylumchlorid mit VCl₂ gab einen braunen Nd., l. in Chlf. mit roter Farbe, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, aus der Chlf.-Lsg. erhält man beim Verdampfen Phenylxanthylperoxyd, aus Bzl. F. 211°. — Red. von Triphenylcarbinol (als ZnCl₂-Doppelsalz) mit VCl₂ gab einen rötlichen Nd., l. in Bzl. mit brauner Farbe, beim Schütteln mit Luft verschwindend, aus dieser Lsg. wurde eine feste M., unl. in Ä., erhalten, F. 180—182° (F. von Triphenylmethylperoxyd 185—186°). — Red. von Xanthylumchlorid gibt einen blaßroten Nd., beim Trocknen farblos werdend, diese M., aus Aceton umkrystallisiert, gibt Bizanthyl, F. 204—205°. Die oben erwähnte kurze Rotfärbung beim Lösen des Nd. in Chlf. tritt auch bei vollständigem Luftausschluß

ein. — Red. von Benzylpyridiniumchlorid in W. gab nach Zusatz von Alkali einen braunen Nd. von *N, N'*-Dibenzyltetrahydrodipyridyl, aus Ä. F. 74—83°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2466—72. 1923. Cambridge [Mass.], HARVARD-UNIV.) HAB.

Mimosa Hortense Pfaltz und Oskar Baudisch, *Neue Methoden zur Spaltung von Pyrimidinen*. II. *Die Zersetzung von Pyrimidinen durch Ferrosalze*. Außer dem System FeSO_4 , NaHCO_3 , Luft, dessen spaltende Wrkg. bereits von BAUDISCH u. JOHNSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 18; C. 1922. II. 467) zum Nachweis des Thymins benutzt wurde, haben die Vff. auch das System *aguopentacyanferrosaureres Natrium* (vgl. HOFMANN, LIEBIGS Ann. 312. 1; C. 1900. II. 557) + Luft untersucht. Die Rkk. wurden zunächst bei Zimmertemp. vorgenommen, die vollständige Spaltung der Zwischenprodd. bei Blut- oder Wasserbadtemp. Die Spaltung von *Uracil* konnte durch die Menge des gebildeten Harnstoffs verfolgt werden, bei *Thymin* konnten außerdem *Acetol*- u. *Brenztraubensäure* als Spaltprodd. identifiziert werden. Das Komplexsalz zeigte sich wirksamer als das einfache Ferrosalz. Außer diesem Umstände sprechen weitere Beobachtungen dafür, daß die Rkk. mittels Nebenvalenzen der Ferroverbb. u. der Pyrimidine vor sich gehen. Sie werden gehemmt, wenn diese Nebenvalenzen am Eisenkern durch NaOH , KCN , NH_3 oder Pyrimidine besetzt werden; oder wenn der Pyrimidinring hydriert oder durch CH_3 -Substitution in 5-Stellung stabilisiert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2972 bis 2980. 1923. New Haven [Conn.], Yale Univ.) SPIEGEL.

Lawrence W. Bass und Oskar Baudisch, *Neue Methoden zur Spaltung von Pyrimidinen*. III. *Die Wirkung von Jodlösung auf Pyrimidine*. (II. vgl. vorst. Ref.) Durch verd. J-Lsg. in Ggw. von NaHCO_3 bei Zimmertemp. konnten Pyrimidine mit nicht substituierten N-Atomen u. Doppelbindung zwischen 4- u. 5-C (*Uracil*, *Thymin*, *5-Äthyluracil*, *4-Methyluracil*, *Cytosin*) unter B. von Harnstoff (erst nach Dest. nachweisbar) u. anderen Prodd. gespalten werden. Substitution durch Alkyl in 5-Stellung verlangsamt die Rk. — *Hydrouracil* entfärbt zwar die J-Lsg., doch findet keine B. von Harnstoff, auch nicht bei Dest., statt, *1,3-Dimethylthymin* entfärbt nicht. Bei der Spaltung des Thymins entsteht neben Harnstoff *Acetol*, keine *Brenztraubensäure*. — Br führt unter gleichen Bedingungen nicht zur Spaltung des Pyrimidinringes. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 181—83. New Haven [Conn.], Yale Univ.) SPIEGEL.

Oskar Baudisch und Lawrence W. Bass, *Neue Methoden zur Spaltung von Pyrimidinen*. IV. *Eine Untersuchung über den Mechanismus der Zersetzung von Thymin*. (III. vgl. vorst. Ref.) Wie schon früher festgestellt (BAUDISCH u. JOHNSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 18; C. 1922. II. 467), wird Thymin durch das System $\text{FeSO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{Luft}$ teilweise zu *Harnstoff*, *Brenztraubensäure* u. *Acetol* aufgespalten; dabei entstehen die beiden letzten in annähernd gleichen Mengen. H_2O_2 liefert die gleichen Spaltstücke, aber viel *Acetol* u. nur wenig *Brenztraubensäure*, *Na-Pentacyanaquoferroat* + O_2 dagegen fast nur *Brenztraubensäure*. (Bzgl. der Einw. von J vgl. vorsteh. Ref.) Die genannten Endprodd. entstehen stets erst bei Erhitzen mit NaHCO_3 -Lsg., wie Vff. annehmen, aus einem Zwischenprod. von nebenst.



Konst. Dabei wird die B. von *Acetol* durch einfache Hydrolyse erklärt, während die B. der *Brenztraubensäure* eine weitere Oxydation erfordert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 184—89. New Haven [Conn.], Yale Univ.) SPIEGEL.

Lawrence W. Bass, *Neue Methoden zur Spaltung von Pyrimidinen*. V. *Die Wirkung von Sauerstoff plus Ferrosalzen auf Thymin unter dem Einfluß des Lichtes*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Im Lichte einer Quarzquecksilberlampe wirkten Ferrosalze + O_2 auf *Thymin* so ein, daß nach Kochen der Lsg. mit NaHCO_3 als Endprodd. Harnstoff u. *Brenztraubensäure* ohne eine Spur von *Acetol* resultierten; das gleiche

gilt in beschränkterem Maße auch für Einw. von O_2 ohne Fe^{II} -Salz bei gleicher Belichtung, während in reiner N_2 -Atmosphäre keine Spaltung erfolgte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 190—92. New Haven [Conn.], Yale Univ.) SPIEGEL.

Mimosa Hortense Pfaltz, *Die Oxydation von Harnsäure mit Ferrosalzen*. I. Die Oxydation wurde in der gleichen Weise vorgenommen, wie die Aufspaltung von Pyrimidinen (vgl. S. 1537). Auch hier erfolgt die Oxydation mit dem einfachen Ferrosalz schwieriger (erst nach Kochen der oxydierten Lsg. ist Harnstoff nachweisbar) als mit dem Komplexsalz. Daß dabei die Nebenvalenzen wirksam sind, wird aus der Rotfärbung der Komplexsalz-Harnsäuremischung während der Oxydation geschlossen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2980—84. 1923. New Haven [Connecticut], Yale Univ.) SPIEGEL.

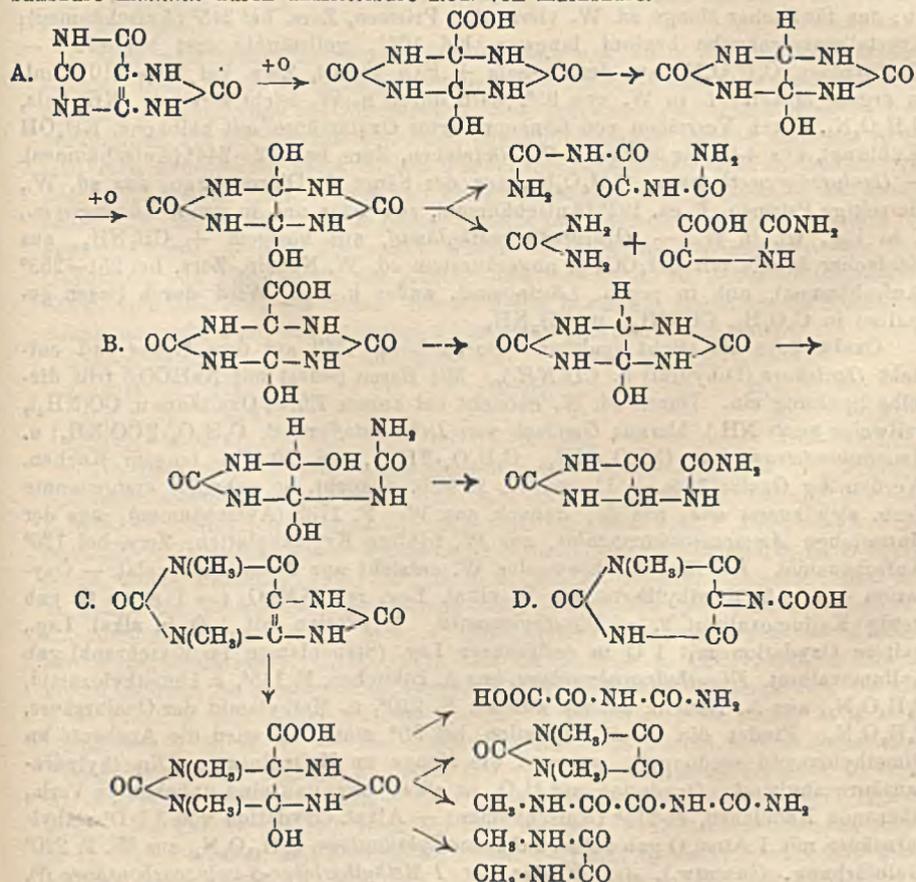
Heinrich Biltz und Hans Schauder, *Über die Oxydation der Harnsäure*. Durch Oxydation von Harnsäure mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. entsteht Oxalursäure u. Oxalyldiureid neben $C_2O_2H_2$ u. $CO(NH_2)_2$. Dieselben Verbb. lassen sich isolieren, wenn die Oxydation in kohlenaurer Lsg. stattfindet. Mit $K_2S_2O_8$ in CH_3COOH entsteht, wie bei alkal. Oxydation, Allantoin; mit H_2O_2 in neutraler Lsg. entstehen — ebenso wie bei alkal. Oxydation mit H_2O_2 — Carbonyldiharnstoff u. wenig Cyanursäure; dieselben Verbb. entstehen auch in essigsaurer Lsg. Wirken die 3 genannten Oxydationsmittel in mineralaurer Lsg., so entstehen die auch sonst durch Oxydation in mineralaurer Lsg. erhaltene Parabansäure u. Alloxan. — Als Zwischenglieder für die B. von Oxalursäure aus Harnsäure kommen Harnsäureglykol, Alloxan u. Allantoin nicht in Betracht, da sie unter wesentlich energiereicheren Bedingungen erst Oxalursäure geben. Die B. von Oxalursäure erfolgt vielmehr über die hypothet. Oxyacetylendiureincarbonensäure, die durch 1 Atom O aus Harnsäure entsteht, beim Ansäuern mit CH_3COOH CO_2 abspaltet u. durch weitere Oxydation Dioxyacetylendiurein bildet, aus dem sich Oxalursäure u. $CO(NH_2)_2$, sowie durch zweimaliges Aufspalten Oxalyldiureid bildet (Schema A.). Daß die B. dieser Verbb. aus Harnsäure mit der B. von Allantoin eng verknüpft ist, ergibt sich aus der B. des letzteren durch Oxydation von Harnsäure in essigsaurer Lsg. mit $K_2S_2O_8$; aus vorübergehend entstandener Oxyacetylendiureincarbonensäure bildet sich nach Schema B Allantoin u. CO_2 . — Von der bei diesen Verss. reichlich erhaltenen Oxalursäure wurden die im experimentellen Teil beschriebenen Verbb. dargestellt. Es wurde u. a. gefunden, daß bei der hydrolyt. Spaltung das von LUBAVIN (Ann. Chim. et Phys. Suppl. 8. 83 [1872]) erwähnte Monoharnstoffoxalat nicht existiert, sondern daß dabei Diharnstoffoxalat u. Ammoniumtetraoxalat, bei längerem Kochen neutrales NH_4 -Oxalat isoliert werden können. — Oxalursäures K enthält $1H_2O$, das vollständig erst bei 120° abgeben wird.

Oxydation von 1,3-Dimethylharnsäure in alkal. Lsg. durch 1 Atom O u. Weiteroxydation in essigsaurer Lsg. mit einem zweiten O führte, wahrscheinlich zunächst über dimethylierte Oxyacetylendiureincarbonensäure, zu oxalursäurem K, Dimethylparabansäure, sym. Dimethylloxamid u. Oxalursäuremethylamid (Schema C). Oxydation in essigsaurer Lsg. mit 1 O gibt Dimethylparabansäure, mit 2 O Oxalursäure. Aus 3,7-Dimethylharnsäure + 1 O in alkal. Lsg. u. Einengen des essigsauer gemachten Filtrats entstand 1,8-Dimethylallantoin u. daneben Verb. $C_6H_5O_5N_3$, die Vf. für Methylbarbitursäure-5-iminocarbonsäure (D) halten.

Bei der Oxydation von Harnsäure mit den verschiedensten Oxydationsmitteln in mineralaurer Lsg. entsteht in den meisten Fällen Alloxan neben Parabansäure. Durch Einw. von Cl_2 auf 1 Mol. Harnsäure in Eg. + 1 Mol. W. entsteht 5-Chlorpseudoharnsäure, die mit W. 5-Oxypseudoharnsäure bildet, die, wie bekannt, leicht Alloxan u. $CO(NH_2)_2$ bildet; unter ähnlichen Bedingungen spaltet sich auch 5-Chlorpseudoharnsäure in Alloxan u. $CO(NH_2)_2$; der Weg der Umsetzung muß in beiden Fällen der gleiche sein: ist bei der Chlorierung nur ein zur Aufspaltung der Harn-

säure in 4,9 erforderliches Mol. W. vorhanden, so entsteht 5-Chlorpseudoharnsäure; bei Ggw. von mehr W. wird das 5-Cl gegen OH ausgetauscht, u. die offene $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -Kette wird abgespalten. Der Umstand, daß auch bei den monomethylierten Harnsäuren die Chlorpseudo- oder Isoverb. mit W. dieselben Alloxane geben wie durch Oxydation der Methylharnsäuren, läßt darauf schließen, daß auch hier der Vorgang ebenso verläuft.

Die von SCHIEL (LIEBIGS Ann. 112. 78 [1859]) durch Einw. von „chloriger Säure“ (Gemisch einer Lsg. von Cl_2 u. ClO_2) auf Harnsäure erhaltene „Chloralursäure“ ist zu streichen, die Verb. besteht aus einem Gemisch von NH_4Cl u. Parabansäure; ebensowenig existiert die von GIBBS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2 341 [1869]) beschriebene „Stryphninsäure“, die bei Einw. von HNO_3 auf Harnsäure in Eg. entstehen soll. Vf. stellten fest, daß hierbei je nach den Bedingungen Allantoin oder Oxalursäure gebildet wird. Die von SOKOLOFF (Z. f. Chemie [N. J.] 5. 78 [1869]) angeblich durch Einleiten von N_2O_3 in Gemische von Harnsäure + W. entstehende „Urinilsäure“ konnten Vf. nicht erhalten, sie ist also auch zu streichen. Bei dieser Rk. erhielten Vf. Alloxan u. Parabansäure, bei Verwendung eines NO_2 -armen Gases entstand Harnsäureglykol durch Synthese aus primär gebildetem Alloxan u. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; ist das Gas NO_2 -reicher, so entsteht neben Alloxan u. Parabansäure Xanthin durch unmittelbare Red. von Harnsäure.

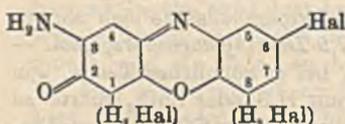
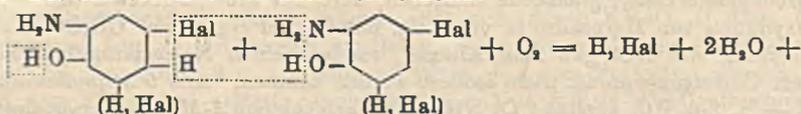


Versuche. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten bei der Anwendung

der verschiedenen Oxydationsmittel, die zu den erwähnten Oxydationsprodd. der Harnsäure führten, muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Von Harnsäureglykolen wurden untersucht: *Harnsäure-4,5-glykol*, gibt nach mehrwöchigem Stehen mit KMnO_4 (4%ig., 1 Atom O) + Eg. Kaliumoxalurat u. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Durch Kochen wird die Rk. wesentlich beschleunigt. Aus *9-Methylharnsäureglykol* entstand durch analoge Oxydation bei Siedehitze wahrscheinlich *Methyloxalursäure*, Zers. bei 180 bis 190° unter Aufschäumen, wss. Lsg. + Ba(OH)_2 , gibt einen voluminösen Nd., der bald in Ba-Oxalat übergeht. Aus *7,9-Dimethylharnsäure-4,5-glykol* wurde erhalten *Dimethylparabansäure*. Auch *Alloxan* läßt sich durch KMnO_4 (1 Atom O) in h. essigsaurer Lsg. zu Oxalursäure oxydieren. Sehr gut erhält man *Oxalursäure* nach folgender Vorschrift: 2 g Alloxanmonohydrat + 4 ccm Perhydrol werden 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt; Ausbeute 61%. Das K-Salz der Oxalursäure erhält man am besten auf folgendem Wege: 25 g fein zerriebene Harnsäure + 100 ccm W. werden zu 22 g KOH in 650 ccm W. gegossen (Rühren), unter Köhlen mit Eiswasser wird die klare Lsg. innerhalb 10 Min. versetzt mit 15,7 g KMnO_4 in 360 ccm W., man säuert mit 40 ccm Eg. an u. setzt sofort die gleiche Menge KMnO_4 zu; nach 3-std. Stehen wird das gelbliche Filtrat (anfangs über freier Flamme) eingedampft bis zur beginnenden Krystallabscheidung; außer in der Endmutterlauge vorhandenen *Harnstoff* u. *Oxalylsäureid* scheidet sich *oxalursäures K*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab; aus fünffacher Menge sd. W. vierseitige Prismen, Zers. bei 245° (Aufschäumen); Krystallwasserabgabe beginnt langsam bei 105°, vollständig erst bei 120°. — *Oxalursäure*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, aus dem K-Salz + HCl gefällt, Zers. bei 208–210°, unl. in organ. Mitteln, l. in W. von 95°, wird durch h. W. leicht zersetzt. NH_4 -Salz, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$, durch Verreiben von feingepulverter Oxalursäure mit halbkonz. NH_4OH (Kühlung), aus 4-facher Menge h. W. Nadelchen, Zers. bei 242–244° (Aufschäumen). — *Oxalursäuremethylester*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$, aus der Säure + Diazomethan, aus sd. W., vierseitige Prismen, F. ca. 192° (Aufschäumen), swl. oder unl. in organ. Lösungsm., l. in Eg., wl. in W. — *Oxalursäuremethylamid*, aus vorigem + CH_3NH_2 , aus 400-facher Menge mit CH_3COOH angesäuertem sd. W. Nadeln, Zers. bei 251–253° (Aufschäumen), unl. in organ. Lösungsm. außer h. Eg. Wird durch Basen gespalten in $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, $\text{CO(NH}_2)_2$ u. CH_3NH_2 .

Oxalursäure ist leicht spaltbar. Durch konz. HCl auf dem Wasserbad entsteht *Oxalsäure* (Dihydrat) u. $\text{CO(NH}_2)_2$. Mit Basen (selbst mit NaHCO_3) tritt dieselbe Spaltung ein. Durch sd. W. entsteht bei kurzer Einw. Oxalsäure u. $\text{CO(NH}_2)_2$ (teilweise auch NH_3), hieraus Gemisch von *Diharnstoffoxalat*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CO(NH}_2)_2$ u. *Ammoniumtetraoxalat*, $\text{C}_2\text{HO}_4 \cdot \text{NH}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei 10 Min. langem Kochen. Werden 3 g Oxalursäure + 11 ccm W. 15 Min. gekocht, so scheidet erstgenannte Verb. sich zuerst aus, aus A., danach aus W. F. 173° (Aufschäumen), aus der Mutterlauge *Ammoniumtetraoxalat*, aus W. trikline Krystallplatten, Zers. bei 128° (Aufschäumen). Bei längerer Einw. des W. entsteht nur Ammoniumoxalat. — Oxydation von 1,3-Dimethylharnsäure in alkal. Lsg. mit KMnO_4 (= 1 Atom O) gab wenig Kaliumoxalurat u. s. *Dimethyloxamid*. Oxydation mit 1 O in alkal. Lsg., weitere Oxydation mit 1 O in essigsaurer Lsg. (Stehenlassen im Eisschrank) gab Kaliumoxalurat, *Dimethylparabansäure*, aus A. Blättchen, F. 145°, s. Dimethyloxamid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$, aus A. Nadeln, danach aus W. F. 210°, u. Methylamid der Oxalursäure, $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$. Findet die alkal. Oxydation bei 50° statt, so wird die Ausbeute an Dimethyloxamid verdoppelt, während die Menge an K-Oxalurat u. Dimethylparabansäure abnimmt. Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lsg. gab eine unbekannte Verb., glänzende Nadelchen, F. 215° (Aufschäumen). — Alkal. Oxydation von 3,7-Dimethylharnsäure mit 1 Atom O gab neben *1,8-Dimethylallantoin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$, aus W. F. 220° (Gelbfärbung, Gasentw.), das *K-Salz der 1-Methylbarbitur-5-iminocarbonsäure* (?), $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_4\text{K}$, aus mit CH_3COOH angesäuertem W. rhomb. Platten, F. unscharf bei

A. Korczynski (unter Mitarbeit von St. Obarski), *Über einige heterocyclische Derivate der substituierten o-Aminophenole*. Es wird geprüft, ob sich andere Halogeno-aminophenole bei Oxydation mit Chloranil ebenso verhalten wie das 4-Chlor-2-aminophenol, das nach SUCHODOLSKI (Soc. Scient. de Poznan) eine Verb. $C_{17}H_7O_2N_2Cl$, als 3-Amino-6-chlorphenoxazon betrachtet, liefert. Alle untersuchten Halogeno-aminophenole gaben in der Tat gleichfalls substituierte Aminophenoxazone, wobei in p-Stellung befindliches Halogen aus einem der 2 in Rk. tretenden Mol. eliminiert wird. Die Rk. vollzieht sich nach dem Schema:



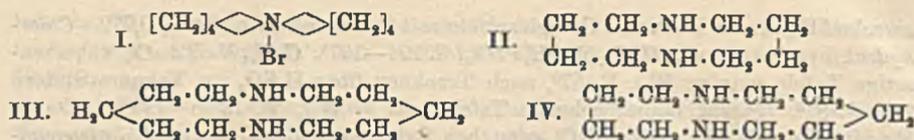
Analog dürfte auch die Oxydation des *Amino-orcinmonomethyläthers* (vgl. HENRICH u. SCHIEBENBERG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 365; C. 1904. II. 1565) zu interpretieren sein.

4-Chlor-2-aminophenol wurde wie die übrigen Halogenaminophenole mit 60–70% der theoret. Ausbeute durch elektrolyt. Red. der Nitroverb. in alkoh. Lsg. mit H_2SO_4 gewonnen. *Monoacetylderiv.*, $C_8H_8O_2NCl$, F. 185°. *Diacetylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_2NCl$, F. 201°. — 4-Chlor-6-brom-2-aminophenol. *Acetylderiv.*, $C_8H_8O_2NClBr$, F. 150°. — 2-Methyl-5-chlorbenzoxazol, C_8H_8ONBr , gelbe Nadeln (aus A.), F. 70°, l. in den üblichen organ. Lösungsm. — 2-Methyl-5-chlor-7-brombenzoxazol, $C_8H_8ONClBr$, gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 117°, weniger l. — 2-Methyl-6,7-dibrombenzoxazol, $C_8H_8ONBr_2$, gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 127°. — 2-Mercapto-5-chlorbenzoxazol, C_7H_4ONClS , aus 4-Chlor-2-aminophenol in Pyridin mit $CSCl_2$, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 275°, fast unl. in W. — 2-Mercapto-5-brombenzoxazol, C_7H_4ONBrS , analog aus Bromaminophenol, gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 283°. — 2-Mercapto-5-chlor-7-brombenzoxazol, $C_7H_4ONClBrS$, gelbliche Nadeln, F. 228°, etwas schwerer l. als die vorhergehenden. — 2-Mercapto-5,7-dibrombenzoxazol, $C_7H_4ONBr_2S$, gelbliche Nadeln, F. 235°. — 3-Amino-6-bromphenoxazon, $C_{11}H_7O_2N_2Br$, kleine dunkelrote Nadeln (aus Pyridin + W.), F. nicht bis 300°, swl. in A., Eg., Ä. u. Aceton, etwas mehr in Anilin, Nitrobenz. u. Pyridin, unl. in verd. Säuren, in konz. H_2SO_4 dunkelblau gel., dann durch W. unverändert abgeschieden, löst sich langsam bei Kochen mit NaOH mit roter Farbe. — 3-Amino-6-chlor-1,8-dibromphenoxazon, $C_{11}H_5O_2N_2Cl_2Br$, wie das vorige, aber Lsg. in H_2SO_4 rotviolett. — 3-Amino-1,6,8-tribromphenoxazon, $C_{11}H_5O_2N_2Br_3$, Lsg. in H_2SO_4 dunkelrot. — 3-Amino-1,6,8-triodphenoxazon, $C_{11}H_5O_2N_2J_3$, Lsg. in H_2SO_4 dunkelblau, durch Zusatz von W. nicht verändert. — Einw. von Chloranil auf 4-Nitro-2-aminophenol verläuft sehr langsam unter B. einer Verb., die aus viel Nitrobenzol in kleinen orangeroten, bis 300° nicht geschm. Nadeln kristallisiert; die Mutterlaugen zeigen grüne Fluorescenz, charakterist. für Triphenidioxazine. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1823–32. 1923. Poznan, Univ.)

SPIEGEL.

Julius v. Braun, Georg Blessing und Friedrich Zobel, *Cyclische Bisimine und ihr Zerfall*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1564; C. 1923. III. 437.) Vff. haben auf Grund früherer Erfahrungen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1988; C. 1923. III. 1471) I., daraus durch Druckbehandlung mit NH_3 II. u. analog III. u. IV. dargestellt. Anscheinend liegt im Bispiperidin III. das Endglied der experimentell zugänglichen Reihe von Polymethylenbisiminen mit symmetr. Bau vor. — Zusammenstellung der Dimeren von der Formel $[-(CH_2)_nNH-]_2$ u. der monomeren Formen $[CH_2]_n > NH$ vgl. Original.

Phenoxybutylpyrrolidin, $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5O \cdot [CH_2]_4 \cdot N < [CH_2]_4$, aus einem Ge-



misch der Basen δ -Phenoxybutylamin u. Diphenoxybutylamin bei der Dest., wobei sich letzteres in Phenol u. Phenoxybutylpyrrolidin zers.; Kp.₁₈ 170°; riecht schwach basisch. Pikrat: gelbe Nadeln, aus A., F. 110°. Jodmethylat, C₁₅H₂₄ONJ, aus A.-Ä., F. 123°. Gibt mit rauch. HBr bei 100° im Rohr das Bromhydrat des δ -Brombutylpyrrolidins; Pt-Salz, C₁₈H₂₈N₂Cl₂Br₂Pt: I. in W., sintert etwas unterhalb 130°, F. 133—134°. — Gibt in wss. Lsg. + 1 Mol. NaOH *Bispyrrolidiniumbromid* (I.). — Gibt mit 4-facher Menge konz. NH₃ bei 170—180° Pyrrolidin u. *Bispyrrolidin*, C₉H₁₈N₂ (II.); riecht schwach basisch, mit W. leicht mischbar; D.¹³ 0,902, Kp.₁₂ 95°. C₂H₅N₂Cl₂Pt: gelbrot, I. in W., Zers. 207°. Pikrat, C₂₀H₂₄O₄N₂: aus A., F. 203 bis 204°. Benzolsulfoverb., unl. in Alkali. Nitrosoverb., I. in verd. Säuren, wird durch Alkali abgeschieden. — Mit Sicherheit geht die diskundäre Natur der Base aus dem Ergebnis der erschöpfenden Methylierung hervor: das diquartäre Jodid gibt über das Chlorid das Pt-Salz C₁₅H₂₈N₂Cl₂Pt, wl. in W., zers. sich bei 257°. — *Tetramethylenpentamethylenbisimin*, C₉H₂₀N₂ (IV.), Kp.₁₄ 110—112°; riecht schwächer als II., mischbar mit W.; D.¹⁴ 0,920; Benzolsulfoverb., unl. in Alkali; C₉H₂₂N₂Cl₂Pt, zll. in W., zers. sich bei 190°. Jodmethylat, C₁₈H₃₀N₂J₂, F. 247°. Pt-Salz, C₁₈H₃₀N₂Cl₂Pt, Zers. bei 248°. — *Bispiperidin*, C₁₀H₂₂N₂ (III.), Kp.₁₂ 108—110°; riecht schwach basisch; D.¹⁷ 0,9195. Pt-Salz, C₁₀H₂₂N₂Cl₂Pt, II. in W., wl. in A., zers. sich bei 180°. Quartäres Jodid, C₁₄H₂₂N₂J₂, wl. in kaltem A., F. 272° (Zers.). Pt-Salz, C₁₄H₂₂N₂Cl₂Pt, wl. in W., zers. sich bei 247°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 185 bis 191. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

M. Bridel und P. Delanney, *Über die Eigenschaften des Loroglossins und über seine Spaltprodukte: Glucose und Loroglossinin*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. S. 343.) *Loroglossin*, $\alpha_D = -34,05^\circ$ (wasserhaltiges Prod. in CH₃-OH, 2,0068 g in 100 ccm). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1801—8. 1923.)

SPIEGEL.

George Barger und Frank David White, *Die Konstitution des Galegins*. Die von TANRET (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 613; C. 1914. II. 646) für Galegin angenommenen Konst.-Formeln stehen im Widerspruch zu der opt. Inaktivität u. zur B. eines Dibenzoylderiv. Vff. vermuteten, daß es ein Guanidinderiv. sei, u. fanden dies bestätigt dadurch, daß es die Weylsche Rk. u. die Diacetylrk. (vgl. HARDEN u. NORRIS, Journ. of Physiol. 42. 332; C. 1911. II. 393) gibt u. durch AgNO₃ in ammoniakal. Lsg. gefällt wird. Die von TANRET bei der Spaltung neben Harnstoff erhaltene flüchtige Base ist nicht, wie dieser annahm, *3-Methylpyrrolidin*, aber auch nicht Piperidin, erwies sich vielmehr als ein *Aminoamylen*, wahrscheinlich (CH₂)₅C:CH·CH₂·NH₂, wonach Galegin die Konst. (CH₂)₅C:CH·CH₂·NH·C:(NH)·NH₂ hat. Die flüchtige Base ist primär u. ungesätt., Galegin nimmt bei katalyt. Red. mit Pd 1 Mol. H₂ auf u. wird als Sulfat durch Ba(MnO₄)₂ zu Aceton u. Guanidin-essigsäure oxydiert. Bei Kochen mit verd. H₂SO₄ geht Galegin unter Aufnahme von H₂O in *Oxydihydrogalegin* über. *Dihydrogalegin* konnte schließlich aus Isoamylamin u. Cyanamid synthetisiert werden.

Dihydrogalegin, C₈H₁₆N₂. *Sulfat*, Prismen (aus A.), F. 270°, wl. in W. u. A. *Nitrat*, Nadeln (aus A. + Ä.), F. 75—76°, II. in W. u. A., wl. in verd. HNO₃. *Pikrat*, lange, schmale Tafeln (aus h. W.), F. 172°, fast unl. in k. W. Bei Dest. des Sulfats mit CaO entstehen ammoniakal. Dämpfe, *Isoamylamin* (Kp. 95—96°, Chlorhydrat F. 215°, Pikrat F. 130—133°) u. eine gelbe zähe M., Kp.₀ 175°, ähnlich der von TANRET bei Dest. von Galegin erhaltenen. — *Isoamylendiamin*, C₈H₁₁N, wird

100*

zweckmäßig durch Dest. des Galeginsulfats mit CaO gewonnen. $D_{18}^{20} 0,779$. *Chlorhydrat*, hygroskop., sl. ($C_6H_{11}N$)₂· H_2PtCl_6 , F. 194—197°. $C_6H_{11}N \cdot HAuCl_4$, rhombenartige Tafeln (aus w. W.), F. 57°, nach Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum Sintern 75°, F. 81°. *Pikrat*, lange, schmale Tafeln (aus h. W.), F. 138,5—139,5°. Durch Eindampfen mit HBr bezw. HCl entstehen Salze vom Brom- bezw. Chlorisoamylamin. — *Oxydihydrogalegin*, $C_8H_{16}ON_8$. *Sulfat*, ($C_8H_{16}ON_8$)₂· H_2SO_4 · H_2O , farnartige Krystalle (aus $CH_3 \cdot OH$), F. 205—206°, sl. in W. *Pikrat*, rhombenartige Krystalle (aus h. W.), F. 153—154°. Bei Hydrolyse entsteht ein *Oxyisoamylamin*. (Biochemical Journ. 17. 827—35. 1923. Univ. of Edinburgh.) SPIEGEL.

George Barger und Frank David White, *Galuteolin*, ein neues Glucosid aus *Galega officinalis*. Das neue Glucosid, das die für Catechinderivv. charakterist. Grünfärbung mit $FeCl_3$ gibt, wurde gelegentlich der Darst. von Galegin aus Samen von *Galega officinalis* (vgl. vorst. Ref.) durch Fällung des Extraktes mit Pb-Acetat gewonnen. Krystallisiert aus verd. A. in Aggregaten gelber Nadeln, $C_{21}H_{30}O_{11} \cdot 3H_2O$, F. 280° (Zers.), unl. in W., swl. in absol. A. $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O entweichen bei 130°, der Rest erst bei 160° oder im Vakuum über P_2O_5 im $C_2H_5Cl_2$ -Dampf. Enthält kein OCH_3 . Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 führt zu *Glucose* u. *Luteolin*, $C_{15}H_{10}O_6$, das sich auch selbst im Samenextrakt findet. — Es wurde festgestellt, daß *Oxyflavone* im Hochvakuum ohne Zers. sublimiert werden können u. daß die Sublimationstemp. u. das Aussehen der Sublimat für die einzelnen Verb. charakterist. ist. Es wird folgende Zusammenstellung für < 1 mm Druck gegeben:

	<i>Chrysin</i>	<i>Luteolin</i>	<i>Apigenin</i>	<i>Fisetin</i>
Sublimation bei	220°	250—270°	230—290°	230—330°
Resublimation bei	220°	230—235°	260—270°	280—290°
Farbe des Sublimats	fast weiß	schwach gelbweiß	gelblichweiß	bräunlichgelb

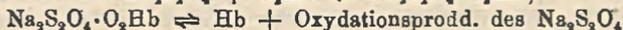
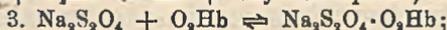
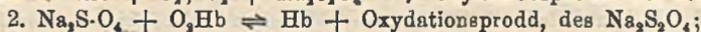
(Biochemical Journ. 17. 836—38. 1923. Univ. of Edinburgh.) SPIEGEL.

H. Hartridge und F. J. W. Roughton, *Die Kinetik des Hämoglobins*. II. *Die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff aus seiner Verbindung mit Hämoglobin dissoziiert*. (L. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B. 104. 376; C. 1923. III. 852.) Der Dissoziationsvorgang des Oxyhämoglobins wurde opt. mit Hilfe des Reversionspektroskops verfolgt in einer eigens zu diesem Zwecke konstruierten Apparatur (l. c.). Zunächst wird empir. eine Eichungskurve ermittelt, die den Zusammenhang zwischen dem Konz.-Verhältnis von Oxyhämoglobin (O_2Hb) u. reduziertem Hämoglobin mit der Lage des α -Bandes im Spektrum vermittelt. Das Licht passiert ein Doppelkeilgefäß, dessen oberer Raum mit O_2Hb -Lsg., dessen unterer mit Lsg. von Hämoglobin (Hb) gefüllt ist. Diesem Gefäß ist ein Trog mit CO-Hb-Lsg. vorgelagert, u. zwar sind die Verhältnisse so gewählt, daß das Prod. aus Schichtdicke u. Konz. der CO-Hb-Lsg., $(C \cdot T)_{COHb} = \text{Prod. aus maximaler Dicke der Doppelkeilschicht u. Konz. der } O_2Hb\text{-Lsg., } (T_{\max} \cdot C)_{O_2Hb}$. Durch Verschiebung des Doppelkeilgefäßes senkrecht zum Lichtstrahl kann nun für jedes konz. Verhältnis $O_2Hb : Hb$ die Lage des α -Bandes auf der Spektroskopkala bestimmt werden.

Für die Werte: $\frac{(C \cdot T)_{O_2Hb}}{(C \cdot T_{\max})_{O_2Hb}} < 23\%$ wird der Absorptionsstreifen sehr unscharf, daher exakte Messungen in diesem Gebiet nicht möglich. Eine weitere Bedingung für die Zuverlässigkeit der Resultate ist, daß $(C \cdot T)_{COHb} : C_{\text{Total Hb}} \cdot T$ des die Versuchslsg. enthaltenden Gefäßes zwischen den Werten 35/65 u. 50/50 liegt. Zur Ermittlung des O_2Hb -Gehalts einer Lsg. wird zunächst die Lage des Absorptionsstreifens abgelesen, dann die Lsg. mit O_2 gesätt., abermals abgelesen u. an Hand der Eichungskurve aus der Differenz der beiden Ablesungen der Gehalt an O_2Hb gefunden. Fehlergrenze 3—5%. — Zu den Hauptvers. diente defibriniertes Schafblut in der Verd. 1:40. Da die Rk. $O_2Hb \rightleftharpoons O_2 + Hb$ um-

kehrbar ist, wurde sie durch Bindung des freiwerdenden O_2 in eine vollständig verlaufende umgewandelt. Zur Aufnahme des O_2 erwies sich sehr geeignet $Na_2S_2O_4$.

Auf Grund der Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei wechselnder Konz. des $Na_2S_2O_4$, des physikal. gel. O_2 u. des Hb kommt von den 3 möglichen Reaktionsarten:



prakt. nur 1. in Frage. Die Zeit-(Abszisse)-Umsatz-(Ordinate)-Kurven bestehen aus 2 Teilen, einem fast horizontal verlaufenden Ast, einer Inkubationsperiode entsprechend, während welcher der physikal. gel. O_2 vom $Na_2S_2O_4$ gebunden wird, der mit steigender $Na_2S_2O_4$ -Konz. u. fallender $[O_2]$ immer kleiner wird u. schließlich ganz verschwindet. ($a \cdot b [O_2] < 7 \text{ mm}$), u. einem steil abfallenden Zweig, der den eigentlichen Rk.-Verlauf repräsentiert, nahezu eine Gerade, die in allen Fällen den gleichen Neigungswinkel aufwies. Zwischen Reaktionszeit u. dem log. des Gehaltes an O_2Hb besteht also eine lineare Beziehung, woraus folgt, daß die Rk. dem Massenwirkungsgesetz gehorcht u. als monomolekular aufzufassen ist. — Die Rk.-Geschwindigkeit ist deutlich von der $[H]$ abhängig. Sie ist bei p_H -Werten $> 7,7$ sicher, bei $p_H = < 6,3$ wahrscheinlich konstant u. etwa 7-mal größer als in alkal. Milieu. — Zwischen diesen beiden Grenzen allmählicher Übergang. Die Ursache hierfür suchen Vff. in dem Ionenzustand des Hb. Als Nebenergebnis leiten Vff. aus diesen Verss. ab, daß die mit den p_H -Änderungen beim Mischen der beiden Fl., O_2Hb -Lsg. u. $Na_2S_2O_4$ -Lsg., einhergehenden Ionenverschiebungen sehr viel schneller verlaufen als der Reduktionsvorgang. — Temp.-Koeffizient der Rk. sowohl bei $p_H = 6,3$, als auch $7,7$ ist sehr groß: 3,8. Der log. der Geschwindigkeitskonstanten ist eine lineare Funktion von $1/T$ (absol. Temp.) gemäß der Gleichung von ARRHENIUS. — Bei den angewandten Hb-Konz. ist der Salzgehalt ohne merklichen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 395—429. 1923. Cambridge, Kings College.) OHLÉ.

Keizo Kodama, *Untersuchungen über die Einwirkung von Schwermetallsalzen auf Eiweiß*. Maßgebend für die Fällung ist die $[H]$. Sie tritt nicht nur auf der alkal. Seite ein, wo das Metallkation sich mit Proteinanion verbindet, sondern auch beim isoelektr. Punkt u. auf der sauren Seite, hier aber nur, wenn das Metallion besser adsorbiert wird als H^+ u. seine Konz. eine gewisse Größe erreicht. Am wirksamsten ist von den untersuchten Salzen $AuCl_3$, die übrigen folgen in der Reihe $HgCl_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$. Fähigkeit zur Fällung u. zur Steigerung der Acidität gehen einander parallel; wird aber durch Überschuß des Schwermetallsalzes die Acidität über einen gewissen Punkt gesteigert, so tritt Lsg. ein wie auch bei Zusatz von überschüssiger Säure. (Journ. of biochem. 2. 505—24. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 175—76. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

A. J. J. Vandavelde, *Beitrag zum Studium der halogenierten Proteine. I. Bromovalbumin*. Nachdem Vf. gefunden hat, daß verschiedene Proteine (Ovalbumin, Casein, Pepton, Gelatine, Blutfibrin, Weisengluten) aus einer Lsg. von Br in CCl_4 viel mehr Halogen aufnehmen, als bisher in der Literatur angegeben wurde, u. zwar ohne Entw. von HBr oder B. von Zers.-Prodd., während die sonst eiweißähnlichen Enzyme kaum Br addieren, hat er sich zunächst mit den bromierten Ovoproteinen beschäftigt. — *Bromovoprotein A*. Bei 100° getrocknetes Ovoprotein (mit 14,06% N) wird mit Br in CCl_4 bei Zimmertemp. so lange behandelt, bis das Prod. konstantes Gewicht besitzt (ca. 30 Tage). Der Ausbeute von 160% entsprechend, enthält das Prod. 8,39% N u. 37,47% Br. Rötlichgelbes, stechend

riechendes, sehr hygroskop., schwach HBr abgebendes Pulver. In W. völlig l. unter Abspaltung von 87,1% seines Br als HBr. Von NaOH werden 88,6% Br abgespalten. — *Bromovoprotein C.* Aus A durch sehr langsames Erhitzen auf 100° bis zum konstanten Gewicht. Verlust von 13,5% HBr unter Bräunen u. Aufblähen. Das Prod., welches 9,98% N u. 31,48% Br enthält, riecht nicht mehr stechend, ist sehr hygroskop. u. verhält sich gegen W. u. NaOH wie A, unter Zurücklassung eines Prod. von dem gleichen Br-Gehalt. — *Bromovoprotein S.* Durch Lösen von A in n. NaOH, Ausfällen mit Essigsäure, Waschen u. Trocknen. Das Prod. enthält 13,56% N u. 4,73% Br. — Eine Erklärung für die Aufnahme so großer Br-Mengen durch Proteinstoffe kann noch nicht gegeben werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 158—62. Gent, agronom. Inst.) LINDENBAUM.

Rudolf Brill, Über Seidenfibroin. I. Ausgehend von dem Befund HERZOGS, daß der natürliche entbastete Seidenfaden, also das Fibroin, eine kristalline Substanz enthält, hat Vf. das Fibroin röntgenograph. untersucht. Die Ergebnisse sind im Original an der Hand von Tabellen ausführlich diskutiert u. es wird nachgewiesen, daß die aus dem Beugungsbild gezogenen Schlüsse mit den Ergebnissen der Hydrolyse nicht in Widerspruch stehen. Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden. Das Seidenfibroin ist ein Gemisch von mindestens 2 Proteiden, von denen das eine kristallin (Seidenkristall) ist. In allen untersuchten 9 Seidenarten ist derselbe Seidenkristall vorhanden (oder sehr wenig voneinander verschiedene). Für den Seidenkristall ergeben sich folgende Konst.-Möglichkeiten. Er besteht aus einer Verb., die ausschließlich Alanin u. Glykokoll in molekularem Verhältnis enthält. Aus Symmetriegründen scheidet ein ringförmig gebautes Mol. aus $4 \times$ d-Alanylglycinanhydrid mit peptidartiger Bindung aus. Es bleiben folgende Möglichkeiten offen. — 1. Glycyl-d-Alanin, d-Alanylglycin, Glycyl-d-Alaninanhydrid. 2. Polymerisationsprodd. der genannten Peptide u. des Anhydrids. 3. Polypeptide, die aus Glycyl-d-Alanin abwechselnd aufgebaut sind. Es würde dann im Elementarkörper von 4 Ketten je 1 Glycyl-d-Alanin vorhanden sein. (LIEBIGS Ann. 434. 204—17. 1923. Berlin-Dahlem, Kais. WILH.-Inst. für Faserstoffchemie.) POSNER.

John Arthur Wilson und Erwin J. Kern, Die Punkte geringster Schwellung von aschefreier Gelatine. Gegenüber einer Kritik von SHEPPARD u. ELLIOTT (65. Versammlung der American Chem. Soc.) haben Vf. ihre Verss. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2633; C. 1923. I. 457) mit von SHEPPARD erhaltener so gut wie aschefreier Gelatine wiederholt u. die beiden früher festgestellten Punkte minimaler Schwellung bestätigt gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3139—40. 1923. Milwaukee [Wisc.], Lab. von A. F. Gallun and Sons Co.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

Edgard Zunz und Jean La Barre, Abfall der Oberflächenspannung des Plasmas nach intravenöser Elektrargolinjektion. Nach schneller Injektion von 5—10 cem Elektrargol treten schockartige Symptome auf. Während des Temp.-Gipfels beträgt der Abfall der Oberflächenspannung 4—5 Dynen/cm (tonometr. Verf. von KOPACZEWSKI), $\frac{1}{2}$ Stde. später noch 2,5 Dynen/cm, nach 48 Stdn. wieder n. (C. r. soc. de biologie 90. 118—20. Brüssel, Univ.) WOLFF.

Hugo Kahho, Über die Einwirkung von Säuren auf die Hitzegerinnung des Pflanzenplasmas. V. (IV. vgl. Biochem. Ztschr. 123. 284; C. 1922. I. 286.) Die Koagulationstemp. von Zebrina pendula u. Viola tricolor wird in äquimol. Lsgg. der Neutralsalze durch schwache Konz. der Säuren (HCl, HNO₃, COOH-COOH von etwa $\frac{1}{100}$ -n. an u. niedriger) herabgesetzt; diese Erscheinung steht in engem Zusammenhang mit der Kolloidaktivität der Neutralsalze. Diese Depression der Koagulationstemp. ist am besten bei den ersten Gliedern der lyotropen Ionenreihe (Rhodaniden,

Jodiden) ausgeprägt u. nimmt allmählich in der Richtung $\text{CNS} \rightarrow \text{SO}_4$ ab, wobei die schwächeren Konz. der Säure ($\frac{1}{1000}$ -n. Oxalsäure) bei den meisten Salzen der lyotropen Reihe inakt. sind bezw. eine kleine Erhöhung der Koagulationstemp. erkennen lassen. Für die untersuchten Kationen gilt die Folge $\text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Mg} > \text{Ca}$, wobei die Koagulationstemp. am stärksten bei den K-Salzen herabgesetzt wird. Bei Ggw. von Ca-Salzen bleibt diese Temp. durch Säure fast unbeeinflusst. Die Depression unter den gegebenen Bedingungen ist eine Permeabilitätserscheinung u. hängt von der Menge der in die Zelle eingedrungenen Säure wie von der Geschwindigkeit des Eindringens ab. Die Salze lassen bei der Beeinflussung der Permeabilität des Plasmas für Säuren eine gute Übereinstimmung mit den Quellungsprozessen der toten Kolloide erkennen. (Biochem. Ztschr. 144. 104—14. Dorpat, Univ.)

WOLFF.

E₂. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Charles A. Shull und Ward B. Davis, *Keimverzug und Katalaseaktivität bei Xanthium*. Katalasegehalt u. Keimfähigkeit der Samen gingen stets parallel. (Botan. gaz. 75. 268—81. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 214. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

William Robert Fearon, *Urease*. Teil II. *Der Mechanismus der Harnstoffzymolyse*. (I. vgl. Biochemical Journ. 17. 84; C. 1923. I. 1632.) Der von MACK u. VILLARS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 505; C. 1923. III. 1577) angenommene Weg über Carbaminsäure scheint nicht den Tatsachen zu entsprechen, da die Ggw. dieser Säure in keiner Weise nachgewiesen werden konnte, während das Auftreten von Cyansäure u. NH_3 nachgewiesen ist. Es fand sich, daß Sojaurease imstande ist, Harnstoff aus alkoh. u. NH_3 aus wss. Lsg. zu adsorbieren, u. daß sie elektro-negative Ladung trägt. Vf. stellt sich ihre Wrkg. auf Harnstoff in groben Zügen so vor, daß sie sich mit ihm durch Adsorption vereinigt, ihn dann dissoziiert in NH_3 , das mit ihr vereinigt bleibt, u. Cyansäure, die durch das Lösungsm. in NH_3 u. CO_2 gespalten wird. CO_2 bezw. $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ verbinden sich mit adsorbiertem NH_3 u. machen dadurch Enzym frei. (Biochemical Journ. 17. 800—12. 1923. Dublin, Trinity Coll.)

SPIEGEL.

G. Nicolau, *Über die Wirkungen der Injektion verschiedener Substanzen in das Pflanzenparenchym*. Spritzt man eine 4—13%ig. NaCl-Lsg. in die Blätter von *Taraxacum officinale*, *Urtica dioica*, *Lamium album*, *Conium maculatum*, *Allium cepa* u. ä. Pflanzen, so verlieren diese Blätter ihre Turgescenz in etwa 1 Min.; es tritt eine sehr energ. Plasmolyse in den Zellen ein, die in einigen Tagen reversibel ist, wenn man mit W. auswäscht; bei Fortdauer der Plasmolyse stirbt aber das Blatt ab u. vertrocknet in einigen Tagen. Weniger konz. Lsgg., 1,25—2%ig, führen nicht zu Turgescenzverlust, die zugeführte Fl. nimmt aber einige Stdn. später an Vol. zu, das nach 2 Tagen etwa verdoppelt ist; vom 3. Tage an wird die Fl. resorbiert. 0,3—1%ig. Lsgg. werden von den ersten Stdn. ab resorbiert u. sind in einigen Tagen verschwunden. 1,5—10%ig. Lsgg. von CuSO_4 , CuCl_2 oder *Acetat* geben keine Plasmolyse, aber die Pflanzen beginnen nach einigen Stdn. vollständig zu welken (allgemeine Vergiftung). Bei 0,5—2%ig. Lsgg. stirbt nur das injizierte Blatt ab, noch in der Entw. befindliche Pflanzen werden aber in dieser gehemmt. (C. r. soc. de biologie 90. 148—49. Bukarest, Landw. Akad.)

WOLFF.

E. J. Sund und Vesta Holt, *Die Wirkung von Kaliumcyanid auf den Chlorophyllmechanismus von Nereocystis*. In Konz. von 0,00008 Mol bewirkte KCN vollständige, aber reversible Hemmung der Photosynthese, bei höherer Konz. (0,00016 Mol) im Lichte photodynam. Sensibilisierung. Auch nach Auswaschen bleibende Schädigung bewirken Konz. von 0,00032 Mol aufwärts. Im Dunkeln werden stärkere Lsgg. vertragen als im Hellen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 232—33. 1923. Friday Harbor [Washington], Puget Sound mar. biol. lab.; Ber. ges. Physiol. 21. 218—19. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

J. M. Brannon, *Einfluß gewisser Zuckerarten auf höhere Pflanzen*. Von den untersuchten Pflanzen wuchs Luzerne besser in Glucose-, Phleum in Fructoselsgg., Rettich in beiden gleich gut. Fructose wirkt giftig auf die Wurzel von Bryophyllum, Phleum u. besonders in der ersten Zeit auch auf Erbsen. (Botan. gaz. 75. 370—89. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 219—20. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

A. W. Reinhard, *Bildung von Stärke durch die Blätter höherer Pflanzen und Gegenwart von Zucker in den Nahrungsmitteln*. Bei Blättern von Bohnen, Erbsen u. weißer Akazie beförderte Tageslicht die B. von Stärke aus 10% ig. Zuckerlsgg., in denen die Blätter lagen. (C. r. soc. de biologie 89. 1274—75. 1923. Simferopol [Krim], Univ.) WOLFF.

Richard Harder, *Über die Bedeutung von Lichtintensität und Wellenlänge für die Assimilation farbiger Algen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 26; C. 1922. III. 62.) Die Verss. mit *Phormidium foecolarum* ergaben, daß die Algen sich sowohl an Lichtintensität wie an Lichtfarbe anzupassen vermögen. Pflanzen, die an starkes Licht angepaßt waren, assimilierten darin besser als in schwachem, Schattenpflanzen umgekehrt. Algen, die in intensitätsgleichem, aber verschiedenfarbigem Lichte aufgezogen u. chromat. komplementär angepaßt waren, assimilierten stets besser im Komplementärlicht. (Ztschr. f. Botanik 15. 305—55. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 218. Ref. OEHLKERS.) SPIEGEL.

Stanislaw Sierakowski, *Änderungen und Natur der Wasserstoffionenkonzentration in Bakterienkulturen*. In nicht gezuckerten, fl. Medien mit verschiedenem Anfangs-p_H tritt in den ersten 4 Tagen eine Regulation in Richtung p_H = 7 ein, u. zwar bei Colibacillen u. Choleravibrionen auf p_H = 7,6, Typhus- u. Paratyphusbacillen auf 7,1, Ruhrbacillen (SHIGA-KRUSE) auf 6,8. Später werden die Medien alkal. u. erreichen gleichen p_H. Die gebildeten alkal. Prodd. sind unbekannt. — Die Entw. erfolgt desto schneller, je näher der in den ersten Tagen zu erreichende p_H liegt, sie ist bei neutraler Rk. intensiver als bei alkal., in saurer stärker als in neutraler. Der p_H bleibt unverändert, wenn die Bakterien sich nicht mehr entwickeln. — Später als die alkal. Prodd. bilden die Bakterien flüchtige Säuren, namentlich CO₂, sodaß die Rk. des Mediums sauer wird. Offene Kulturen mit großer Oberfläche werden aber schnell wieder alkal., solche in fest verschlossenen Gefäßen werden nie alkal., wenn man nicht zur Absorption der CO₂ Kalk u. Soda zufügt. Wenn die Bakterien absterben, entweicht die CO₂ u. wird nicht neu gebildet, das Medium also wieder alkal. (C. r. soc. de biologie 89. 1371—73. 1923. Warschau, Epidemiol. Staatsinst.) WOLFF.

H. Braun und P. Löwenstein, *Über den Bacillus inconstans. Zugleich ein Beitrag zur Bedeutung der Züchtungstemperatur für die Entwicklung der Geißeln und des antigenen Apparates*. (Vgl. LIESS, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. 83. 193; C. 1919. III. 617. ORNSTEIN, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 91. 152; C. 1920. III. 849.) *Bac. inconstans* zeigt Schwankungen in der Vergärung von Saccharose u. Glucose, in B. von Indol u. in Beweglichkeit. Die nähere Unters. zeigte, daß diese Schwankungen nicht auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden können. Entw. des ektoplasmat. Geißelapp., im Zusammenhang damit Beweglichkeit u. B. gewisser Antigene lassen sich durch äußere Bedingungen beeinflussen, sie kommen nur bei niedriger Züchtungstemp. zustande, die vielleicht auch bei anderen Bakterien eine ähnliche Rolle spielt. Das Vermögen, *Saccharose zu vergären*, besitzen die einzelnen Individuen einer Kultur in verschiedenem Grade; die tüchtigsten vermögen diese Fähigkeit dauernd auf ihre Abkömmlinge zu vererben. Anders liegen die Verhältnisse bzgl. *Vergärung von Traubenzucker*. Alle Individuen vermögen ihn unter B. von Säure zu spalten, nur einzelne unter B. von Gas, u. es gelang nicht, daraus Reinkulturen zu züchten, deren Keime sämtlich die Gasbildung bewirken. — Die Schwankungen in der B. von Indol sind nur

scheinbar, dadurch bedingt, daß dieses von den Bakterien weiter zers. wird. Bei rechtzeitiger Prüfung läßt es sich in allen Kulturen nachweisen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 1—11. 1923. Frankfurt a. M., Univ.) SPIEGEL.

Charles George Lewis Wolf, *Der Einfluß der Oberflächenspannung auf das Bakterienwachstum*. Stalagmometr. Verss. mit Nährbrühen aus verschiedenen Rindfleischsorten u. Peptonpräparaten ergaben Oberflächenspannungen von 53,4—59,6 Dynen. Den größten Einfluß scheinen die Peptone zu haben, besonders das Wittesche. Seife wirkt stark herabsetzend, Sterilisation ändert diesen Einfluß nicht merklich. Dieser Zusatz behindert das Wachstum der meisten untersuchten Bakterien u. die Zers. von Glucose, nur *B. coli* zeigte sich von bemerkenswerter Indifferenz dagegen, *B. diphtheriae* dagegen von besonderer Empfindlichkeit. Bei Unterss. über Änderung der Oberflächenspannung im Laufe des Bakterienwachstums gab die Tropfenmethode, modifiziert durch Wägung bestimmter Tropfenzahlen, untereinander abweichende Werte. Es wurde deshalb der Zug an einem Pt-Ring gemessen u. hierfür eine besondere Wage (ausführliche Beschreibung u. Abb. im Original) konstruiert. Die Unters. damit ergab in Diphtheriekulturen zunächst Steigen der Oberflächenspannung (Adsorption von erniedrigenden Substanzen durch die jungen Zellen), dann Fallen (Freiwerden fettartiger Stoffe aus abgestorbenen Zellen), auch bevor alkal. Rk. (vgl. *Biochemical Journ.* 16. 541; C. 1923. I. 466) eintrat. Dieses Ergebnis bezieht sich auf Röhrenkulturen. In Kulturen mit großer Oberfläche (Fernbachflaschen) zeigte sich im Gegensatz dazu ständiger Anstieg der Oberflächenspannung, auch noch zu einer Zeit, wo das Wachstum prakt. aufgehört hatte. Der Anstieg ist steiler u. führt zu viel höheren Endwerten bei einem nichttoxinbildenden Stamm als bei einem toxinbildenden. Vielleicht hängt die B. oder Nichtb. von Toxin mit Fettgehalt der Bakterienhülle zusammen. (*Biochemical Journ.* 17. 813—26. 1923. Cambridge, ADDENBROOKES Hosp.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über die Autonomie des Bakteriophagen*. Als neue Stütze für die Ansicht, daß der Bakteriophage ein autonomes Lebewesen sei, berichtet Vf. folgende Beobachtungen: Er fand einen Bakteriophagen (*v*), der streng univalent ist, streng spezif. auf einen gleichzeitig aus Abszeßleiter isolierten Stamm von *Staphylococcus albus* (*V*) wirkt, hatte andererseits zur Verfügung *Gratias* Bakteriophagen *h*, der polyvalent ist, die Lyse zahlreicher *Staphylokokkenstämme*, besonders auch von *V*, bewirkt. Wären die Bakteriophagen Bakteriensubstanz in irgendeiner Form, so müßte, wenn man *h* auf Kosten von *V* fortzüchtet, er ebenso univalent werden wie *v*. Dies war aber nach einer Anzahl von Passagen, wobei von der ursprünglichen Bakteriophagensubstanz zufolge der vorgenommenen Verdd. kein Teil von der Größe eines Elektrons mehr vorhanden sein konnte, nicht der Fall, vielmehr bestand die Polyvalenz weiter. (*C. r. soc. de biologie* 90. 25—27.) SP.

E. Gildemeister und Kurt Herzberg, *Über das d'Herellesche Phänomen*. III. Mitteilung. (Vgl. GILDEMEISTER, *Berl. klin. Wchschr.* 58. 1355; C. 1922. I. 144.) Entgegen ihrer Vermutung fanden Vff. die B. von Lysin vom O₂-Partialdruck unabhängig. Der Nachweis gelang in Bouillonkulturen, die vorher nicht lyt. wirkten, schon nach 16std. Bebrütung u. 1maliger Filtration, in anderen Kulturen aber auch bei wochenlanger Züchtung unter täglicher Überimpfung u. Filtration nicht, doch vermuten Vff., daß dies bei Stämmen der Ruhr-, Typhus-, Coligruppe nur Sache der Ausdauer sei. Umwandlung gewöhnlicher Nährfl. verschiedener Zus. in solche mit lyt. Eigenschaften lediglich durch Filtration (PUTTER u. VALLEN) oder Reaktivierung von durch Hitze inaktivierten Lysin durch Berkefeldfiltration (SEIFFERT) gelang nicht. Aus durch Zerreiben mit Quarzsand u. nachfolgenden Druck von 4000 at gewonnenem Bakterienpreßsaft konnte keine Zellsubstanz erhalten werden, die durch Lysine zur B. lyt. Substanzen angeregt werden könnte. — Zur Best. der Anzahl lyt. Einzelteilchen ist eine näher beschriebene Auftropf-

methode ausgearbeitet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 12—19. 1923. Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

E. Gildemeister und Kurt Herzberg, *Über das d'Herellesche Phänomen*. IV. Mitteilung. (III. vgl. vorst. Ref.) *Isolierung der Lysine* gelang durch Adsorption an Kieselgur u. nachfolgendes Auswaschen mit NH_3 -Lsg. — Bei der *Filtration* durch Berkefeldkerzen zeigte sich die Durchgängigkeit für Lysine bei konstantem Filtrationsdruck u. konstantem Gehalt des Mediums an organ. Stoffen u. Salzen abhängig a) vom Alter der Kerze, b) vom Grade der Adsorbierbarkeit des Lysins, c) vom pH des Mediums, d) von der Größe der Lysinteilchen. Die mechan. Verstopfung (a) spielt bei den Lysinverlusten eine größere Rolle als (b). Erhöhung der $[\text{H}^+]$ kann völlige Zurückhaltung der Lysine in sonst gut durchlässigen Kerzen herbeiführen, Erhöhung der $[\text{OH}^-]$ umgekehrt schlecht passierende Lysine gut filtrierbar machen. Seitzfilter ließen weniger Lysine hindurch als Berkefeldfilter; sie wirkten nur mechan. sperrend, nicht adsorbierend. — Die im vorst. Ref. angegebene Methode zur Best. der Einzelteile wurde noch verbessert u. hat sich nun als durchaus zuverlässig erwiesen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. 91. 228—35. Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

E. Gildemeister und Kurt Herzberg, *Zur Frage der Destillierbarkeit und Flüchtigkeit der d'Herelle-Lysine*. V. Mitteilung. *Über das d'Herellesche Phänomen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die von OLSEN u. YASAKI (Klin. Wchschr. 2. 1879) behauptete Flüchtigkeit der Lysine konnte in Verss. der Dest. im Vakuum von 30 mm mit Raitmairschem Aufsatz ohne Capillarluftstrom bis zur Trockne nicht bestätigt werden. Wurde ein Capillarluftstrom angewandt, so wurde um so mehr Lysine in das Destillat übergeführt, je mehr das Vakuum durch den Luftstrom erniedrigt wurde. (Klin. Wchschr. 3. 186—87. Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

Fr. Reichert, *Untersuchungen über das d'Herellesche Phänomen*. Eingehende Besprechung der vorliegenden Angaben u. Nachprüfung durch eigene Verss. führen dazu, die D'HERELLESsche Anschauung über die Natur des lyt. Virus für die wahrscheinliche zu halten, ohne daß schon eine endgültige Entscheidung getroffen werden kann. Die anzunehmenden Körperchen werden als *Lysateinheiten* bezeichnet, ihre lyt. Eigenschaften gegen die einzelnen Bakterienarten, getrennte u. trennbare Qualitäten der Lysateinheiten, als *Virulenzeinheiten*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 235—68. Jena, Bakteriolog. Inst.) SPIEGEL.

Gertrud Meißner, *Über Bakteriophagen gegen Cholera vibriionen*. Solche konnten in dem Exsudat nach intraperitonealer Impfung von Meerschweinchen mit einer tödlichen Menge Cholerakultur u. geringen Mengen Choleraimmunserum (inkompletter PFEIFFERScher Vers.) nachgewiesen werden. Die Fortzüchtung gelang nur bei bestimmter alkal. Bk. (am besten wohl bei $\text{pH} = 7,3$), auch treten sehr frühzeitig viel lysoresistente Keime auf. Der Cholera-Bakteriophage ist gegen Hitze empfindlicher als die meisten anderen; schon $\frac{1}{2}$ Stde. bei 50° schwächt seine Wrkg. erheblich u. $\frac{1}{3}$ Stde. bei 65° hebt sie ganz auf. Der Bakteriophage kann auch bei n. Meerschweinchen vorkommen; wo dies nicht der Fall ist, bleibt das Exsudat auch nach dem PFEIFFERSchen Vers. unwirksam. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 149—54. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

José Garra, *Die Aminosäuren in ihrer Beziehung zur Pigmentbildung des Bacillus pyocyaneus*. Nach Zusammenstellung der bisherigen Befunde über Beeinflussung der B. von Farbstoff durch Pyocyaneus in gewöhnlichen u. syntbet. Nährböden berichtet Vf. über eigene Unterss. mit Uschinskischer FL, in der als N-Quelle statt Asparagin u. NH_4 -Lactat die folgenden Aminosäuren gesetzt waren: Alanin, Glykoll, Leucin, Tyrosin, Tryptophan. Die B. des Farbstoffs geht nicht parallel mit der Üppigkeit des Wachstums; dieses ist z. B. bei Tryptophan sehr üppig, doch erfolgt damit nie Farbstoffproduktion, ebensowenig bei Leucin, das weniger starke

Entw. ermöglicht. Alanin liefert Pigment in größter Menge u. von andauernder Färbung, Tyrosin u. Glykokoll entwickeln zunächst weniger kräftig Farbstoff u. erreichen trotz späterer Zunahme das Alanin nie vollständig. Stets entwickeln sich sowohl Pyocyanin als gelbes Pigment, wenn überhaupt B. von Farbstoff eintritt. Das Versagen des Tryptophans dürfte sich so erklären, daß es als Ganzes vom Pyocyanus verwertet wird. Mit Indol als N-Quelle trat keine B. von Farbstoff, aber auch nur ganz unbedeutende Entw. ein, u. auch bei Indol + Alanin blieb die Vermehrung viel spärlicher als mit Alanin allein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 154—59. Modena, K. Univ.) SPIEGEL.

B. Kudicke und E. Evers, *Über den Einfluß von Zuckerarten und Alkoholen der Zuckerreihe auf die Beweglichkeit der Trypanosomen in vitro*. Glycerin fördert in mittleren Konz. ebenso wie Glucose die Beweglichkeit der Trypanosomen, während Glycerinaldehyd u. Glycerinsäure ohne solche Wrkg. sind, ebenso wirken Erythrit, Xylose, Arabinose, Rhamnose, Galactose bedeutend geringer. Mannit, Dulcitol sind ohne Wrkg., Sorbit zeigt geringen Einfluß in den ersten 2 Stdn. Glucosäure, Zuckersäure, Schleimsäure fördern nicht, ebenso Rohrzucker u. Milchsucker, während Maltose wirkt. Weder Stärke noch Inulin fördern die Beweglichkeit der Trypanosomen. Zusatz von K-Citrat ändert diese Ergebnisse prinzipiell nicht. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 101. 317—26. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) WOLFF.

Fred W. Tanner und Earl Ryder, *Die Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf hefeähnliche Pilze*. II. (I. vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 740; C. 1920. III. 773.) Die Hefezellen bleiben nur wenig länger lebensfähig als Bakterien, ein Unterschied, der sich durch die verschiedene Größe erklärt. Pigmenthaltige Hefen sind widerstandsfähiger als weiße. Ultraviolettbestrahlung unreiner Hefekulturen steigert ihre Gärkraft nicht. (Bot. gaz. 75. 309—17. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 215. Ref. GARTENSCHLÄGER.) SPIEGEL.

A. Fernbach, *Die Wirkung ultravioletten Lichtes auf Hefe*. Ultraviolette Strahlen erhöhen nach Verss. von DE FAZI die Lebenskraft an sich noch gut wirksamer Hefe. Diese Einw. hält sich durch mehrere Generationen hindurch. (Annales de la Brass. et de la Dist. 22. 97; Brewers Journ. 59. 654. 1923.) RÜHLE.

E₃. Tierchemie.

Maki Takata, *Zur Frage des Nachweises und des Verhaltens der Lipase im menschlichen Magen*. Neben der bei alkal. Rk. im Magen zerstörten Magenlipase findet sich noch eine gegen Alkali beständige enterogene Lipase. Das Reaktionsoptimum der gastrogenen Lipase liegt bei $p_H = 5-6$, das der Pankreas- u. Darmlipase bei etwa $p_H = 8$. Auch im Sekret des speisefreien Magens kommt Magenlipase vor. Atropin steigert die Absonderung von Pankreaslipase. (Ztschr. f. klin. Med. 98. 120—25. Berlin.) LEWIN.

Gerhard Domagk, *Die chemische Zusammensetzung des Herzmuskels bei verschiedenen Erkrankungen*. Bei trüber Schwellung des Herzmuskels zeigt sich eine prozentuale Vermehrung des N des koagulablen Eiweißes, bei Schwielen u. Nekrosen ist er vermindert. Stark vermehrt ist die absol. Menge des koagulablen Eiweißes bei Hypertrophie, vermindert bei Atrophie. Die Rest-N-Werte waren erhöht bei tuberkulöser Knochencaries u. bei Diabetes. Frische Einschmelzungsherde im Myocard bedingen Anhäufung von Rest-N. Sehr hohe Rest-N-Werte zeigt der Herzmuskel bei akuter gelber Leberatrophie, bei Nierenerkrankungen, wenn Glomeruli u. Gefäße geschädigt sind. Bei Amyloid- u. Lipoidnephrosen fand sich nur dann ein erhöhter Rest-N, wenn noch Einschmelzungsherde im Körper bestanden. Der Fettgehalt war erhöht bei Anämien u. Aorteninsuffizienz. Ge-

steigerter W.-Gehalt ist typ. bei Atrophie, besonders bei Tuberkulose. (Ztschr. f. klin. Med. 98. 171—219. Kiel.) LEWIN.

A. Jess, *Der Cholesteringehalt des Glaskörpers*. In frisch enucleierten Rinder- augen fand Vf. nur durchschnittlich 0,0048% Gesamtcholesterin, viel weniger als im Blute. (v. GRAEFES Arch. f. Ophth. 112. 80—88. 1923. Gießen, Univ.-Augenklin.; Ber. ges. Physiol. 21. 112. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

E₄. Tierphysiologie.

Hedley B. Marston, *Die Azin- und Azoniumverbindungen der proteolytischen Enzyme*. I. Es handelt sich um die Ndd., die nach ROBERTSON (Journ. Biol. Chem. 2. 343; C. 1907. I. 901) in Enzymlagg. durch Safranin entstehen u. nach HOLZBERG (Journ. Biol. Chem. 14. 335; C. 1913. II. 162) proteolyt. wirksam sind. Aus Trypsinlagg. läßt sich so das gesamte Ferment vollständig ausfällen u. zu mindestens 70% der ursprünglichen Aktivität im Nd. wiederfinden. Die vollständige Ausfällung gelang ebenso mit anderen Azinen (Eurhodinen, Safraninen, Indulinen), soweit sie in W. l. sind. Das Enzym lagert sich direkt an den N, die Farbe ändert sich dabei von Rot in Violett. Die Leukoverbb. sind unwirksam. Lipolyt. u. diastat. Enzyme gehen in die Ndd. nicht ein, dagegen alle proteolyt. Enzyme aus ihren verschiedenen Lagg. vollständig, so außer Trypsin auch Pepsin, Erepsin, Papsin. Aus dem Pepsin-Azinnd. kann das Pepsin durch verd. HCl freigemacht werden. — Im Anschlusse erwähnt Vf. seine Ansicht über *Struktur des Eizweißes*, das danach wesentlich aus Polydiketopiperazinen bestehen soll. — Ferner wird auf die Verwendbarkeit der Azinfarbstoffe zum *Nachweise von proteolyt. Enzymen in Zellen* hingewiesen. (Biochemical Journ. 17. 851—59. 1923. Adelaide [Südastralien], Univ.) SPIEGEL.

Kazuo Nagai, *Der Einfluß verschiedener Salze auf die Wirksamkeit von Trypsin und Erepsin*. Trypsin wird durch mehrwertige Kationen in geringer Konz. kaum beeinflusst, in höherer gehemmt, durch Al mehr als durch Ca. Bei mehrwertigen Anionen liegt zwischen unwirksamer u. hemmender Konz. eine Zone der Beschleunigung. Der Einfluß ist je nach der Acidität verschieden. „Trypsin ist wohl kein einheitliches Enzym“. — Für Erepsin, dessen p_H-Optimum bei 8,0 liegt, wirken CaCl₂ u. Na₂SO₄ beschleunigend. Die Salze wirken auf Substrat u. Enzym. (Journ. of biochem. 2. 229—37. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 287. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

P. Carlier, *Vergleichende Untersuchungen über die Alkalireserve im Blut und in Ergüssen*. Die Alkalireserve ist in Blut u. mechan. Ergüssen die gleiche, bei entzündlichen aber stark verschieden mit wechselndem Überwiegen. Die Reserve fällt in beiden Fll. unter CaCl₂-Einw. proportional der zugeführten Menge. Im allgemeinen sind die Schwankungen in den Ergüssen größer als im Blut. (C. r. soc. de biologie 89. 1313—15. 1923. Straßburg, Med. Klin. B.) WOLFF.

P. Carlier, *Wirkung des CaCl₂ auf die Alkalireserve bei entzündlichen Erkrankungen in Beziehung zum Anfangszustand des Blutes*. Auf Grund der Acidose bzw. Alkalose kann die CaCl₂-Medikation nicht präzisiert werden, da die Einw. nicht stets die gleiche ist. Im allgemeinen wird die krankhaft gesteigerte Reserve (z. B. Lungenentzündungen) durch CaCl₂ herabgedrückt. (C. r. soc. de biologie 89. 1315—16. 1923. Straßburg.) WOLFF.

O. Budde und E. Freudenberg, *Über die Dissoziation des Blutkalks*. Bei dem Vers., Ca⁺⁺ im Dialysat des Venenblutes gegen 0,9%ig. NaCl-Lsg. direkt nach BRINKMAN u. VAN DAM zu messen, wurden nur Bruchteile der nach der Ronaschen Formel berechneten Werte gefunden. Der Grund wurde zunächst in den N-haltigen Verbb. des Dialysats gesucht, u. es wurde in der Tat gefunden, daß durch Zusatz von Glykokoll oder Harnstoff zu künstlichen Salzlsgg. eine Entionisierung von Ca⁺⁺

herbeigeführt wird, offenbar durch B. von Amphisalzen. Ferner setzen Phosphate u. Vermehrung von Cl⁻ die Dissoziation der Ca-Salze herab. (Klin. Wchschr. 3. 232. Marburg, Univ.) SPIEGEL.

L. Blum und A. Klotz, *Über den Ca- und Mg-Gehalt des Blutes Krebskranker*. Ca wurde in 8 Fällen n. gefunden, in einem etwas vermehrt, in 2 vermindert; Mg in 7 Fällen n., in einem leicht vermehrt. (C. r. soc. de biologie 89. 1335—36. 1923. Straßburg, Med. Klin. B.) WOLFF.

Cäsar und Schaal, *Beitrag zum Verhalten von Blutzucker und Reststickstoff bei sportlichen Leistungen*. Unters. gelegentlich eines Wettlaufs ergaben deutliche Erhöhung des Blutzuckerspiegels bis auf mehr als das Doppelte, u. zwar schon 20—46 Min. nach dem Lauf. Der Blutrest-N war nur bei einem Läufer über die n. Grenze hinaus erhöht. In einigen Fällen fand sich eine Abnahme des Rest-N. (Ztschr. f. klin. Med. 98. 96—99. Freiburg i. Br.) LEWIN.

R. Niemeyer, *Über Blutzuckerreaktion*. Die Rk. auf Zuckerezufuhr zeigt weder bei Gesunden noch bei Diabetikern einen konstanten Charakter. Vf. beobachtete auch eine paradoxe alimentäre Blutzuckerrk., nämlich eine Senkung des Blutzuckerspiegels nach Zuckerezufuhr. Die Blutzuckerrk. ist mehr Ausdruck der Kohlenhydratverteilung als der Kohlenhydratverwertung. (Ztschr. f. klin. Med. 98. 132—45. Köln.) LEWIN.

Kanshi Fukushima, *Beiträge zur glykolytischen Wirkung des Blutes*. II. Mitteilung. *Versuch bei den Warmblütern mit dem Phosphatgemisch*. III. Mitteilung. *Versuch mit dem Citratgemisch bei den Kaltblütern*. (I. vgl. Journ. of biochem. 1. 151; C. 1922. III. 583.) II. Die glykolyt. Wrkg. von defibriniertem Kaninchenblut wurde innerhalb der ersten 3 Stdn. am stärksten gefunden, nahm dann allmählich ab, war aber bei Ggw. einer mäßigen Menge Phosphatgemisch noch nach 96 Stdn. nachweisbar. — III. Für die Glykolyse durch defibriniertes Krötenblut nach Zusatz von Citratgemisch ($p = 7,623$) wurde die optimale Temp. bei 15° gefunden, wobei der Zucker in den ersten 3—6 Stdn. deutlich, dann nur noch allmählich abnimmt. Bei 25° wurde kein Zucker mehr zers. (Journ. of biochem. 2. 447—53. 455—60. 1923. Osaka, Med. Akad.; Ber. ges. Physiol. 21. 253. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

Marcell Landsberg, *Über die Hyperglykämie nach Einnahme von Adrenalin*. Nach 2 mg oral ist der Blutzucker bei Diabetikern u. anderen innersekret. Störungen erhöht, woraus zu schließen ist, daß nicht die gesamte Adrenalinmenge in der Leber zerstört wird. (C. r. soc. de biologie 89. 1342—43. 1923. Warschau, Univ.) WF.

M. Garofeano und M. Dérévici, *Über die Entwicklung der Cholesterinämie während des Peptonshocks*. Beim Hunde besteht dabei eine leichte u. inkonstante Verminderung des Serumcholesterins (10 Min. nach Auslösung des Shocks). Wiederinjektion der gleichen Menge Pepton-Witte erzeugt dagegen eine leichte Hypercholesterinämie. (C. r. soc. de biologie 90. 153—54. Jassy, Lab. f. allg. Path. u. Ther.) WOLFF.

Ernest F. Bostrom, *Studien über die Faktoren, die einen schnellen An- oder Abstieg der Zahl der roten und weißen Blutkörperchen im Blutstrom hervorrufen*. I. *Säuren und Basen*. An Hunden u. Katzen ruft intravenöse oder subcutane Injektion von NaHCO_3 einen Anstieg der roten u. weißen Zellen im Herzblut hervor bei gleichzeitigem umgekehrten Verh. in den Hautgefäßen, der Leber u. der Milz. Bei HCl umgekehrtes Verh. (Amer. Journ. Physiol. 67. 291—99. New York, Univ. u. Bellevue Hosp. Med. Coll.) WOLFF.

M. Semerau-Siemianowski und T. Milewski, *Einfluß intravenös zugeführten destillierten Wassers auf das menschliche Blut*. Bei 1—2 ccm zweifach dest. W. pro kg Gewicht intravenös an Gesunden entsteht etwa das Bild der „hämoklas. Krise“ unter geringen subjektiven Nebenerscheinungen. Das dest. W. wirkt also wie ein Kolloid, das aber die wirksamen Kolloide erst im Organismus herstellt

durch Abtrennung solcher aus den Blutalbuminen oder durch Änderung der physikal. Konst. der nativen Kolloide. (C. r. soc. de biologie 89. 1353—55. 1923. Warschau, Univ.) WOLFF.

Georges Joannides, *Über die lytische Wirkung der Galle (oder des Natriumtaurocholats) und über das lytische Phänomen im allgemeinen.* In einem Gemisch mit Serum oder anderen Kolloiden mit Taurocholatslg. werden Hammelerythrocyten nicht hämolysiert, wohl aber sofort nach Zusatz von Hyposulfitlg., die die Oberflächenspannung der Kolloide erniedrigt. — Im Bordet-Gengouschen Gemisch erfolgt die Hämolysen nicht mehr, wenn man die in den vorherigen Verss. wirksame Menge Taurocholats zufügt; dieses muß also die Eiweißstoffe so verändern, daß sie die Eigenschaft als Komplement bezw. Sensibilisator verlieren. — Fügt man zu Blutkörperchen $HgCl_2$, in für sich nicht wirksamer Konz. u. nach 20—30 Min. $\frac{1}{100}$ -NaOH (für sich ebenfalls unwirksam), so tritt schnelle Hämolysen ein. Das gleiche erfolgt mit $HgCl_2$, u. Komplement, nicht aber mit spezif. Sensibilisator u. NaOH. (C. r. soc. de biologie 90. 40—41. Inst. PASTEUR hellénique.) SPIEGEL.

Josef Vorschütz, *Worauf beruht die verschiedene Ladung der Erythrocyten verschiedener Menschen- und Tierrassen?* Vf. führt die Verschiedenheit der Senkungsgeschwindigkeit auf den verschiedenen Eiweißgehalt der serumfrei gewaschenen Körperchen zurück. (Ztschr. f. klin. Med. 97. 39—42. 1923. Köln, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 245—46. Ref. SCHNITZER.) SPIEGEL.

Dana W. Atchley, Robert F. Loeb, Ethel M. Benedict und Walter W. Palmer, *Physikalische und chemische Studien über menschliches Blutserum.* II. *Untersuchung von 29 Nephritisfällen.* III. *Untersuchung bei verschiedenen Krankheiten.* (I. vgl. Arch. of internal med. 31. 606; C. 1924. I. 788.) II. Bei leichten Fällen von akuter Nephritis wichen die Werte bis auf gelegentliche Erhöhung von Rest-N kaum von n. ab, Cl meist an der oberen Grenze, Eiweiß trotz Ödemen vermindert. Bei chron. Nephritis fand sich meist ein konstantes Verhältnis zwischen Salzgehalt u. spezif. Leitfähigkeit, nur in 5 Fällen erhebliche Erhöhung dieser absol. u. im Verhältnis zum Salzgehalt, die mit Ausschwellung der Ödeme schwand, ohne daß Eiweiß- u. NaCl-Gehalt sich änderten. — Bei Urämie konnte niedriger Cl-Gehalt mehrfach festgestellt werden, ohne daß immer niedriger Na-Gehalt damit einherging. Das Verhältnis von spezif. Leitfähigkeit u. Cl-Konz. war auch in diesen Fällen konstant. — III. In verschiedensten Krankheiten förderte die Unters. der Blutkonstanten nichts wesentlich Neues zutage. (Arch. of internal med. 31. 611—15. 616—21. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hosp. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.; Ber. ges. Physiol. 21. 261. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

Giuseppe Sunzeri, *Über die koagulierende Wirkung des Blutserums.* Plasma, vom Hunde nach Injektion von Morphin gewonnen u. entsprechend der Angabe von DOYON spontan nicht gerinnend, gerinnt nach Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. n. Hundeserum in 2—3 Std. Das Serum wirkt hier durch seinen Gehalt an Thrombin, doch kommt die Gerinnung auch zustande, wenn dieses durch Erhitzen vernichtet ist. Ähnlich wirkt Serum bei Schildkrötenplasma, das spontan erst nach Tagen gerinnt, u. bei Oxalatplasma nach Entfernung des Oxalatüberschusses durch Dialyse, in diesen Fällen durch seinen Gehalt an hitzebeständiger Thrombokinase. (Arch. internat. de physiol. 21. 108—11. 1923. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 247 bis 248. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Kurt Dresel, *Chondroitinschwefelsäure im Serum. Ein Beitrag zur Frage der Beziehungen zwischen Amyloid und Chondroitinschwefelsäure.* Im Serum von Amyloidkranken, aber auch von Lipoidnephrotikern konnte Vf. Vermehrung der Chondroitinschwefelsäure, dann durch Zusatz von verd. Essigsäure als Eiweißverb. fällbar, nachweisen. In nicht amyloidentarteten Organen eines Amyloidkranken wurde Ver-

mehring des Gesamt-SO₄ festgestellt. Dies läßt daran denken, daß der (gelegentliche) Befund von Chondroitinschwefelsäure im Amyloid nur auf Retention dieser in der Norm mit dem Harn ausgeschiedenen Substanz zurückzuführen ist. (Klin. Wechschr. 2. 2344—45. 1923. Berlin, Charité.) SPIEGEL.

Aldo Lorenzini, *Über den Kreatinidgehalt des Harnes beim gesunden und kranken Kinde*. Im allgemeinen ist dieser Gehalt beim Kinde (2—13 Jahre) etwas geringer als beim Erwachsenen, beim gesunden Kinde absol. in 24 Stdn. 0,40—0,70 g, relativ (pro kg Körpergewicht) 0,01—0,03 g, beim kranken absol. 0,08—1,66 g, relativ 0,006—0,09 g. Bei Infektionskrankheiten (Typhus, lobärer Pneumonie, akutem Gelenkrheumatismus) war er besonders im Beginn gesteigert, bei lange anhaltendem Fieber zurückgehend. Vermehrung von Kreatinin (u. Kreatin) fand sich besonders bei Chorea, Tetanie, hyster. Krämpfen, Myoklonie. Bei Encephalitis war Kreatinin unverändert, Kreatin fehlend oder nur in Spuren, bei Polyneuritis fast völliges Fehlen, bei 1 Fall von progressiver Muskeldystrophie Kreatinin hoch, Kreatin gering. Bei Tuberkulose war im allgemeinen Kreatinin vermehrt, Kreatin mäßig. Ferner wurde Steigerung des Kreatinins gefunden bei einer bösartigen Nierengeschwulst u. bei Myxödem, Verminderung bei Nierenerkrankungen u. bei Herz- u. Gefäßstörungen im Zustande der Dekompensation. (Bull. d. science med. 10. 245—64. 1922. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 259—60. 1923. Ref. ASCHENHEIM.) SPIEGEL.

A. H. Ebeling, *Wirkung der Aminosäuren auf das Wachstum der Fibroblasten*. (Vgl. CABREL u. EBELING, Journ. Exp. Med. 37. 653; C. 1923. III. 570.) Aminosäuren sind zwar bei passender Konz. für Fibroblasten nicht giftig, können sogar ihre Wanderungsgeschwindigkeit vorübergehend erhöhen, führen aber nicht zur Vermehrung ihres Gewichtes. Der Bedarf des Bindegewebes an N für die Synthese des Protoplasmas scheint unter gewöhnlichen Umständen nicht durch Aminosäuren gedeckt zu werden. (C. r. soc. de biologie 90. 31—33. New York, ROCKEFELLER Inst.) SPIEGEL.

Marcell Landsberg, *Über den Harnstoffgehalt im Speichel*. (C. r. soc. de biologie 89. 1343—44. 1923. — C. 1923. III. 82.) WOLFF.

H. Behrendt, *Über den Einfluß von Phosphat und Bicarbonat auf die Dissoziation des Kalkes im Liquor cerebrospinalis*. Bei Messung der Ca-Konz. des kindlichen Liquors nach BRINKMAN u. VAN DAM (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 417; C. 1920. II. 515) sind bei durchschnittlichem pH = 7,6—7,7 von der Gesamt-Ca-Menge (im Mittel 5 mg-%) 20% ionisiert = 1 mg-% Ca-Ionen. Insgesamt dürfte die Ca⁺⁺-Menge infolge der etwas höheren Acidität größer sein. Durch NaHCO₃ u. Na₂HPO₄ wird eine starke Verminderung der Ca-Dissoziation bewirkt. Der entionisierende Einfluß des HPO₄-Ions ist unter den geprüften Bedingungen mehr als doppelt so stark wie der des Bicarbonations. (Biochem. Ztschr. 144. 72—80. Marburg, Univ.) WOLFF.

R. Cestan, M. Drouet und H. Colombiès, *Untersuchungen über die Harnsäure der Spinalflüssigkeit. Die Formen der Harnsäure bei klinisch Gesunden*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 89. 371; C. 1923. III. 1236.) Im Liquor findet sich freie wie gebundene Harnsäure; der Gehalt an freier ist konstant im Mittel 0,004 g in 1000 ccm, während der Spiegel der gebundenen schwankt. Da der Gesamtgehalt 0,014 g in 1000 ccm beträgt, überwiegt also die gebundene ohne bestimmtes Verhältnis zwischen beiden. Die Folinsche Ag-Methode bestimmt nur die freie Harnsäure. (C. r. soc. de biologie 89. 785—87. 1923. Toulouse, Med. Fak.) WOLFF.

Alfons Mader, *Die essentiellen Aminosäuren in der Kuh- und Frauenmilch*. Kurzes Ref. nach Klin. Wechschr. vgl. C. 1922. III. 853. Daß es sich um Aminosäuren handelt, beweist die Ninhydrinrk. in den Ultrafiltraten. Wesentlichen Einfluß auf die Oberflächenspannung der Milch scheinen sie nicht zu üben. (Jahrb. f.

Kinderheilk. 101. 281—94. 1923. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 183—84. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Edward B. Meigs, *Der Mineralstoffbedarf von Milchkühen. Gegenwärtiger Stand dieser Frage.* Besprechung von wesentlich prakt. Bedeutung. (Journ. of dairy science 6. 46—53. 1923. Washington [D. C.], U. S. Dep. of Agric.; Ber. ges. Physiol. 21. 224. Ref. KRZYWANEK.) SPIEGEL.

E. J. Slanetz, *Die Wirkung des Autoklavierens auf den Vitamingehalt der Milch.* Vf. beobachtete bei Mäusen, die durch vitaminfreie Kost erheblich an Gewicht abgenommen hatten, steilen Anstieg desselben auf Verfütterung von autoklavierter Milch u. schließt daraus, daß deren Vitamingehalt durch die Sterilisierung nicht beeinträchtigt sei. (Journ. of dairy science 6. 237—42. 1923. Storrs, Connecticut agricult. coll.; Ber. ges. Physiol. 21. 229—30. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

W. Cramer, *Über die Wirkungsweise der Vitamine.* Die allgemeine Ernährungsstörung bei Mangel an Vitamin B konnte auf Atrophie des lymphoiden Gewebes (dadurch Hemmung der Resorption u. Assimilation der Nährstoffe aus dem Darm) bezogen werden. Bei Mangel an Vitamin A fand sich am Rattendünndarm Atrophie der Zotten u. Nekrose ihrer freien Enden, ferner V. von Bakterienmassen im Lumen der Darmschleimdrüsen, das einen Schlüssel für das Auftreten von Infektionen u. die zunehmende Verminderung der Blutplättchen (vgl. CRAMER, DREW u. MOTTRAM, Proc. Royal Soc. London, Serie B 23. 449; C. 1922. III. 642) gibt, die im Abwehrkampf verbraucht oder infolge atroph. Veränderungen in ihrer Bildungsstätte nicht regeneriert werden. Licht wirkt dem entgegen, indem es die B. von Blutplättchen anregt. (Lancet 204. 1046—50. 1923. London, Lab. of imp. cancer res. fund; Ber. ges. Physiol. 21. 224—25. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Ralph Hoagland, *Antineuritische Wert des Schweinemuskels.* Bäcker-, Brauerhefe u. Schweinemuskel werden auf Vitamin B an Tauben ausgewertet. 5% des Nahrungsgew. an Bäcker- oder 4% an Brauerhefe können in einer 56tägigen Versuchsperiode die Tauben nicht vor Polyneuritis schützen, jedoch vermögen es die doppelten Mengen. Von getrocknetem Schweinemuskel genügen 5%. (Amer. Journ. Physiol. 67. 300—8. Washington, U. S., Dep. of Agricult.) WOLFF.

W. Cramer, A. H. Drew und J. C. Mottram, *Über das Verhalten der Plättchen bei Vitamin A-Mangel und über die Technik, sie zu zählen.* Vf. bestätigen die früheren Befunde (Proc. Royal Soc. London, Serie B 23. 449; C. 1922. III. 642) entgegen negativen von BEDSON u. ZILVA u. betonen die von ihnen benutzte Zähltechnik u. gute Optik als notwendig für Erreichung richtiger Ergebnisse. (Brit. Journ. of exp. pathol. 4. 37—44. 1923. London, Lab. imp. cancer res. fund; Radium Inst.; Ber. ges. Physiol. 21. 246—47. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

Jean Effront, *Absorption der H- und OH-Ionen durch die Pflanzenpülpe.* (Vgl. Moniteur scient. [5] 13. 3; C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 799; C. 1923. I. 1516. III. 1044.) Bei Karotten- u. Blumenkohlpulver fällt die relative Größe der Absorption, z. B. von $\frac{1}{10}$ -n. HCl, mit steigenden Absorbensmengen. Die Absorptionsstärke für Säure u. Alkali wurde bei einer größeren Reihe von Gemüsen bestimmt. Blumenkohl überragt sie alle (roh oder gekocht); namentlich bei rohen Kartoffeln u. Erbsen ist die Absorption gering. (C. r. soc. de biologie 90. 103 bis 106.) WOLFF.

Jean Effront, *Einfluß der Pflanzenpülpe auf die Reaktionen des Verdauungstraktes.* Alle Preßrückstände von Gemüsen, Früchten u. Salaten vermögen gleichzeitig Säure u. Alkali zu absorbieren. Der Grad ist von der Gemüsesorte abhängig. Kochen verändert die Eigenschaften der Pülpn weitgehend; die Absorptionsfähigkeit für Säure wächst, die für Alkali nimmt ab. Die Absorptionskraft von Karotten u. gedörrten Pflaumen wächst mit der Konz. des Absorbendum. Diese Pülpn

können daher die Rk. des Milieus regulieren. (C. r. soc. de biologie 90. 106 bis 108.) WOLFF.

Shin Shima, *Beitrag zum Studium der Pepsinverdauung*. Die Pepsinverdauung wird beschleunigt durch mehrwertige Anionen (Sulfat, Citrat, Ferrocyanid), gehemmt durch mehrwertige Kationen (Mg-, Ba-, Ca- u. Al-Chloride). pH -Optimum 1,5, Temp.-Optimum 40°. 6std. Erhitzen auf 50° zerstört das Pepsin fast vollständig. (Journ. of biochem. 2. 207—28. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 287. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

E. Toennissen, *Kohlenhydratstoffwechsel und Pankreas*. Vf. ist der Ansicht, daß der Abbau der Kohlenhydrate bis zur Milchsäure ohne Beteiligung des Pankreas verläuft, dieses erst bei deren weiterem Abbau tätig ist. B. von *Brenztraubensäure* durch Pankreas ließ sich nicht nachweisen, wohl aber von *Acetaldehyd*, durch Kombination von Pankreasbrei u. Muskelbrei mehr als durch jeden allein, mehr noch durch Pankreasbrei + Muskelkochsaft (Koferment) u. weiter erhöht durch Zusatz von Parathyreoidin. Daß diese B. aus Milchsäure erfolgt, ist wahrscheinlich, aber noch nicht erwiesen. *Insulin* wirkte eher schwächer als Pankreasbrei. (Klin. Wechschr. 3. 212—13. Erlangen, Med. Klin.) SPIEGEL.

Fred Wilbert Ward, *Das Schicksal der Indolpropionsäure im tierischen Organismus*. Die Unterss., bei denen wesentlich mit Hilfe der Absorptionsspektren (vgl. S. 1484) die Art der Umwandlung verfolgt wurde, ergab, daß Indolpropionsäure im tier. Organismus anscheinend am α -C des Pyrrolringes unter B. eines α -Oxindols in Enol- oder Ketoform oxydiert wird. *Indoläthylalkohol* wird zu *Indolessigsäure* oxydiert, *Indolcarbonsäure* anscheinend unverändert, lediglich in konjugierter Form, ausgeschieden. Diese kann daher keine Zwischenstufe bei der Umwandlung der Indolpropionsäure sein. (Biochemical Journ. 17. 907—15. 1923. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Wm. D. Fleming, *Stoffwechselmechanismus bei Beriberi*. Der Grundstoffwechsel ist wie bei Gesunden, respirator. Quotient n.; n. kalor. Ausnutzung von Eiweiß, Fett u. Kohlenhydraten, n. Nierenfunktion. (Philippine Journ. of Science 23. 407—11. 1923. U. S. Army Med. Dep. Research Board.) WOLFF.

C. Ciaccio und G. Mantarro, *Beitrag zum Fettstoffwechsel unter krankhaften Bedingungen*. I. Mitteilung. *Wirkung der isolierten Leber von Hunden, die einer chronischen Vergiftung mit verfärbenden Giften ausgesetzt waren, auf Fettsubstanzen*. (Vgl. CIACCIO u. JEMMA, Ann. di clin. med. 11. 260; C. 1922. III. 298.) Die Lebern der vergifteten Tiere verhielten sich wie die von Hungertieren. Es schien in beiden Fällen sowohl die fettspeichernde als die fettspaltende Funktion gelitten zu haben. Als Gifte waren A., P u. As benutzt. (Arch. di scienze biol. 4. 263 bis 277. 1923. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 241. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Pompeani, *Über die Wirkung der Salze der seltenen Erden auf die Ausscheidung der Harnsäure*. Die Unterss. wurden auf Grund der bekannten Tatsache, daß Mesothorium u. ThX die Ausscheidung von Harnsäure fördern, vorgenommen. Kleine Gaben (meist 5 Mikrogramm) Th-Salze übten, subcutan während vegetar. Diät gegeben, einen solchen Einfluß nicht aus, ebensowenig Salze von Cs u. Di, wohl aber Salze von Sm u. besonders von Y, besser noch Gemische der letzten mit solchen von Sm oder Cs. (C. r. soc. de biologie 90. 2—4.) SPIEGEL.

O. Wuth, *Über den Eisengehalt des Gehirns. Zu der Arbeit von H. Spatz*. Die von SPATZ (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 77. 261; C. 1923. I. 376) histochem. nachgewiesenen Intensitätsänderungen gehen chem. (nach NEUMANN'S Verf.) nachweisbaren Änderungen des Fe-Gehaltes in einzelnen Gehirnzentren parallel. (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 84. 474—77. 1923. München, Dtsch. Forschungsanst. f. Psychiatrie; Ber. ges. Physiol. 21. 266. Ref. UNGER.) SPIEGEL.

Hermann Bernhardt, *Zur Stoffwechsele Wirkung der Röntgenstrahlen*. In klin. Fällen zeigen sich quantitative Unterschiede in der Wrkg. auf den Stoffwechsel, da besonders strahlenempfindliche Organe (Thymus, leukämische Milz) auf relativ kleine Dosen starke Rk. zeigen. Entsprechend dem Kleinerwerden der betreffenden Tumoren steigen *Harnsäure-* u. *Phosphorsäureausfuhr*. Aus der Verfolgung des Harnsäurestoffwechsels kann man die Wrkg. der Strahlen auf den Tumor ermessien. Die Harnsäurekurve läuft annähernd parallel der Phosphorsäurekurve. Als Kriterium der Strahlenwrkg. kann sonach die Phosphorsäurekurve dienen, wobei natürlich eine Standardkost zu wählen ist. (Ztschr. f. klin. Med. 98. 50—7. Berlin.) LEWIN.

A. Slosse, *Wirkung des Thorium B auf entpankreaste Tiere und den Diabetiker*. Am Diabetiker u. auch am Hunde ohne Pankreas zeigte sich nach intravenöser Injektion von Lockelsg. nach Behandlung mit der beladenen Elektrode (vgl. S. 1507) ein beträchtlicher Abfall der Acetonkörper u. ein mäßiges Nachlassen der Glucosurie. (C. r. soc. de biologie 89. 814—16. 1923. Brüssel.) WOLFF.

Marcel Duval, *Einfluß des Monomethylaminchlorhydrats und des Ammoniumchlorids auf den physiologischen osmotischen Druck von Kochsalzlösungen*. $\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{-HCl}$ u. NH_4Cl verhalten sich gegenüber Kaninchenblutkörperchen wie *Acetamid* (C. r. soc. de biologie 88. 1196; C. 1923. III. 1372), aber ohne Einfluß des NaCl. In NaCl-armen, aber methylaminreichen Lsgg. tritt Hämolyse ein. Methylamin dringt leicht in die Körperchen ein ohne Rücksicht auf Osmose. Die Hämolyse ist auf Verminderung des physiol. osmot. Druckes der Lsg. gegenüber den Körperchen zu beziehen. (C. r. soc. de biologie 89. 1268—70. 1923. Paris, Oceanograph. Inst.) WOLFF.

Johannes Kerb, *Das physiologische Verhalten der Glucosane*. **Johannes Kerb** und **Elisabeth Kerb-Etzdorf**, *Vorläufige Mitteilung zur Kenntnis der Glucosane*. In dem Rohrzuckerkaramel GRAFES (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 116. 437 [1914]) dürfte im wesentlichen ein äquimolekulares Gemisch von α -Glucosan u. Lävulosan vorliegen, infolge Arbeitens an der Luft zum Teil durch Oxydationsprodd. usw. verunreinigt u. daher von saurer Rk. Vf. erhielten bei Verf. nach PICTET (PICTET u. REILLY, Helv. chim. Acta 4. 613; C. 1921. III. 944) durch Vakuumschmelze des Rohrzuckers u. mehrstd. Temp. bei 150° ein vollkommen neutrales Prod.; genau 1 Mol. W-Verlust; $\alpha_D^{18} = 41,21^\circ$; Eigenschaften eines Anhydridgemisches von Glucose u. Lävulose. Das Prod. wird vom Diabetiker gut vertragen. α -Glucosan erhöht am Diabetiker wie am pankreasdiabet. Hunde den Blutzucker nicht oder wenig, führt unter Umständen sogar zu dessen Senkung. In hochehitzten Mehlen, Zwiebacken usw. ist Lävoglucosan nicht oder in Spuren vorhanden. Vielleicht vermag der Diabetiker aus den Anhydridformen in der Leber Glykogen aufzubauen. (Biochem. Ztschr. 144. 60—63. Freiburg i. Br., Univ.) WOLFF.

B. Coquoin, *Zur Adsorption von Na-Salicylat durch das Blutserum*. (Vgl. CHABANIER, LEBERT u. LOBO ONELL, C. r. soc. de biologie 88. 178; C. 1923. III. 1107.) Die von den Autoren beobachtete Adsorption tritt nicht ein, wenigstens besteht nach genügend langer Dialysedauer ein Gleichgewicht im Salicylatgehalt des Serums u. der physiol. NaCl-Lsg. (C. r. soc. de biologie 89. 1259—61. 1923. Paris, Med. Fak.) WOLFF.

Erich Leschke, *Experimentelle und klinische Erfahrungen mit einem wasserlöslichen Campherpräparat Hexeton*. Hexeton ist 3-Methyl-5-isopropyl-2,3-cyclohexanon, hergestellt von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., in reinem W. zwar wl., aber sl. in wss. Lsgg. von Na-Salicylat zu klarer, haltbarer u. sterilisierbarer Fl., die bei Zusatz von W. zunächst feine Tröpfchen abscheidet, durch mehr W. aber wieder klar wird. Die Wrkg. zeigte sich in allen Punkten der des Camphers gleich, therapeut. u. tox. Dosis sind aber infolge der besseren Resorbierbarkeit weit geringer. Beim Menschen sind 0,2 g intramuskulär,

0,01 g intravenös zu verwenden. Die Fabrik bringt entsprechende Lsgg. in verschiedenfarbigen Ampullen in den Verkehr. (Klin. Wchschr. 3. 222—24. Berlin, Charité.)
SPIEGEL.

Alfred F. Hess, *Der therapeutische Wert von Eidotter bei Rachitis*. Der von SHERMAN u. PAPPENHEIMER bei Ratten mit Ca-reicher u. P-armen Kost gefundene günstige Einfluß des Eidotters kann nicht einfach auf die Vermehrung des P bezogen werden. Bei schon rachit. Ratten läßt sich nach Zugabe von 0,5—1 g Eidotter Kalkeinlagerung in den Knochen schon nach 8 Tagen nachweisen. Bei Kindern besitzt Eidotter in hohem Maße antirachit. Wrkg., im Heilwert nur von Lebertran übertroffen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 369—70. 1923. New York City, Coll. of physic. and surg.; Ber. ges. Physiol. 21. 229. Ref. WIELAND.)
SPIEGEL.

Oscar Riddle, *Widerstandsfähigkeit der Tauben gegen letale Wirkung von Iletin (Insulin) und Beobachtung von Wirkungen auf die Fortpflanzung*. Tauben zeigen gegen Insulin besondere Widerstandsfähigkeit, selbst nach großen Dosen selten hypoglykäm. Krämpfe trotz zeitweiliger Herabsetzung des Blutzuckers auf die Hälfte, Tod nur bei 4 von 20 Tieren trotz Nahrungsentziehung, z. T. wohl auch der Entnahme von Blut aus dem Herzen zuzuschreiben; wahrscheinlich leidet aber das Sehvermögen. Das starke Wachstum der Eier am Ende der Ovulationsperiode wird durch Insulin verhindert, zuweilen werden auch Eier, die schon in diesem Stadium sind, zur Resorption gebracht. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 244—47. 1923. Cold Spring Harbor [N. Y.], CARNEGIE Station f. exp. evol.; Ber. ges. Physiol. 21. 265. Ref. LESSEE.)
SPIEGEL.

N. B. Blatherwick, L. C. Maxwell und M. Louisa Long, *Die Wirkung oraler Alkoholgaben auf den Blutzucker von Kaninchen*. Der Blutzucker sinkt um ca. 20—40%. Nach den erhaltenen Werten wird Insulin in Eiswasser, in größeren Mengen A. oder in 0,4%ig. Na₂CO₃-Lsg. nicht vom Organismus aufgenommen. (Amer. Journ. Physiol. 67. 346—47. Santa Barbara, Santa Barbara College Hospital.)
WOLFF.

St. Litzner, E. Bernheim und C. R. Schlayer, *Studien über Diurese beim Menschen*. I. Mitteilung. Allen hier geprüften Diureticis ist gemeinsam, daß sie beim Gesunden die Ausscheidung des Harnwassers in verschieden hohem Grade beeinflussen, u. daß sie den NaCl-Gehalt des Harns steigern. Hinsichtlich der Substanzen, die kaum unter dem Einfluß extrarenaler Bedingungen stehen, wie Harnstoff, Milchzucker u. Jod teilen Vf. die Diuretica in 2 Gruppen. Die eine Gruppe steigert auch die Ausscheidung von Harnstoff u. Milchzucker. Die andere Gruppe umfaßt Substanzen, die trotz starker W.- u. salztreibender Wrkg. die Ausscheidung von Milchzucker herabsetzen. Hinsichtlich der Wrkg. auf die Harnstoffelimination bestehen starke Verschiedenheiten. Zur ersten Gruppe gehören W. u. Euphyllin, zur zweiten NaCl u. Novasurol. Letzteres beeinflusst kaum die Harnstoffausscheidung, während NaCl fördernd wirkt. Euphyllin steigert die Jodausscheidung, Novasurol dagegen wirkt hemmend. Die übrigen Diuretica lassen die Elimination des J unbeeinflusst. Die Körper der ersten Gruppe senken die Ambarische Konstante, NaCl läßt sie unbeeinflusst, Novasurol aber steigert sie. Nach dem verschiedenen Verh. der Diuretica muß man 2 Formen der Diurese unterscheiden. Bei der einen wird mit dem W. auch das wichtigste Stoffwechselprod., der Harnstoff in gesteigerter Menge ausgeschieden, daneben auch die körperfremde Substanz, Milchzucker. Eine solche Mehrförderung im physiolog. Sinne bewirkt Euphyllin. Die andere Diureseart ist dadurch charakterisiert, daß die Elimination von Harnstoff u. körperfremden Substanzen verschlechtert wird, obgleich eine starke Ausschwemmung von W. u. NaCl besteht. Bei dieser diuretischen Wrkg., wie sie

z. B. Novasurol besitzt, handelt es sich nach Vff. um eine toxische Reizdiurese. (Ztschr. f. klin. Med. 98. 1—20. Berlin.) LEWIN.

Yusaburo Ishikawa, *Wirkung der Antiseptica und Narkotica auf die Spermatozoen*. Die Bewegung der Spermatozoen wird gehemmt durch $HgCl_2$ 0,0003, $KMnO_4$ 0,004, Citronensäure 0,03, Salicylsäure 0,05, Essigsäure 0,03, Kresol 0,05, Phenol 0,67, Chininchlorhydrat 0,6, Alaun 0,8. Die Toxicität ist der Verdünnung proportional. Bewegungslosigkeit bezeichnet nicht Absterben. — Weine wirkten proportional ihrer Menge, nur wenig im Verhältnis zum A.-Gehalt. Gehalt von 1% wirkte sogar günstig. (Progr. méd. 51. 187—90. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 197. Ref. KÜRTEŊ.) SPIEGEL.

Charles N. Leach, Frank G. Haughwout und J. Earle Ash, *Die Behandlung der Bandwurmerkrankung mit Tetrachlorkohlenstoff*. Bei der an sich guten u. sicheren Wrkg. des CCl_4 treten keine Nebenerscheinungen auf bei Anwendung reiner Präparate, bei Abweisung aller Personen mit Leber-, ersten Herz- oder mit Nierenerkrankungen sowie aller akuten Alkoholiker; A.-Freiheit einige Tage vor der Anwendung. — Auf die Leber wird eine vorübergehende Reizung ausgeübt, die sich in vermehrter Gallenabscheidung kundgibt. Auch die Schleimabscheidung im Darm ist erhöht; bisweilen Leibschmerzen. Man gibt auf 5,5 kg Gewicht 1 cem CCl_4 , im ganzen bis zu 12,5 oder 15 cem. Auf die üblichen Darmprotozoen wirkt CCl_4 nicht ein. (Philippine Journ. of Science 23. 455—513. 1923. Manila, Bur. of Science.) WOLFF.

Edgard Zunz und Jean La Barre, *Wirkung des Cholins und seiner Derivate auf die Koagulation des Blutes*. Cholin, Acetylcholin, Nitrosocholin hindern die B. des Thrombins, aber hemmen nicht dessen Wrkg. So ist auch die gerinnungshemmende Wrkg. von Cholin in vivo u. in vitro zu erklären. (C. r. soc. de biologie 90. 121—24. Brüssel, Univ.) WOLFF.

E. Louis Backman, *Wirkung einiger Xanthinderivate auf das autonome Nervensystem*. (Vgl. BACKMAN u. LUNDBERG, C. r. soc. de biologie 87. 481; C. 1923. III. 408.) Diuretin, Coffeinum natrio-benzoicum, Coffeinum natrio-salicylicum, Theocinum natrio-aceticum, Theophyllin, Theocin schwächen bis hemmen am überlebenden Kaninchen-, Katzen-, Meerschweinchen- u. Rattenuterus die motor. erregende Wrkg. von Adrenalin u. ebenso die von $BaCl_2$ u. von Pituitrin. Da die parasympath. Kontraktion des Uterus durch Acetylcholin ebenso unterdrückt wird wie die muskuläre Erregung durch $BaCl_2$ oder Pituitrin, ist auf einen muskulären Angriffspunkt bei der Wrkg. obiger Substanzen zu schließen u. nicht einen Angriff am motor. Teil des Sympathicus. Jedoch handelt es sich nicht um eine Paralyse der Muskulatur, sondern um eine Paresse. Ob außerdem das nervöse Endogen betroffen wird, ist nach diesen Verss. nicht zu entscheiden, aber nach anderweitigen Beobachtungen anzunehmen. (C. r. soc. de biologie 90. 125—28. Upsala, Univ.) WF.

Nils Sahlström, *Wirkung einiger Xanthinderivate auf die Gefäßnerven und -muskeln des Frosches*. Am Frosch wurden nach der Methode LÄWEN-TRENDELENBURG auf Gefäßwrkg. untersucht: Coffeinum natrio-benzoicum, Diuretin u. Theocin. Sie unterdrücken in genügenden Dosen vollständig die konstriktor. Gefäßwrkg. des Adrenalins. — Das Coffeinsalz u. Theocin unterdrücken die $BaCl_2$ -Wrkg., Diuretin nicht. Daraus ist zu schließen, daß Diuretin die motor. wie die hemmenden Gefäßendigungen des Sympathicus lähmt, während die beiden anderen die gleiche Wrkg. auf die kontraktile Substanz haben u. unter Umständen zugleich die in Betracht kommenden sympath. Endigungen lähmen; zwischen diesen beiden u. dem Adrenalin erscheint der Antagonismus mehr als funktioneller. (C. r. soc. de biologie 90. 131—34. Upsala.) WOLFF.

E. Louis Backman, *Wirkung des Veratrins auf den Darm und Uterus sowie über die Wichtigkeit der Ionen K und Ca in Hinblick darauf*. Veratrin wirkt auf

den überlebenden Kaninchen- u. Meerschweinchendarm stark tonuserhöhend, schon in Dosen von 0,0000007 g auf 80 ccm Tyrodelsg.; zugleich werden die Kontraktionen vermindert. 0,00009 g führt zu Tonuskampf. Die Wrkg. scheint, wenigstens teilweise, am parasymph. Nervensystem anzugreifen; jedenfalls vermag *Atropin* die Veratrinwrkg. zu dämpfen. Es können Kontraktur u. Parese eintreten, Auch das Entericssystem scheint angegriffen zu werden, weiter die Muskulatur selbst u. vielleicht auch das symph. System. Am Kaninchen- u. Meerschweinchenterus führten schon 0,0006 g in 80 ccm Fl. zu Kontraktionsvermehrung oder zu Automatismus, wo dieser vorher nicht bestand, teilweise auch zu Tonusvermehrung. Stärkere Dosen führen entsprechend bis zur Kontraktur u. Verlangsamung des Automatismus bis zum Stillstand, bis zu Unterdrückung der Erregbarkeit u. Kontraktibilität. Die Angriffspunkte scheinen entsprechend wie beim Darm zu liegen. — Am Kaninchen Darm wirkt $CaCl_2$ hemmend, tonus- u. kontraktionsvermindernd; KCl entgegengesetzt; entsprechend am Kaninchen- u. Meerschweinchenterus. — Am Darm scheint $CaCl_2$ in schwachen Dosen die Veratrinwrkg. zu verstärken, in stärkeren ihr entgegenzuarbeiten. K wirkt dem Veratrin antagonist., noch deutlicher traten diese Wrkkg. am Kaninchen- u. Meerschweinchenterus hervor. (C. r. soc. de biologie 90. 128—31. Upsala.) WOLFF.

B. C. Cousy, *Die bathmotropen Änderungen des Froschherzens unter dem Einfluß von Cocainchlorhydrat.* (Vgl. COUSY u. NOYONS, Arch. internat. de physiol. 20. 1; C. 1923. III. 1048.) Am mit Ringerlsg. durchströmten Froschherzen erzeugt schon eine Cocainkonz. 1:200000 eine starke Verminderung der Erregbarkeit, die aber bei Ersatz durch n. Ringerlsg. wieder schwindet. Bei größeren Cocaindosen längere u. intensivere Einw. Die Verminderung der Erregbarkeit ist der Cocainkonz. direkt proportional. Außerdem werden Kontraktibilität, Konduktibilität u. Automatie vermindert, Tonus vermehrt. Zuerst treten die Änderungen der Irritabilität auf u. zwar mit Gewöhnung daran; außerdem existieren in der Irritabilität bemerkenswerte Unterschiede je nach Herkunft des Präparates. Die Erregbarkeit des durch starke Cocaindosen (1:5000) stillgestellten Herzens wächst im Verlauf des Stillstandes. (C. r. soc. de biologie 90. 114—15. Löwen, Univ.) WOLFF.

Jose G. Samson und Gabino Limkako, *Vorläufige Mitteilung über Kreosot als Adjuvans bei der Leprabehandlung.* Kleine orale Kreosotmengen fördern den Appetit u. den Allgemeinzustand, noch mehr ein Gemisch mit *Chaulmoograöläthyl-ester* intramuskulär, während Kreosot allein intramuskulär lokale Entzündung verursacht, gegen die *Campher* hilft. Große Kreosotcampherungen sind weniger günstig, wohl infolge der Einw. der größeren Camphermenge. (Philippine Journ. of Science 23. 515—29. 1923. Philipp. health serv.) WOLFF.

Emerich Bach, *Über die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Guanidinvergiftung des isolierten Froschmuskels.* Zugabe von HCl zur Ringerlsg., in der die Muskeln aufgehängt sind, verlängert die Latenzzeit ebenso wie $CaCl_2$, auch dann noch, wenn dabei eine Vermehrung der $[Ca^{++}]$ nicht eintreten kann. (Klin. Wchschr. 2. 2347. 1923. Szeged, FRANZ JOSEPH-Univ.) SPIEGEL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

—, *Indische Artemisia als Quelle für Santonin.* Vf. berichtet über die Best. des Santoningehalts von *Artemisia brevifolia*, Wallich. (Bull. Imperial Inst. Lond. 21. 316—18. 1923.) JUNG.

Alfons Langer, *Ein Santonin-Handelsmuster.* Das Muster zeigt F. 183° statt 170°; es bestand kaum zu $\frac{1}{3}$ aus Santonin u. war vermutlich ein Prod. aus Mutter- oder Rückstandslaugen der Santoningewinnung aus *Artemisia maritima*, in welcher

die Anhydride Santonin, Artemisin u. Helenin enthalten sind. (Pharm. Ztg. 69. 128.)

DIETZE.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Acloidtabletten*, Acetylsalicylsäure. — *Agolyain I und II*, 2- bzw. 4%ig. Novocainlg. mit salzsauerm Adrenalin. — *Argotinol*, Ag-Proteinat. — *Botulismusserum* (Höchst), polyvalentes, antitox. Serum. — *Carcinolysin*, Ferment aus der chines. Pflanze Haisung, mit einem Öl aus Poh, subcutan bei Carcinom. — *Hexatramin*, Hexamethylentetramin (Byk). — *Hypernephrin*, Hormon des Nebennierenmarks. — *Lyogen*, Ag colloidale (Byk). — *Natrol*, 12,5%, Bi als BiO u. Dinatriumtartrat. — *Neobenzarsan*, russ. Ersatz für Neosalvarsan. — *Onuclez*, Ovarialnucleoproteinextrakt. — *Oprotez* Ovarialproteinextrakt. — *Tannisan*, Tanninalbuminat (Byk). — *Tannivital*, Methylen-ditannin (Byk). — *Alumicet*, Lsg. von Al-Acetat. — *Butesinipikrat*, Pikrat des Butylparaminobenzoats, zur Anästhesie des Auges. — *Calciatabletten*, Nr. 1 zur Bereitung geronnener Ca-Milch, Normalnahrung für gesunde Säuglinge, Nr. 2 zur Bereitung von Eiweißmilch, Heilnahrung für darmkranke Säuglinge. — *Guajosot*, je 8 g Kal. sulfogujacol. u. sulfocreoctic., 85 g Spirit. aromat., je 150 g Sirup. citric. u. Anass. sativ. — *Matinal*, wohlschmeckende Keks ohne Arzneimittel, zur Dauerbehandlung habitueller Verstopfung. — *Menthol-Anthrasol-Quecksilber-Höllenstein-salbe*, anästhesierend, entkeimend u. epithelisierend. — *Migradon*, Tabletten aus Guarana, Phenacetin u. Dimethylamidoantipyrin. — *Nafta*, Feuerlöschmittel, im wesentlichen CCl₄. — *Oregrina*, Putz- u. Waschmittel, wss. 5,8%ig. Lsg. von NaOCl. — *Pankrostase* (Sicco), Pankreas-Diastasepräparat gegen Darmkatarrhe. — *Pinguin*, Schwarzwälder Hustentropfen, wss. Auszug aus Arnika, Anis, Sternanis u. Pimpinellwurzel. — *Resorcin-Percutol*, Schweißmittel aus 33,5% Resorcin u. 66,5% Salicylsäureester, konz. u. in 10%ig. alkohol. Verd. — *Vincodintabletten*, Acetylsalicylsäure u. Kodein. — *Weikasanbinde*, Yatren-Zinkleimverband bei Ekzemen u. Geschwüren. — *Albroman* (Chinoïn), Isopropylbromacetylcarbamid, Schlafmittel. — *Aljodan* (Chinoïn), Jodäthylallophanat mit 49% J₂, bei Asthma, Lues usw. — *Dynatin*, Papaverin-Yohimbin-Tartrat, mit 43% Yohimbin, in Tabletten zu 0,01 g u. in Ampullen zu 0,015 u. 0,02 g. — *Eisen-Aljodantabletten*, je 0,25 g Aljodan u. 0,03 g Ferr. reduct. — *Felkosan*, Ferr. oxyd. saech., Lecithin, Kolaextrakt, Ca-Lactat, Eigelb, Kakao, Zucker. — *Modiskop*, Ampullen mit Morphin, Dionin u. Scopolamin. — *Resanol*, Lebertransersatz, Ca-Jodid, — Lactat, — Phosphat, Pepton u. Malzextrakt. — *Solestin*, CH₂Cl₂, zur Inhalationsnarkose (Höchst). — *Stovarsol* 190, acetylhaltiges Nebenprod. der Oxyaminophenylarsensäure. (Pharm. Zentralhalle 65. 29—31. 43—44. 56—57. 66.)

DIETZE.

Thomas Stephenson, *Die neuen Arzneimittel von 1923*. Zusammenfassender Bericht über Insulin u. andere Mittel. Nachzutragen sind: *Niketol*, französ. Anästheticum, Hydrochlorid des Äthyl-p-aminobenzophthalamats, l. in W. — *Butesin*, in Frankreich *Paraforme* oder *Scuriforme*, Butyl-p-aminobenzoat, fast unl. in W., l. in verd. Säuren, A., Chlf. u. fetten Ölen. — *Kloraz*, nicht giftige, nicht ätzende, isoton Lsg. von Na-p-toluolsulfochloramid oder Chloramin-T, Antisepticum für schleimige Membranen. — *Trichlorophenyl*, T. C. P., Trichlorophenyljodomethylsalicyl, gelb, schwach nach Cl₂ riechende, saure Fl., Antisepticum zum Gurgeln. — *Muthydral*, Kombination von Bi u. Hg. — *Tartro-Bi* „Roche“, wss. Lsg. (10%) von Na-Tartrowismutat zur intravenösen Injektion. — *Oleo-Bi* „Roche“, ölige Suspension von 25%ig. Bi-Oleat zur intramuskulären Injektion. — *Ercédylate*, Bi-Kakodylat, Verb. von Bi u. As, farblose Krystalle, 1 Teil l. in 5 Teilen W. — *Cytarsan*, Kakodylat von Bi u. Na. — *Galismuth*, Äthylendiaminwismutgallat, l. in W., mit Glucose u. Novocain zur Injektion. — *Benzo-Bismuth*, Tribismuthbenzoesäure. — *Treposan*, Bi-Succinat in Ampullen. — *Metaphen*, 4-Nitro-3,5-bisacetoxymercuri-2-kresol, bräunlichgelbes Pulver, unl. in W., l. in verd. NaOH, rötliche Lsg. — *Lueside*,

graues Pulver, aus reiner Glucose, in der Hg-Metall einverleibt ist, intravenös mit W. bei Syphilis. — *Novamidon*, Dimethylamidoantipyrin. — *Aspriodine*, Verb. von Acetylsalicylsäure mit Jod (41,5%). — *Atoquinol*, Allylphenyleinchinonester, Atophanersatz. — *Emetinperjodid*, $C_{20}H_{40}N_2O_4J_6$, mit 38,7% Emetinbase, bei Amöbendysenterie. — *Manganbutyrat*, in Ampullen mit 1,5 ccm 1%ig. Lsg., bei verschiedenen Krankheitserscheinungen. (Pharmaceutical Journ. 112. 105—8.) DIETZE.

Giulio Maccone, *Die Güte eines alten volkstümlichen Heilmittels von neuem bestätigt*. „Die Pharmakologie des Schwefels.“ Ref. eines Vortrages von WILD vor der Medizin. Gesellschaft in London über das Desinfektionsvermögen des S. (Boll. Chim. Farm. 62. 641—42. 1923.) OHLE.

H. A. Gins, *Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß einiger Desinfektionsmittel auf die Vaccine*. Die Glycerinlymphe wird bzgl. Virulenz u. Haltbarkeit von keinem der neueren Verf. übertroffen. *Trypsin* u. *Trypsin* erhöht die bakteriolog. Sterilität auf Kosten der Virulenz. Die Wrkg. des *Eucupinotoxins* auf Bakterien ist zwar befriedigend, jedoch erlischt auch hier die Virulenz schneller als die der Glycerinlymphe. Die *Rivanol*-Behandlung ergab bisher noch zu ungleichmäßige Resultate. Bei eingefrorenem Rohstoff arbeitet die *Phenolanwendung* noch am besten (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 101. 339—49. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“) WOLFF.

J. W. Howard und **F. D. Stimpert**, *Die antiseptische Wirkung des Anilinzinkchloridsalzes*. ($C_6H_5 \cdot NH_2$), $ZnCl_2$, bei Mischen von Anilin mit fein zerriebenem geschm $ZnCl_2$, Nadeln (aus h. 95%ig. A.), Erweichen 230°, F. 255°, l. zu 0,64 g in 100 cm W. (20°), 0,87 g in 100 ccm 0,4%ig. HCl, 0,066 g in 100 ccm 95%ig. A., etwas l. in $CH_2 \cdot OH$. Die wss. Lsg., etwas trübe bei mehrtägigem Stehen in Zimmertmp., wird schnell zers. bei Kochen oder durch NaOH. Verss. an *Staphylococcus aureus* zeigten es von stärkerer baktericider Wrkg. als jeden der Komponenten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3106—8. 1923. Missoula, State Univ. of Montana.) SPIEGEL.

G. Analyse. Laboratorium.

Wilhelm Otte, *Die molare Berechnung von Verbrennungsvorgängen unter Verwendung von Nomogrammen*. Nach Aufstellung der Verbrennungsgleichungen, in denen die an der Verbrennung teilnehmenden Stoffe in „Mol“ eingeführt werden, werden Nomogramme entworfen, in denen die zugehörigen Größen (Mol, Vol. u. Temp.; Mol, Wärmeinhalt u. Temp.) durch Ziehen von Fluchtlinien gefunden werden. An einigen Beispielen wird das Verf. erläutert. (Die Wärme 47. 11—14. Essen.) NEIDHARDT.

Raoul Lcoq, *Ein leicht zu handhabender Bestimmungsapparat*. Der als „Néodoseur“ bezeichnete App. besteht aus einer graduierten Bürette, die an einem Ende durch einen Gummiball verschlossen ist, an das andere Ende ist ein engeres, der Bürette parallel laufendes Rohr angeblasen, das am freien Ende schräg nach unten gebogen ist. Der App. kann also automat. gefüllt u. geleert werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 64—66. Paris.) JOSEPHY.

H. Cardot, **L. Laugier** und **B. Legendre**, *Thermostatensystem*. Ein Al-Stab wird zwischen einer Wärmequelle konstanter Temp. u. einem Kühler von ebenso konstanter Temp. aufgestellt; längs des Stabes findet ein regelmäßiger Temperaturabfall statt; in dem Stabe in gleichen Entfernungen 10 Höhlungen gemacht, die zur Aufnahme von Reagenzgläsern oder anderen Gefäßen dienen können, so kann man gleichzeitig an 10 verschiedenen, zeitlich konstanten Temp. verfolgen. Durch Vernachlässigen des Temperaturunterschiedes zwischen den Enden des Stabes kann man die Temperaturdifferenzen zwischen den Gliedern des Systems

beliebig verkleinern. Dies Thermostatensystem (bloc à séries de températures constantes) findet Anwendung bei F.-Best., bei Ermittlung des Optimums der Reaktionsgeschwindigkeit u. des Temperaturkoeffizienten derselben überhaupt usw. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 81—83.)

BIKERMAN.

O. v. Baeyer und W. Kutzner, *Versuche mit der Glimmlampe als Zählkammer*. Eine Glimmlampe, am besten eine Mikrophonlampe, kann zur Zählung ionisierender Strahlen verwendet werden. Zum Zweck muß sie mit 150—200 Volt betrieben werden unter Vorschalten eines hohen Widerstandes (1—10 Megohm) u. eines kleinen Drehkondensators parallel zur Lampe oder zum Widerstand. Die Zahl der Zündungen ist von der Spannung merklich abhängig. Die Aufblitzen werden auch bei Bestrahlung mit dem Tageslicht beobachtet, die wirksame Wellenlänge ist ca. 380 m μ ; als Ursache geben Vf. den lichtelektr. Effekt an Eisenelektroden an. Eine Lampe mit K-Füllung zeigte zahlreiche spontane Zündungen. (Ztschr. f. Physik 21. 46—49. Berlin.)

BIKERMAN.

Robert Viner Stanford, *Verbesserungen in der Colorimetrie*. Es werden Verbesserungen des „Verdünnungscolorimeters“ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 159; C. 1913. II. 1537) beschrieben, durch welche die Handhabung so schnell u. leicht wird wie bei anderen Instrumenten, ein *mechanischer Rührer* dazu, u. als *Lichtquelle* die „Sheringham Daylight Lamp“, bei der das Licht einer Metallfaderlampe auf eine umgekehrte, mit 3 verschiedenen Farben (vorherrschend Blau) in streng proportionalen Teilen gefärbte Schale reflektiert wird, empfohlen, da ihr Licht mit dem diffusen Tageslicht des Nordhimmels übereinstimmt. (Biochemical Journ. 17. 839—43. 1923. Cardiff City, Mental Hosp.)

SPEGEL.

J. Heslinga, *Neue Methoden zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen*. II. *Oxydationsmethode*. (I. vgl. TER MEULEN u. HESLINGA, S. 943.) Bei der katalyt. Verbrennung organ. Verb. zwecks Fest. der Halogene bietet Fe_2O_3 dem Pt gegenüber Vorteile, weil die Fe-Halogenide bei der Versuchstemp. nicht unmittelbar dissoziiert werden. Den anfangs benutzten Fe_2O_3 -Quarz hat Vf., da infolge Sublimation der Fe-Halogenide die Kontaksubstanz schnell verbraucht wurde, durch reines Fe_2O_3 ersetzt, hergestellt durch Verbrennen von Fe-Draht im Quarzrohr u. Körnen. Vorvers. ergaben: daß mit Fe_2O_3 im indifferenten Gasstrom (CO_2) zwar zu niedrige, aber bedeutend höhere Werte als mit platinisiertem Quarz erhalten werden; daß im Luftstrom sämtliche Br- u. J-Verb. richtige, Cl-Verb. jedoch zu niedrige Werte liefern u. außerdem leicht explosive Gasgemische entstehen wie bei der Verbrennung mit Pt; daß aber all Schwierigkeiten behoben werden durch Anwendung eines Stromes von Luft + NH_3 . Durch letzteres wird der größte Teil des Halogens als NH_4 -Halogenid abgespalten (vgl. S. 1503), noch bevor die Fe_2O_3 -Schicht erreicht ist. In dieser wird schließlich sowohl das überschüssige NH_3 wie das NH_4 -Halogenid katalyt. oxydiert zu Stickoxyden, welche ebenfalls oxydierend wirken können, u. Halogen. — Folgende Anordnung hat sich bewährt: Das linke Ende eines durchsichtigen, 30 cm langen Quarzrohres ist mit einer Waschflasche verbunden, enthaltend 1 Vol. NH_3 (D. 0,91) u. 1 Vol. W. Dann folgt in einiger Entfernung ein Pt-Schiffchen mit der Substanz, darauf gegen das rechte Rohrende hin, in 5 cm Entfernung vom Schiffchen, die 8 cm lange Fe_2O_3 -Schicht. Das rechte Rohrende ist durch Schliff mit einem schräg abwärts gebogenen Quarzrohr verbunden, das mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens bis auf den Boden eines weithalsigen Kölbchens von 50 cm Inhalt geführt wird. Die andere Bohrung trägt ein Ableitungsrohr, durch welches Luft angesaugt wird (2—3 Blasen in der Sek.). Das Kölbchen wird mit 20 ccm eitr. alkal. Mischung von 5%ig. KOH u. SO_2 -Lsg. beschickt. Ein gewöhnlicher Brenner befindet sich zwischen Waschflasche u. Schiffchen, ein Flachbrenner unter der Fe_2O_3 -Schicht, welche auf Rotglut erhitzt u. durch Kacheln u. Asbestdach isoliert wird. Die Ver-

gasung muß langsam erfolgen, in dem Kölbchen dürfen keine oder höchstens Spuren weißer Nebel auftreten. Eine geringe in das gebogene Rohr hineinsublimierte Menge Fe-Halogenid wird durch Erhitzen mit dem Brenner zersetzt. Die vorgelegte Fl. wird mit HNO_3 stark angesäuert u. sofort nach VOLHARD titriert. — Die vom Vf. angeführten Substanzen haben einwandfreie Zahlen ergeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 181—86. Delft, Ecole techn.)

LINDENBAUM.

C. V. Boys und das Handelsamt (Board of Trade), *Bombencalorimeter*. Das für Heizwertbest. von festen, fl. u. gasförmigen Brennstoffen geeignete patentierte Calorimeter legt besonderen Wert auf die Vermeidung der Wärmeabstrahlung des Wasserbehälters. Dieser ist ebenso wie Deckel u. Boden aus „Onazote“, einem Material von besonders geringer Wärmeleitfähigkeit hergestellt. Hersteller: JOHN J. GRIFFIN & SONS, Ltd., of Kemble Street, Kingsway, London W. C. 2. (Gas Journ. 165. 31.)

RASZFELD.

D. Makenzie Macdonald, *Der tragbare „Macdonald“-Apparat für Gasanalysen*. Die Absorptionsgefäße sind zu beiden Seiten der Bürette angeordnet, so daß nur 0,1—0,2 ccm Capillarfehler entstehen. H_2 , CO, CH_4 werden in einer Explosionspipette über Hg bestimmt. Der App. ist eine Modifikation des Orsath-app.-prinzips. (Gas Journ. 164. 779—81. 1923.)

RASZFELD.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Robert Viner Stanford, *Neßlerisierung und die Vermeidung von Trübung in neßlerisierten Lösungen*. Reine Lsgg. von NH_4 -Salzen geben mit Neßlers Reagens klare Lsgg., wenn diese tropfenweise unter ständigem Schütteln zugefügt wird, die NH_3 -Lsg. nicht mehr als 0,03 mg N in 1 ccm enthält u. das Reagens $\frac{1}{10}$ Vol. der zu prüfenden Lsg. beträgt. Überschuß von Alkali oder vom Reagens trübt die vorher klare Lsg., ebenso Zusatz von Spuren Urease. Es wurde keine Möglichkeit gefunden, bei der „direkten Neßlerisierung“ nach FOLIN klare Lsgg. zu gewinnen. (Biochemical Journ. 17. 844—46. 1923. Cardiff City, Mental Hosp.)

SPIEGEL.

Robert Viner Stanford, *Methode zur raschen und quantitativen Entfernung von Ammoniak aus Lösungen, hauptsächlich anwendbar zur mikroquantitativen Bestimmung von Stickstoff und Harnstoff in Produkten lebendigen Ursprungs*. Beschreibung u. Abb. eines Vakuumdestillationsapp. u. der Art seiner Verwendung. (Biochemical Journ. 17. 847—48. 1923. Cardiff City, Mental Hosp.)

SPIEGEL.

Johannes Prescher, *Verwendung von Brom bei der Arsenitoxyd- und Antimonbestimmung und die Winklersche Bromjodzahlbestimmung*. An Stelle des üblichen jodometr. Verf. kann man bei Fowlerscher Lsg. das bromometr. anwenden: zu 4,95 g der Lsg. gibt man 10 ccm HCl (25%) u. trüpfelt unter Umschwenken bis zur eben bemerkbaren blaßcitronengelben Färbung $\frac{1}{10}$ -n. KBrO_3 -Lsg. zu. Die Anzahl der verbrauchten ccm Bromatlsg. $\times 0,1 = \text{As}_2\text{O}_3$ in %. — Für Sb-Salze hatte GYORGY (Ztschr. f. anal. Ch. 32. 415 [1893]) ein Verf. ausgearbeitet, bei dem Methylorange oder Indigo in einer SbCl_5 -Lsg. durch KBrO_3 entfärbt wird, sobald alles Sb oxydiert ist. — Das Verf. von WINKLER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 43. 201; C. 1922. IV. 407) zur Best. der Jodzahl ohne KJ wird besprochen. (Pharm. Zentralhalle 65. 61—63. Cleve.)

DIETZE.

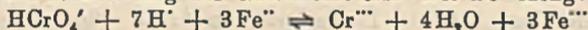
Klapproth, *Eine titrimetrische Bestimmung des Kaliums als Bitartrat*. Das Verf. beruht auf der Fällung des Tartrats mit HCOOH u. Rücktitration der unverbrauchten Säure (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 61. 1; C. 1922. II. 731). Die weinsäurehaltigen Rückstände werden mit CaCO_3 behandelt u. das Ca-Tartrat mit Na_2CO_3 umgesetzt. (Kali 17. 343—45. 367—69. 1923)

JUNG.

L. W. Winkler, *Gehaltsbestimmung der Alkalibromide*. 100 ccm einer Lsg. von 1 g bei 100° getrocknetem KBr oder NaBr zu 500 ccm W. mischt man unter Umschwenken mit 10 ccm konz. H_2SO_4 , streut eine kleine Messerspitze Bimsstein-

pulver ein, erhitzt über freier Flamme u. träufelt in die sd. Fl. $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. bis zur einige Min. anhaltenden rötlichen Färbung ein. Bei NH_4Br kocht man 100 ccm ebenso hergestellte Lsg. vorher mit 5 ccm n. NaOH auf $\frac{3}{8}$ ein, um NH_3 auszutreiben. 1 ccm KMnO_4 -Lsg. = 11,902 mg KBr = 10,292 mg NaBr = 9,796 mg NH_4Br . Die Alkalibromide enthalten stets kleinere oder größere Mengen Chloride. Zur Best. löst man 1 g KBr oder NaBr in 120 ccm W., säuert mit 20 ccm konz. H_2SO_4 an u. benutzt zum Austreiben des Br_2 eine $\frac{1}{2}$ -n. KMnO_4 -Lsg. Alsdann entfärbt man mit 1 Tropfen Oxalsäurelsg., setzt 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. zur h. Fl. u. titriert nach dem Erkalten mit $\frac{1}{10}$ -n. Ammonrhodanidlsg., Ferrinitratlsg. (aus 10 g $\text{Fe}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Lösen in verd. HNO_3 , Einengen, Lösen in 10 ccm konz. HNO_3 , Verd. auf 100 ccm) als Indicator. Das Verf. ist gleichzeitig eine sehr empfindliche Probe auf Chloride; enthält das Alkalibromid $\frac{1}{10}$ % Chlorid, so entsteht schon in 1—2 Min. die durch AgCl verursachte Trübung. NH_4Br wird durch Vorbehandeln mit 25 ccm n. NaOH in NaBr übergeführt. KBr u. NH_4Br dürfen bis 1%, NaBr darf bis 1,5% fremde Salze enthalten. (Pharm. Zentralhalle 65. 37—39. Budapest.) DI.

Erich Müller und Otto Wahle, Gleichzeitige elektrometrische Bestimmung von Eisen und Mangan. Die von Vf. bereits mitgeteilte Methode (vgl. S. 946) ist für Best. kleiner Mn-Mengen ungenau. $\text{Fe}^{(II)}$ muß mit einem Oxydationsmittel titriert werden, welches kein $\text{Mn}^{(II)}$ liefert, es eignen sich Bromat u. Bichromat. Die die zweiwertigen Metallionen enthaltende Lsg. wird in einer als Indicatorelektrode dienenden beheizbaren Pt-Schale, die in einem als Stromzuführung dienenden Metallring sitzt, mit der Normalcalomelektrode verbunden. (Schaltung vgl. im Original!) Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 titriert man bei Zimmertemp. mit 0,1-n. Bichromat bis zur Nullstellung des Galvanometers. Die $\text{Fe}^{(II)}$ -Menge wird aus:



berechnet. Nach Zusatz von 7 g KF wird die Schale auf 80° erhitzt, das Galvanometer durch ein Elektrometer ersetzt u. mit 0,1-n. KMnO_4 titriert. Auf diese Weise werden gute Resultate erzielt. Cl^- stört nicht. Die Kombination dieser Methode mit der zur Trennung von Fe , V u. U geschriebenen (vgl. MÜLLER u. FLATH, S. 433) liefert die gleichzeitige elektrometr. Best. von Fe , V , U u. Mn . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 260—64. 1923. Dresden, Techn. Hochschule.)

JOSEPHY.

G. Luff, Wismuttrennungen mit Monoammoniumphosphat. Das Verf. zur Trennung des Bi von Pb , Cu u. Cd (vgl. Chem.-Ztg. 47. 133; C. 1923. II. 712) ist auf die Trennung von Ag , Mn , Zn , Ni , Co , Al u. Mg anwendbar. Die Trennung $\text{Bi} - \text{Fe}$ gelingt nach dem dritten der mitgeteilten Verff. (Chem.-Ztg. 48. 61. Nürnberg, Höh. techn. Staatslehranstalt)

JUNG.

Organische Substanzen.

Jean Pepin-Lehalleur, Anwendung organischer Reagenzien in der Analyse. Zusammenfassende Erörterung. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 357—62. 1923.) RÜ.

James B. Sumner, Der Nachweis von Pentosen, Formaldehyd und Methylalkohol. Pentosen lassen sich bis zu 1 mg noch nachweisen, wenn man 15 Tropfen einer alkoh. Orcin- FeCl_3 -Lsg. (aus 6 g Orcin + 40 Tropfen 10%ig. FeCl_3 -Lsg. in 200 ccm A.) zu 5 ccm der Zuckerlsg. gibt, ein gleiches Vol. rauchender HCl zuffügt u. nach Mischen auf sd. Wasserbad erhitzt. Bei 1 mg Pentose bildet sich eine blaue Färbung, bei mehr Pentose ein Nd., bei weniger als 1 mg ist die Farbe grünlich. Sind außer Pentosen auch Hexosen anwesend, so wird der Nd. filtriert, mit W. gewaschen u. in A. gel., worauf, falls nicht zu viel Hexose anwesend, eine grüne Lsg. erhalten wird; Absorptionsbande zwischen C u. D. Auch zum Nachweis von Formaldehyd eignet sich die Lsg. Mit 2 mg CH_2O in 2 ccm W. + 10 Tropfen Orcin- FeCl_3 -Lsg. + 2 ccm konz. HCl entsteht sofort ein weißer Nd., aus kleinen

Sphäroiden bestehend. Mit 0,2 mg CH_2O bildet sich der Nd. nach Erhitzen; ist noch weniger CH_2O anwesend, so entsteht beim Erhitzen nur eine gelbe Lsg. CH_3CHO gibt einen ähnlichen Nd., der bei genügender Verd. u. sofortigem Erhitzen ausbleibt. Der mit CH_3CHO gebildete Nd. wird — im Gegensatz zu CH_2O — nicht braun beim Erhitzen, er ist l. in überschüssigem Alkali mit gelber Farbe. Der mit CH_2O erhaltene Nd., 15 Min. in sd. W. erhitzt, wird braun u. ist l. in überschüssigem Alkali mit blaßroter Farbe, bezw. entstehen bei reichlichem Nd. blaßrote Flocken. CH_2O -Mengen unter 0,1 mg geben nach Erhitzen (15—20 Min.) beim Zufügen von überschüssigem NaOH blaßrote oder lachsfarbene Färbung mit intensiv grüner Fluorescenz; hierdurch kann 1 Teil CH_2O in 10 Millionen Teilen W. noch deutlich nachgewiesen werden. CH_3CHO -Lsgg. zeigen keine Fluorescenz. CH_2O läßt sich auch mit alkoh. Orcinlg. (ohne FeCl_3) + 2 Tropfen 20%ig. NaOH nachweisen; durch Oxydation färbt sich die Lsg. bald blaßrot. CH_2O wirkt hier wahrscheinlich als Oxydase. Spuren von Cu bewirken ebenfalls die Färbung; mit CH_3CHO ist die Farbe grünlich gelb. Zum Nachweis von CH_3OH in A. gibt Vf. folgende Vorschrift: 1 cem des zu untersuchenden Alkohols wird in einem möglichst glattwandigen Reagenzglas mit 2 cem 6,7%ig. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. + 2 cem 62%ig. H_2SO_4 versetzt, 10 Minuten stehen gelassen, danach 15 cem dest. W. zugegeben u. 10 Min. in sd. W. erhitzt; dann fügt man 5 mg Orcin in 1 cem W. hinzu u. erhitzt 30 Min. in sd. W. Enthält der Alkohol 5% oder mehr CH_3OH , so entsteht nach kurzem Erhitzen (5 Min.) ein Nd., mit 1% CH_3OH bildet sich der Nd. nach 15 Min.; ist der CH_3OH -Gehalt 0,5%, so ist $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen u. Abkühlen erforderlich, damit der Nd. erscheint. Mengen unter 0,5% CH_3OH werden nachgewiesen durch Ausfällen des Cr mit NaOH u. Erhitzen, das Filtrat zeigt bei Anwesenheit von CH_3OH grüne Fluorescenz. Die Methode eignet sich auch zum Nachweis von CH_3OH in alkoh. Fruchtsäften, wobei der Alkohol aus diesen abdest. werden muß. HCOOH , Amylalkohol, Aceton u. Furfarol wirken nicht hindernd. Glycerin gibt bis 5 mg die Rk. ebenfalls. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2378 bis 2380. 1923. Ithaka [N. Y.], Cornell Univ.)

HABERLAND.

Emil André, *Über die jodometrische Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs*. Vf. prüft die maßanalyt. Best. von CS_2 , die nach DELACHENAL u. MERMET (Ann. Chim. et Phys. [5] 12. 108 [1877]) in neutraler oder schwach saurer Lsg. in folgender Weise quantitativ verlaufen soll:

1. $\text{CS}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} = \text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SK}$; 2. $[\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SK}]_2 + \text{J}_2 = 2\text{KJ} + [(\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{S})_2]$.

Vf. setzt CS_2 mit frischer alkoh. K-Lsg. um, fügt Essigsäure im geringen Überschuß hinzu u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. Der J-Verbrauch ist durchweg höher als berechnet, so daß Vf. Nebenrkk. vermutet, die die Hauptrk. stören. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1678—81. 1923.)

K. LINDNER.

F. Mach und F. Sindlinger, *Versuche zur Bestimmung des Pyridins mit Kieselwolframsäure, insbesondere bei Gegenwart von Nicotin*. Die Best. des Pyridins mit Kieselwolframsäure gelingt, wenn man ein bestimmtes Vol., Konz. der HCl u. Menge der Waschl. einhält u. eine Korrektur für die Löslichkeit in Fällungsfl. anbringt. In schwefelsaurer Lsg. ist der Faktor derselbe. Die Trennung von Pyridin u. Nicotin durch Dest. in essigsaurer Lsg. (vgl. RASMUSSEN, Ztschr. f. anal. Ch. 55. 81; C. 1916. I. 1201) ist möglich, wenn man genügend lange dest. u. Essigsäure zutropfen läßt. Zur Fällung des Pyridins muß man das Destillat einer zweiten Dest. aus alkal. Lsg. unterwerfen. Die Berechnung des Gesamtalkaloids aus dem Nd. mit Kieselwolframsäure ist nur ganz genau, wenn das Mengenverhältnis bekannt ist. Da sich Pyridinsilicowolframat schon wenig über 120° zers., wird der geglühte Nd. gewogen. Zur annähernden Best. kann man das Pyridinsilicowolframat mit 0,5%ig. HCl herauslösen oder durch Verd. mit 0,5%ig. HCl

die Fällung verhindern. Vf. gibt eine genaue Arbeitsvorschrift. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 89—92. Augustenberg.) JUNG.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Vintila Ciocalteu, Das Diphenylamin als Indicator okkultur Blutungen. Vff. arbeiten mit 10%ig. Lsgg. von Diphenylamin in Amylalkohol oder A. in Ggw. verschiedener wss. Lsgg. von Hämoglobin oder gewaschenen Erythrocyten. Man mischt das Ätherextrakt verschiedener Hämoglobinslgg. oder von Erythrocyten (1 cem) mit 1 cem Diphenylaminslg. u. 0,5 cem H_2O_2 . Bei amyalkoh. Lsg. tritt Rotfärbung auf, die allmählich amethystviolett wird; in alkoh. Lsg. ist die Farbe von Anfang an violett. Die Rk. tritt in den ersten beiden Min. nur mit konz. Erythrocytenlsgg. ein; mit steigender Verdünnung verzögert sich die Rk.; sie ist nach 1 Stde. noch bei 1 : 32000 positiv. Sie wird, wenn einmal vorhanden, mit der Zeit intensiver u. besteht noch nach 24 Stdn. Bei Schütteln mit Chlf. ist die untere Schicht gefärbt u. zwar bzgl. Intensität je nach Konz. Mit Glucose u. Nitriten treten unter diesen Versuchsbedingungen keine Rkk. ein. — Die übrigen üblichen Blutnachweisrkk. geben auch in H_2SO_4 mit Nitriten oder beim Kochen mit konz. HCl + Glucose oder besser Lävulose Farbrkk. (C. r. soc. de biologie 90. 135—37. Bukarest, Med. Fak.) WOLFF.

Motoyuki Hara, Über die Bestimmung des Ammoniaks im Blut. Nach dem Verf. von FOLIN u. von FOLIN-DENIS, wo das NH_3 durch Durchlüften der sodaalkal. Fl. gewonnen wird, werden höhere NH_3 -Werte im Blute gefunden als bei dem Verf. von IVERSEN, vermutlich infolge Abspaltung aus Eiweißkörpern; nach deren Beseitigung durch A. stimmen die Ergebnisse überein. (Journ. of biochem. 2. 473—78. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 251. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Ph. A. Coppens, Blutzuckerbestimmung nach I. Bang, „Das neue Verfahren“. Abweichend von BANG wählt Vf. eine alkal. Cu-Lsg. von der Zus.: $C_2H_5(OH)_2COOK \cdot COONa \cdot 4 aq.$ 3,5 g, $NaHCO_3$ 24 g; $Na_2CO_3 \cdot 10 aq.$ 16 g; $CUSO_4 \cdot 5 aq.$ 0,7 g; KJO_3 0,1 g; KJ 1,0 g auf 1 l dest. W. gebracht. Die $CaCl_2$ -Uranylacetatlg. war von der Zus.: Uranylacetat 1,5 g gel. in 650 cem einer 30%ig. KI-Lsg. + 0,75 cem 25%ig. HCl auf 1 l dest. W. gebracht. Zur Ausführung der Best. wird 0,1 cem enteweißten Blutes nach Zufügen von 2 cem Cu-Lsg. 4 Min. lang gekocht, schnell abgekühlt u. nach Zufügen von 5 cem 25%ig. HCl mit 30 cem dest. W. geschüttelt. Dann wird mit Thiosulfat titriert. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. I. 153—55. Rotterdam.) LEWIN.

R. Ledoux-Lebard, A. Lepape und A. Dauvillier, Über die Anwendung der schweren Gase in der Radiodiagnostik. Die Anwendung von Verbb. wie CH_3Br verbietet sich im allgemeinen wegen ihrer Giftigkeit oder Reizwrkg. Sehr geeignet sind dagegen Edelgase, wie Krypton oder Xenon. Nach Einatmung von Krypton beim Frosch aufgenommene Radiographien lassen das Gas in der Luftröhre ebenso dunkel wie die Gewebe erscheinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 952—53. 1923.) SPIEGEL.

W. Scholz, Über die Brauchbarkeit der Flockungsreaktion für die Auswertung antitoxischer Sera (insbesondere des Diphtherieantitoxins.) Mit der Ramonschen Methode (vgl. RAMON, C. r. soc. de biologie 86. 711. 813; C. 1922. IV. 292. 398) kann man zu brauchbaren Ergebnissen gelangen, wenn man mit einem bestimmten „Testtoxin“ arbeitet. Man kann dann bei etwas veränderter Technik auch mit 2 statt 20 cem Toxin auskommen, ohne größere Abweichungen als 10% gegenüber dem Tiervers. zu beobachten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 72—78. 1923. Inst. f. exp. Therapie „EMIL VON BEHRING“.) SPIEGEL.

K. Laubenheimer, Zur Färbung der Tuberkelbacillen nach Konrich. (Vgl. KONRICH, Dtsch. med. Wchschr. 46. 741; C. 1920. IV. 266.) Der Hauptübelstand

des Verf. ist Ungleichmäßigkeit der Na_2SO_3 -Lsg. Vf. empfiehlt die meist alkal. Lsg. nötigenfalls mit H_2SO_4 lackmusneutral zu machen, möglichst zuverlässige Präparate, zweckmäßig das beständigere wasserfreie Salz zur Herst. zu benutzen u. zur Konservierung ganz wenig Hydrochinon (0,5 g auf 1000 ccm) zuzufügen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 78—80. 1923. Heidelberg, Univ.) SF.

Luigi Faccaro, *Natürliche und synthetische Adrenaline*. Auseinandersetzung, daß es ein Fehler des italien. Arzneibuches ist, keinen Unterschied zwischen natürlichem Adrenalin (linksdrehend) u. den synthet. d, l- u. d-Adrenalinen zu machen, da doch erhebliche Unterschiede der physiol. Wrkgg. bestehen. (Boll. Chim. Farm. 63. 4—6.) SPIEGEL.

L. Debucquet, *Methode zur Bestimmung des Schwefeldioxyds in der officinellen Lösung von Natriumbisulfit*. Die bei der nach FELD (Chem. Ind. 1898. 378) quantitativ verlaufenden Rk. $\text{SO}_2\text{NaH} + \text{HgCl}_2 = \text{SO}_2(\text{ONa})\text{HgCl} + \text{HCl}$ entstehende Salzsäure wird titrimetr. mit Helianthin als Indicator bestimmt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 66—68.) JOSEPHY.

L. Kroeber, *Bildet die Bestimmung der Anthrachinone ein zuverlässiges Kriterium für die Wertbestimmung der Rheumdrogen?* Anthrachinongehalt u. Wrkg. gehen keineswegs parallel mit einander. Extrahiertes Rhabarberpulver, bei dem die aus saurer Lsg. in Chlf. übergehenden hydrolysierbaren Oxymethylanthrachinone zum weitaus größten Teile entfernt waren, erwies sich therapeut. als von unverändert gebliebener Stärke. Die Entfernung der in Chlf. übergehenden Anthrachinonderiv. ist demnach ohne Einfluß auf die Wrkg. (Pharm. Zentralhalle 65. 25—27. München-Schwabing.) DIETZE.

S. Dezani, *Bemerkungen zur pharmakognostischen Praxis*. I. *Über eine neue Fälschung von Canabis indica*. Es wurde eine Fälschung durch *Salvia officinalis* festgestellt. Die Unterscheidungsmerkmale werden angeführt. — II. *Über Gegenwart von Krystalldrusen in Scilla*. In einem Pulver, dann auch in der Droge selbst, u. zwar ausschließlich in den peripheren Schichten der Schuppen, wurden Oxalatkristalle ermittelt, — III. *Über ein neues Reagens auf Myrrhe*. Eine ähnliche Rk. wie nach HIRSCHSOHN (Pharm. Zentralhalle 44. 809; C. 1904. I. 56) erhält man mit einem Reagens aus 6 Tln. Chlf., 3 Tln. Essigsäureanhydrid, 1 Tle. Essigester. Gibt man zu einem Gemisch von einer Spur der Droge oder dem Verdampfungsrückstand einiger Tropfen Tinktur u. 2,5 ccm des Reagenses 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 , so entsteht sofort reinviolette oder blauviolette Färbung, die in einigen Stdn. dunkelblau wird; nach 20—24 Stdn. entfärbt sich die Fl. bis auf einige dunkelblaue ölige Tröpfchen am Boden. Die Spezifität wird durch Vergleich mit einer größeren Reihe anderer fester Harze erwiesen. (Giorn. Farm. Chim. 73. 5—10. Turin.) SPIEGEL.

Ludwig Wilberz, Frankfurt a. M.-Eschersheim, *Pipette mit frei nach oben und unten beweglichem flachem Aräometer*, dad. gek., daß die Drehung des Aräometers innerhalb der Pipette durch paarweise in dieser angeordnete Querstäbchen oder durch die bekannten am Aräometer oder an der Pipette vorgesehenen Führungsrippen, Warzen o. dgl. verhindert ist. — Die Einrichtung gestattet sicheres u. schnelles Ablesen des Aräometers. (D. R. P. 383126 Kl. 421 vom 10/12. 1921, ausg. 10/10. 1923.) KÜHLING.

Svenska Aktiebolaget Mono, Stockholm, *Selbsttätig wirkende Gasanalysiervorrichtung für zwei oder mehrere Einzelanalysen*. (D. R. P. 383970 Kl. 421 vom 31/1. 1920, ausg. 2/11. 1923. Schwed. Prior. 29/1. 1919. — C. 1923. IV. 868.) KÜ.

Max Arndt, Aachen, *Durch steigendes und sinkendes Betriebswasser betätigte Gaspumpe mit in dem Betriebswasserraum liegendem Gasabfangraum für gasanalytische Zwecke*, 1. dad. gek., daß in die zum Gasabfangraum der Gaspumpe führende Gasleitung vor einem in an sich bekannter Weise von dieser Leitung nach einem

Gasabsorptionsraum abzweigenden Gasverdrängungsrohre ein hydraul. Ventil zu dem Zwecke eingeschaltet ist, während der Zeit der hydraul. Verdrängung der Gasprobe aus dem Raum in den Absorptionsraum den Rücktritt von Gas in die Gaszulcitung durch eine dabei in dieser Leitung aufsteigende Drucksäule einer Sperrfl. des Ventils zu verhindern. — 2. dad. gek., daß das Ende einer vom Gasförderraum der Gaspumpe nach oben abzweigenden u. oben abwärts gebogenen Gasableitung in eine Sperrfl. eines hydraul. Ventils eintaucht u. so hoch über dieses Ventil hinausgeführt ist, daß beim Beginn des Sinkens des Betriebsw. im Behälter im abwärts gebogenen Teile der Gasableitung eine Säule der Fl. aufgesaugt wird, die eine Verdünnung der eingeschlossenen Gasmenge so lange bestehen läßt, bis sich zunächst der Gasabfangraum von W. entleert u. erst jetzt auch das W. im Behälter bis unter die Mündung des Gasabfangraums sinken kann. (D. R. P. 388561 Kl. 421 vom 10/12. 1921, ausg. 15/1. 1924.) KÜHLING.

Adolf Dosch, Charlottenburg, *Fortlaufende Analyse von Gasgemischen unter Benutzung der Wärmeabgabe eines durch eine konstante Wärmequelle geheizten Körpers an das zu untersuchende Gas*, wobei ein kontinuierlicher Gasstrom an dem erwärmten Körper vorbeigeführt wird, 1. dad. gek., daß der Gasvorbeigang an dem erwärmten Körper während der Messung durch geeignete Einrichtungen von Hand oder selbsttätig für kurze Zeit unterbrochen wird, damit die Messung in ruhendem Gas erfolgt. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Vorr. zum Ansaugen des Gasstromes durch die Meßeinrichtung hindurch gleichzeitig für das abwechselnde Ein- u. Ausschalten des Gasstromes benutzt wird. — Der Gasstrom braucht nicht, wie bei bekannten ähnlichen Verf., mit ganz geringer Geschwindigkeit an dem erwärmten Körper vorbeigeführt zu werden. (D. R. P. 389445 Kl. 421 vom 15/6. 1923, ausg. 1/2. 1924.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Edmund O. von Lippmann, *Technologisches und Kulturgeschichtliches aus Herodot.* Geordnete Darst. des technolog. u. kulturgeschichtlich Wichtigen aus HERODOTS Geschichtsbuch. (Chem.-Ztg. 48. 1. 29—31. 38.) JUNG.

E. Berl und W. Schwebel, *Über die Austreibung adsorbierter Stoffe aus großoberflächigen Körpern.* Vf. leiten eine mathemat. Beziehung ab zur Berechnung des zur Außenerhitzung zum Austreiben adsorbierten Materials erforderlichen Dampfverbrauchs mit Hilfe der Konstanten α u. n der Freundlichschen Absorptionsisotherme. Die Prüfung an A., Ä., Bzl. u. CCl_4 ergab gute Übereinstimmung zwischen Rechnung u. Verss. Beim Austreibverf. mit direktem überhitztem Dampf hat die Überhitzungswärme auf den Vorgang keinen direkten Einfluß; sie dient nur zum Verdampfen des kondensierten Wassers. Der Sättigungsgehalt an adsorbiertem Material bei verschiedenen Tempp. u. verschiedenen Drucken steht experimentell in Einklang mit Berechnungen aus der Freundlichschen Regel u. der Polanyischen Theorie. Das rationelle Verf. besteht in einer Kombination von Außenerhitzung, Vakuum u. Wasserdampf. Der Prozeß wird zweckmäßig soweit durchgeführt, daß ein gewisser Rückhalt an adsorbiertem Material belassen wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 541—45. 552—54. 1923. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

E. Zenlmann, *Die Anwendung der Elektrizität zur Wärmeerzeugung in der chemischen Industrie.* Beschreibung der elektr. geheizten Dampferzeuger, Warmwasserbereiter, Kochkessel u. Schmelzöfen. (Chem. Apparatur 10. 147—48. 153—56. 162—64. 170—72. 179—80.) JUNG.

G. Wünsch, *Gasmengenmessungen in Industriebetrieben.* Krit. Zusammenstellung

der landläufigen Hilfsmittel zur Gasmengenmessung wie Staurohr, Düse, Venturimeter, Staurand. Vf. bespricht die in Frage kommenden Berechnungsformeln. (Ar. f. Wärmewirtsch. 4. 61—64. 1923.) RASZFELD.

P. L. Pfannenschmidt, *Neue Quarzapparaturen*. Vf. beschreibt eine KESZLER-Schwefelsäurekonzentrationsanlage aus Quarzplatten, eine Salzsäureleitung u. eine Kombination von Waschturm und Tourills aus Quarzgut. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 61—63. Jena.) JUNG.

S. v. Le Juge, *Wasserstrahl- oder Dampfstrahlluftpumpe*. Durch eine Wasserstrahlpumpe nach Bauart von MÜLLER wird infolge größerer Gemischunterkühlung ein wesentlich besseres Vakuum erreicht als bei einer Dampfstrahlpumpe mit gleichem Dampfverbrauch. (Die Wärme 47. 21—23. Bremen.) NEIDHARDT.

Emil Zopf, *Entstaubung und Gasreinigung durch Elektrizität*. (Gewerbefleiß 103. 3. — C. 1923. IV. 909. 1924. I. 82.) JUNG.

E. Elliot B. Atwater und Roy A. Borkland, *Verfahren zur annähernden Ermittlung der zum Trocknen bis zu einem bestimmten relativen Feuchtigkeitsgehalt erforderlichen Zeit*. Es wird über Verss. berichtet, welche die Vff. mit einem von der Firma C. O. BARTLETT & SNOW Co. in Cleveland (O.) hergestellten Trocknapp. anstellten, um die Zeit zu ermitteln, die erforderlich ist, um verschiedene Materialien (Steinkohlengrus, Sägespäne, Gips, Ton, Sand) von einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt bis zu einem anderen auszutrocknen. Die erhaltenen Zahlenwerte sind tabellar. u. in Kurven angegeben, deren Ordinaten der Feuchtigkeitsgehalt in % u. deren Abszissen die Zeiten sind, während deren die mit W. gesätt. Substanz bis zu einem gewissen Feuchtigkeitsgrad austrocknete. Aus den Kurven kann man die gewünschten Daten entnehmen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 226—30. 1923. Cleveland [Ohio].) BÖTTGER.

André Desprès und Louis Testard, Frankreich, *Überziehen der Innensände von Glas- oder Zementgefäßen*. Teer u. Paraffin werden zusammengeschmolzen u. die Mischung in noch fl. Zustand auf den zu bedeckenden Flächen verteilt. (F. P. 563935 vom 3/7. 1922. ausg. 17/12. 1923.) KÜHLING.

Hermann Vollmann, Meiningen, *Schmelzen oder Lösen von Paraffin, Wachs, Harz und anderen schlechten Wärmeleitern organischer Natur*, dad. gek., daß das Schmelz- oder Lösegut mit die Wärme gut leitenden Materialien vermengt erhitzt wird, insbesondere solchen, die Teile des schmelzenden oder zu lösenden Prod. aufnehmen, aber nicht die Kommunikation mit anderen fl. Teilen oder die Gas- u. Dampfentw. behindern. — Als Wärmeleiter werden solche Materialien verwandt, die eine chem. oder katalyt. Wrkg. auf das Schmelz- oder Lösegut, auf das Verdünnungsmittel oder das herzustellende Prod. ausüben. — Es wird so bei äußerer Erhitzung durch die Anordnung von guten Wärmeleitern, z. B. groben Eisenspänen oder Drahtnetz, innerhalb der zu schmelzenden Teilchen deren Überführung in den fl. Aggregatzustand u. deren dadurch bedingte Vereinigung schnell herbeigeführt u. deren Zers. verhindert. (D. R. P. 386947 Kl. 22g vom 2/11. 1921, ausg. 19/12. 1923.) SCHALL.

Emil Podszus, Berlin-Friedrichshagen, *Feine Pulver*. Die in sehr feine Pulver zu verwandelnden Stoffe, besonders Metalle, werden innerhalb von Trägern, vorzugsweise Luftströmen, in sich ständig wiederholenden Kreisströmen mit großer Geschwindigkeit gegeneinander geführt, wobei dafür gesorgt wird, daß stets eine größere Menge gröberer Teile des gleichen oder eines fremden Stoffes vorhanden ist, zwischen denen die feineren Teile bis zu annähernd kolloider Feinheit zerrieben werden. Zur Ausführung des Verf. dient eine geschlossene Mühle, in der auf wassergekühlten Wellen im Abstand von 10—20 cm 2 Schraubensflügel u. mit ihnen starr verbundene Querschläger mit großer Geschwindigkeit gedreht werden,

welche die mit dem zu zerkleinernden Gut beladenen Träger gegeneinander werfen. Der Träger wird von unten her zugeführt, entweicht durch eine verschließbare Öffnung, oberhalb deren ein weiterer Luftstrom seitlich zugeleitet wird, in einen über der Mühle angeordneten Behälter u. scheidet an Verengerungen des letzteren größere Teilchen ab. (Schwz. P. 101859 vom 11/7. 1922, ausg. 16/10. 1923. D. Prior. 12/7. 1921.) KÜHLING.

Johan Nicalaas Adolf Sauer, Amsterdam, *Behandlung von Flüssigkeiten mit in mehr oder weniger fein verteiltem Zustand befindlichen Reinigungsmitteln in fortgesetztem Betrieb.* (Schwz. P. 102027 vom 6/11. 1920, ausg. 1/11. 1923. D. Prior. 5/3. 1919, A. Prior. 5/3. 1920. — C. 1923. II. 1141.) KAUSCH.

G. Polysius Eisengießerei und Maschinenfabrik, Dessau, *Verfahren zur Entwässerung und Behandlung von schlammigen Massen mittels einer mit getrennten Saugräumen versehenen Filtertrommel* unter mehrmaliger Aufgabe von nassem Gut auf die sich drehende Trommel, so daß nasses Gut auf bereits teilweise entwässertes Gut aufgetragen wird, dad. gek., daß die Trommelfilterflächen zwischen den Aufgabestellen der zu entwässernden M. beheizt werden. — 4 weitere Patentansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 389875 Kl. 12d vom 11/8. 1922, ausg. 9/2. 1924.) KAUSCH.

R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Trommelvakuumfilter mit auf den Filterkuchen einwirkenden Druckwalzen*, dad. gek., daß zwecks Schließens der bei Trocknung des Filterkuchens auf dem ganzen Umfange der Trommelfläche sich bildenden, die Saugluft durchlassenden Risse die Walzen auf den Trockensaugteil gleichmäßig verteilt u. in dem an sich bekannten schwenkbaren Bügel einzeln in bezug auf die Trommel einstellbar sind derart, daß die Streichwrgk. auf den Kuchen mit Zunahme der Trocknung allmählich stärker wird. (D. R. P. 389876 Kl. 12d vom 21/3. 1922, ausg. 9/2. 1924.) KAUSCH.

Deutsche Maschinenfabrik A.-G., Duisburg, *Filter für Luft, Dämpfe und Gase aller Art unter Benutzung von Asbest als Filterstoff*, dad. gek., daß der Filterstoff mit gegen Verbrennung imprägnierten Pflanzenfasern zu einem Gewebe verarbeitet ist. (D. R. P. 390033 Kl. 12e vom 27/4. 1922, ausg. 12/2. 1924.) KA.

Emil Raffloer, Duisburg, *Vorrichtung zum Entstauben von Gasen auf trockenem Wege mittels schüttbaren Filtermaterials*, das sich stetig oder zeitweilig in senkrechter Richtung von oben nach unten bewegt u. durch das u. entstauende Gas gesaugt oder gedrückt wird, dad. gek., daß das Filtermaterial zwischen glatten, gitterartigen Wänden mit senkrecht u. ununterbrochen verlaufenden Gasdurchlässen gehalten ist. (D. R. P. 389548 Kl. 12e vom 13/5. 1922, ausg. 13/2. 1924.) KAUSCH.

Roy Griffith Jones, Bloomfield, N. J., übert. an: Westinghouse Lamp Company, Pennsylvanien, *Gasreinigung.* Um ein einatomiges von einem zweiatomigen Gase zu trennen, wird die Temp. eines erhitzten Reinigungsmittels allmählich verringert. (A. P. 1478036 vom 2/1. 1922, ausg. 18/12. 1923.) KAUSCH.

Rheinische Kokerel G. m. b. H., Duisburg-Hochfeld, und Otto Pistorius, Dortmund, *Gasreiniger* zum Ausscheiden von festen, fl. oder gasförmigen Bestandteilen aus Rohgasen durch Waschen mit Fil., 1. dad. gek., daß ein trommelförmiger Waschraum in radial stehende Kammern unterteilt u. von versetzt zu ihnen angeordneten Ringzylinderauschnittskammern umgeben ist, welche beiden Kammerssysteme durch einen drehbaren Korb mit Schlaghölzern voneinander getrennt sind. — 2. dad. gek., daß Korbumdrehung u. Gasstrom gleichgerichtet ist. (D. R. P. 389752 Kl. 12e vom 17/8. 1922, ausg. 7/2. 1924.) KAUSCH.

Franz Xaver Gehring, Lebach, Saar, *Vorrichtung zur Verhinderung von schädlichen Gasströmungen, welche das Ausscheiden von Unreinigkeiten mittels Zentrifugalkraft in schnell rotierenden Trommeln erschweren* nach D. R. P. 377196, 1. dad.

gek., daß der zwischen Trommel u. Gehäuse vorhandene Spalt durch Verschieben des Trommelendes, der ruhenden Spaltseite oder beider kleiner oder größer gemacht werden kann. — 2. dad. gek., daß mit in dem Gehäuse radial zwischen den Wänden drehbare Flügel eingebaut sind. — 3. dad. gek., daß die Flügel mit Fortsätzen zwischen den Wänden in die Zellen hineinragen. — 6 weitere Patentansprüche kennzeichnen noch besondere Einrichtungen. (D. R. P. 389814 Kl. 12e vom 8/12. 1922, ausg. 8/2. 1924. Zus. zu D. R. P. 377196; C. 1923. IV. 392.) KAUSCH.

Naamlooze Vennootschap Montaan Metaalhandel, Amsterdam, übert. an: Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Gewinnung absorbierter Dämpfe. Man erhitzt die porösen Stoffe (wie aktive Kohle, Kieselsäuregel, Al_2O_3), die die Dämpfe (z. B. Bzl. aus Luft) absorbiert haben, auf elektr. Wege. (E. P. 207547 vom 23/11. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 23/11. 1922.) KAUSCH.

A/S. de Norske Saltverker, Bergen, übert. von: Isak Isaachsen, Christiania, Norwegen, Behandeln von Lösungen, um feste darin befindliche Stoffe zu erhalten. Man läßt einen Strom von der Lsg. eines Stoffes, der kristallisiert werden soll, sich mit diesem sättigen u. bringt die Lsg. mit einer Krystallmasse an einem besonderen Ort in Berührung. (A. P. 1478337 vom 12/10. 1921, ausg. 18/12. 1923.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft Kummler & Matter, Aarau, Schweiz, Abscheidung von Salzen durch Eindampfen ihrer Lösungen in geschlossenen Verdampfungsgefäßen. (Schwz. P. 102026 vom 11/4. 1922, ausg. 1/11. 1923. D. Prior. 19/4. 1921. — C. 1923. IV. 446.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft Kummler & Matter, Aarau, Schweiz (Erfinder: E. Wirth-Frey), Eindampfen von Flüssigkeiten. (Schwed. P. 54248 vom 26/6. 1920, ausg. 11/4. 1923. Schwz. Prior. 26/2. 1918 u. 21/5. 1920. D. Prior. 10/11. 1917. — C. 1923. IV. 850.) KAUSCH.

Thermal Industrial and Chemical (T. I. C.) Research Company Limited, Arthur McDougal Duckham und John Stanley Morgan, London, Vorrichtung zur Destillation von Teer, Ölen u. dgl. Ein unten geschlitztes Rohr mündet unter in einem Stahlbehälter befindliches geschmolzenes Metall oder eine geschmolzene Metallegierung. In dem Metallbad kann noch eine geneigte Platte angeordnet sein. Die durch das Rohr zugeführte zu dest. Fl. gelangt durch das Rohr in dünnem Strahl unter die Oberfläche des Metallbades u. wird so der Dest. unterworfen, wobei die entwickelten Dämpfe an die Oberfläche steigen. Vgl. auch E. P. 176438; C. 1922. IV. 22. (E. P. 170617 vom 26/5. u. 8/12. 1920, ausg. 24/11. 1921.) RÖHMER.

Hazor Judson Smith, V. St. A., Verhinderung der Bildung von Krystallen im Kreislauf einer Kältemaschine. Man mischt der Kältefl. eine mit W. mischbare alkoh. Fl. bei u. läßt diese in den Leitungen der Maschine zirkulieren. (F. P. 563900 vom 16/3. 1923, ausg. 15/12. 1923.) KAUSCH.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen, Ruhr (Erfinder: F. Bergius und E. Hägglund), Abscheidung flüchtiger Säuren aus wässerigen Gemischen durch Verdampfen. (Schwed. P. 54247 vom 15/6. 1920, ausg. 11/4. 1923. D. Prior. 14/9. 1916 u. 14/10. 1918. — C. 1923. II. 796 [D. R. P. 305193].) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

Isaac H. Levin, New York, Elektrolytische Zelle. Die Außenelektrode wird von dem Elektrolyseurbehälter gebildet, in den die Innenelektrode eingesetzt wird, ebenso ein beide Elektroden trennendes Diaphragma. Der Deckel bildet miteinander nicht in Verb. stehende Gaskammern. Der Elektrolyt zirkuliert von der einen zur anderen Elektrode. (A. P. 1478341 vom 14/1. 1920, ausg. 18/12. 1923.) KAUSCH.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Elektrolyse*. An dem Punkt, an dem der (starke) elektr. Strom eintritt, wird der Elektrolyt ständig in Bewegung gehalten. (E. P. 207174 vom 12/11. 1923, Auszug veröff. 16/1. 1924. Prior. 15/11. 1922.) KAUSCH.

Isaac H. Levin, New York, *Wasserelektrolysator*. (A. P. 1478340 vom 14/1. 1920, ausg. 18/12. 1923. — C. 1921. IV. 247.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Erfinder: Theodor Müller), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Elektrolysenzelle*, dad. gek., daß das Diaphragma in der Dichtungslinie der Zelle oder die Ober- bzw. Unterseite der Anode in der Dichtungslinie der Zelle u. der Chlorraum im Zelldeckel liegt, wodurch es ermöglicht wird, den Kastendeckel aus einem Stück herzustellen, was ein leichtes Auseinandernehmen u. Reinigen der Zelle ermöglicht. (D. R. P. 389509 Kl. 121 vom 30/7. 1921, ausg. 7/2. 1924.) KAUSCH.

L. A. Carrera, Barcelona, Spanien, *Elektrolyse*. Der Elektrolyt (NaCl) wird durch die entwickelten Gase von der Zelle des Elektrolysators durch ein Rohr nach einem darüber liegenden Gefäß gedrückt, von dem er durch gekühlte Rohre in einen Behälter fließt, aus welchem er durch ein Rohr nach der Zelle zurückgeleitet wird. (E. P. 207199 vom 17/11. 1923, Auszug veröff. 16/1. 1924. Prior. 18/11. 1922.) KAUSCH.

P. Reinhardt et Cie., Berlin-Wilmersdorf, *Elektrolyse*. (E. P. 207801 vom 15/11. 1923, Auszug veröff. 30/1. 1924. Prior. 28/11. 1922. — C. 1923. IV. 569.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Elektrolyseur für alkalische Elektrolyten*. Die dem Alkali ausgesetzten Metallteile bestehen aus Legierungen von Fe u. Ni. (Schwz. P. 102029 vom 17/10. 1922, ausg. 1/11. 1923.) KAUSCH.

André Mayer, Neuilly s. Seine, *Isolierkörper*. Papier oder andere blattförmige isolierende Stoffe werden von einer Rolle abgewickelt, über eine Anzahl Rollen gezogen, welche sich innerhalb einer Lsg. eines isolierenden Klebstoffs befinden, u. dann innerhalb derselben Fl. aufgerollt, wobei auf den Stoff mittels einer unter Federdruck stehenden Walze ein Druck ausgeübt wird, um die Entstehung von mit Luft oder Fl. gefüllten Hohlräumen zu vermeiden. (Schwz. P. 101705 vom 12/6. 1922, ausg. 16/10. 1923. F. Prior. 3/5. 1922.) KÜHLING.

Jean Léonard Lafeuille, Nogent-sur-Oise, *Elektrische Widerstandsmasse*, bestehend aus einer oder mehreren elektr. leitenden MM., wie z. B. Graphit, Hornkohle, Carborundum o. dgl., vermischt mit einer oder mehreren nicht leitenden MM., wie Asbest, Talkum, Kaolin, Glimmer o. dgl., 1. dad. gek., daß die Widerstandsm. zwecks Unveränderlichkeit bei Verwendung in mechan. zerkleinertem, äußerst feinkörnigem gesiebten Zustande einen Zusatz von einem sog. elektr. Bindemittel erhält, das aus z. B. auf elektrochem. Wege erhaltenem Metall in äußerster Blattfeinheit, gleichfalls gesiebt, besteht. — 2. dad. gek., daß das elektr. Bindemittel aus Al besteht. — Die Unveränderlichkeit bei der Verwendung, welche die Erzeugnisse besitzen, wird bei den bekanntesten, ähnlich zusammengesetzten MM. nur dadurch erreicht, daß sie in eine zähe Paste verwandelt werden, welche getrocknet u. geröstet werden muß. (D. R. P. 389686 Kl. 21c vom 17/9. 1920, ausg. 6/2. 1924. F. Prior. 22/9. 1919.) KÜHLING.

Ercole Ridoni und Societa Talco e Grafiti Val Chisone, Italien, *Elektroden aus natürlichem Graphit*. Natürlicher krystallin. Graphit von nadel-, blatt- oder plattenförmigem Bau wird einem Zugverf. ausgesetzt, so daß die Nadeln, Blätter usw. sich in der Richtung der Achse der herzustellenden Elektroden ordnen. Die Leitfähigkeiten dieser Elektroden ist in achsialer Richtung erheblich größer als in transversaler. (F. P. 564167 vom 21/3. 1923, ausg. 22/12. 1923.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln, u. Hermann Oehme, Köln-Kalk, Herstellung von aschefreiem Koks für metallurgische Zwecke aus Teer, Urteer, Torfteer, Teeröl usw., 1. dad. gek., daß man die Teere vor der Verkokung von den aschebildenden Bestandteilen befreit. — 2. dad. gek., daß man die Dämpfe des in einer Retorte erhitzten, vorher gereinigten Teeres einer auf mäßige Rotglut erhitzten Zersetzungsfläche aussetzt, aus den entstandenen Zersetzungsprod. durch Kühlung vorzugsweise die hochsd. Bestandteile ausscheidet u. dieselben in die Destillierretorte zurückführt, wobei in der Apparatur Überdruck erhalten wird. — Die Erzeugnisse werden zur Herst. von *Elektroden* z. B. für die Gewinnung von *Al* oder *Ca* verwendet. (D. R. P. 389657 Kl. 40c vom 8/6. 1922, ausg. 5/2. 1924.)
KÜHLING.

August Eppens, Charlottenburg, Herstellung von Selenzellen, gek. durch die Benutzung eines Gemisches aus 2 Se-Sorten, von denen die eine einen zeitlich steigenden elektr. Widerstand, die andere einen zeitlich sinkenden elektr. Widerstand aufweist. — Die Zellen zeigen schon kurz nach ihrer Fertigstellung einen konstanten oder fast konstanten elektr. Widerstand. (D. R. P. 389474 Kl. 21g vom 10/1. 1922, ausg. 2/2. 1924.)
KÜHLING.

Adolfo Pouchain, Turin, Sammler. (Can. P. 232037 vom 2/8. 1921, ausg. 19/6. 1923. — C. 1923. II. 83. 389.)
KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

—, *Konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd. Seine Vorzüge als Bleichmittel.* Vf. beschreibt die Darst. von 30%ig. H_2O_2 , u. setzt die Vorzüge desselben als Bleichmittel auseinander. (Chem. Trade Journ. 73. 676. 1923.)
JUNG.

S. Micewicz, Nitrosverbrauch im Schwefelsäureturnverfahren. Bemerkungen zu den Ausführungen von ROSENDAHL (Chem.-Ztg. 46. 1036; C. 1923. II. 725). Die störende Wrkg. von F ist wohl nicht auf reduktive, sondern auf katalysatorgiftige Eigenschaften zurückzuführen. (Chem.-Ztg. 48. 69.)
JUNG.

A. W. Allen, Pottascheherstellung aus Sectang in Californien. Beschreibung der Gewinnung des Tangs u. der Verarbeitung sowie der Aussichten dieser Industrie. Außer Pottasche können Fettsäuren, Aceton u. J aus dem Tang gewonnen werden. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 49—52. 1923.)
RASZFELD.

—, *Zur Frage des synthetischen Ammoniaks. Der Casale-Prozeß.* (Forts. von S. 950.) Auch dieser Prozeß ist wie der Claude- u. Fauserprozeß durch halbautomat. Regulierung der Temp. der Kontaktmasse ausgezeichnet. Es werden Einzelheiten des Casale-Prozesses an Hand von Skizzen mitgeteilt. CASALE benutzt Drucke, die zwischen den von HARER u. CLAUDE benutzten liegen. Wegen der günstigen Wrkg., die geringe Mengen NH_3 im N/H-Gemisch auf die Aktivierung, Haltbarkeit des Katalysators ausüben, u. zur Vermeidung der Überhitzung der Kontaktmasse, wird NH_3 dem Gemisch zugefügt bezw. ein gewisser Prozentsatz festgehalten. Kontakt-ofen u. Wärmeaustausch sind in einem App. vereinigt. Da das äußere Rohr einerseits durch Isolierung von der h. Kontaktmasse geschützt ist u. andererseits durch die ankommenden k. Gase gekühlt wird, ist das Material keinen Zustandsänderungen unterworfen u. die Benutzung von Spezialstählen nicht nötig. Als Katalysator dient Fe mit geeigneten Zusätzen. (Rev. des produits chim. 26. 717—20. 1923.)
RASZFELD.

M. Roullenz, Aktivierte Kohle. Das Ergebnis der Verss. von DAVIS (Ind. and Engin. Chem. 15. 631. 689; C. 1923. IV. 333. 683), daß Kresol unter den Bedingungen der angestellten Verss. 89,4% so wirksam als Adsorbens sei als aktivierte Kohle, ist nicht einwandfrei, weil die Verss. mehr zur analyt. Kontrolle dienten, als um die Bedingungen des Fabrikbetriebes festzustellen. Hohe Adsorptionsfähigkeit, wie sie für aktivierte Kohle festgestellt wurde, bedingt aber noch nicht

eine wirtschaftliche Verwertung im großen, die vielmehr auch noch von der handlichen Verwertbarkeit der Mittel in geeigneten App. abhängt. Es kann mit Kresol vollständige Adsorption erreicht werden durch Verwertung des Gegenstromprinzips u. geeignete Bauart des Adsorptionsapp. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 763 bis 764. 1923. New York City.) RÜHLE.

A. W. Allen, *Eine grundlegende chemische Industrie: Salz aus Seewasser*. Es wird die Gewinnung von Salz durch natürliche Verdunstung von Meerwasser u. die Reinigung des rohen Salzes in Vakuumpfannen besprochen. Die seit Anfang dieses Jahrhunderts in Californien entstandene Salzindustrie wird an Hand zahlreicher Abbildungen hinsichtlich der dabei üblichen Verf. zur Gewinnung u. Reinigung des Salzes erörtert. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 1131—35. 1923.) RÜ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh., *Schwefel*. Man leitet H₂S-haltige Gase im Gemisch mit Luft oder SO₂ durch poröse SiO₂ (aktiviertes Kieselsäuregel). Ist letztere mit S gesättigt, so wird sie mit einer Na₂S-Lsg. oder einem organ. Lösungsm. für S extrahiert, u. der S aus der erhaltenen Lsg. durch Krystallisation gewonnen. (E. P. 207196 vom 16/11. 1923, Auszug veröff. 16/1. 1924. Prior. 20/11. 1920.) KAUSCH.

Stevens, Aylsworth Company, New York, übers. von: Arthur Given, Newark, N. J., *Schwefelgewinnung aus gebrauchter Gasreinigungsmasse*. Die M. wird in einem Gefäß, in das ein Lösungsm. zum Austreiben der Luft eingebracht wird, in die Fl. getaucht, die durch eine Zusatzfl. verdrängt wird, bis die Schwefelextraktion vollständig ist. (A. P. 1478180 vom 21/11. 1918, ausg. 18/12. 1923.) KAUSCH.

E. F. Peterson, Westminster und S. Field, London, *Gewinnung von Schwefelwasserstoff und Schwefel aus sulfidischen Erzen*. Die Erze werden mit überhitztem Dampf behandelt, wobei dem Dampf oder dem aus dem Ofen entweichenden Dampf-gemisch eine beschränkte Menge Luft zugeführt werden kann. Das H₂S enthaltende Gasgemisch wird dann über Fe₂O₃ geleitet, wodurch der H₂S in S übergeführt wird. (E. P. 206207 vom 27/7. 1922, ausg. 29/11. 1923.) OELKER.

Charles Urfer, Genf, *Herstellung eines pulverigen Katalysators zur Bindung von Stickstoff*. (Schwz. P. 102028 vom 12/6. 1922, ausg. 16/11. 1923. — C. 1923. IV. 641.) KAUSCH.

Chemische Werke Carbon Gesellschaft m. b. H., Ratibor, Oberschlesien, *Gas absorbierende Kohlen*. (Oe. P. 94815 vom 17/5. 1922, ausg. 10/11. 1923. — C. 1922. IV. 309.) KAUSCH.

Frans Georg Liljenroth, Stocksund, Schweden, *Wasserstoff*. (Schwz. P. 102221 vom 29/11. 1922, ausg. 16/11. 1923. Schwed. Prior. 3/12. 1921. — C. 1924. I. 694.) KAUSCH.

Deutsche Glühfädenfabrik Rich. Kurtz & Dr. Ing. Paul Schwarzkopf G. m. b. H., Charlottenburg, *Reinigung von Wasserstoff*. (Oe. P. 94994 vom 12/7. 1921, ausg. 26/11. 1923. D. Prior. 13/7. 1920. — C. 1923. II. 391 [D. R. P. 357135].) KAUSCH.

J. Michael & Co., Berlin, *Kaliumnitrat*. K₂SO₄-Lsg. wird mit NaNO₃ im Überschuß behandelt. Es scheidet sich in der Wärme Na₂SO₄ aus. (E. P. 208114 vom 27/7. 1923, Auszug veröff. 6/2. 1924. Prior. 7/12. 1922.) KAUSCH.

Camille Deguide, Enghien, *Bariumhydrat*. (Oe. P. 94982 vom 21/12. 1921, ausg. 26/11. 1923. F. Prior. 13/1. 1921. — C. 1923. II. 1022.) KAUSCH.

Harold S. Booth und George G. Marshall, Cleveland, V. St. A., *Beryllium*. (Can. P. P. 231952 u. 231953 vom 9/3. 1922, ausg. 19/6. 1923. — C. 1922. II. 78.) KÜHLING.

N. F. O. Palacin, Barcelona, Spanien, *Aluminiumoxyd und -nitrat, Ammoniumformiat, Calciumaluminat und Nitride*. O₂, CO₂ u. N₂ werden aus Luft gewonnen.

Dann wird der O₂ mit C zu CO₂ vereinigt, die als CaCO₃ u. Ca(HCO₃)₂ gebunden wird. Gleichzeitig erzeugtes CO gibt mit (NH₄)HCO₃ Ammoniumformiat. Der N₂ wird durch einen SiO₂- u. Al₂O₃-haltige Erden enthaltenden Drehofen geleitet, wobei sich Aluminiumnitrid bildet, das katalyt. zu Al(NO₃)₃ oxydiert wird, das wiederum in Al₂O₃ u. Calciumaluminat übergeführt werden kann. (E. P. 208123 vom 6/11. 1923, Auszug veröff. 6/2. 1924. Prior. 5/12. 1922.) KAUSCH.

Walter H. Green, Chicago, Basenaustauschendes Material. Ein „gebackener“ Zeolith wird mit Wasserdampf behandelt. (A. P. 1477753 vom 22/9. 1920, ausg. 18/12. 1923.) KAUSCH.

International Filter Co., Chicago, übert. von: Walter J. Hughes und Abraham S. Behrman, Chicago, Zeolith. Man mischt Alkali u. tonige Erde, die basenaustauschende Wrkg. besitzen, u. bäckt die Mischung, um sie zu erhärten. (A. P. 1477757 vom 21/5. 1920, ausg. 18/12. 1923.) KAUSCH.

Edmund S. Leaver, Tucson, Ariz., übert. an: Charles E. van Barneveld, St. Louis, und Lawrence B. Eckman, Tucson, Lösungen, die Schwefelsäure und Ferrisulfat enthalten. FeSO₄ enthaltendes Material wird in Ggw. von W. der Einwrkg. von SO₂ u. O₂ enthaltenden Gasen ausgesetzt. (A. P. 1477985 vom 29/3. 1922, ausg. 18/12. 1923.) KAUSCH.

P. Pipereant und A. Helbronner, Paris, Titanoxyd und -salze. Man erhält TiS₂ durch Einwrkg. von H₂S auf TiCl₄, TiBr₄ oder TiF₄. Ferner wird Ti-Erz (Ilmenit) mit Kohle u. H₂SO₄ oder Pyriten in einem geschlossenen Behälter erhitzt u. das erhaltene Prod. mit verd. H₂SO₄, die das reduzierte Fe löst, behandelt. Es bleibt TiO₂ unl. zurück u. wird mit Kohle gemischt der Einwirkung von Cl₂ bei Dunkelrotglut ausgesetzt. Der erhaltene TiCl₄-Dampf wird mit trockenem H₂S durch von außen auf 400° erhitze Rohre geleitet oder in einem Kondensator bei 100° kondensiert u. dann der H₂S eingeleitet. Das TiS₂ wird allein oder im Gemisch mit ZnSO₄ geröstet zu TiO₂ oder dem aus TiO₂ u. ZnO bestehenden Farbstoff. E. P. 207555 vom 26/11. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 25/11. 1922.) KA.

Eric Hjalmar Westling, San Francisco, Kalif., Herstellung von Mangansuperoxyd. (D. R. P. 390043 Kl. 12n vom 29/5. 1920, ausg. 12/2. 1924. A. Prior. 14/3. 1918. — C. 1922. II. 376.) KAUSCH.

VI. Glas, Keramik, Zement, Baustoffe.

C. Fleck, Die Strichätzung. Beschreibung des Verf. der Zinkätzung in Strichmanier. (Sprechsaal 56. 495—96. 1923.) WECKE.

Haegermann, Das Anbacken beim selbsttätigen Schachtofen. Es wird ein kurzer Leitfaden zur Vermeidung des Anbackens aufgestellt. Der Querschnitt des Ofens ist von untergeordneter Bedeutung. Sorgfältige Aufbereitung des Rohmaterials ist erforderlich. Der Koksbeizung ist genau zu kontrollieren. Die Formlinge dürfen nur das nötige W. enthalten. Von besonderer Wichtigkeit sind feste Preßlinge. — Auch bei Innehaltung all dieser Punkte ist u. U. das Anbacken nicht zu vermeiden, u. solange man es nicht in der Hand hat, das Feuer im Ofen nach Belieben am Rande oder in der Mitte zu verstärken oder zu schwächen, ist der selbsttätige Schachtofen für schwieriges Rohmaterial ein ungeeigneter Brennapparat. (Zement 12. 310—11. 319—20. 1923. Karlsborst.) WECKE.

Hugo Herda, Auswertung der Abhitze keramischer Brennöfen. Beschreibung einer Abhitzeverwertungseinrichtung, die sowohl mit Garbrand- wie mit Muffelöfen verbunden werden kann u. die Rauchgase in einen Aufbau u. dessen Kammern leitet, in welcher letzteren wassergefüllte Wärmeaufnahmekörper aufgestellt sind. (Keram. Rdsch. 31. 415—16. 1923.) WECKE.

P. Thor, Luftüberschuß und Brennstoffverbrauch im Ringofen. Die großen Schwankungen im Brennstoffverbrauch der Ringöfen haben ihre Ursache nicht nur

in verschiedenen hohen Garbrandtemp., sondern zum großen Teile in der Art der Feuerführung. Sind die Zugverhältnisse ausreichend, der Brennkanaal u. die angewandte Feuerlänge lang genug, dann erreicht man mit Hilfe einer Nachglut, daß die Verbrennung mit kleinstem Luftüberschuß stattfindet; Voraussetzung ist dabei, daß alle Undichtigkeiten beseitigt sind. (Tonind.-Ztg. 47. 723—24. 1923. Bremen.)

WECKE.

S. English, *Über den Einfluß der verschiedenen Bestandteile eines Glases auf die Viscosität im Bereiche der Kühlttemperatur*. Messungen der Viscosität an Natronkalk-, Natronmagnesia-, Natronaluminium-, Natronblei- u. Kalibleiglas zeigen trotz der verschiedenen Eigenschaften, die bei der Verarbeitung der Gläser zutage treten, daß die Viscositätsänderung nahe am Kühlpunkt fast die gleiche ist. Die Temp.-Erhöhung, die notwendig ist, die Zähigkeit auf die Hälfte herabzusetzen, betrug bei den verschiedenen Gläsern 8—12°. — Die Viscositätsänderung ist in Annäherung eine logarithm. Funktion der Temp. Die Verarbeitungsfähigkeit der Gläser ist demnach von 2 Faktoren abhängig: 1. Von dem Verhältnis der Viscositätsänderung zur Temperaturerhöhung; 2. Von dem Betrag der Wärmeausstrahlung eines Glases bei seiner Verarbeitungstemp. (Keram. Rdsch. 31. 443—44. 1923.) WE.

Berdel, *Feuertonwaren*. Vf. wendet sich gegen das Bestreben, den Begriff „Feuertonware“ auszumerzen. Diese ist eine besondere Art Sanitätsware, ein hochgebrannter, steinharter, aber von Natur aus nicht weißer Scherben, der durch eine weiße Engobe verschönt u. dann glasiert wird. (Tonind.-Ztg. 47. 765—66. 1923.)

WECKE.

—, *Australischer Töpferton*. II. (I. vgl. Bull. Imperial Inst. Lond. 19. 465; C. 1922. IV. 427.) Vf. berichtet über die Analyse eines Tons, Feldspats u. Quarzes aus Australien. Die Verss. zeigten, daß der Ton zur Herst. von Steingut oder Halbporzellan geeignet ist. (Bull. Imperial Inst. Lond. 21. 321—24. 1923.) JUNG.

O. Boudouard und **J. Lefranc**, *Untersuchungen über Tone*. V. *Die Einwirkung der Wärme*. (IV. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 587; C. 1923. IV. 855.) Vf. untersucht die Einw. der Wärme auf verschiedene Tone. Die Temp. werden anfangs durch Benutzung der Dämpfe von Körpern mit verschiedenen Kp. (Anilin 182°, Benzophenon 300°, Hg 360° u. S 445°) u. dann im elektr. Widerstandsöfen (500—800°) allmählich gesteigert. Es werden die Tone: Ball Clay, West Carclare Nr. 8, Kaolin St. Austell, Kaolin Zettlitz, Westerwald Kapitan, Masarguet, Ton des Eyzies, Halloysit des Eyzies, Halloysit Coussac-Bonneval u. Hamman-Meskoutine untersucht. Die Entwässerungskurven: Temp.-H₂O-Verlust steigen durchweg erst langsam an, zwischen 445 u. 500° tritt der Hauptverlust ein (starkes fast senkrechtes Ansteigen der Kurve), oberhalb 500° wird langsam der Rest des W. abgegeben. In den Kurven zeigt sich so deutlich die Abgabe des durch Hygroskopie aufgenommenen W., sowie zwischen 450 u. 500° des chem. gebundenen Wassers. Die Kurven der Tone von Hamman-Meskoutine spiegeln den heterogenen Charakter dieses Tone (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 581; C. 1923. IV. 854) wieder, die Kurve des Halloysits des Eyzies gibt einen charakterist. Punkt bei 800°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1627—40. 1923.)

K. LINDNER.

F. J. Wakem, *Setzen von Öfen und schwerschmelzbare Zemente*. Forderungen u. Erkenntnisse über Öfen u. Ofenmaterialien, sowie Zementgegenstände für techn. Zwecke. (Ind. and Engin. Chem. 15. 893—94. 1923. New York [N. Y.]) GRIMME.

Otto Schott, *Brennen von Naturportlandzement im selbsttätigen Schacht- und Drehofen*. Da bei der Herst. von Naturportlandzement die grubenfeuchten Kalksteine im Ofen zum Platzen neigen, muß für den Betrieb des selbsttätigen Schachtofens im besonderen eine stetige gleichmäßige Nachfüllung durch selbsttätige Begichtung gewährleistet werden. Für größere Leistungen bietet nach dem Vf.

der Drehofen zur Herst. von Naturportlandzement Vorteile. (Tonind.-Ztg. 47. 724. 1923. Heidelberg.) WECKE.

Richard Grün, *Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Schlacken und Klinker auf Erhärtung und Sulfatbeständigkeit des Hochofenzements*. Umfassende Unters. ergaben folgendes: Von besonderer Bedeutung ist die Zus. der Schlacke. Die für Portlandzement bekannte Schädlichkeit der Tonerde ist für Schlacken nicht im gleichen Maße zu erwarten. Hochkalkige Klinker u. Schlacken, besonders bei Mg-Gehalt, verhalten sich ungünstig. In nicht kalkreichen Schlacken ist die Magnesia unschädlich. Erzzement kann als Klinker bei der Herst. von Hochofenzement verwendet werden. — Die Hochofenschlacke als Träger der Erhärtung ist ausschlaggebend für die Festigkeiten; für jede Schlacke gibt es besonders geeignete Klinker, jedoch bleibt die Einw. derselben auf die Festigkeit in geringen Grenzen. Auch für die Sulfatbeständigkeit sind maßgebend die Schlacken: der Einfluß der Klinker ist auch hier ein geringer, aber größer als auf die Festigkeit; die günstigste Schlacke hat mittlere Tonerdehöhe, 16%, bei gleichfalls mittlerem Kieselsäuregehalt; der günstigste Klinker ist der tonerde- u. kalkarme Erzzement, der ungünstigste der kalkreiche, auch wenn er verhältnismäßig wenig Tonerdegehalt hat. (Zement 12. 297—98. 307—10. 317—19. 326—29. Düsseldorf.) WECKE.

F. Hart, *Zur Kenntnis der Portlandzement-Kieselsäure*. Der Zement wurde mit HCl behandelt u. nach 24 Stdn. die entstandene Gallerte abfiltriert u. gewaschen. Diese enthielt bei den 3 Verss. mit verschiedenen Zementen im Durchschnitt 95% W. u. 5% Kieselsäure. Die Gallerte wurde täglich auf ihren Gewichtsverlust hin gewogen u. festgestellt, daß die abfallende Wassergehaltskurve zunächst gleichmäßig verläuft, zwischen 37 u. 38%, aber einen Knick bekommt, um dann in ziemlich gleicher Lage zu bleiben. Da das Orthokieselsäurehydrat, Si(OH)₄ genau 37,5 H₂O u. 62,5% SiO₂ enthält, wäre nach der Theorie G. TSCHERMAKS die in den Portlandzementen vorhandene Kieselsäure als Orthosäure anzusprechen. (Zement 12. 300—01. 1923. Karlsruhe.) WECKE.

F. Schott, *Zur Frage der Rohmehlfeinheit*. Stellungnahme zu den Ausführungen KÜHLS (Zement 12. 155; C. 1923. IV. 405). Um eine gute Reaktion zwischen den festen Phasen des Rohmehls zu erreichen, ist die für die in Betracht kommenden Rohmaterialien nötige Feinheit anzustreben. Eine möglichst starke Feinung des Rohmehls schadet niemals. (Zement 12. 298—300. 1923.) WECKE.

Hans Kühl, *Zur Frage der Rohmehlfeinheit*. Antwort an SCHOTT (vgl. vorst. Ref.) Die zwischen diesem u. dem Vf. strittige Frage kann nur durch prakt. Verss. im großen entschieden werden. (Zement 12. 326. 1923. Berlin-Lichterfelde.) WECKE.

Alfred Olsen, *Ganzjährige Ziegeleibetriebe*. Die Unterschiede der Sommerziegeleien u. der ganzjährigen Ziegeleibetriebe werden beleuchtet. Diese arbeiten wirtschaftlicher als jene. Im Zusammenhang mit dieser Tatsache wird die künstliche Ziegelrocknung in ihrer Entw. geschildert. (Tonind.-Ztg. 47. 755—56. 764 bis 765. 1923. Kopenhagen.) WECKE.

W. Splattatöber, *Festigkeit von Mauermörtel*. Den heutigen Verhältnissen entsprechend muß Kalkmauermörtel nach 28 Tagen mindestens eine Festigkeit von 5 kg/qcm haben. (Tonind.-Ztg. 48. 12.) WECKE.

Albert Sturm und Max Rank, *Das Gußbetonverfahren und seine Entwicklung während der letzten zehn Jahre in Deutschland*. Beschreibung im besondern des Verf. System RANK, bei dem mit einem zentralen Mischurm gearbeitet wird, von dem aus der Gußbeton durch Rinnen u. Röhren den Arbeitsstellen zufließt. (Beton u. Eisen 22. 245—49. 1923. München.) WECKE.

Hans Kühl, *Die hydraulische Erregung granulierter Hochofenschlacken*. Bericht über Verss., bei denen als Hydraulizitätserreger Kalk, Klinker, Rohgips,

Kalk + Gips u. Klinker + Gips gebraucht wurden. Besonders gleichmäßige u. festigkeitsspeichernde Wrkg. zeigte der Rohgipszusatz. (Zement 12. 320—22. 1923. Berlin-Lichterfelde.) WECKE.

Duff A. Abrams, *Wissenschaftliche Verfahren der Betonherstellung*. Vf. erörtert die Ergebnisse von Vers., die angestellt worden sind, die Mischungsverhältnisse von Beton zu erforschen u. das jeweils günstigste Verhältnis der drei Bestandteile, Portlandzement, W. u. Zuschläge, zueinander festzustellen, u. Prüfungsverf. von Beton u. seinen Bestandteilen auszuarbeiten oder nachzuprüfen. (Chemistry and Ind. 42. 1094—98. 1923. Chicago.) RÜHLE.

Raymond Renard Butler, *Die Zusammensetzung von Estrichmasse*. Vf. erörtert kurz die Eignung zu gedachtem Zwecke von Portlandzement, Magnesitzementen, Bitumen, Kautschuk u. hartgebranntem Gips, sowie einiger anderer zusammengesetzter MM. u. gibt eine Zusammenstellung der einschlägigen Patente. (Chemistry and Ind. 42. 980—82. 1923. London, N. 7.) RÜHLE.

A. Bigot, *Geschmolzener Kaolin und Bauxit*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 91; C. 1923. IV. 148.) Vf. untersucht die chem. Veränderungen obiger Prodd. im Schmelzfluß. Ein weißer Bauxit (18% SiO₂) erleidet bei 1710° Veränderungen durch B. von Knöllchen ohne eigentliche Krystallisation, bei 1900° tritt Schmelzung ein unter B. eines krystallinen Gemisches von Sillimanit, SiO₂·Al₂O₃, u. Korund, Al₂O₃. Ein roter, wenig SiO₂ u. viel Fe₂O₃ enthaltender Bauxit schmilzt bei 1700° u. bildet Krystalle von Korund. Der Kaolin von Plémet (Bretagne) bildet bei 1800° in glasiger M. schwimmende Sillimanitkrystalle. (Figuren im Original). Der geschmolzene weiße Bauxit ist gegen physikal. u. chem. Angriffe beständig u. wird für feuerbeständige Materialien gebraucht. Die Korundmasse des geschmolzenen roten Bauxits findet eine dem Schmirgel ähnliche industrielle Verwendung. Der geschmolzene Kaolin dürfte für die Fabrikation elektr. Isolatoren für hochgespannte Ströme von Wichtigkeit sein, da man festzustellen glaubte, daß die bei hoher Temp. aus Kaolin sich bildenden Sillimanitkrystalle eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen elektr. Entladungen besitzen. Im Original wird eine Tabelle der Zus. der 3 geschmolzenen Prodd. gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 569—71.) HORST.

Ed. Donath und O. Burian, *Zur Kenntnis der Asbestzementschiefer*. Vf. beschäftigten sich mit der chem. Prüfung von Asbestzementschiefer u. solchem Schiefer, bei dem ein Teil des Asbestes durch organ. Substanzen ersetzt ist. Diese zeigen sich im besondern durch Verkohlen beim Erhitzen des Schiefers. Organ. Beimengungen machen den Schiefer auch dadurch minderwertig, daß er sich bei n. Wärmestrahlung wirft. (Tonind.-Ztg. 47. 747—48. 756. 766. Brünn.) WECKE.

—, *Die Betonprüfung und das chemische Laboratorium für Tonindustrie*. Schilderung der Entw. der Betonprüfung u. des Anteils des CHEM. LAB. F. TONIND., Berlin, an ihr. (Tonind.-Ztg. 47. 785—86. 1923.) WECKE.

Hans Hirsch und Max Pulfrich, *Zum Erweichungsversuch für feuerfeste Stoffe*. Vf. haben feuerfestes Material aus dem Gebiete der Silicatsteine, der tonerdehaltigen Steine u. der Magnesitsteine in reichhaltiger Zahl außer auf das Verh. bei den bisher üblichen Prüfarten auch auf die Erweichung hin geprüft mit der aus Amerika herübergekommenen Prüfweise, um durch die Nebeneinanderstellung der Prüfungsergebnisse einen richtigen Einblick in den Wert der Erweichungstemp. zu geben. Das große Versuchsmaterial ist in Tabellen wiedergegeben. (Tonind.-Ztg. 47. 801—6. 1923. Berlin.) WECKE.

Reinhold Buhl, Neurode, Bez. Breslau, *Brennen von hochfeuerfesten Stoffen* zu Schamotte im Schachtofen, 1. dad. gek., daß der stückige oder grobkörnige Teil des Brenngutes schnell durch die hochoverhitzte Scharfbrandzone des Ofens geführt wird, um danach in einer Ofenzzone von erweitertem Querschnitt nach Zugabe des

feinkörnigen Gutteils sehr lange nachzuglühen. — 2. Schachtofen zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, der aus einem oberen engen u. einem unteren stark erweiterten Teile besteht, dad. gek., daß die Feuergase der besonderen Feuerungen oberhalb der Erweiterungen in den Schacht eintreten, u. daß an oder dicht unterhalb der Erweiterungsstelle Schüttrohre zum Zuführen des feinkörnigen Brenngutes in den Schacht einmünden. — Der Übelstand bekannter Verf., daß schädliche Beimengungen zu lange im Bereich der Feuerung bleiben, zum Schmelzen kommen u. dann zum Teil die besseren Stücke überziehen, wird vermieden. (D. R. P. 389141 Kl. 80c vom 22/3. 1923, ausg. 26/1. 1924.) KÜHLING.

Rosenthal, Porzellanfabrik vorm. Jacob Zeidler & Co., Bahnhof Selb, u. Georg Eberl, Selb-Plöberg, Obfr., Bay., *Betrieb von keramischen Zugmuffelöfen*, 1. dad. gek., daß die in der Vorwärm- u. Kühlzone in üblicher Weise einzeln hintereinander laufenden, das Gut aufnehmenden Pfannen durch die Scharfffeuerzone zu je 2 oder mehreren nebeneinander hindurchgeführt werden. — 2. Zugmuffelofen zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Scharfffeuerraum, entsprechend der vermehrten Anzahl der nebeneinander laufenden Pfannen, breiter ist als der Vorwärm- u. Kühlraum. — Verf. u. Vorr. dienen in der Porzellan- u. Steingutindustrie zum Einschmelzen der Glasur- u. Goldfarbe, in der Speckstein- u. Steatitindustrie zum Brennen der geformten Erzeugnisse. (D. R. P. 389609 Kl. 80c vom 15/6. 1922, ausg. 4/2. 1924.) KÜHLING.

Paul Bornkessel, Frohnau, Mark, *Herstellung von Glastrichtern*, dad. gek., daß in einer Form ein Hohlkörper in Gestalt zweier mit ihren Grundkreisen aufeinander stehender Kegel geblasen, der Pfeifenansatz zum Trichterrohr ausgezogen u. darauf der Hohlkörper an dem Grundkreis der Kegel zerlegt wird. (D. R. P. 389478 Kl. 32a vom 4/6. 1921, ausg. 6/2. 1924.) KÜHLING.

Johannes Bachofner, Aarau, Schweiz, *Zusammenschmelzen von Teilen eines Hohlkörpers aus Glas*. Von den zu vereinigenden Rändern des Hohlkörpers wird der eine um einige mm erweitert, so daß sich der andere in ihn hineinstecken läßt, dann wird zusammengeschmolzen u. der entstandene Wulst durch Auseinanderziehen beseitigt. Undichtigkeiten werden vermieden, was besonders für zu entlüftende Hohlkörper, wie Glühlampen, Röntgenröhren u. dgl. von Wichtigkeit ist. (Schwz. P. 101568 vom 5/10. 1922, ausg. 1/10. 1923. D. Prior. 20/10. 1921.) KÜ.

Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co., A. G., Berlin, *Einschmelzen von Gold und Farben in die Glasur feinkeramischer Gegenstände* an einzelnen Glasurstellen, dad. gek., daß das Einschmelzen mittels der Stichflamme vorgenommen wird. — Das Verf. vollzieht sich in wesentlich kürzerer Zeit als das übliche Einschmelzen im Muffel- oder Porzellanofen. (D. R. P. 388064 Kl. 80b vom 24/10. 1922, ausg. 8/1. 1924.) KÜHLING.

Christian Heuer, Köln-Braunsfeld, *Erzeugen von Salzglasur in gasgefeuerten Brennöfen* aller Art, gek. durch im Brennraum stehende Retorten oder Tiegel, die mit Koks, Retortengraphit oder einem hochwertigen Brennstoff, der nach seiner Entgasung ebensolche Eigenschaften wie Koks aufweist, während des Brandes gefüllt, mittels Luft, Dampf- oder Gasgemisches oder abwechselnd mit Dampf u. Luft heißgeblasen u. mit Salz beschickt werden. — Das Verf. bewirkt eine gute Verdampfung des Salzes. (D. R. P. 382814 Kl. 80b vom 29/7. 1922, ausg. 25/1. 1924.) KÜHLING.

Oscar Ahlberndt, Berlin, *Schleifen und Polieren von Glas*, insbesondere von opt. Glas, bei dem zum Schleifen eine mit einem wasserlöslichen Bindemittel hergestellte Paste benutzt wird, dad. gek., daß die Paste durch Druck an die Schleifstelle befördert u. erst dort mit durch eine gesonderte Leitung zugeführtem W. verd. wird. — Durch dieses Verf. wird das Eintrocknen der Pasten, welche bisher

schon vor der Zuführung zur Schleifstelle mit W. vermischt wurden, vermieden. (D. R. P. 390021 Kl. 67a vom 25/2. 1921, ausg. 12/2. 1924.) OELKER.

Walker Stephen Quimby und Frederic William Robinson, Newark, V. St. A., *Herstellung von Hohlkörpern aus Quarzglas*, bei der ein durch Erhitzen erweichter röhrenförmiger Quarzglaskern mit Quarzpulver bedeckt u. bis zum Schmelzen u. Verglasen des Pulvers weiter erhitzt wird, dad. gek., daß während des Aufbringens des Quarzpulvers auf den Kern der Luftdruck darin so erhöht wird, daß die Kernwandung bei der Berührung mit dem Quarzpulver von innen gestützt wird. — Es werden Verdickungen u. Formänderungen der Kernwandung vermieden. (D. R. P. 385404 Kl. 32a vom 17/3. 1921, ausg. 7/12. 1923. A. Prior. 23/11. 1918.) KÜHLING.

Philip Schidrowitz, William Feldenheimer und Walter William Plowman, London, *Behandeln von Ton*. (D. R. P. 389001 Kl. 80b vom 21/11. 1920, ausg. 24/1. 1924. E. Prior. 2/6. 1919. — C. 1923. II. 534.) KÜHLING.

Richard Grün, Düsseldorf, *Herstellung von Zement*, dad. gek., daß dem Rohmehl planmäßig eine solche Zus. gegeben wird, daß der erhaltene Klinker nach dem Heraustreten aus dem Ofen von selbst zerrieselt u. gar keine oder nur eine sehr geringe Vermahlung mit oder ohne Zusatz von Portlandzement oder Gips u. dgl. nötig ist. — Es muß auf die Anwesenheit von Dicalciumsilicat hingearbeitet werden. Der große Kraftaufwand, der bisher für die Vermahlung des Klinkers oder des hochofenzementartigen Gemisches erforderlich war, wird erspart. (D. R. P. 385214 Kl. 80b vom 10/10. 1920, ausg. 20/11. 1923.) KÜHLING.

Hauberg, Podsznek & Co., Stettin, *Brennen von Portlandzement u. dgl. im Drehofen*, bei welchem die Heizgase oberhalb der Sinterzone verzögert werden, dad. gek., daß die Verzögerung durch einen Luftschleier erfolgt, der dadurch gebildet wird, daß ein Teil der Verbrennungsluft in radialen Strahlen dem Brennstoffstrom entgegen innerhalb der Kalzinierzone durch die Ofenwand unter hohem Druck eingeblassen wird. — Es wird eine wesentlich bessere Ausnutzung des Brennstoffes als bei den bekannten Verff. erzielt. (D. R. P. 388283 Kl. 80c vom 3/7. 1920, ausg. 11/1. 1924.) KÜHLING.

Jules Fiaore Leger und Louis Théodore Leger, Paris, *Herstellung von Verzierungen, Füllungen u. dgl. aus formbaren, nachträglich erhärtenden MM.*, dad. gek., daß ein Netz oder Gewebe aus Binsen-, Bambus-, Rotang-, Ramie- oder ähnlichen Pflanzenfaserstoffen in die gewünschte Form des herzustellenden Gegenstandes gebracht u. mit formbaren, nachträglich erhärtenden MM., wie Zement, Gips oder Gemische davon u. dgl. einseitig oder allseitig bekleidet wird. — Die Erzeugnisse zeichnen sich durch geringes Gewicht aus. (D. R. P. 389681 Kl. 80b vom 29/6. 1921, ausg. 5/2. 1924. F. Prior. 29/6. 1920.) KÜHLING.

Lucien Durr, Bodio, Schweiz, *Herstellung eines portlandzementartigen Bindemittels*. Ton u. CaO werden im elektr. Lichtbogenofen zu einer feuerf. M. niedergeschmolzen u. die M. mittels Luftstroms oder W. abgeschreckt. Gegenüber dem üblichen Brennen von zu Ziegeln gepreßten innigen Mischungen der Rohstoffe wird der Vorteil erzielt, daß das innige Mischen u. das Formen der M. entfällt; es genügt, die Rohstoffe vor dem Schmelzen auf Nußgröße zu bringen. Bei sehr langsamem Abkühlen der Schmelze wird ein Zement erhalten, der für prakt. Zwecke zu schnell abbindet. Bei schwachem Abschrecken wird die Abbindezeit auf Stdn., bei starkem Abschrecken auf Tage ausgedehnt. (Schwz. P. 98735 vom 18/5. 1922, ausg. 16/4. 1923 u. Schwz. P. 101934 [Zus.-Pat.] vom 11/1. 1923, ausg. 16/10. 1923.) KÜHLING.

Märkische Marmorwerke, G. m. b. H., Dortmund-Hafen, *Herstellung einer säure- und wasserfesten Politur auf Kunststein durch Aufbringen von Kunstharzlösung durch Erhitzen*, dad. gek., daß die Kunstharzlg. mittels Pollierballens auf die zu polierenden Platten aufgebracht u. auf Hochglanz poliert wird, bevor das Kunst-

harz durch Erhitzen gehärtet wird. — Eine mittels des Kondensationserzeugnisses aus Phenol u. CH_2O hergestellte Politur auf Kunstmarmor o. dgl. ist gegen Druck, Stoß, Wärme sehr widerstandsfähig, gegen Feuchtigkeit, verd. Säuren u. Alkalien ganz unempfindlich. (D. R. P. 388225 Kl. 80b vom 28/9. 1921, ausg. 10/1. 1924.) KÜ.

Rudolf Engler, Kruft b. Andernach a. Rh., *Künstliche Erhärtung von Schwemmsteinen durch CO_2* , unter Druck, dad. gek., daß die feucht gehaltenen Steine während des Erhärtungsvorganges nicht getrocknet werden u. die Temp. um 4° gehalten wird. — Die CO_2 soll möglichst rein sein, ein Überdruck von 2—3 Atm. liefert befriedigende Ergebnisse. (D. R. P. 385215 Kl. 80b vom 16/12. 1921, ausg. 20/11. 1923.) KÜHLING.

Frank Paul McIntyre, Philadelphia, *Stoff zur Herstellung von Baublöcken und ähnlichen geformten Gegenständen*. Anthrazitasche wird mit CaO gemischt, der M. eine zum Löschen des CaO ausreichende Menge W. u. dann weitere Mengen Asche zugefügt. (A. P. 1477276 vom 15/7. 1920, ausg. 11/12. 1923.) KÜHLING.

Philipp Gellus, München, *Mischungsverfahren für Beton und Mörtel*, dad. gek., daß fl. aufgel. Bindemittel, z. B. Zementbrühe, unter Luft- oder Dampfdruck in nebelartig verteiltem Zustand durch Düsen den zu mischenden Grundstoffen während des freien Falles beigemischt werden. — Auch bei ganz trockenem Mischgut wird eine völlig gleichmäßige u. leichte Verteilung bei sparsamstem Verbrauch der Bindemittel erreicht, u. es wird unnütze Bewegung des Mischgutes vermieden. (D. R. P. 385212 Kl. 80b vom 7/4. 1922, ausg. 3/12. 1923.) KÜHLING.

Frank M. Haldeman, übert. an: Master Builders Company, Cleveland, V. St. A., *Färben von Mörtel*. (Can. P. 232259 vom 15/2. 1923, ausg. 26/6. 1923. — C. 1923. IV. 199.) KÜHLING.

Otto Wendel, Peine, Hann., *Herstellung schwach gebrannter Formlinge*, dad. gek., daß die Formlinge in den nur nach außen vermauerten Türöffnungen der Brennöfen aufgestellt werden, wo sie beim Brennen der in dem Ofen befindlichen Waren zugleich mitgebrannt werden. — Die Erzeugnisse eignen sich zu Siedlungsbauten weit besser als ungebrannte Lehmziegel. (D. R. P. 389346 Kl. 80c vom 23/8. 1922, ausg. 30/1. 1924.) KÜHLING.

Buffalo Refractory Corporation, Buffalo, *Feuerfeste Massen*. (E. P. 207677 vom 24/10. 1922, ausg. 27/12. 1923. — C. 1924. I. 94.) KÜHLING.

Émile Prillo, Frankreich, *Schutzmittel für Wände gegen Feuchtigkeit*, bestehend aus trockenem Teer, Harz, Bleiweiß u. Talg. (E. P. 562091 vom 13/2. 1923, ausg. 3/11. 1923.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

S. I. Wolfkowitzsch, *Versuche über die Herstellung angereicherter Superphosphate*. Phosphorarme Phosphorite können veredelt werden, wenn man sie mit einem H_2SO_4 - H_3PO_4 -Gemisch behandelt. Als Phosphorsäure dienen nach BRITZKE u. KASAKOW („Verf. zur Herst. angereicherter Superphosphate“ 1923) aus Phosphoriten erhaltene Säurelaugen, deren Konz. durch Anwendung von hochkonz. H_2SO_4 (23%ig. Oleum bezw. Abfallsäure) erhöht wird. Durch Ändern der Zus. des Aufschlußgemisches erhält man Superphosphate mit beliebigem im voraus berechenbarem P-Gehalt. Das Verf. läßt 99% des P des Phosphorits in eine den Pflanzen zugängliche Form überführen. (Arbeiten aus dem Wiss. Inst. für Düngemittel [russ.] Lief. 16. 1—32. 1923. Sep.) BIKERMAN.

E. B. Reynolds und A. H. Leidigh, *Schwefel als Dünger für Baumwolle*. Bei Feldverss. wurde mit S im allgemeinen Erhöhung der Baumwollernte erreicht, wobei Phosphorsäure ohne Einfluß war, CaO die sonst schädliche B. von Säure bei großen S-Gaben vermeiden ließ. Auf die Entw. der durch Phymatotrichum omnivorum

hervorgerufenen *Wurzelfäule* blieb S ohne Einfluß. (Soil science 14. 435—40. 1922; Ber. ges. Physiol. 21. 223—24. 1923. Ref. SNELL.) SPIEGEL.

C. J. Schollenberger, *Kieselsäure und Silicate in ihren Beziehungen zu Pflanzenwachstum und -zusammensetzung*. SiO₂, in Form von lufttrockenem Kieselsäurehydrat, dialysierter Kieselsäure, Hochofenschlacke, CaSiO₃ u. Na-Silicat den Versuchsböden zugefügt, wurde assimiliert, wobei Hafer die größte, Buchweizen die geringste Veränderlichkeit des SiO₂-Gehaltes zeigte. Zugabe von CaCO₃ verminderte meist die Aufnahme. Zugabe von Kieselsäureverb. u. CaCO₃ zum Boden steigerte meist, besonders bei Puffbohnen, Ertrag u. P-Gehalt der Pflanzen. (Soil science 14. 347—62. 1922; Ber. ges. Physiol. 21. 222. 1923. Ref. ARNEBECK.) SPIEGEL.

R. H. Robinson und D. E. Bullis, *Untersuchung saurer Böden*. III. *Der Einfluß von Calciumcarbonat, Calciumoxyd und Calciumsulfat auf die löslichen Boden-nährstoffe saurer Böden*. (II. vgl. Soil science 11. 363; C. 1921. III. 1178.) 3 von 5 „sauren Böden“ lieferten bei Anwendung von Kalk erhöhten Körnerertrag. Diese, nicht aber die anderen, zeigten nach Behandlung mit CaCO₃ oder CaO schnelle B. einer verhältnismäßig großen Menge von Nitraten. Gehalt an in W. l. P u. S war in allen Böden sehr gering u. bei den verschiedenen Behandlungen wenig verändert. Behandlung mit CaSO₄ steigerte überall die Menge von in W. l. Mg u. K. In Topf-, nicht aber in Feldverss. steigerte Ca(H₂PO₄)₂ mit oder ohne CaO die Nitratmenge in den Böden, wo CaO allein dies nicht tat. (Soil science 13. 449—59. 1922; Ber. ges. Physiol. 21. 223. 1923. Ref. GARTENSCHLAGER.) SPIEGEL.

A. N. Sokolowski, *Kalkbedarf des Bodens und eine neue Methode der chemisch-mechanischen Bodenanalyse*. Werden die vom Boden adsorbierten Ca-Salze durch Auswaschen mit Lsgg. von Alkalisalzen verdrängt, so verliert der Boden seine bröckelige Konsistenz, wird viscos u. gibt bei Behandlung mit W. einen Teil seines Schlammes ab. Dieser Teil heißt „akt. Schlamm“, weil er, durch Ca-Salze ausgeflockt, das wichtigste Gerüst des Bodens bildet. Der übrige Schlamm ist passiv, kann aber von Mikroorganismen in den akt. umgewandelt werden. Löß u. Schwarzerde sind an verdrängbarem Ca u. akt. Schlamm besonders reich; die Konz. des akt. Schlammes steigt auch mit der Tiefe (26% in der Tiefe von 45 cm, 12% in der Tiefe von 4 cm). — Ausführung der Best. des akt. Schlammes: 10 g Boden werden in einem Trichter mit 2-n. NH₄Cl-Lsg. ausgewaschen, bis das Filtrat keine Ca-Rk. zeigt, das NH₄Cl durch 5—7 ccm W. verdrängt, Ca im Filtrat gravimetr. bestimmt. Der auf dem Trichter gebliebene Boden wird einem Aufschlammern unterworfen u. der kolloidal gel. Schlamm durch Eindampfen der Lsg. bestimmt. Die Best. von Humus: 10 g des im W. ausgekochten Bodens werden bei Ggw. von Fe(OH)₃-Sol u. gelinder Erwärmung durch H₂O₂ oxydiert, der Gewichtsverlust des Bodens gibt die M. von organ. Substanzen an. — Den Ca-Bedarf des Bodens rechnet Vf. nach der Formel aus: $pk/(a - k)$, worin p das auswaschbare Ca, a die Adsorptionsfähigkeit des Bodens für NH₄-Salze, k dieselbe für Ca-Salze bedeutet. Es ergeben sich für verschiedene Böden zwischen 1000 u. 6000 kgm/hektar schwankende Mengen. (Arbeiten aus dem Wiss. Inst. f. Düngemittel [russ.] Lief. 13. 1—22. 1923. Sep.) BIKERMAN.

Société des Phosphates Tunisiens, Frankreich, *Düngemittel*. Grob zerkleinertes Rohphosphat wird mit einer k. wss. Lsg. von SO₂ ausgelaugt u. die Lsg. im Vakuum auf etwa 50° erhitzt, wobei ein Gemisch von fast völlig citratl. Phosphat u. CaSO₄ ausfällt, welches getrocknet wird u. in diesem Zustand unmittelbar als Düngemittel verwendbar ist. (F.P. 563595 vom 17/6. 1922, ausg. 8/12. 1923.) KÜHLING.

Anassagora d'Ercole, Rom, *Düngemittel*. (Schwz. P. 101621 vom 6/5. 1922, ausg. 1/10. 1923. — C. 1923. II. 322.) KÜHLING.

Bosnische Elektrizitäts-Act.-Ges., Wien, Pflanzenschutzmittel. (D. R. P. 384568 Kl. 451 vom 18/3. 1921, ausg. 3/11. 1923. Oe. Prior. 18/3. 1920. — C. 1923. IV. 242.) SCHOTTLÄNDER.

Georg Eichinger, Kufstein, Tirol, Verfahren zum Konservieren natürlicher Blumen durch Behandeln mit einer Klebmasse u. nachfolgendes Bestäuben mit einem Pulver, dad. gek., daß die zu konservierenden Pflanzenteile nur auf der Rückseite mit dem Klebmittel behandelt werden, worauf die Bestäubung unter Verwendung von feinem Wollstaub oder Pflanzenmehl erfolgt. — Durch das Bestreuen der mit dem Klebmittel bestrichenen Flächen mit dem feinen Wollstaub (auch Seidenstaub ist verwendbar) oder Pflanzenmehl werden die bestrichenen Stellen sofort getrocknet, so daß das Zusammenschrumpfen der Pflanzenteile beim Trocknen fast ganz vermieden wird. Ein Zusammenkleben der Blumenblätter während der Behandlung, sowie ein Fleckigwerden durch etwa nach der Vorderseite hindurchdringende Fl. ist ebenfalls ausgeschlossen. Das Klebmittel, zweckmäßig eine wss. Lsg. von reiner Gelatine, bildet mit dem aufgestreuten Pulver eine widerstandsfähige, schmiegsame u. der Blumenfarbe sich anpassende, ein Sprödewerden der Blumenblätter verhindernde Schicht. (D. R. P. 389936 Kl. 451 vom 19/2. 1918, ausg. 9/2. 1924. Oe. P. 94607 vom 10/10. 1919, ausg. 25/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen, Niederrh. (Erfinder: Ernst Voetter, Krefeld-Bochum), Insektenvertilgungsmittel nach D. R. P. 324757, bestehend aus im arom. Kern durch Cl substituiertem Tetrahydronaphthalin. — Das z. B. durch Einw. von Cl, auf ein Gemisch von Tetrahydronaphthalin u. FeCl₃ bei niedriger Temp. erhältliche *ar-Monochlortetrahydronaphthalin*, an der Luft farblos bleibende, ohne Entw. von HCl destillierende Fl., ist für Insekten ein noch erheblich stärkeres Gift als das Tetrahydronaphthalin, während das Chlorxylyl gegenüber dem Xylol kaum noch insekticide Wrkkg. aufweist. Zum Gebrauch wird das Mittel in dem von Insekten befallenen Raum verdampft oder verspritzt oder mit einer anderen Fl. auf die zu schützenden Gegenstände aufgebracht. (D. R. P. 385091 Kl. 451 vom 21/2. 1922, ausg. 16/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 324757; C. 1920. IV. 571. E. P. 203904 vom 14/9. 1922, ausg. 11/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Salzbergwerke Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt, Mittel zur Bekämpfung und Vertilgung von Pflanzenschädlingen, insbesondere von Rebläusen, bestehend aus einer Mischung von CS₂ u. einem oder mehreren halogenierten KW-stoffen. — Z. B. werden 4 Teile CS₂ mit 4 Teilen Tetrachloräthan u. 2 Teilen Monochlorbenzol vermischt, mit einer Leimlsg. oder einem anderen schleimigen Stoff emulgiert u. soweit mit W. verd., daß leichtes Fließen der Emulsion u. gute Verteilung im Boden erfolgt. Bei Behandlung der Reben mit dem Mittel werden mit einem Pfahleisen Löcher von verschiedener Tiefe in den verseuchten Boden gestochen; hierauf wird soviel Stoff in diese Löcher eingegossen, daß auf 1 qm 180 g der wirklich reblausvernichtenden Stoffe kommen. Die Löcher werden dann mit Erde gefüllt u. letztere festgetreten. Noch in 150 cm Tiefe tritt eine völlig abtötende Wrkg. ein, während der Weinstock selbst gesund bleibt. — Gute Ergebnisse werden auch mit einem Gemisch aus 50 Teilen CS₂, 25 Teilen Tetrachloräthan u. 25 Teilen Hexachloräthan erzielt. (Oe. P. 94342 vom 9/5. 1922, ausg. 25/9. 1923. D. Prior. 14/5. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

Gustav Grether, Deutschland, Mittel zur Bekämpfung und Vertilgung von Pflanzenschädlingen, insbesondere zur Vertilgung von Rebläusen. (F. P. 551341 vom 12/5. 1922, ausg. 3/4. 1923. D. Prior. 14/5. 1921. — Vorst. Ref. [Oe. P. 94342].) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“, Santiago de Chile, *Vorbereitung schwefelhaltiger Erze, insbesondere zwecks Gewinnung von Edelmetallen, wie Silber und Gold*, nach Patent 377307, 1. dad. gek., daß die Zuführung der oxydierenden Mittel in einer bestimmten Phase der Röstung erfolgt, die sich, je nach Art des zu behandelnden Erzes, ändert, indem z. B. bei Erzen mit viel Schwefelkies die Zuführung der oxydierenden Mittel schon in der ersten Hälfte der Röstung, bei Erzen mit wenig Schwefelkies oder bei Blenden die Zuführung etwa bei Beginn des zweiten Drittels der Röstung geschieht. — 2. dad. gek., daß die Oxydationsmittel, wie z. B. Salpeterslg. mit oder ohne Zusatzstoffe, in feinsten Verteilung unter Druck eingeführt werden, um die Lsg. in innige Berührung mit den Erzteilchen zu bringen. — Das Verf. gestattet, viele Metalle, welche bisher nur schwer hüttenmännisch zu gewinnen waren, im einfachen Auslaugerverf. zu erhalten. (D. R. P. 389034 Kl. 40a vom 30/10. 1921, ausg. 24/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 377307; C. 1923. IV. 588.) KÜHLING.

C. Heunes, Berlin-Karlshorst, *Behandlung von Erzen und anderen metallurgischen Produkten*. Die Erze usw. werden vor dem Auslaugen mit geeigneten Lösungsm., wie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, der Einw. eines Oxydationsbades, z. B. einer konz. Lsg. von KNO_3 , unterworfen. Die Rk. kann durch Erwärmen auf etwa 80° oder durch Zusatz kleiner Mengen von Mineralsäuren oder auch mittels durch das Bad geleiteter elektr. Ströme verstärkt werden. (E. P. 205984 vom 10/10. 1922, ausg. 22/11. 1923.) OELKER.

C. Heunes, Berlin-Karlshorst, *Behandlung von Erzen und anderen metallurgischen Produkten*. Man behandelt die Erze usw. vor dem Auslaugen mit äußerst fein verteilten oxydierenden Mitteln unter Druck. — Bei gewissen Erzen wird das Verf. in der Weise ausgeführt, daß die Erze während des Röstens mit in einem Gas- oder Dampfstrom verteiltem KNO_3 -Pulver bestäubt werden, während bei anderen Stickoxyde unter Druck auf das feucht gehaltene Material zur Einw. gebracht werden. (E. P. 205985 vom 10/10. 1922, ausg. 22/11. 1922.) OELKER.

Guy E. Sheridan und **George Griswold jr.**, Butte, V. St. A., *Erzanreicherung*. (Can. P. 232518 vom 2/6. 1922, ausg. 10/7. 1923. — C. 1922. IV. 1032.) KÜHLING.

Walter O. Borchardt, Austinville, übert. an: **New Jersey Zinc Company**, New York, *Erzanreicherung*. (Can. PP. 232145, 232147, 232148, 232149, 232150, 232151 vom 3/1. 1921, ausg. 19/6. 1923 u. 232494 vom 3/1. 1921, ausg. 3/7. 1923. — C. 1923. II. 1085. 1184. 1185.) KÜHLING.

William F. Gordon und **Edward W. Keith**, V. St. A., *Erzbehandlung*. (F. P. 563836 vom 15/3. 1923, ausg. 14/12. 1923. — C. 1924. I. 374.) KÜHLING.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Brennen von Kalk und Zement und Rösten von Erzen* im Schachtofen mit Schwelretorte bei gleichzeitiger Gewinnung der Schwelprodd., 1. dad. gek., daß die Rohm. mit nicht entgastem Brennstoff gemischt, die Mischung in der Schwelretorte unter Dampfblasen geschwelt u. dann im unteren Ofenteile unter nochmaligem Dampfblasen gebrannt wird, wobei die Brennabgase die Schwelretorte außen umspülen. — 2. Schachtofen zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Brennschacht die Verlängerung der Schwelretorte bildet, u. daß sowohl Brennschacht wie Schwelretorte gesonderte Abzüge u. gesonderte Dampfzuführungen besitzen. (D. R. P. 389143 Kl. 80c vom 13/9. 1922, ausg. 26/1. 1924.) KÜHLING.

United States Ferro Alloys Corporation, New York, übert. von: **Hugh C. Sicard**, Niagara Falls, *Stahl*. Geschmolzener Stahl wird mit Al vermischt u. ein Metalloxyd zugegeben, welches sich mit dem bei der Einw. des Al auf den Stahl gebildeten Al_2O_3 unter Erniedrigung des F. des letzteren, u. den Verunreini-

gungen des Stahls zu einer Schlacke verbindet, die sich auf der Oberfläche des Metalls sammelt. (A. P. 1479327 vom 8/11. 1921, ausg. 1/1. 1924.) KÜHLING.

Commercial Steel Company, V. St. A., Stahl. Die physikal. Eigenschaften von Metallen u. Legierungen, besonders von Stahl werden wesentlich verbessert, wenn die geschmolzene M. kurze Zeit bis nahe zum K. erhitzt u. dabei einer oder besser einer Reihe plötzlicher Stoßwrkkg. ausgesetzt wird. Die Stöße werden zweckmäßig mittels explosiver Mischungen, z. B. Gemischen eines Brennstoffpulvers mit KClO_3 u. BaO , hervorgebracht, welche auf einmal oder in Anteilen auf die Oberfläche des Metallbades oder, z. B. durch feuerfeste Röhren hindurch, in dessen Inneres gebracht werden. Ein Zusatz von W enthaltendem Erz, zweckmäßig mit Cr-Erz gemischt, ist empfehlenswert. (F. P. 563733 vom 14/3. 1923, ausg. 12/12. 1923.) KÜHLING.

Eugène Farnier, Frankreich, Stahl. Zwecks Gewinnung eines von P, Schwefel, O, u. dgl. freien Stahls werden Stahlabfälle in einem mit Masut o. dgl. geheizten Tiegel schichtenweise unter Zwischenschaltung geringer Mengen von Si gelagert, mit einer Schicht von Glasscherben überdeckt, welche gegen Oxydation schützt, u. bis zur Leichtfl. der M. erhitzt. Dann wird eine durch Verschmelzen von Mn, Si, Mg u. Al gewonnene, zu einer schwachen Scheibe ausgewalzte u. in Papier gehüllte M. auf den Boden des Tiegels gebracht, von dem sie unter Zerfall in ihre Bestandteile zur Oberfläche aufsteigt u. dabei die erwähnten Verunreinigungen bindet. (F. P. 563905 vom 28/6. 1922, ausg. 17/12. 1923.) KÜHLING.

American Manganese Steel Co., Chicago, Hitzebehandlung von Manganstahl. Gußstücke aus Manganstahl werden in einem elektr. Ofen indirekt in einer indifferenten Gasatmosphäre auf 960—1025° erhitzt, um die Carbide, welche sich während des Gusses ausgeschieden, haben wieder in Lsg. zu bringen. — Nach dem Erhitzen werden die Gußstücke durch Eintauchen in W. rasch gelöscht. (E. P. 206183 vom 29/5. 1922, ausg. 29/11. 1923.) OELKER.

Société Anonyme des Mines et Fonderies de Zinc de la Vieille-Montagne, Belgien, Entschwefeln von Zinkerz. Zinkerz wird in üblicher Weise geröstet u. dann zwecks völliger Umwandlung noch vorhandenen Sulfids u. entstandenen Sulfats in Oxyd mit geringen Mengen fein gepulverter Kohle u. gegebenenfalls etwas W. gemischt, auf einen zweckmäßig beweglichen Rost gebracht, auf die Entzündungstemp. der Kohle erhitzt u. diese mit einem starken Überschuß von Luft oder eines anderen oxydierenden Gases verbrannt. (F. P. 563436 vom 9/3. 1923, ausg. 5/12. 1923.) KÜ.

Dunford & Elliott (Sheffield) Limited und Adam Helmer Pehrson, England bzw. Schweden, Zink. (F. P. 564065 vom 19/3. 1923, ausg. 20/12. 1923. Schwd. Prior. 21/3. 1922. — C. 1923. IV. 287.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, V. St. A., Behandlung von Zinnerzen. Das Zinnerz wird, wenn erforderlich abgeröstet, um es von der Hauptmenge des Schwefels zu befreien, dann mit gekörnter Sn-haltiger Schlacke, SiO_2 oder anderen Füllstoffen, einem Flußmittel u. einem C-haltigen Reduktionsmittel gemischt u. gefrittet. Das hierbei erhaltene Erzeugnis wird mit einer Sn u. Fe enthaltenden Legierung gemischt, welche einem früheren gleichartigen Vorgang entstammt, u. die Mischung im Hochofen verschmolzen, wobei 60—80% des vorhandenen Sn als Metall gewonnen werden. Die entfallende Schlacke wird mit fein gepulverter Kohle u. einem Flußmittel wie Kalkstein vermischt u. die Mischung in einem Ofen unter Rühren erhitzt, wobei sich eine Schlacke u. die oben erwähnte Sn-Fe-Legierung bildet, welche sich leicht von der Schlacke trennen läßt. (F. P. 563875 vom 16/3. 1923, ausg. 15/12. 1923.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, V. St. A., Zinn. (F. P. 563741 vom 14/3. 1923, ausg. 12/12. 1923. — C. 1924. I. 375. [A. P. 1461957.]) KÜHLING.

Metals Production Limited, England, *Metallisches Kupfer*. Kupfererz wird gebrochen, getrocknet u. mittels eines reduzierenden Gases, zweckmäßig im Drehrohrföfen, bei einer Temp. (300—400°) reduziert, bei welcher weder das entstandene Cu noch die Gangart schm. Die erhaltene porige M. wird dann mit wss. NH₃ bei Ggw. von Luft, oder O₂ ausgelaut u. aus der gegebenenfalls gefilterten Lag. das NH₃ mittels überhitzten Dampfes verjagt, wobei fein verteiltes CuO ausfällt. Dieses wird im zweckmäßig gedrehten Muffelofen bei unterhalb des F. des Cu liegender Temp., etwa 500°, mittels Gas reduziert, in einer reduzierenden Atm. abgekühlt, unter einem Druck von 230—310 kg je qcm zu Stücken gepreßt u. diese im Raffinierofen geschmolzen. (F. P. 563889 vom 16/3. 1923, ausg. 15/12. 1923. E. Prior. 2/6. 1922.) KÜHLING.

Harold S. Booth und George G. Marshall, Cleveland, V. St. A., *Aluminiumgewinnung*. (Can. PP. 231954 u. 231955 vom 9/3. 1922, ausg. 19/6. 1923. — C. 1922. II. 85.) KÜHLING.

D. R. Tullis, Clydebank, *Aluminiumgewinnung aus Abfällen*. Die Al-haltigen Abfälle werden mit Lsgg. getränkt, welche Alkali, Erdalkali, NH₃, Al oder Zn enthalten, dann in einem geeigneten Ofen auf etwa 1500° erhitzt u. das ausgeschmolzene Metall abgezogen. (E. P. 207679 vom 27/10. 1922, ausg. 27/12. 1923.) KÜHLING.

Albert Portevin, Frankreich, *Aluminiumlegierungen*. Zwecks Erhöhung der Bruchfestigkeit Mg-freier, Cu u. gegebenenfalls auch andere Metalle enthaltender Al-Legierungen werden diese bei einer 525° übersteigenden Temp. gehärtet u. einer Nachbehandlung bei höherer als gewöhnlicher Temp., zweckmäßig bei mehr als 100° unterzogen. (F. P. 563837 vom 15/3. 1923, ausg. 14/12. 1923.) KÜHLING.

Walter Birkett Hamilton und Thomas Allen Evans, England, *Reduktion von Metallen und Herstellung von Legierungen*. (F. P. 563842 vom 15/3. 1923, ausg. 14/12. 1923. A. Prior. 23/5. 1922. — C. 1923. IV. 857.) KÜHLING.

Manganese Bronze and Brass Company Limited, England, *Legierungen*. (F. P. 564018 vom 17/3. 1923, ausg. 19/12. 1923. E. Prior. 6/5. 1922. — C. 1924. I. 106.) KÜHLING.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Schweden, *Kohlenstoff- und siliciumarme Metalle oder Legierungen*. (F. P. 564206 vom 22/3. 1923, ausg. 24/12. 1923. — C. 1923. IV. 246.) KÜHLING.

Ronald Stuart Mackenzie, England, *Chrom und Eisen enthaltende Legierungen*. (F. P. 563896 vom 16/3. 1923, ausg. 15/12. 1923. E. Prior. 22/3. 1922. — C. 1923. IV. 856.) KÜHLING.

Henrik Boving, übert. an: **International Western Electric Company Inc.**, New York, *Legierungen* niedrig u. höher sd. Metalle werden erhalten 1. durch Amalgamieren des fein verteilten niedrig sd. Metalls, Vermischen des Amalgams mit den gleichfalls fein verteilten höher sd. Metallen u. Abdestillieren des Hg, oder 2. durch Herst. eines Geflechtes aus den höher sd. Metallen u. Behandeln dieses Geflechtes mit den Dämpfen des oder der niedrig sd. Metalle. (Can. P. 231942 vom 18/3. 1921, ausg. 12/6. 1923.) KÜHLING.

Benjamin F. Dimm, Erie, übert. an: **Robert B. Wilson**, übert. an: **Charles A. Dimm**, Toledo, V. St. A., *Legierungen von Eisen und Zink*. Fe oder Stahl wird auf galvan. Wege mit einem Überzug von Zn bedeckt u. das Erzeugnis dann so lange auf eine zwischen 200° u. dem Kp. des Zn liegende Temp. erhitzt, bis die Hauptmenge des Zn mit dem Fe legiert ist. (Can. P. 231949 vom 15/1. 1915, ausg. 12/6. 1923.) KÜHLING.

W. Mathesius und H. Mathesius, Charlottenburg, *Lagermetalle*. (E. P. 208230 vom 14/9. 1922, ausg. 10/1. 1924. — C. 1924. I. 107 [F. P. 558445].) KÜHLING.

Christian Bergh Backer, Bergen, *Schutzüberzüge*. (Can. P. 232164 vom 19/12. 1921, ausg. 26/6. 1923. — C. 1924. I. 247.) KÜHLING.

J. G. de Lattre und H. Hardy, Paris, *Herstellung von schmierend wirkenden Überzügen auf Metallen durch Elektrolyse*. Man erzeugt auf Metallen, welche gewalzt oder gezogen werden sollen, einen Nd. von Hg u. Cu oder Messing. Es wird vorzugsweise ein Elektrolyt verwendet, welcher Quecksilbercyanid u. Verb. von K₂SO₃ mit den Doppelsalzen von Kaliumcyaniden mit Cu u. Zn enthält. — Die niedergeschlagenen Metalle können nach der Bearbeitung der Werkstücke wiedergewonnen werden. (E. P. 206088 vom 23/3. 1923, ausg. 22/11. 1923.) OE.

M. U. Schoop, Höngg b. Zürich, *Herstellung von Überzügen aus schmelzbaren Stoffen*. Das Rohr, aus dem der beweglich angeordnete Draht des schmelzbaren Stoffes herausragt, ist ummantelt; durch den Mantelraum wird das Brenngas zugeleitet. Um diesen Mantel herum ist ein zweiter Mantel angeordnet, durch welchen dem Brenngas Luft zufließt. An der Mündung des zweiten Mantelraums befindet sich schließlich ein dritter Mantelraum, der zur Zuleitung von Preßluft dient, welche die Zerstäubung des von der Flamme geschmolzenen Stoffes bewirkt u. zugleich die Verbrennungsluft ansaugt. Die Innenfläche dieses dritten Mantelraums wird durch die Flamme erhitzt, so daß die Preßluft in h. Zustand zur Wrkg. kommt. (Schwz. P. 101409 vom 9/9. 1922, ausg. 1/10. 1923.) KÜHLING.

Celestino Bianco, Turin, *Herstellung eines zinksulfat- und borsäurehaltigen Bades für elektrolytische Verzinkung*. (Oe. P. 94348 vom 17/1. 1922, ausg. 25/9. 1923. — C. 1923. IV. 107.) OELKER.

IX. Organische Präparate.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, *Reinigen des Acetylens von Phosphorverbindungen*. (Schwz. P. 101574 vom 19/7. 1922, ausg. 1/10. 1923. D. Priorr. 1/8. u. 27/10. 1921. — C. 1923. II. 698, IV. 657.) OE.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen* durch Einw. auf Hg-Salzlsgg., dad. gek., daß man das C₂H₂ unmittelbar der Dampfatmosphäre der in einem Rührkessel befindlichen, also stark bewegten Reaktionsfl. zuführt, ohne Anwendung von Mitteln zum Vermischen der Fl. mit dem zugeführten Gas, wobei zweckmäßigerweise ein Strom überschüssigen Acetylens verwendet wird, der den Dampfraum des Rührkessels durchstreicht, in einer daran anschließenden Absorptionsvorr. von CH₃CHO befreit wird u. unter Zuführung frischen C₂H₂ wieder zu dem gleichen oder einem anderen Rührkessel gelangt, sowie derart bemessen ist, daß sich Temperaturgleichgewicht bei einer Temp. unterhalb des Kp. der Fl. einstellt. — Gegenüber bekannten Verff. wird sowohl infolge Fortfalls des die Fl. zum Teil durchsetzenden Gaseinleitungsrohres eine erhebliche Kraftersparnis bedingt, als auch die mit der Herst. eines genügend widerstandsfähigen Rohres u. seiner Versteifung gegen den Kesseldeckel verbundene Schwierigkeit beseitigt. Durch Regelung des C₂H₂-Stromes kann eine Wasserverdampfung solcher Größe erzielt werden, daß dadurch die bei der Rk. erzeugte große Wärmemenge abgeführt wird u. sich ohne äußere Kühlung Temperaturgleichgewicht im Reaktionsgefäß einstellt. Man arbeitet zweckmäßig mit einer Säurekonz. von 6–40%. Z. B. wird durch einen am Deckel eines Rührkessels, enthaltend 25%ig. mit Hg-Salz versetzte H₂SO₄, befindlichen Flansch bei einer Temp. von 60–70° unter starkem Rühren C₂H₂ eingeleitet. Die Absorption beträgt 48–52 cbm pro Stde. Das Gas wird dann durch ein am Deckel befindliches weites Rohr in gekühlte, mit W. beschickte Gegenstromabsorptionsapp. geleitet, wo es von dem mitgeführten CH₃CHO befreit wird. Unter Beimengung frisch zugeführten C₂H₂ wird das Gas schließlich mit Hilfe einer Pumpe in den Rührkessel

zurückgeführt. Aus der wss. Lag. wird der CH_3CHO am besten durch Dest. gewonnen. (D. R. P. 383528 Kl. 12o vom 17/8. 1917, ausg. 15/10. 1923.) SCHOTTL.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Formaldehyd durch Oxydation von Acetaldehyd.* (Schwz. P. 100179 vom 17/4. 1922, ausg. 2/7. 1923. D. Prior. 18/4. 1921. — C. 1923. IV. 590.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Willy O. Herrmann), München, *Herstellung von Essigester* aus Acetaldehyd u. halogenhaltigen Al-Alkoholaten, 1. dad. gek., daß man die Herst. des halogenhaltigen Al-Alkoholats in Ggw. von Essigester vornimmt u. das erhaltene Reaktionsprod. mit CH_3CHO unmittelbar zur Rk. bringt. — 2. dad. gek., daß man bei der Herst. des Alkoholatkatalysators keinen oder nur geringen Alkoholüberschuß anwendet. — Die Herst. des Katalysators aus A. u. Al unter Zusatz von AlCl_3 verläuft in Ggw. von Essigester als Verdünnungsm. wesentlich einfacher u. ohne Verluste als bei Abwesenheit des Esters, ferner kann man mit nahezu der theoret. Menge A. auskommen. — In eine Mischung von absol. A. u. Essigester werden z. B. allmählich AlCl_3 u. Al-Späne eingetragen. Nach Beendigung der H_2 -Entw. läßt man unter Köhlen u. Rühren wasserfreien CH_3CHO einfließen u. dest. nach beendeter Rk. den Essigester ab. (D. R. P. 386688 Kl. 12o vom 4/9. 1921, ausg. 14/12. 1923. Schwz. P. 102030 vom 26/8. 1922, ausg. 1/11. 1923. D. Prior. 3/9. 1921. F. P. 555596 vom 1/9. 1922, ausg. 3/7. 1923. D. Prior. 3/9. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

Martin Mugdan und Willy Herrmann, übert. an: Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg, *Essigester aus Acetaldehyd.* (A. P. 1459852 vom 26/11. 1913, ausg. 26/6. 1923. — C. 1914. II. 552 [D. R. P. 277111].) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Vinylacetat.* (Schwz. P. 101399 vom 19/6. 1922, ausg. 17/9. 1923. D. Prior. 23/6. 1921. — C. 1923. IV. 659.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., *Darstellung von Essigsäureanhydrid.* Dampfförmige $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ wird unter Vermeidung von Katalysatoren u. Temp., die in erheblichem Maße unerwünschte Zers. in Aceton oder KW-stoff u. CO_2 bewirken, erhitzt. — Man leitet z. B. durch ein mit feinkörnigen Chamotte- oder Bimssteinstücken gefülltes auf ca. 650° elektr. beheiztes Glas-, Quarz- oder Ag-Rohr, das mit einer gekühlten Vorlage verbunden ist, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Dampf. Das Kondensat in der Vorlage besteht aus $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, W. u. ca. 20% Essigsäureanhydrid. — Durch Abkühlung der Spaltungsp. unmittelbar hinter der Überhitzungszone wird die Ausbeute an Anhydrid erhöht, ebenso durch Verdünnung des $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Dampfes mit indifferenten Gasen, wie N_2 . — Ferner ist es vorteilhaft, in die Dämpfe vor der Kondensation abkühlend wirkende, indifferente, W. nicht lösende Fl. von niedrigem Kp., wie Bzl. einzuspritzen. — Aus dem Rohprod. wird das Anhydrid entweder abgeschieden, indem man es mit W. fällenden Lösungsm. versetzt u. die Lösungsmittelschicht von dem noch vorhandenen W. durch W. entziehende Mittel befreit. Die Trennung des Lösungsm. von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ u. Anhydrid erfolgt dann durch Fraktionierung, oder man trennt das W. unmittelbar durch fraktionierte Dest. im Vakuum von der $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ u. dem Anhydrid u. die beiden letzteren durch Dest. unter gewöhnlichem Druck. — Verwendet man als Katalysatoren Chloride, Sulfate u. Borate der Alkalimetalle oder auf indifferenten porösen Trägern, wie Bimsstein niedergeschlagene Phosphate, besonders Metaphosphate der Erdalkalimetalle, des Zn, der Ce-Metalle, des Al für sich oder in Mischung, ferner auch H_3BO_3 , so wird nicht nur die B. des Anhydrids beschleunigt, sondern auch die Reaktionstemp. erniedrigt u. die Ausbeute an Anhydrid gesteigert. — Bei Erlahmung der Wkg. der Katalysatoren werden diese durch Überleiten von O_2 -haltigen Gasen in der Hitze, zweckmäßig bei oberhalb

700° liegenden Temp. regeneriert. Beispiele für die Verwendung von NaCl, von Ca(PO₃)₂, von Al(PO₃)₃, von Y(PO₃)₃, sowie eines Gemisches aus Al(PO₃)₃ u. Y(PO₃)₃ als Katalysatoren sind angegeben. (Schwz. P. 101168 vom 28/2. 1923, ausg. 1/9. 1923. D. Priorr. 10/3., 19/7. u. 11/9. 1922. F. P. 563452 vom 9/3. 1923, ausg. 6/12. 1923. D. Priorr. 10/3., 19/7. u. 11/9. 1922. E. P. 194719 vom 10/3. 1923, ausg. 9/5. 1923. D. Prior. 10/3. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

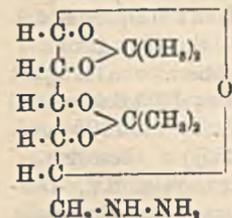
Société Camus, Duchemin & Cie. und Gaston Criqueboeuf, Paris, *Herstellung von essigsäurem Blei*, gek. durch die Einw. von PbO auf Essigsäurester, die unter 100° sieden. — Das Verf. bietet den Vorteil, daß nicht von reiner CH₃CO₂H ausgegangen werden muß, sondern daß man rohen, ungereinigten Holzessig, der zu ca. 75% in Methylacetat verwandelt wird, benutzen kann. Man gibt z. B. zu einem leicht angewärmten Gemisch aus rohem Methylacetat u. W. in kleinen Anteilen PbO u. kühlt bei eintretender Rk. ab. Unter Entw. von Wärme dest. CH₃OH zusammen mit etwas Methylacetat, die durch ein ansteigendes mit Rückleitung versehenes Ableitungsrohr zu dem Reaktionsgemisch zurückfließen. Aus der wss., CH₃OH, Aceton u. etwas unzers. Methylacetat enthaltenden Lsg. von *Pb-Acetat* werden die flüchtigen Bestandteile abdest., die wss. Leg. konz. u. der Krystallisation unterworfen. An Stelle des Methylacetats lassen sich auch andere unterhalb 100° sd. Ester der CH₃CO₂H verwenden. (D. R. P. 388927 Kl. 12o vom 19/6. 1918, ausg. 22/1. 1924. Oe. P. 94300 vom 6/5. 1918, ausg. 25/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Soc. de Stéarinerie et Savonnerie de Lyon, Lyon, Frankreich, *Kohlenhydratester*. Man läßt auf Stärke usw. Chloride organ. Säuren mit mehr als 5 C-Atomen, Palmitinsäurechlorid, in Ggw. eines Lösungsm., Chlf., CCl₄, Bzl., unter Zusatz von Pyridin einwirken u. fällt die Ester durch Zusatz von A. (E. P. 208685 vom 12/2. 1923, ausg. 13/2. 1924. Prior. 21/12. 1922.)

FRANZ.

E. Merck Chemische Fabrik, Darmstadt, *Darstellung eines stickstoffhaltigen Derivates der Diacetonglykose*, dad. gek., daß man Arylsulfodiaceatonglykose anhaltend mit wasserfreiem NH₂·NH₂ kocht. — Bei der Rk. tritt der Rest des NH₂·NH₂ unter B. von *Hydrazindiaceatonglykose* u. arylsulfosaurem NH₂·NH₂ an die Stelle der Estergruppe



der gegen Alkalien äußerst beständige Arylsulfodiaceatonglykose. Man kocht z. B. Diacetontoluolsulfoglykose in mit Luftkühler versehenem Gefäß während 30 Stdn. mit wasserfreiem NH₂·NH₂. Das Reaktionsprod. wird mit Ä. ausgezogen, die äth. Lsg. mit KOH gewaschen, mit K₂CO₃ getrocknet u. der Ä. teilweise verdampft, wobei das Hydrazinderiv. in Nadeln auskrystallisiert. *Hydrazindiaceatonglykose* der nebenstehenden Zus., aus Ä. Krystalle, F. 96 bis 97°, ist ll. in W., CH₃OH, A., Aceton u. Chlf., wl. in k. Ä., [α]_D = +83° in W. u. +163° in Aceton. Gibt mit diesem eine *Acetonverb.*, mit C₆H₅CHO eine *Benzalverb.*, F. 99—100°, [α]_D = +144° in Acetylentetrachlorid; reduziert FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte u. zers. sich an der Luft unter Gasentw. u. B. eines in W. wl. Sirups. Sie findet zu Synthesen, insbesondere von Heilmitteln, Verwendung. (D. R. P. 382913 Kl. 12q vom 23/7. 1922, ausg. 1/10. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Wargöns Aktiebolag und Johan Hjalmar Lidholm, Wargön (Schweden), *Cyanamidlösungen aus Calciumcyanamid*. (Schwz. P. 100940 vom 11/5. 1922, ausg. 16/8. 1923. Schwed. Prior. 1/12. 1921. — C. 1924. I. 445.) SCHOTTLÄNDER.

Wargöns Aktiebolag und J. H. Lidholm, Wargön, *Harnstoff aus Cyanamid*. (Schwed. P. 54246 vom 3/3. 1920, ausg. 11/4. 1923. — C. 1923. II. 631.) SCHOTTL.

Wargöns Aktiebolag und Johan Hjalmar Lidholm, Wargön (Schweden),

Harnstoff aus Cyanamid. (Schwz. P. 101400 vom 23/8. 1922, ausg. 17/9. 1923. Schwed. Prior. 3/2. 1922. — C. 1923. IV. 946 [Dän. P. 31643].) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Cyanwasserstoff. Man läßt einen (Adsorptions-)Katalysator, wie aktive Kohle, auf ein Gemisch von NH₃-Gas u. CO einwirken. Die aktive Kohle kann auch mit Überzügen von Metallen, Metalloxyden oder solche bildenden Verbb. versehen werden. (E. P. 207830 vom 3/12. 1923, Auszug veröff. 30/1. 1924. Prior. 2/12. 1922.) KAUSCH.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Darstellung von Cyclohexylaminen, dad. gek., daß man primäre oder sekundäre aromat. Amine oder deren Substitutionsprodd. mit Cyclohexanol bezw. dessen Homologen bei Ggw. von ZnCl₂ erhitzt. — *Cyclohexylanilin* aus Anilin u. Cyclohexanol erhalten, Öl, Kp.₄ 130 bis 135°. — *N-Cyclohexyl-m-toluidin*, Kp.₁₂ 155—160°, wird durch Erhitzen von m-Toluidin mit Cyclohexanol in Ggw. von ZnCl₂ auf 260° erhalten. — Monoäthyl-o-toluidin u. Cyclohexanol geben *N-Äthylcyclohexyl-o-toluidin*, Öl, Kp.₂₂ 175°. Die B. der N-substituierten Amine erfolgt ohne B. von im Kern durch den Cyclohexylrest substituierten primären aromat. Aminen u. ohne Umwandlung des Cyclohexanols in Tetrahydrobenzol. (D. R. P. 382714 Kl. 12o vom 8/11. 1921, ausg. 5/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. Erfinder: Josef Haller, Wiesdorf a. Niederrhein, Darstellung von Aminoazoverbindungen, darin bestehend, daß man negativ substituierte o-Aminodialkylaniline diazotiert u. die Diazoverbb. mit einem weiter diazotierbaren Amin kuppelt. — Im Gegensatz zu unsubstituierten o-Aminodialkylanilinen kuppeln die im Kern negativ substituierten Derivv. nach der Diazotierung sehr glatt mit weiter diazotierbaren Aminen zu Aminoazoverbb., die wertvolle Ausgangsstoffe zur Herst. von Farbstoffen bilden. Beispiele für die Herst. von *Aminoazoverbb.* aus *diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-dimethylaminobenzol* u. *p-Xylidin* bezw. *2-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol*, aus *diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-dimethylaminobenzol* u. *2-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol*, sowie aus *diazotiertem 4-Nitro-2-amino-N-methyldiphenylamin* u. *m-Aminoacetanilid* sind angegeben. Das *4-Nitro-2-amino-N-methyldiphenylamin*, aus A. braunrote Prismen, F. 69—70°, wird durch teilweise Red. von 2,4-Dinitro-N-methyldiphenylamin mit NaHS erhalten. (D. R. P. 381916 Kl. 12q vom 4/9. 1921, ausg. 26/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

The Chemical Foundation, Inc., Delaware, V. St. A., übert. von August Klages, Magdeburg-Südost, Deutschland, Quecksilberderivate von Phthaleinen und analogen Verbindungen, wie Succineinen und Sacchareinen. (A. P. 1455495 vom 4/2. 1915, ausg. 15/5. 1923. — C. 1918. II. 881. [D. R. P. 308335].) SCHOTTL.

Kalle & Co., Akt.-Ges. (Erfinder: Ed. Spröngerts), Biebrich a. Rh., Darstellung von Derivaten des p-Aminophenols, dad. gek., daß man p-Aminophenole, deren OH-Gruppe frei oder durch einen KW-stoffrest der Fettreihe geschützt sein kann, mit etwa 2 Mol. Monohalogenessigsäure, vorzugsweise unter Zusatz eines säurebindenden Mittels, behandelt. — Man erhitzt z. B. p-Phenetidin mit Cl-CH₂CO₂H unter Zusatz von Mg(OH)₂ in wss. Lsg. auf 80—90°. Die *p-Äthoxyphenyliminodiessigsäure*, Krystalle, F. 118° unter Zers., ist zll. in h. W. u. A., wl. in h. W., Ae. u. Bzl. — Die aus p-Aminophenol u. Cl-CH₂CO₂H erhaltliche *p-Oxyphenyliminodiessigsäure*, Prismen, wl. in k. W. u. A., schm. bei 165° unter Zers. Die ungiftigen Prodd. finden als Fiebermittel therapeut. Verwendung. (D. R. P. 383190 Kl. 12q vom 23/11. 1920, ausg. 11/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Helmuth Scheibler, Berlin-Lichterfelde, Darstellung von N-Alkylaminofettsäuren und deren N-Acidylderivaten, darin bestehend, daß man N-Cyanalkylaminofettsäureester mit Alkalihydroxyden in alkoh. Lsg. unter Vermeidung eines Über-

schusses an Alkalihydroxyd u. an W., behandelt u. auf die so entstandenen N-Alkylidenaminofettsäuren oder deren Alkalisalze reduzierende u. gegebenenfalls gleichzeitig acylierende Mittel einwirken läßt. — Die Alkyliden- u. Alkylamino-fettsäuren sowie ihre Derivv. finden als Zwischenprodd. zur Darst. von pharmazeut. Präparaten Verwendung. Z. B. wird Alaninäthylesterhydrochlorid in Eiswasser gel. u. unter Kühlung mit Na₂SO₃ u. C₆H₅CHO versetzt. Zu der klaren Lsg. gibt man eine konz. wss. Lsg. von KCN, wobei sich der *Cyanbenzylalaninäthylester* abscheidet. Auf Zusatz von alkoh. NaOH zu einer alkoh. Lsg. des Cyanderiv. kristallisiert das in A. auch in der Wärme nahezu unl., in w. CH₃OH zl. Na-Salz des *Benzylidenalanins* aus, während NaCN in Lsg. bleibt. Dieses wird in CH₃OH suspendiert, mit Na in der Wärme reduziert, die Lsg. in konz. HCl gegossen, filtriert u. das *Hydrochlorid* des *N-Benzylanilins* in wss. Lsg. durch Schütteln mit Ag₂O in die freie Aminosäure, Krystalle aus A., F. 258°, ll. in W., wl. oder unl. in den üblichen organ. Lösungsm., übergeführt. Die mineralischen Salze sind in W. ll., das Phosphorwolframat wl. Auf Zusatz von CuSO₄ zu der schwach ammoniakal. Lsg. fällt das Cu-Salz, hellblaue Krystalle, aus. (Hierzu vgl. auch SCHEIBLER u. BAUMGARTEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1358; C. 1922. III. 359.) (D. R. P. 386743 Kl. 12q vom 17/7. 1921, ausg. 15/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabriken vorm. *Weiler-ter Meer*, Uerdingen, Niederrh. (Erfinder: Hermann Sulda, Mödling, N.-Österreich), *Darstellung von schwefelhaltigen Abkömmlingen der Aminonaphthalin- und Aminoxy-naphthalinsulfosäuren*, dad. gek., daß man S₂Cl₂ auf wss. Lsgg. oder Suspensionen der Salze von Aminonaphthalin- oder Aminoxy-naphthalinsulfosäuren in Ggw. von Alkaliacetaten einwirken läßt u. die entstandenen Zwischenprodd. gegebenenfalls mit Säuren oder Alkalien bei erhöhter Temp. behandelt. — Die Rk. zwischen S₂Cl₂ u. den Salzen der Aminonaphthalin- u. Aminoxy-naphthalinsulfosäuren durchläuft mehrere Stufen unter B. von chinoiden, gefärbten u. benzoiden, ungefärbten Verb., von zum Teil verschiedenem S-Gehalt. Man erhält zunächst ein verhältnismäßig unbeständiges Reaktionsprod., das bei längerem Digerieren in ein beständigeres Zwischenprod. übergeht. Dieses wird durch Alkalien oder starke Säuren bei erhöhter Temp., meist unter teilweiser S-Abspaltung in ein beständiges, entweder in der chinoiden oder in Leukoform erhältliches Endprod. umgewandelt. — Die zunächst entstandenen Zwischenkörper lassen sich auch als solche durch Auffällen mit Mineralsäuren abscheiden. Sie enthalten den gesamten eingeführten S noch chem. gebunden. — Bewirkt man die Schwefelung bei niedriger Temp. unter Anwendung größerer Mengen S₂Cl₂ nebst der äquivalenten Menge Acetat, so werden in W. l. S-Verb. bis zu einem Gehalt von mehr als 50% S erhalten, die beim Erhitzen, besonders in neutraler u. alkal. Lsg., den S zum Teil in elementarer, oft kolloidaler Form, teils als SO₂ wieder abgeben. — Die Prodd. sind sowohl wertvolle Ausgangsstoffe für Farbstoffsynthesen verschiedener Art als auch physiolog. Anwendung fähig. Das Na-Salz der *1-Aminonaphthalin-4-sulfosäure* gibt z. B. mit S₂Cl₂ u. Na-Acetat in wss. Lsg. beim Fällen mit konz. HCl ein braunviolettes, in k. Na₂CO₃-Lsg. klar l. Prod. mit 4,75% N u. 28,29% S = 1 Atom N : 2,5 Atomen S, in konz. H₂SO₄ mit tief rotvioletter Farbe l. Spaltet beim Kochen mit Na₂CO₃-Lsg. S ab u. geht in eine *Leukosäure* mit 4,54% N u. 22,9% S, graues, in W. wl. Pulver über. Beim Kochen mit W. unter Luftzutritt tritt allmählich Lsg. unter B. einer tief flaschengrünen, schließlich blaugrünen Fl. ein. Durch C₆O₃ wird die Oxydation unter B. eines kornblumenblauen *Chinons* vervollständigt. Die beständige, 4,23% N u. 21,22% S enthaltende Verb. kann. durch alkal. u. saure Reduktionsmittel in die wl. Leukosäure zurückverwandelt werden. — Durch Steigerung der S₂Cl₂-Menge lassen sich aus der *1-Aminonaphthalin-4-sulfosäure* Prodd. gewinnen, die 42,00% S u. 3,6% N, bzw. 54,4% S u. 3% N enthalten u. als Na-Salze in W. l. sind. —

Das *Zwischenprod.* aus 1-Aminonaphthalin-6(7) monosulfosäure u. S_2Cl_2 , fahl erd-braunes, in W. ll., in k. Na_2CO_3 l., diazotierbares Pulver mit 4,49% N u. 32,5% S, geht beim Kochen mit Na_2CO_3 oder NaOH unter Abscheidung von S in ein grünes Prod. über. Die Lsg. des erdbräunen Prod. in konz. H_2SO_4 ist violettrot, die der grünen Säure blau. Die letztere erhält man auch durch Kochen mit HCl. Sie ist in W. ll., enthält 4,43% N u. 31,86% S, gibt mit $Na_2S_2O_4$ u. Alkali eine orange-gefärbte, Baumwolle in resedagrünen, seifechten Tönen anfärbende Lsg. u. ist so-wohl teilweise diazotierbar als auch mit Diazoverbb. kombinierbar.

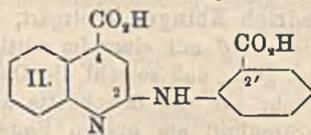
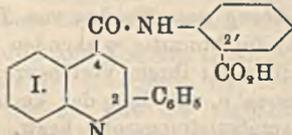
Aus 2-aminonaphthalin-6-sulfosaurem Na u. S_2Cl_2 erhält man ein graugrünes bis grünes in W. l., durch Mineralsäure unverändert wieder fällbares *Zwischenprod.* — Beim Kochen der wss. Lsg. mit Na_2CO_3 wird S abgespalten; fällt man die tiefbraun gefärbte Lsg. nach Entfernung des S mit NaCl, so scheidet sich ein hellgelb gefärbtes in W. ll., durch $Na_2S_2O_4$, Zn-Staub oder Na_2S verküperbares, in einen farb-losen S-ärmeren u. einen stark gelbgefärbten S-reicheren Körper zerlegbares Prod. aus. Das Na-Salz der farblosen Verb. von der Zus. $C_{10}H_{14}O_8N_2S_2Na$, enthält 4,97% N, 17,40% S u. 8,6% Na, das Na-Salz der gelben chinoiden Säure $C_{10}H_6O_8NS_2Na$ 4,56% N u. 20,84% S. — Erwärmt man die durch Einw. von S_2Cl_2 in Ggw. von Na-Acetat auf die wss. Lsg. des Na-Salzes der 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure bei 15° erhältliche flaschengrüne Lsg. mit konz. HCl, filtriert vom S ab, sättigt mit NaCl u. fällt die tief smaragdgrüne Lsg. k. durch Zusatz von konz. HCl, so wird eine dunkelgraue, in W. ll., in Na-Acetat oder k. Na_2CO_3 -Lsg. mit smaragdgrüner Farbe l.; 18,78% S u. 4,32% N = 1 Atom N:2 Atomen S enthaltende Verb. gewonnen. Diese läßt sich in ein krystallin. azurblaues, auf 1 Atom N 3 Atome S enthaltendes Chinon u. in 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure zerlegen. Das Chinon wie auch die grüne Doppelverb. werden durch Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung des eingeführten S in den Ausgangsstoff zurückverwandelt. — Aus dem sauren Na-Salz der 1-Amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfosäure u. S_2Cl_2 in Ggw. von Na-Acetat u. W. erhält man ein nicht diazotierbares *Zwischenprod.*, das jedoch mit Diazoverbb. kuppelt. Z. B. gibt es mit Diazobenzol einen ll. Azofarbstoff, der im Gegensatz zu dem roten Azofarbstoff aus nicht geschwefelter Aminooxynaphthalindisulfosäure blaurot ist. Kocht man das Zwischenprod. in CH_3CO_2H -Lsg., so erhält man, nach Entfernung des S, ein graugrünes, beim Kochen in alkal. Lsg. ein gelbgrünes Prod., die beide in W. ll., in konz. H_2SO_4 mit tief blaugrüner Farbe l. sind, 16,75% S u. 3,20% N (auf 1 Atom N etwas mehr als 2 Atome S) enthalten, mit HNO_3 keine Diazoverb., dagegen mit Diazoverbb. gekuppelt blauere Farbstoffe als die nicht ge-schwefelte Aminooxynaphthalindisulfosäure geben. Die 1-Aminonaphthalin-5-sulfo-säure, die 1-Aminonaphthalin-8 sulfosäure u. die 2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure liefern mit S_2Cl_2 in Ggw. von Na-Acetat u. W. ebenfalls geschwefelte Prodd. von analogen Eigenschaften, wie die aus den oben erwähnten isomeren Säuren. (D. R. P. 380 678 Kl. 12q vom 20/7. 1922, ausg. 8/9. 1923. Oe. Prior. 12/9. 1921. (Oe. P. 93 324 vom 12/9. 1921, ausg. 25/6. 1923. D. Prior. 13/9. 1920.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), 2,3-Diamino-anthracinon. (F. P. 564 372 vom 27/3. 1923, aufg. 28/12. 1923. E. P. 203 051 vom 31/5. 1922, ausg. 27/9. 1923. — C. 1923. II. 829.) SCHOTTLÄNDER.

Max Bergmann, Dresden, Verfahren zur Trennung und Reindarstellung von Oxyaminen, darin bestehend, daß man Oxyamine oder Gemische von solchen u. mit anderen Stoffen mit CH_2O behandelt, die entstandenen cycl. Verb. durch Dest. oder Krystallisation abscheidet u. durch Einw. von schwachen Säuren, zweckmäßig bei gewöhnlicher Temp., in die Oxyamine oder deren Salze zurückverwandelt. — Z. B. wird das Reaktionsprod. aus Äthylenchlorhydrin u. $C_6H_5NH_2$, nach Zerlegung mit Alkali u. Abdest. des unveränderten $C_6H_5NH_2$ mit starker CH_2O -Lsg. behandelt u. das abgeschiedene 3-Phenylloxazolidin im Vakuum dest., Kp₁ 103—105°. Durch

Einw. von Oxalsäure in alkoh. Lsg. wird es in wl. Oxalat des *N*-Oxyäthylanilins zurückverwandelt. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. (Hierzu vgl. auch BERGMANN, ULPTS u. CAMACHO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2796—2812; C. 1923. I. 328.) (D. R. P. 382693 Kl. 12q vom 13/8. 1921, ausg. 5/10. 1923.) SCHOTTL.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, *N*-substituierte Aminobenzoesäurederivate. Kurzes Ref. nach E. P. 183454; C. 1923. IV. 947. Nachzutragen ist folgendes: An Stelle der o-Aminobenzoesäure lassen sich auch n- oder p-Aminobenzoesäure oder deren Deriv. u. Substitutionsprodd. mit Chinolincarbonsäurehalogeniden bzw. mit Chlorchinolincarbonsäuren kondensieren. — Das Kondensationsprod. aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäurechlorid u. Anthranilsäure (I.), aus A. Nadelchen, F. 226—227°, ist unl. in h. W., ll. in w. A., in Chlf. u. Essigester. — 2,2'-Carboxyphenylaminochinolin-4-carbonsäure (II.), gelbes, in den gebräuchlichen organ. Lösungsm. unl. Pulver, F. 301° [Zers.]. — Dimethylester, aus Aceton gelbe Nadelchen, F. 164°, ll. in k. Bzl. u. Chlf., schwerer l. in k. Essigester, zwl. in h.

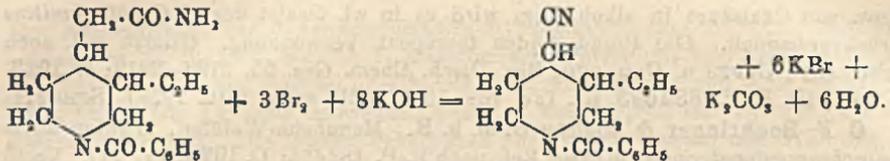


A. — Kondensationsprod. aus Anthranilsäure u. 2-Phenyl-6-methylchinolin-4-carbonsäurechlorid, aus h. A. Nadelchen, F. 212°, ll. in h. Chlf. u. Essigester, unl. in W. — Der aus dem Chlorid u. Anthranilsäuremethylester erhaltliche 2,2'-Phenyl-6'-methylchinoloylaminobenzol-1-carbonsäuremethylester, aus h. A. schwach gelbe Krystalle, F. 155—156°, ist in Chlf. ll., wl. in CH₃OH, unl. in Essigester, Aceton u. Ä. — Kondensationsprod. aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäurechlorid u. 5-Chlor-1-aminobenzol-2-carbonsäure, aus h. A. gelbe Krystalle, F. 155°, swl. in Essigester, CH₃OH u. Chlf., ll. in Aceton. — Die aus 2-Chlorchinolin-4-carbonsäure u. 5-Oxy-2-aminobenzol-1-carbonsäure erhaltliche 2,2'-Carboxy-4'-oxyphenylaminochinolin-4-carbonsäure ist ein bei ca. 280° schm., in organ. Lösungsm. unl. gelbes Pulver. — Kondensationsprod. aus p-Aminobenzoesäure u. 2-Phenylchinolin-4-carbonsäurechlorid, aus A. Prismen, aus Aceton-Essigester faserige Krystalle, F. 232°, wl. in h. A., Essigester u. Aceton ist völlig geschmacklos. — Isomere Verb. aus m-Aminobenzoesäure, aus A. Nadelchen, F. 287°, wl. in h. A. u. Aceton. — Die aus p- bzw. m-Aminobenzoesäure u. 2-Chlorchinolin-4-carbonsäure erhaltliche 2,3'- u. 2,4'-Carboxyphenylaminochinolin-4-carbonsäure sind grüngelbe, in den gebräuchlichen organ. Lösungsm. unl., bei 305° noch nicht schm. Pulver. (Oe. P. 94307 vom 15/7. 1922, ausg. 25/9. 1923. D. Priorr. 20/7. 1921 u. 11/5. 1922. Schwz. P. 101513 vom 13/7. 1922, ausg. 1/10. 1923. D. Priorr. 20/7. 1921 u. 11/5. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck, Chemische Fabrik, Otto Wolfes und Horst Maeder, Darmstadt, *Derivate des Nortropinons*. (D. R. P. 386690 Kl. 12p vom 5/4. 1921, ausg. 17/12. 1923. Schwz. PP. 100478 vom 16/3. 1922, ausg. 1/8. 1923. D. Prior. 4/4. 1921 u. 101313, 101314, 101315 [Zus.-Patt.] vom 16/3. 1922, ausg. 17/9. 1923. D. Prior. 4/4. 1921. — C. 1923. IV. 947.) SCHOTTLÄNDER.

Adolf Kaufmann, Genf, Schweiz, *Darstellung von Acidylapocincholoiponitrilen*, darin bestehend, daß man die entsprechenden Acidyleincholoiponamide mit alkal. Hypohalogenitlg. behandelt. — Die Rk. erfolgt unter den Bedingungen des Hofmannschen Säureamidabbaus unter B. der um ein C-Atom ärmeren Nitrile nahezu quantitativ im Sinne der nachfolgenden Gleichung.

Z. B. wird das durch mehrstd. Erwärmen von Benzoylcincholoiponitril in alkal. H₂O₂-Lsg. erhaltliche Benzoylcincholoiponamid, aus W. Krystalle, F. 88—89°, in Br-Lauge eingetragen u. auf 80—90° erhitzt, wobei es in Benzoylapocincholoipon-



nitril, aus Chlf. Prismen, aus h. W. glänzende Nadeln, F. 120°, ll. in Chlf., Aceton, weniger l. in Ä., swl. in k. W., übergeht. Gibt beim Verseifen das *Benzoylapocincholoiponamid*, F. 144°. Benzoylapocincholoiponnitril dient zur Darst. pharmazeut. Prodd. Andere Acidylderivv. des Cincholoiponamids lassen sich in analoger Weise in die entsprechenden C-ärmeren Nitrile überführen. (D. R. P. 382911 Kl. 12p vom 26/5. 1920, ausg. 8/10. 1923.)

SCOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei, Druckerei.

Friedrich Ebinger, Stuttgart, *Übergußvorrichtung zum Bleichen von Textilgut mittels Sauerstoff* mit einer im mittleren Steigrohr injektorartig wirkenden Dampf-düse, dad. gek., daß sowohl die Dampfausströmdüse mit ihrem Verlängerungsrohr im Steigrohr für die Bleichflotte als auch letzteres u. mit ihm der Verteilungsschirm (Streuhut) am oberen Ende zu dem Dampfzuleitungsrohr bezw. zu dem mittleren Standrohr gemeinsam teleskopartig verschiebbar eingerichtet sind, um entsprechend der jeweiligen Menge des im Bleichbottich eingeschichteten Bleichgutes u. der Bleichflotte den in der Nähe unterhalb des Flottenspiegels erfolgenden Dampfaustritt u. die Flottenverteilung durch den Streuhut stets im gleichen Abstand vom Flottenspiegel erfolgen zu lassen. (D. R. P. 389812 Kl. 8a vom 30/7. 1921, ausg. 8/2. 1924.)

FRANZ.

Standard Silk Dyeing Co., Paterson, übert. von **J. Seyer**, Hawthorne, New Jersey, V. St. A., *Färben von Seide im Stück*. Seide oder halbseidene Stückware wird in einem kochenden Bade, das Na_2HPO_4 , Türkischrotöl u. Seife enthält, behandelt, hierauf setzt man dem Bade Na_2SO_4 u. einen bas. Küpen- oder Schwefel-farbstoff zu. Oder man behandelt die Seide in einem Bastseifenbade, dem H_2SO_4 oder Eg. zugesetzt ist, u. setzt dann einen bas., substantiven oder sauren Farbstoff zu; nötigenfalls gibt man Tannin zu u. behandelt in einem zweiten Bade mit Brechweinstein. Man kann die Seide auch zuerst mit einem diazotierbaren Farbstoff färben, diazotieren u. entwickeln, hierauf färbt man mit bas. oder substantiven Farbstoffen. (E. P. 207776 vom 3/4. 1923, Auszug veröff. 30/1. 1924. Prior. 1/12. 1922. A. P. 1446860 vom 1/12. 1922, ausg. 27/2. 1923.)

FRANZ.

Louis Dufay, Seine- et- Oise, Frankreich, *Erzeugung von Mustern auf Seide, Baumwolle usw.* Man überträgt das Muster zuerst auf eine Unterlage aus undurch-lässigem Papier, Celluloid, Cu, Zn, Holz u. dann auf das feuchte Gewebe. Bei einfarbigem Druck kann man die in der Typographie benutzten satten Druckfarben anwenden. Das auf die Unterlage übertragene Muster kann mit Farbstoffpulver eingestäubt u. dann auf das Gewebe aufgedruckt werden. Zur Herst. von mehr-farbigem Mustern benutzt man das Dreifarbendruckverf. unter Verwendung in W. oder A. l. Farbstoffe. Man kann das Verf. auch zur Erzeugung von Reservedruck-mustern benutzen. (F. P. 563756 vom 23/6. 1922, ausg. 13/12. 1923.)

FRANZ.

Etablissements Mercier & Fessy, Rhône, Frankreich, *Färben von Cellulose-acetatseide*. Man behandelt die Acetatseide vor dem Färben zunächst mit einer Lsg. von SnCl_2 oder SnCl_4 , nach dem Waschen mit W. bringt man die Seide in eine Lsg. eines Alkalisalzes, z. B. Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , Borax, u. wäscht wieder mit W. Die so vorbehandelte Celluloseacetatseide wird in der üblichen Weise gefärbt. (F. P. 563785 vom 29/6. 1922, ausg. 13/12. 1923.)

FRANZ.

Georges Gustave Urbain Marie Mairesse, Seine, Frankreich, *Bedrucken von Gewebe, Leder u. dgl.* Zwischen dem Gewebe u. der das Muster tragenden auf 50–60° erwärmten Druckwalze ist eine mit Paraffin, Stearin oder einem ähnlichen Stoff getränkte Papierbahn angeordnet. Das Gewebe u. das Papier wird durch eine glatte Walze gegen die Druckwalze gedrückt, hierbei schm. das Paraffin u. wird von den erhabenen Stellen der Druckwalze auf das Gewebe gepreßt. An Stelle des Papiers kann man auch Tüll oder ähnliches weitmaschiges Gewebe, das mit Paraffin getränkt ist, anwenden. Das Paraffin kann vorher gefärbt werden. (F. P. 564300 vom 24/3. 1923, ausg. 26/12. 1923.) FRANZ.

Planson's (Parent Co.), Ltd., London, und **H. Planson**, Hamburg, *Farben*. Deckfarbstoffe, trocknende oder halbtrocknende Öle u. zugleich als Dispersionsmittel dienende Trockenmittel, wie Oleate, Naphtenate oder Resinate werden in einer Kolloidmühle gemischt. Z. B. werden 50–80 Teile gepulverte Mennige u. 100 Teile durch 2std. Erhitzen auf 150° teilweise oxydiertes Leinöl vereinigt. (E. P. 207919 vom 25/9. 1922, ausg. 3/1. 1924.) KÜHLING.

Carbide and Carbon Chemical Corporation, New York, übert. von **James W. Martin jr.**, Glendruin, Ruß. Erdgas n. Zus. wird vor der (unvollständigen) Verbrennung zu Ruß auf zwischen 200 u. 500° liegende Temp. erhit. (A. P. 1477511 vom 1/2. 1923, ausg. 11/12. 1923.) KÜHLING.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Monoazofarbstoffe und ihre Chromverbindungen*. Man vereinigt diazotierte 1,2- oder 2,1-Aminonaphthol oder ihre Substitutionsprodd. mit 1-Oxynaphthalin-8-sulfonamid, die Farbstoffe färben Wolle nach dem Chromieren blau bis schwarz. Beim Erwärmen mit Cr-abgebenden Verb. entstehen die Cr-Verb. der Farbstoffe, die Wolle in ähnlichen Tönen anfärben. 1-Oxynaphthalin-8-sulfonamid wird erhalten durch längere Einw. von hochkonz. NH₃ auf 1,8-Naphthol bei niedriger Temp., oder durch Erhitzen mit W. u. (NH₄)₂CO₃. (E. P. 207162 vom 8/10. 1923, Auszug veröff. 16/1. 1924. Prior. 18/11. 1922.) FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Diazofarbstoffe*. Man vereinigt tetrazotierte Benzidin- oder Tolidin-2,2'-disulfosäure mit 2 Mol. Xylenolcarbonsäure (OH : CO₂H : CH₃ : CH₃ = 1 : 2 : 3 : 5). Der Farbstoff liefert mit Chrombeize gefärbt oder gedruckt gelbbraune Färbungen. (E. P. 208162 vom 7/12. 1923, Auszug veröff. 6/2. 1924. Prior. 11/12. 1922.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **Don W. Bissell**, Buffalo, *Triphenylmethanfarbstoffe*. Die Disulfosäure des 3-Oxy-4',4''-tetraäthyldiaminotriphenylmethans wird mit PbO₂ u. Eg. oxydiert, das Pb als PbSO₄ gefällt, nach dem Zusatz von amorpher SiO₂ filtriert u. kristallisieren lassen. (A. P. 1478015 vom 29/11. 1920, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

British Dyestuffs Corporation, Limited, James Baddiley und **William Wyndham Tatum**, Manchester, *Färben von Acetatseide*. Man färbt die Acetatseide mit Anthrachinonfarbstoffen, die Carboxylgruppen, aber keine Sulfogruppen enthalten. Man erhält die Farbstoffe durch Kondensation von Halogenanthrachinonen mit Aminocarbonsäuren oder durch Einw. von Salicylsäuresulfochlorid auf Aminanthrachinone. Der Farbstoff aus 1,5-Dichloranthrachinon u. 2 Mol. Anthranilsäure färbt Acetatseide rötlich violett, der Farbstoff aus 2 Mol. Salicylsäure-p-sulfochlorid u. 1,4-Diaminoanthrachinon färbt rosa, 4-Brom-1-methylaminoanthrachinon liefert mit Anthranilsäure einen blau, 1,5-Dichlor-4,8-dioxyanthrachinon (Dichloranthrarufin) u. Anthranilsäure einen grünstichig blau, 1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon (Diaminoanthrarufin) u. Salicylsäure-p-sulfochlorid einen blau, 1,5-Dichlor-4,8-dinitroanthrachinon u. Anthranilsäure u. darauffolgende Red. einen blaugrünfärbenden Farbstoff. (E. P. 207711 vom 21/12. 1922, ausg. 27/12. 1923.) FRANZ.

Soc. Anon. des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, A. Wahl, Enghien, und R. Lantz, Paris, Azinfarbstoffe. (E. P. 206488 vom 19/10. 1923, Auszug veröff. 31/12. 1923. Prior. 31/10. 1922. — C. 1923. IV. 494.)

FRANZ.

W. Eberlein, Kochel, Farbkörper. Feuchte anorgan. oder organ. Farbstoffe werden mit den üblichen Trägern u. wasserbindenden Stoffen, wie gebrannter Gips, schnell bindender Zement o. dgl. vermahlen, wobei trockne, gleichmäßig gefärbte Pulver entstehen. (E. P. 207755 vom 11/5. 1923, ausg. 27/12. 1923.) KÜHLING.

Bergolin-Werke Walther van den Bergh, K. a. A., Lack und Farbenfabriken, Firnisiederel, Bremen, Herstellung eines Abbeizmittels, insbesondere für alte verhärtete Lack- u. Ölanstriche, dad. gek., daß man dem Gemisch von organ. Lösungsmm. Stoffe zusetzt, die in organ. Lösungsmm. quellen, ohne sich vollkommen aufzulösen. — Z. B. setzt man einem Gemisch von organ. Lösungsmm. Gummiarten bezw. Gummiharze zu, oder es werden neutrale, fettsaure oder saure fettsaure Metallverb. bezw. palmitinsäure Tonerde oder palmitinsäures Zn zugesetzt. (D. R. P. 384792 Kl. 22g vom 5/10. 1922, ausg. 9/11. 1923.)

SCHALL.

Godtfried Borle, Bern, Herstellung einer für Anstriche und Imprägnierungszwecke geeigneten wasserlöslichen Aufschwemmung von bitumenhaltigen Stoffen, dad. gek., daß Bitumen in Wasserglaslg., gegebenenfalls in der Wärme, aufgel. wird. — Z. B. wird Wasserglas mit Teeröl o. dgl. vermischt u. alsdann das Bitumen k. eingetragen. Oder das Bitumen wird zuerst in Lösungsmm. (Bzl., CS, o. dgl.) gel. u. danach diese Lsg. mit Wasserglaslg. beliebig versetzt. (D. R. P. 386158 Kl. 22g vom 29/4. 1921, ausg. 3/12. 1923.)

SCHALL.

E. C. Freegard, Victoria, British-Columbia, Mittel zum Entfernen von Anstrichen und zum Reinigen. (E. P. 207238 vom 18/8. 1922, ausg. 20/12. 1923. — C. 1923. IV. 832.)

KAUSCH.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Schmidt, Rohbraunkohlenfeuerung im Kalkofenbetrieb. Sie hat sich sehr bewährt; die zu dem Zwecke erforderlichen baulichen Veränderungen des Ofens sind ganz geringfügig. Der Kalk ist gut durchgebrannt; die Sauerstoffsgehalt 20–23% CO₂ u. sind frei von teerigen Prodd. aus den Braunkohlen, so daß die Verwendung dieser Gase weder auf die Farbe der Säfte noch auf die Dauer der Saturation irgendwelche Einw. hat. B. von Gips hat bei Verwendung S-haltiger Braunkohle nicht beobachtet werden können. Diese Angaben werden von Herzfeld bestätigt. (Dtsch. Zuckerind. 48. 667–68. 678–79. 1923. Camburg, Saale.) RÜHLE.

Werner Ext, Eine ernste Gefahr für den Rübenbau. Es wird auf die Schädigungen durch die *Rübenblattwanze* (*Zosmenus capitatus* Wolff) hingewiesen u. eine Zusammenstellung der für die Praxis wichtigsten Einzelheiten zum Teil an Hand einiger neuer Beobachtungen darüber gegeben. (Dtsch. Zuckerind. 48. 739–40. 1923. Dessau.)

RÜHLE.

Askan Müller, Über Fortschritte bei der Weißzuckerarbeit. Zur Erzeugung einer völlig tropfenlosen Nebeldecke der Deckfl. zum Auswaschen des Schleudergutes in den Zentrifugen empfiehlt Vf. die neuen *Nebeldüsen* der Firma GUSTAV SCHLICK, Dresden-N. (Vgl. S. 1116). (Dtsch. Zuckerind. 48. 678. 1923. Dresden-Neustadt 6.)

RÜHLE.

G. D. Beal und Gladys Applegate, Die Darstellung von säurefestem Caramel. II. Die Darstellung von *Sucrose-Caramel*. (I. vgl. Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 405; C. 1923. IV. 374.) Sucrose liefert einen säurefesten Caramel, wenn sie nach dem für Glucose-Caramel angegebenen Verf. behandelt wird. Der Farbenwert beider Caramels ist prakt. derselbe. Das Messen der Temp. der Zuckermasse während der Caramelisation zeigt eine bestimmte endothermale Rk. an. Anscheinend kann

die Caramelisation jeder Zuckermenge leicht durch Ablesen der Temp. in der Masse kontrolliert werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 850—53. 1923. Urbana, Illinois.) DIETZE.

Treadway B. Munroe, Chicago, übert. an: C. F. Dahlbers, Minneapolis, Minn., *Konservieren von Zuckerrohrfasern*. In das Innere von MM. aus angefeuchteten Zuckerrohrfasern wird eine Hitze erzeugende Substanz (Ätzkalk) eingebracht u. die MM. werden zu Ballen gepreßt. (A. P. 1479419 vom 12/8. 1921, ausg. 1/1. 1924.) KAUSCH.

„Reinzucker“ Gesellschaft für Patentverwertung m. b. H., Berlin, *Reinigen von Rohsäften der Zuckerfabrikation*. Zwecks Trennung des bei der Schwefelung von Rohsäften der Zuckerfabrikation oder deren Kalkung mit kleinen Kalkmengen entstehenden flockigen Nd. vom Saft wird das an sich bekannte Abschleudern des ersteren in der Luftleere bewirkt. Es soll dadurch das starke Schäumen des Saftes verhindert werden. (D. R. P. 390076 Kl. 89 c vom 23/12. 1919, ausg. 12/2. 1924.) OELKER.

Chemische Fabrik Mahler und Supf, Kommandit-Ges., Berlin, *Verhinderung der Klumpenbildung bei der Auflösung kalt quellender Stärke und Stärkepräparate*, dad. gek., daß der k. quellenden Stärke in W. oder in Lsgg. von Chemikalien l. Eiweißstoffe, wie Gelatine, Leim, Pektinstoffe, l. Gummiarten, Dextrin, zugesetzt werden. — Das Verf. bietet außerdem den Vorteil, daß die organ. Kolloide infolge ihrer eigenen Klebkraft die Kleb- u. Bindefähigkeit der Quellstärke noch erhöhen. (D. R. P. 289023 Kl. 22i vom 10/6. 1921, ausg. 24/1. 1924.) OELKER.

Auguste Boidin, Frankr., Séclin, Nord, und Jean Effront, Brüssel, *Gewinnung von mineralstofffreien stärkehaltigen Stoffen und von abgebauten stickstoffhaltigen Nährmitteln aus Körner- und Knollenfrüchten*. (D. R. P. 385284 Kl. 89k vom 26/10. 1921, ausg. 22/11. 1923. F. Prior. 23/11. 1920. — C. 1923. IV. 24.) OELKER.

Ferdinand Sichel Komm.-Ges., Hannover-Limmer, und Ernst Stern, Charlottenburg, *Herstellung von Trockenprodukten der Alkalistärke*, 1. dad. gek., daß der Stärke bei gewöhnlicher Temp. hydrolyt. spaltbare Alkaliverbb. in solcher Menge zugemischt werden, daß nach dem Zusatz von W. bei der durch den Trockenprozeß erreichten höheren Temp. infolge fortschreitender Hydrolyse mindestens 1% Alkalihydroxyd, bezogen auf Stärke, zur Einw. gelangt. — 2. dad. gek., daß der Stärke gleichzeitig Harze zugemischt werden. — Eine starke, für den Trockenprozeß hinderliche Verquellung der Stärke, wie bei der Verwendung von freier Kali- oder Natronlauge tritt nicht ein. — Ferner genügen schon sehr geringe W.-Mengen, um die M. zu einem für das nachfolgende Trockenverf. geeigneten fl. Brei anzuschlämmen. (D. R. P. 389748 Kl. 89k vom 21/9. 1920, ausg. 7/2. 1924.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Paul Francis Sharp und Ross Aiken Gortner, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften starker und schwacher Mehlsorten*. VI. *Die Beziehung zwischen dem Viscositätsmaximum bei Milchsäurezusatz und der Konzentration der „Mehl in Wasser“-Suspensionen*. (V. vgl. S. 110.) Vf. bestimmen zunächst den Gluteingehalt 11 verschiedener Weizenmehlsorten durch kombinierte Extraktion mit 5%ig. K₂SO₄-Lsg. u. 70%ig. A. Die Glutenmengen ergeben sich durch Subtraktion des so extrahierten Proteins vom Gesamtprotein u. liegen zwischen 4,19 u. 7,45%. Der Gesamteiweißgehalt schwankt zwischen 9,98 u. 17,11%, so daß Gliadin u. Glutenin in annähernd gleichen Mengen in Weizenmehl vorhanden sind. — Vf. untersuchen weiter die Beziehungen zwischen der maximalen Viscosität, die durch einen Zusatz konz. Milchsäure erreicht wird, u. der Konz. der Suspensionen von

Mehl in 100 ccm Fl. Die Kurve: \log Viscosität— \log Mehlkonz. stellt eine Gerade dar, die durch die Gleichung: \log Viscosität = $a + b \log$ Konz. wiedergegeben wird. Wird an Stelle der Mehlkonz. die Proteinkonz. oder Gluteninkonz. gesetzt, so entstehen ebenfalls Gerade, die jedoch für die verschiedenen Weizenmehle dichter zusammenliegen. Die Werte der Konstanten b — Tangente des Winkels, den die Kurve mit der Abscisse bildet — liegen zwischen 2,62 u. 3,65; die a -Werte — \log Viscosität für \log Konz. = 0 — liegen zwischen -1,3 u. -2,67 für die Mehlkonz., zwischen -0,21 u. 0,88 für die Proteinkonz. u. zwischen 1,23 u. 2,05 für die Gluteninkonz. Durch Elektrolytentfernung mittels Schlemmen mit dest. W. werden die Konstanten geändert. Die b -Werte sinken auf 2,4—3,02, die a -Werte steigen auf -0,4 bis -1,65 für Mehl, -1,07—1,42 für Protein, 1,2—2,43 für Glutenin. Die Qualität des Glutenins spiegelt sich in der Konstanten b wieder. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Glutenmenge, dessen Qualität u. dem Brotvol. der Mehle. Weiter zeigt sich, daß die Stärke der Mehle, so weit sie von den Kleberstoffen abhängt, eng mit der Qualität des Glutenins oder zahlenmäßig mit dem b -Wert des Mehles zusammenhängt. (Journ. Physical Chem. 27. 771—88. 1923.)

K. LINDNER.

Paul Francis Sharp, Ross Aiken Gortner und Arnold H. Johnson, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften starker und schwacher Mehlsorten*. VII. *Der physikalische Zustand der Kleberstoffe und der Einfluß auf das Brotvolumen*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Vff. verwenden die vorausgegangenen Viscositätsunterss. für Backexperimente mit Weizenmehlen. Die Mehle werden entweder durch HCl-Zusatz auf $p_H = 3$ oder durch NaOH-Zusatz auf $p_H = 11$ gebracht. Diese $[H^+]$ stellen Maxima der Wasseraufnahme dar. Nach 30 Min. wird durch Neutralisieren die ursprüngliche $[H^+]$ wieder hergestellt. Das insgesamt aufgenommene W. entspricht dem Absorptionswert 56,2% des Mehles. Dieser Wert erhöht sich besonders bei den Teigen mit $p_H = 3$ auf 61,3%. Die Stärke der Mehle wird durch diese Behandlung vermindert. Das Vol. der gebackenen Brote sinkt von 1600 ccm auf 830 ccm für $p_H = 3$ (bei Diastasezusatz 1050 ccm) u. auf 1130 ccm für $p_H = 11$ (bei Diastasezusatz 1085 ccm). Ein ähnlicher Verlust an Backstärke tritt bei Weizenmehlen durch Anteigen mit 70 oder 95%ig. A. ein. Die Brotvoll. sinken von 1425 ccm auf 1190 bzw. 1170 ccm. Roggenmehle erleiden durch diese Behandlung keine Einbuße. Die Extraktion des Gliadins aus dem Weizenmehl scheint nicht allein das Ausschlaggebende zu sein, da Gliadin in 95%ig. A. unl. ist. Die Ursache der schlechten Backfähigkeit ist demnach wohl auf eine Veränderung der kolloidalen Eigenschaften des Glutenins zurückzuführen. Die Beobachtungen bestätigen die früheren Ergebnisse (S. 110), die durch Viscositätsmessungen erhalten wurden. (Journ. Physical Chem. 27. 942—47. 1923. Minnesota, Univ.) K. LINDNER.

Th. Sudendorf, *Zur Fettbestimmung in Trockeneiskonserven*. 2,5 g lufttrocknes, gut verriebenes Eipulver werden mit 5 ccm A. (96%) durchfeuchtet; nach einigen Min. setzt man 20 ccm Ä.-PAe.-Gemisch (1 + 1) zu u. spült mit weiteren 30 ccm quantitativ in ein mit Asbestfilter versehenes (ca. 3,5 cm) weites, 10—12 cm langes Filterrohr, das man mittels Gummistopfen auf ein tariertes Fettkölbchen aufsetzt. Das Filter bringt man entweder auf eine im unteren Teile des Filterrohres eingelegte oder eingeschlifene Filterplatte oder auf einen Pt.-Konus; es besteht in der untersten Lage aus einer Schicht von entfetteter Watte, auf diese wird eine Aufschwemmung von fein gezupftem Asbest gegossen. Das Filter muß so fest gestopft werden, daß die äth. Fettslg. ohne Absaugen nur langsam abtropft. Das feuchte Filter saugt man mittels eines umgebogenen, verengten Knierohres an u. trocknet vor dem Gebrauche mit A. u. Ä. Man bringt das Eipulver mit der Fl. auf das Filter, läßt abtropfen, saugt ab, bis keine Fl. mehr abtropft, stellt die Wasserpumpe ab, gibt 20 ccm Ä.-PAe., mit dem man das gebrauchte Reagensglas ausspült, auf

das Filter, verfährt wie vorher, u. wiederholt dies so oft, bis ca. 100—120 ccm Ae.-PAe. verbraucht sind. Wenn die Lsg. wasserhell bleibt, so ist die Fettextraktion beendet. Die klare, goldgelbe Fettslg. dest. man ab, trocknet das Kőlbchen 20 Min. bei 90—100°, bläst einigemal mit w. Luftstrom aus, wägt u. trocknet nochmals 20 Min. (Pharm. Zentralhalle 64. 467—69. 1923. Hamburg, Hyg. Inst.) DIETZE.

Emm. Pozzi-Escot, *Abänderung am Babcockschen Milchanalysenapparat*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1838—39. 1923. — C. 1924. I. 833.) SPIEGEL.

Arne Oervig, Christiania, *Konservierungsmittel für Eier und ähnliche Stoffe*. (D. R. P. 390 013 Kl. 53c vom 22/4. 1922, ausg. 12/2. 1924. N. Prior. 20/5. 1921. — C. 1923. IV. 675.) RÖHMER.

P. M. Heyerdahl, Bygdø b. Christiania, *Nährmittel*. Vitaminreiche Öle, wie Lebertran, Heringsöl u. andere Fischöle werden mit anderen Fetten u. Ölen, wie Oliven-, Arachisöl u. dgl. vermischt u. in dieser Form anderen Nährmitteln, wie Margarine, Kakao, Malzextrakt usw. einverleibt. (E. P. 207 545 vom 23/11. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 23/11. 1922.) OELKER.

Ward Baking Company, Amerika, *Nährmittel*. Man kocht Hefe unter Druck, um die Zellen zu sprengen, trennt die dabei erhaltene Fl. von dem Rückstand durch Filtration, konz. sie, gegebenenfalls im Vakuum, bis zur Trockne u. erhitzt das so erhaltene, leicht zerreibliche Prod. weiter, bis es eine hellbraune Farbe u. einen angenehmen Geschmack angenommen hat. — Das Eindampfen wird zweckmäßig bei so tiefer Temp. vorgenommen, daß die Vitamine erhalten bleiben. (E. P. 558 023 vom 13/10. 1922, ausg. 20/8. 1923. A. Prior. 18/10. 1921.) OELKER.

Erich Baccard, Berlin, *Verwendung von Milch- und Essigsäure bildenden Sauerteigbakterien* nach Pat. 350 874 zur Gewinnung speziell für Weizensteige geeigneter Treibmittel, 1. dad. gek., daß die nach Pat. 350 874 gewonnenen milde säuernden Reinkulturen Milch- u. Essigsäure bildender Sauerteigbakterien mit den für Weizensteigbereitung verwendbaren Hefen gemischt werden. — 2. dad. gek., daß der Nährfl. für das Mikroorganismengemisch nach Anspruch 1 organ. Säuren beigemischt werden. — 3. dad. gek. daß die benötigten organ. Säuren durch Erhitzen einer etwa nach Pat. 350 874 angestellten Sauerteigbakterienreinkultur erhalten werden. — Es ergibt sich für den Bäcker die Möglichkeit, wenigstens eine Zeitlang den Weizensteig in gleicher Weise wie bei der Schwarzbrotbäckerei fortzuführen, was eine große Ersparnis an Preßhefe bedeutet. (D. R. P. 389 749 Kl. 2c vom 15/11. 1922, ausg. 7/2. 1924. Zus. zu D. R. P. 350 874; C. 1922. II. 1182.) Oe.

Robert Graham, Cupar, Schottland, *Herstellung von Brot*. Sojabohnenmehl wird mit Weizenmehl u. Hefe nebst den anderen üblichen Backzutaten u. einem die Stärke dextrinierenden u. verzuckernden Mittel, z. B. Malzmehl, zu Teig verarbeitet, den man bei niedriger Temp. verbackt. Die saure Rk. des Sojabohnenmehls wird zweckmäßig durch Zusatz von NaHCO₃ zum Mehl oder Teig beseitigt. (E. P. 176 752 vom 12/10. 1921, Auszug veröff. 3/5. 1922. Oe. Prior. 7/3. 1921.) RÖHMER.

Preßkartoffel-Werke „Koehlmann“ G. m. b. H., Berlin-Wilmersdorf, *Aufarbeitung von Kartoffeln* in mechan. ununterbrochenem Betriebe unter Gewinnung der wertvollen Bestandteile (Eiweiß u. Würze) des Kartoffelfruchtwassers, dad. gek., daß man das aus rohem Kartoffelbrei abgepreßte stärke- u. eiweißhaltige Fruchtwasser nach Ausscheidung der Stärke zur Gewinnung der Eiweißstoffe in angewärmtem Zustande durch eine Filtrovorr. drückt u. dann zur Gewinnung in bekannter Weise eindampft. — Es gelingt auf diese Weise, aus dem stärkefreien Fruchtwasser ungefähr 0,5% Eiweißstoffe u. 0,5% Nährsalze als Würze zu gewinnen. (D. R. P. 389 503 Kl. 89k vom 18/2. 1922, ausg. 2/2. 1924.) OELKER.

A. Krempf, Paris, *Verwertung von Fischen*. Fische, Fischabfälle o. dgl. werden mit Nitrochloroform o. dgl. sterilisiert, die Fleischteile vom Skelett getrennt u. letzteres auf Dünger oder Leim verarbeitet. Die fein zerkleinerten Fleisch- u. Fettheile werden abgepreßt, der Rückstand verflüssigt, vom Öl getrennt, abgedampft u. als Futtermittel verwendet, nachdem es durch h. Luft von anhaftendem Nitrochloroform befreit ist. Auch das beim Abpressen u. Verflüssigen der vom Skelett getrennten Teile gewonnene Öl wird vor seiner Verwendung von Nitrochloroform befreit. (E. P. 208144 vom 30/11. 1923, Auszug veröff. 6/2. 1924. Prior. 7/12. 1922.)
KÜHLING.

Stanzwerk Oberscheden, Jünemann & Co., Oberscheden, *Milchmeßvorrichtung*, bestehend aus einem Behälter, der durch eine Scheidewand in 2 gleich große Räume geteilt ist, die einen durch einen gemeinsamen Dreiweghahn gesteuerten Zulauf haben, 1. dad. gek., daß der Behälter durch einen Deckel mit einer sich über beide Kammern erstreckenden Mittelöffnung abgeschlossen ist, über welchem Deckel sich der Schaum absetzt, während darunter die Milch ungehindert einlaufen kann. — 2. gek. durch ein in der Scheidewand angeordnetes Schaumsieb. — Die zeitweilige Unterbrechung des Füllens infolge des Schäumens von Magermilch wird vermieden. (D. R. P. 385000 Kl. 42e vom 16/6. 1922, ausg. 3/12. 1923.)
KÜHLING.

Charles Edward North, Montclair, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Milchfett*. (Schwz. P. 100947 vom 20/3. 1922, ausg. 16/8. 1923 u. E. P. 206918 vom 15/8. 1922, ausg. 13/12. 1923. — C. 1922. IV. 597.)
OELKER.

C. E. North, New York, übert. an: **Milk Oil Corporation**, New York, *Herstellung von Butterfett*. Man trennt den Rahm in einem Zentrifugalscheider von der Milch u. wäscht ihn mit einer solchen Menge W., welche ungefähr dem Vol. der abgetrennten Magermilch entspricht, zweimal aus, schlägt ihn dann zu Schaum, mischt diesen mit etwa der vierfachen Menge w. W. u. rührt, bis das Fett geschmolzen ist. Letzteres wird dann von dem W. getrennt u. schließlich in einem geeigneten Scheideapp. gänzlich von W. befreit. — Es wird ein vollkommen geruch- u. geschmackloses Fett erhalten. (E. P. 206840 vom 7/11. 1923, Ausz. veröff. 9/1. 1924. Prior. 7/11. 1922 u. Can. P. 232221 vom 19/7. 1922, ausg. 26/6. 1923.)
OELKER.

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

Paul Spiess, Bremen, *Einfetten von Fasern*. An Stelle des Oleins benutzt man synthet. Fettsäureester, die man aus natürlichen oder synthet. gewonnenen Fettsäuren u. Alkoholen, insbesondere A., herstellen kann. Sie haben den Vorteil, daß sie wegen ihrer neutralen Ek. die Maschinen nicht angreifen, leichter verseifbar sind als die natürlichen Fette u. wegen ihrer niedrigen Viscosität leichter in die Faser eindringen als Olein oder Fette; man braucht daher geringere Mengen. (E. P. 208479 vom 23/5. 1923, ausg. 10/1. 1924.)
FRANZ.

Textilwerk Horn A. G., Schweiz, *Transparentmachen von Baumwolle*. (F. P. 563734 vom 14/3. 1923, ausg. 12/12. 1923. D. Prior. 3/4. 1922. — C. 1923. IV. 342.)
FRANZ.

W. B. Pratt, Wellesley Hills, Wellesley, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von wässrigen Emulsionen von Schwefel-terpenverbindung zum Imprägnieren*. Die nach dem Verf. des E. P. 169513, C. 1922. II. 1218 erhaltliche Schwefel-terpenverb. wird mit Ölsäure gemischt u. hierzu wss. NH₃ gegeben. Die Schwefel-terpenverb. kann vorher in Bzl. gelöst werden, an Stelle der Ölsäure können Öle oder Fette benutzt werden. Die Emulsionen, die mit anderen für den gleichen Zweck brauch-

baren Emulsionen gemischt werden können, dienen zum *Imprägnieren von Geweben*. (E. P. 208382 vom 19/12. 1922, ausg. 10/1. 1924.) FRANZ.

M Bergmann, E. Immendorfer und H. Loewe, Dresden, *Schutz der tierischen und pflanzlichen Faser gegen alkalische und saure Stoffe*. Man setzt den zum Waschen, Bleichen, Walken, Färben, Carbonisieren usw. dienenden Fll. pflanzliche oder synthet. Gerbstoffe, Phlobaphene, Humusstoffe usw. oder ihre Umwandlungsprodd. zu. (E. P. 208563 vom 18/12. 1923, Auszug veröff. 13/2. 1924. Prior. 18/12. 1922.) FRANZ.

F. S. Bennett, New York, übert. an: C. B. White, Montclair, New Jersey, *Wasserdichtnachen*. Man tränkt Garne, Gewebe usw. mit Lsgg. von Salzen der seltenen Erden, Th, Ce, La, Zr, Ur, mit Ölsäure, Leinölsäure usw., in KW-stoffen, oder man tränkt zuerst mit einer Seifenlg. u. dann mit einer Lsg. von Salzen der seltenen Erden. Man kann auch erst ein unl. Salz der seltenen Erden auf der Faser niederschlagen, dann mit Seifenlg. u. hierauf mit einer Lsg. von Salzen der seltenen Erden tränken. (E. P. 208142 vom 29/11. 1923, Auszug veröff. 6/2. 1924. Prior. 9/12. 1922.) FRANZ.

A. B. Vialou, London, *Roßhaargewebe*. Um die Reibung der einzelnen Roßhaare gegeneinander u. gegen andere Fasern zu erhöhen, tränkt man das Roßhaargewebe mit einer Kautschuklg. (E. P. 207644 vom 11/9. 1922, ausg. 27/12. 1923.) FRANZ.

Timothy Augustine Coghlan, London, *Behandlung von Wolle*. (A. P. 1478203 vom 7/7. 1921, ausg. 18/12. 1923. — C. 1922. II. 404.) KAUSCH.

G. W. van Cole, Paterson, New Jersey, *Behandeln von Seide*. Die Seide wird gewogen u. vor dem Verweben u. Färben usw. mit dem Höchstgewicht an Sn-Salz beschwert. (E. P. 207145 vom 22/3. 1923, Auszug veröff. 16/1. 1924. Prior. 20/11. 1922.) KAUSCH.

Exportingenieure für Papier- und Zellstofftechnik Ges., Berlin, *Behandeln von Asbestgewebe*. Die Gewebe werden mit einem Klebstoff — tier. Leim, Gelatine oder Casein — beladen, indem sie entweder bis zur völligen Sättigung in dem Klebstoffbade auf 35—40° erhitzt oder innerhalb dieses Bades oder nach dem Durchziehen durch das Bad zwischen Druckwalzen geführt werden. Der Klebstofflg. kann eine Säure, wie Milchsäure, oder ein Alkali, z. B. NaOH, zugesetzt werden. Das so behandelte Gut wird dann der Einw. von Alaun, Chromsalzen oder Formalin ausgesetzt, um den Klebstoff zu härten, hierauf, um ein geschmeidigeres Erzeugnis zu erhalten, mit Glycerin, Seife oder Ricinusöl behandelt und schließlich gefirnißt. (E. P. 207958 vom 25/10. 1922, ausg. 3/1. 1924.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Philipp Pothmann, Nied a. M.), *Fasergewinnung aus Agaven und Yuccaceen* durch Behandlung der trockenen, eingeweichten oder frischen Blätter mit W. oder Dampf im Autoklaven unter Druck, 1. dad. gek., daß gleichzeitig oder nachher eine Einwirkung dampfförmiger Reduktionsmittel, wie CO₂, SO₂, NH₃ mit leicht siedenden Ölen erfolgt. — 2. dad. gek., daß die vorbehandelten Fasern einem mechan. Prozeß der Loslösung des zertrümmerten Blattgewebes von der Faser unterworfen werden. (D. R. P. 389994 Kl. 29b vom 10/11. 1921, ausg. 11/2. 1924.) KAUSCH.

A. R. de Vains, Miribel, Ain, Frankr., *Behandlung von Papierbrei*. Nicht cellulosehaltige Verb. werden aus der Rohcellulose oder dem Papierbrei durch Einw. von Cl-Gas entfernt, wobei letzteres nach dem Gegenstromprinzip durch die M. hindurchgeleitet wird. Die dabei in dem Brei erzeugte HCl wird mit Kalk neutralisiert. Das Verf. kann in mehreren hintereinander geschalteten Gefäßen im kontinuierlichem Betriebe durchgeführt werden. (E. P. 208551 vom 13/12. 1923, Ausz. veröff. 13/2. 1924. Prior. 18/12. 1922.) OELKER.

Nicolaus Sandor, Dresden, *Herstellung von Pappe unter Zusatz von Wasserglas*, 1. dad. gek., daß das Wasserglas in großen Mengen von 10% des Pappengewichtes aufwärts der Pappe oder dem Pappenstoff zugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß bei Verklebung dreier oder mehrerer Pappenbahnen oder -tafeln mit Wasserglas die mittlere oder mittleren Lagen aus poröserem Material als die übrigen Lagen bestehen. — Es werden Pappen erhalten, welche die bekannten Pappen an Festigkeit u. Steifheit weit übertreffen. (D. R. P. 389 536 Kl. 55f vom 22/7. 1922, ausg. 2/2. 1924.) OELKER.

Siegfried Herzberg, Charlottenburg, *Verwertung der bei der Aufschließung von Stroh erhaltenen Kocherablaugen*. (Oe. P. 94288 vom 19/11. 1917, ausg. 25/9. 1923. — C. 1920. II. 813.) KÜHLING.

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Beseitigung der riechenden Stoffe aus Abgasen der Natronzellstofffabrikation* gemäß Pat. 319 594, dad. gek., daß an Stelle der im Hauptpat. genannten Stoffe holzartiger Natur Stroh oder Strohabfälle jeglicher Herkunft, z. B. Maisstroh, zur Anwendung kommen. — Es wird der gleiche Erfolg erzielt, wie bei dem Verf. des Hauptpatents. (D. R. P. 389 206 Kl. 55b vom 4/6. 1922, ausg. 28/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 319 594; C. 1920. II. 783.) OELKER.

K. H. A. Melander und **J. H. Wallin**, Stockholm, *Herstellung von Brenzcatechin und anderen Phenolen, sowie Fettsäuren*. Sulfit- oder Natronzellstoffablauge aus Holz, Stroh oder Esparto wird zur Trockne eingedampft, gegebenenfalls mit Alkali oder mit Alkali u. CaO versetzt, u. unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf dest. Der schwarze Rückstand wird in W. gel., die von ungel. Stoffen befreite Lsg. eingedampft u. der Krystallisation unterworfen, wobei sich die Hauptmenge der anorgan. Salze abscheidet. Die mit einer Säure, z. B. HCl, bis zur sauren Rk. versetzte Mutterlauge wird filtriert, das Filtrat mit Ä. extrahiert, die äth. Lsg. abgezogen u. der Ä. abdest. Das zurückbleibende Öl gibt bei der fraktionierten Dest. *Brenzcatechin*, andere *Phenole*, sowie *Fettsäuren*, wie CH_2CO_2H u. Homologe. — Man kann das Brenzcatechin usw. aus dem Destillationsrückstand auch auf trockenem Wege gewinnen, indem man diesen in ein Eisenrohr einbringt, durch dessen eines Ende ein zweckmäßig überhitztes Gemisch aus CO_2 u. Wasserdampf einströmt u. dessen anderes Ende mit einem Kühler verbunden ist, der zu einer Vorlage führt. In dieser sammelt sich während der Dest. eine wss. Lsg. von *Brenzcatechin*, anderen *Phenolen* u. *Fettsäuren*, die durch Eindampfen u. Krystallisation, Fällung mit Schwermetallsalzen, wie Pb-Acetat, oder Extraktion mit Ä. getrennt werden. Die Dest. kann unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck oder im Vakuum ausgeführt werden. An Stelle von CO_2 können andere flüchtige Säuren, wie SO_2 , verwendet werden. Benutzt man SO_2 , so werden als Nebenprodd. Na_2SO_3 u. $CaSO_3$ gewonnen. (Schwed. P. 54 200 vom 22/4. 1920, ausg. 4/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Henri Dreyfus, London, *Plastische Massen*. Ein Block aus Celluloseacetat, Cellulosealkyläther, Celluloid, der keine flüchtigen Lösungsm. enthält, wird mit einer erwärmten Schneide in dünne Blättchen geschnitten. Das Messer kann durch h. W. oder durch den elektr. Strom erwärmt werden; der Block wird oberflächlich erwärmt, um das Schneiden zu erleichtern. (F. P. 564 481 vom 29/3. 1923, ausg. 31/12. 1923. E. Priorr. 21/4. 1922 u. 22/1. 1923.) FRANZ.

Max Müller, Finkenwalde b. Stettin, *Herstellung von Gebilden aus Viscose*, 1. dad. gek., daß als Fällmittel anorgan. Säuren ohne Salzzugabe in Mischung mit den Sulfosäuren der die Cellulose in den Vegetalien inkrustierenden Stoffe benutzt wird. — 2. dad. gek., daß man als Zusatz zur H_2SO_4 Ligninsulfosäure benutzt, die aus Sulfitcelluloseablauge durch Fällung des Kalkes mit einer geeigneten Säure hergestellt ist. (D. R. P. 385 768 Kl. 29b vom 26/6. 1920, ausg. 7/2. 1924.) KAUSCH.

Rudolf Linkmeyer, Bad Salzuflen, *Herstellung von Fäden aus konzentrierten Celluloseacanthogenatlösungen*, dad. gek., daß die Lsg. bei niederer, etwa -5° nicht wesentlich übersteigender Temp. hergestellt u. bis zum Verspinnen gehalten wird. — Solche konz. Lsgg. ergeben beim Verspinnen in einfachen Säurebädern Fäden von gutem Glanz u. großer Zugfestigkeit. (D. R. P. 386133 Kl. 29 b vom 21/6. 1919, ausg. 3/12. 1923.) SCHALL.

W. Rautenstrauch, Trier, Deutschland, und **C. Trenzen**, Venlo, Holland, *Kunstleder*. Man tränkt Gewebe mit Lsgg. von Eiweißstoffen, z. B. von Haut- oder Lederabfällen, in Erdalkalihydroxyden; hierauf wird gegerbt u. das Eiweiß auf dem Gewebe niedergeschlagen. (E. P. 207835 vom 4/12. 1923, Auszug veröff. 30/1. 1924. Prior. 4/12. 1922.) FRANZ.

Paul Louis Marie Fabre, Frankreich, *Fischschuppenessenz* (Essence d'Orient). Die in üblicher Weise bereitete, W. enthaltende Fischschuppenessenz wird dekantiert oder zentrifugiert, mit Türkischrotöl gemischt u. bis zur vollständigen Verjagung des W. gedämpft. Die M. kann dann ohne weiteres mit dem bei der Herst. künstlicher Perlen gebräuchlichen Bindemittel, z. B. Kollodium, gemischt werden. (E. P. 563922 vom 1/7. 1922, ausg. 17/12. 1923.) KÜHLING.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

P. Bruylants, *Veredelung der Brennstoffe*. Vf. bespricht den in Amerika ausgeübten *Crackprozeß* u. das *Berginverfahren*. Während der Crackprozeß nur für schwere Petrolöle in gewissem Maße brauchbar ist, das mit Katalysatoren unter n. Druck arbeitende Verf. nach SABATIER-MAILHE den Abbau aber zu weit treibt u. außerdem eine Nachhydrierung erfordert, ermöglicht das Verf. nach BERGIUS den Abbau auch sehr asphaltreicher Öle wie sogar fester Brennstoffe. Die zahlenmäßige Gegenüberstellung der beiden Prozesse zeigt die außerordentliche Überlegenheit des Berginverf. in jeder Hinsicht. Zahlreiche Tabellen u. schemat. Zeichnungen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 194—214. 1923.) RASZFELD.

Marcus Brutzkus, *Ein Beitrag zur Theorie der Verbrennung in Motoren*. 1. Mitt. Die Verbrennung wird stark beeinflußt durch die Veränderungen des Vol., des Drucks u. Temp. Vf. leitet von der Formel des Massenwirkungsgesetzes durch Multiplikation des allgemeinen Druckes eine Gleichung ab u. aus dieser drei Fundamentalgesetze für die Theorie der Motore. Vf. gelangt so zu dem chem.-technolog. Prinzip: daß jede chem. Rk. in einer gewollten Richtung mit einer bestimmten Geschwindigkeit geleitet werden kann durch eine stetige äußere Abänderung des Drucks, der Temp. u. der Konz. in einem den durch die gewünschte Rk. hervorgerufenen Veränderungen entgegengesetzten Sinne.

2. Mitt. Aus der Gleichung folgt ferner, daß ein Körper sich um so mehr eignet zur Verbrennung in Motoren, je größer die Änderung in der Anzahl der Moleküle während der Verbrennung wird. Die Praxis zeigt die Richtigkeit dieses Gesetzes, indem *Naphtha* mit 27,5% Molekülvermehrung besser als *Bzn.* (nur 25%), während *Naphthalin* u. Bzl. mit 8 bzw. 6% nur mit großer Schwierigkeit verbrennen. Da beim CH_4 u. Äthylen die Zahl der Moleküle gleich bleibt, ist die Verbrennung sehr langsam. Nach RIEPELL ist der Wirkungsgrad der Verbrennung in Dieselmotoren allein abhängig vom Gehalt an H_2 , u. gerade dieser ist, wie durch Formeln gezeigt wird, bestimmend für die Molekülvermehrung. Eine Zusammenstellung zeigt, daß die Volumvermehrung von 0,346 bei *Oleinen* auf 0,059 beim Bzl. abfällt, ebenso die Volumverminderung von 0,333 bei H_2 auf 0,0 beim Methan. Bisher wurde in der Technik der Wirkungsgrad nur auf den Heizwert bezogen. Da aber eine Molekülvermehrung einen Arbeitsgewinn, eine -verminderung einen Verlust bedeuten, ist diese Vermehrung (Verminderung) von Einfluß auf den

Wirkungsgrad der Verbrennung, so daß auf Grund obiger Ableitung Naphtha einen um 4,42mal größeren Wirkungsgrad geben muß als ein Hochofengas. Diese Ableitungen erlauben die Eignung jedes Brennstoffes für Motore von vornherein abzuleiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1621—23. 1808—11. 1923.) RASZFELD.

Ch. Roszak, *Das Problem der flüssigen Brennstoffe vom französischen Standpunkt aus betrachtet*. Vf. unterwirft die fl. Brennstoffe hinsichtlich ihrer Entstehung usw., ihrer chem. Zus. u. Eignung als Triebstoffe für Motore einer eingehenden Betrachtung. Besonders in den *Pflanzenölen* (Erdnuß- u. Cocosnußöl) der Kolonien, die durch katalyt. Abbau u. nachfolgende Hydrierung in petroleumartige KW-stoffe verwandelt werden können u. den großen Mengen Alkohol, die Frankreich in seinen Kolonien durch Verarbeitung der Hirse u. a. zur Verfügung stehen würden, wenn der Anbau genügend gefördert würde, sieht Vf. die Hauptquellen für einen „nationalen Kraftstoff“, da sich Alkohol in Mischung mit Petroleumfraktionen u. Bzl. als Triebmittel sehr bewährt habe. Vf. fordert ferner die Tieftemperaturverkokung, gesetzmäßige Entfernung des Bzl. aus dem Leuchtgas sowie Anwendung der Verff. von BERGIUS zur Herst. fl. Treibmittel aus festen Brennstoffen. (Chaleur et Ind. 4. 225—32. 1923.) RASZFELD.

E. Körting, *Der Vertikalofen mit 24-stündiger Ausstezeit*. Vf. weist auf die wirtschaftlichen Vorteile des Vertikalofens mit 24-std. Garungszeit hin, unter besonderer Berücksichtigung der Betriebsergebnisse in der Vertikalofenanlage des Gaswerks Schöneberg. (Gas- u. Wasserfach 66. 732. 1923.) RASZFELD.

M. Kelting, *Zur Benzolgewinnung nach dem Kohle- und Waschölverfahren*. Vf. kann der Betriebskostengegenüberstellung der beiden Verff. von STEDING (Gas- u. Wasserfach 66. 457; C. 1923. IV. 748), die mit einem Überschuß zugunsten der Kohle abschließt, nicht beipflichten. Nach seiner Aufstellung sind die Kosten beider Verff. annähernd gleich. Bei 97^o/₁₀ig. Auswaschung des Waschölverf. sogar überlegen. Für die nur oberflächlich gereinigten Gase der Kokereien kommt das Kohleverf. vorläufig nicht in Frage. (Gas- u. Wasserfach 67. 6—7. Bochum.) RASZF.

H. Lininger, *Über einige Großgasmesser-Bauarten*. Als neuzeitliches Meßgerät bespricht Vf. an Hand zahlreicher Abb. besonders die auf dem Prinzip der Teilstromgasmessung sich aufbauenden Konstruktionen. (Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. 63. 48—57. 1923.) RASZFELD.

H. P. Lupton, *Naphthalin*. An einer Kurve zeigt Vf., daß die Häufigkeit der Störungen durch Naphthalinverstopfungen im Frühjahr u. Herbst am größten ist. Im Frühjahr ist das Gas wärmer als die Rohrleitungen, im Herbst wird das k. *Naphthalin*-(Nn)-arme Gas in den wärmeren Hauptleitungen angereichert u. scheidet Nn in den hochsteigenden kälteren Nebenleitungen wieder ab. Der beste Schutz ist starke Kühlung des Gases. Bei der Auswaschung in Wäschern wäscht ein Öl mit hohem Kp. am besten. Die Formel: $w = \frac{p_o M_o N}{p_o}$ bzw. (nach Einführung

der Gleich. $P V = R, NT = 0,0821 NT$) $w = \frac{p_o M_o V}{0,0821 T}$ zeigt, daß der Ölverbrauch mit steigendem Nn-Dampfdruck, der nur von der Temp. abhängt, ebenfalls steigt, wo w = Gewicht des Waschöls in Kg, M_o = Mol.-Gew. des Waschöls, p_o = Dampftension des Rein. Nn bei T^o , N = Zahl des Nn-freien Gasmoleküle P_o Gasdruck in at, V (Vol.) = $v N$, bedeuten. (Gas Journ. 165. 262—65. Liverpool.) RASZFELD.

H. Arnold, *Über die Zusammensetzung des Schwelgases bei verschiedenen Temperaturintervallen des Drehofens*. Vf. berichtet über die Zus. des Schwelgases von Gasflammkohle von Zeche Lohberg aus einem kleinen Drehofen bei steigenden Temp. u. über die Verteilung des S in der Kohle. Zur Best. des H₂S wurde Gas mit Hg in die Buntebürette gedrückt, im abfließenden W. u. nach Absorption des

Restes mit J-Lsg. der H₂S durch Titration des J-Verbrauchs bestimmt. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 85—87. Mülheim-Ruhr.) JUNG.

Leon Burek, *Beschreibung eines Apparates „Metan“ zur Reinigung von Ölemulsionen auf kontinuierlichem Wege*. Der an Hand von schemat. Zeichnungen u. Abbildungen beschriebene App. gestattet im Gegensatz zu den bis jetzt im Fabrikbetriebe gebräuchlichen, die *Trennung wss. Ölemulsionen* in kontinuierlicher Weise vorzunehmen. (Przemysł Chemiczny 7. 281—89. 1923. Lemberg.) RABINOW.

Winslow H. Herschel, *Das Prüfen der Güte von Schmierölen*. Vf. erörtert die für ein gutes Schmiermittel erforderlichen Eigenschaften, sowie die zu seiner Prüfung auf Tauglichkeit gewöhnlich angestellten Unterss. (D., Entflammungspunkt, Viscosität u. a.), von denen aber einige zu gedachtem Zwecke nicht geeignet sind. Einige weitere Prüfungsverf., wie Best. der Öligkeit, Emulsionsprobe u. organ. Säure u. a., werden nur erst wenig angewendet u. sind deshalb noch nicht genügend durchgearbeitet, scheinen aber besser als die bisher allgemein angewandten Proben geeignet zu sein, ein Urteil über die Eignung eines Schmiermittels zu gewinnen. (Vgl. Chem. Metallurg. Engineering 28. 594; C. 1923. IV. 263.) (Iron Age 112. 1060—62. 1923.) RÜHLE.

Robert Nowotny, *Über die Bedeutung der wasserlöslichen Bestandteile in Imprägnierteerölen*. Nach den Verss. BATEMANS (Proceedings Amer. Wood Preserv. Assoc. 1920; Americ. Wood Pres. Assoc. 1921) beruht die Schutzwrkg. der Teeröle auf der antisept. Wrkg. der in W. l. Bestandteile. Der Wert des indifferenten Öls liegt darin, daß es als Reservoir jener dient, u. in der W. abhaltenden Wrkg. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 59—61. Wien.) JUNG.

Tilly, *Bericht über neuere Einrichtungen zur wirtschaftlichen Verfeuerung hoch- und mindervertiger Brennstoffe*. Vf. beschreibt Einrichtungen zur Vergasung von Rohbraunkohle u. Holzabfällen, Einrichtungen zur Urteergewinnung, Kohlenstaub-, Öl- u. Torfverfeuerungen. (Gesundheitsingenieur 46. 493—94. 1923. Berlin-Zehlendorf.) NEIDHARDT.

Imre Szarvasy, Budapest, *Reine Retortenkohle*. (Oe. P. 95016 vom 8/2. 1921, ausg. 26/11. 1923. Ungar. Prior. 29/1. 1918. Zus. zu Oe. P. 93744; C. 1923. IV. 852. — C. 1922. IV. 1150.) KAUSCH.

„Gafag“ Gasfeuerungs-Gesellschaft Wentzel & Cie, Frankfurt a. M., *Vergasen malmiger Brennstoffe im Erzeuger unter Anwendung eines Verklumpungsmittels*, dad. gek., daß der Brennstoff mittels Steinkohlenhartpech verklumpt wird, das jenseits des Erzeugers durch Abkühlung des Gases auf 200—300° ausgefällt u. zurückgewonnen wird. — Die Anwendung teurer organ. Bindemittel erübrigt sich. Gegenüber der Benutzung anorgan. Bindemittel hat das Verf. den Vorzug, daß der Betrieb durch unnütze Ballaststoffe nicht erschwert wird. (D. R. P. 389412 Kl. 24 e vom 17/10. 1920, ausg. 31/1. 1924.) OELKER.

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Trockenreinigung von Leuchtgas*, dad. gek., daß das Gas nur bis zu einer Temp. von etwa 35—50° heruntergekühlt, von Teer u. NH₃ befreit u. auf dieser Temp.-Stufe, also mit einem erheblich höheren Wasserdampfballast als bisher, durch die Eisenoxydreinigerkästen geschickt wird zu dem Zweck, das Austrocknen der Reinigungsmasse zu verhindern u. sie durch die höhere Temp.-Lage wirkungsfähiger zu machen. — Die Verbrennung des H₂S findet mit viel größerer Geschwindigkeit statt, die M. bleibt während der ganzen Gebrauchsdauer durchlässig u. aufnahmefähig, u. man kann den S-Gehalt leicht bis auf 50% u. mehr anreichern. — Die Ausräumung aus den Kästen erfolgt leichter, da die M. nicht mehr klumpt. (D. R. P. 389834 Kl. 26 d vom 2/9. 1922, ausg. 8/2. 1924.) OELKER.

Richard Reinfeldt, Neuruppin, *Calorieregler für Mischgas*, 1. dad. gek., daß der in Arbeit umgesetzte Heizwert eines Teilstromes eines erzeugten Gases den Heizwert des letzteren automatisch reguliert u. auf seine Wertigkeit einstellbar macht. — 2. dad. gek., daß derselbe direkt auf die Antriebsmaschine für den Gassauger einwirkt, so daß der Gang der Antriebsmaschine sich anpassend an die jeweilige Gaserzeugung automat. u. zwangsläufig geregelt wird. — Es wird ermöglicht, den Maschinen etc. ein dauernd gleichwertiges Mischgas von niedrigster, noch erträglicher Wertigkeit zuzuführen, ohne die Funktionen der Maschinen zu beeinträchtigen. (D. R. P. 385290 Kl. 4c vom 1/3. 1923, ausg. 22/11. 1923.) OELKER.

Erich von Springborn, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zum Entwässern von Torf*. (Schwz. P. 101571 vom 21/2. 1922, ausg. 1/10. 1923. Oe. Prior. 6/5. 1921. — C. 1922. II. 902.) OELKER.

Samuel James Manson Auld, London, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Man leitet die Dämpfe hochsd. KW-stoffe mit oder ohne Zusatz von H₂ oder H₂-haltigen Gasen über eine akt. Kohle, die durch Erhitzen von Kokosnußschalen erhalten werden kann, F₂O₃- oder SiO₂-Gel; das Verf. kann auch unter Druck ausgeführt werden. (E. P. 208569 vom 20/7. 1922, ausg. 17/1. 1924.) FRANZ.

John Ferreol Monnot, Mill Hill, London, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Die KW-stoffe werden unter Druck durch Rohre, die einen mit Tonkugeln gefüllten auf 500° erhitzten zylindr. Kessel umgeben, geleitet, das Erhitzen des mit einem Mantel umgebenen Kessels kann durch Auspuffgase einer Gaskraftmaschine erfolgen. Die erhitzten KW-stoffe werden durch ein Ventil in ein offenes Rohr geblasen, durch das sie, mit Luft gemischt, in den mit Ton gefüllten Kessel gelangen. Die gebildeten Gase können direkt zu einer Gaskraftmaschine geleitet werden, oder für Heiz- u. Leuchtzwecke verwendet werden. (E. P. 208310 vom 27/10. 1922, ausg. 10/1. 1924.) FRANZ.

Henry Mony, Seine, Frankreich, *Spalten von Petroleumkohlenwasserstoffen*. Man dest. die KW-stoffe unter Zusatz von geringen Mengen Eg, HCl oder Fe₂SO₄ u. gegebenenfalls von NaOH, KOH. (F. P. 564550 vom 5/7. 1922, ausg. 4/1. 1924.) FRANZ.

Soc. des Etablissements Barbet, Paris, Frankreich, *Destillieren von Kohlenwasserstoffen*. Die KW-stoffe werden in einem vertikalen Röhrenerhitzer verdampft, die Dämpfe werden vom unteren Ende des Erhitzers in einen Behälter, in dem Dämpfe von Fl. getrennt werden, u. von dort in eine Rektifizierkolonne geleitet. Die abgeschiedene Fl. wird in einem zweiten Röhrenverdampfer erhitzt u. die Dämpfe in den untersten Teil der Rektifizierkolonne geleitet. Die verschiedenen Fraktionen können aus den einzelnen Abteilungen der Kolonne abgelassen werden. An Stelle der KW-stoffe kann man auch Phenole, Kresole, Chlorbenzole, Nitrobenzole u. andere hoch sd. Fl. destillieren. (E. P. 208175 vom 11/12. 1923, Auszug veröff. 6/2. 1924. Prior. 11/12. 1922.) FRANZ.

Société Desmarais Frères, Seine, Frankreich, *Ununterbrochene Destillation von Rohpetroleum, Teerölen oder anderen Kohlenwasserstoffgemischen*. Die Vorr. besteht aus einer Reihe von Destillierblasen u. Kondensatoren, die mit Rektifizierkolonnen verbunden sind. Das zu destillierende Öl wird stetig in die erste Destillierblase geleitet u. dort erhitzt, von dort gelangt es in die nächste Blase, in der es auf eine höhere Temp. erhitzt wird, von dort in die dritte Blase usw. Die in der ersten Blase entwickelten Dämpfe werden in einen Kondensator geleitet, in dem die höchst sd. Anteile kondensiert werden. Das Kondensat läuft durch ein Rohr in den oberen Teil der unter dem Kondensator angeordneten Rektifizierkolonne u. durchläuft hier die von dem oberen Teil der Kondensators in den unteren Teil der Rektifizierkolonne geleiteten Dämpfe, infolgedessen sammelt sich am Boden der Rektifizierkolonne ein einheitliches Kondensat, das durch ein Rohr in den oberen

Teil der nächsten Rektifizierkolonne geleitet wird. Die nicht kondensierten Dämpfe werden erst durch Röhren in die Blasen geleitet, die eine tiefere Temp. haben als die Dämpfe, u. schließlich in Wärmeaustauschapp. kondensiert. (F. P. 564503 vom 30/3. 1923, ausg. 4/1. 1924.)

FRANZ.

Erdöl- und Kohle-Verwertung A.-G., Berlin, und **Arno Debo**, Mannheim-Rheinau, *Ununterbrochene Behandlung von Kohle oder Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung oder Destillation* in der Wärme u. unter Druck, dad. gek., daß der erschöpfte, von dem neu hinzuffließenden Rohgut getrennt abgeführte, nicht flüchtige Teil des Behandlungsgutes durch Kühlung zähflüssig gemacht wird, um auf diese Weise seine Austrittsgeschwindigkeit regelbar zu gestalten. (D. R. P. 389946 Kl. 12o vom 4/11. 1920, ausg. 12/2. 1924.)

FRANZ.

Maurice Jacques Barendson, Seine, Frankreich, *Gewinnung von Mineralölen aus Ölschiefer, Ölsand, bitumenhaltigen Stoffen, Kohle*. Man behandelt die zerkleinerten Rohstoffe mit h. W., dem zur Erhöhung der D. Salze zugesetzt werden können im Gegenstrom, u. trennt das an der Oberfläche abgeschiedene Öl ab. Der Ölsand wird z. B. von oben in ein Extraktionsgefäß gebracht, in dem mehrere sich im entgegengesetzten Sinne drehende Trommeln übereinander angeordnet sind. Der Durchmesser der Trommeln nimmt von oben nach unten zu, ihre Oberfläche ist mit Spitzen, Latten usw. versehen, um den Sand in dem h. W. zu verteilen. Das Gefäß ist durch eine nicht ganz bis zum Boden reichende Scheidewand in zwei Teile geteilt, in dem oberen Teil befindet sich ein Überlaufrohr für das Öl, das W. wird etwa in der Mitte abgelassen, während der erschöpfte Sand vom Boden des Behälters durch ein Becherwerk oder dgl. entfernt wird. (F. P. 563883 vom 16/3. 1923, ausg. 15/12. 1923.)

FRANZ.

E. Lytton, London, *Überzugsmassen*. Man mischt Anstrichen oder Firnissen gepulvertes Glas bei, um *Überzugsmassen für Holz* usw. zu erzeugen, die einen Schutz gegen bohrende Insekten darstellen. (E. P. 207209 vom 17/5. 1922, ausg. 20/12. 1923.)

KAUSCH.

Isaac Diamond, London, *Motortreibmittel*. Dem aus CH_3OH oder A., Ä. u. Bzl. bestehenden Gemisch wird etwas Nicotin oder ein anderes fl. Alkaloid zugesetzt u. hierauf über CaO destilliert. (E. P. 207883 vom 7/9. 1922, ausg. 3/1. 1924.)

FRANZ.

Raymond Jules Eugène Langlois, Seine, Frankreich, *Motortreibmittel*. Man vermischt Bzl. mit Steinkohlenteerölen u. etwas Ä., der Zusatz der Steinkohlenteeröle soll gleichzeitig schmierend wirken. (F. P. 564483 vom 29/3. 1923, ausg. 31/12. 1923.)

FRANZ.

„**Prodomo**“ **Chemisch-technische Fabrik G. m. b. H.**, Cöpenick, *Naphthalin-haltiger Feueranzünder* mit einem die Verflüchtigung des Naphthalins verhütenden Überzug, dad. gek., daß der Überzug aus eingedickter Zellstoffablauge besteht. — Die Feuergefährlichkeit des Feueranzünders wird ohne Beeinträchtigung der Brennfähigkeit vermindert u. die Verbrennungszeit wesentlich verlängert. (D. R. P. 389621 Kl. 10b vom 23/8. 1921, ausg. 4/2. 1924.)

OELKER.

Lorenz Reinhart, Mannheim-Sandhofen, *Feueranzünder mit eingebettetem Streichholz*, dad. gek., daß an der Eindringungsstelle des Streichholzes in die M. des Anzünders rings um das Streichholz eine Aussparung vorgesehen ist. — Der Feueranzünder, der aus einer zu Würfeln gepreßten Mischung von Sägespänen, Paraffin u. Montanwachs o. dgl. besteht, wird leicht u. sicher entzündet, da die Flamme des entzündeten Streichholzes eine große Fläche vorfindet, auf die sie wärmend einwirken kann, so daß die Fettstoffe zum Schmelzen kommen u. sich dann leicht entzünden. (D. R. P. 388926 Kl. 10b vom 12/2. 1922, ausg. 29/1. 1924.)

OELKER.

Egen Dreves, Düsseldorf-Oberkassel, *Prüfung von Schmiermitteln, z. B. Ölen, unter Erzeugung eines ein Papierblatt durchdringenden Fettflecks*, dad. gek., daß

die bei der Durchdringung von der einen zur anderen Seite des Papiers stattfindenden Veränderungen des Fleckbildes, nämlich: 1. das Erscheinen der ersten Pünktchen; 2. das Wachsen der Pünktchen zu Flecken, bis diese anfangen sich zu berühren, u. 3. die Entstehung eines einheitlich durchfetteten Fleckes beobachtet u. die für diese Merkmale erforderliche Zeit festgestellt wird. — Das Verf. ist bei der Temp. durchzuführen, für welche die Eigenschaften des Schmiermittels bestimmt werden sollen. (D. R. P. 389320 Kl. 421 vom 4/1. 1921, ausg. 30/1. 1924.)

KÜHLING.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Alfred James, *Explosion mittels flüssigen Sauerstoffs*. Die bei den Explosionen mittels fl. O₂ im Zusammenhang mit C, Cellulose, Naphthalin, Al, Mg, Si, Fe auftretenden chem. Erscheinungen, Gas- u. Wärmeverhältnisse werden besprochen. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 1062—86. 1923. London.) FRANCKENSTEIN.

C. A. Taylor und Wm. H. Rinkenbach, *Die Analyse von TNT-Tetrylgemischen*. (Vgl. S. 719 u. Ind. and Engin. Chem. 15. 73; C. 1923. II. 780.) Die Analyse beruht darauf, daß bei einer gegebenen Temp. die Löslichkeit des TNT (2:4:6 Trinitrotoluol) in CCl₄ sehr viel größer ist als diejenige des Tetryls (2:4:6 Trinitrophenylmethyl-nitramin). Bei 0,3° lösen 100 g CCl₄ 0,215 g TNT, dagegen nur 0,0073 g Tetryl (bei 0,5°). 0,35 g des trockenen, fein zerriebenen Gemisches werden in einem gewogenen 100 ccm-Kolben mit etwa 100 ccm CCl₄ bis zum Sieden erhitzt, worauf man den Kolben auf Zimmertemp. abkühlt u. wägt. Dann wird er durch Eiswasser abgekühlt, ein abgemessenes Vol. der auf 0 bis 0,5° abgekühlten Fl. in einen gewogenen Erlenmeyerkolben pipettiert u. das CCl₄ durch einen Strom trockener Luft verdampft. Der Rückstand wird bei 60° getrocknet u. gewogen. Ist C sein Gewicht, A dasjenige des gesamten angewandten CCl₄, B das Gewicht des in der abpipettierten Probe enthaltenen CCl₄, so ist der Prozentgehalt des Gemisches an TNT nach der Formel: $A(100C - 0,0073B) / B \times \text{Gewicht der Probe}$ zu berechnen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 280—81. 1923. Pittsburgh [Pa.], Bureau of Mines.) BÖTTGER.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Sprengpatronen, insbesondere unter Verwendung verflüssigter Gase*. (F. P. 558255 vom 21/10. 1922, ausg. 24/8. 1923. D. Prior. 21/10. 1921. — C. 1923. VI. 781.) OELKER.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H. und L. Lisse, Berlin, *Sprengpatrone*. (E. P. 206696 vom 1/11. 1922, ausg. 6/12. 1923. — vorst. Ref.) OELKER.

E. von Herz, Charlottenburg, *Initialsprengstoffe*, welche aus in o- oder p-Stellung nitrierten Chinondiaziden der polymeren Phenole oder deren Metallsalzen bestehen u. bei der Herst. von Sprengkapseln u. Zündhütchen entweder als Deckladung für eine Hauptladung, wie z. B. Trinitrophenylmethylnitramin, Trinitrotoluol oder Nitropentaerythrit, oder in Mischung mit anderen bekannten Zündsatzkomponenten als Hauptladung dienen. — Das K-Salz des Dinitro-m-oxychinondiazids wird z. B. erhalten durch Behandlung einer h. schwefelsauren oder salpetersauren Lsg. von Mononitroaminoresorcin mit einem Überschuß von KNO₃ u. längeres Kochen u. darauf folgendes Abkühlen der Mischung. Dabei kristallisiert das Salz in feinen gelben Nadeln aus. — Das Dinitro-3,5-dioxychinondiazid wird in derselben Weise aus Mono- oder Dinitroaminophloroglucin dargestellt. (E. P. 207563 vom 25/5. 1922, ausg. 27/12. 1923.) OELKER.

Jules E. Friederich, Frankreich (Côte-d'Or), *Sprengstoffe*. Das Verf. des Hauptpatentes wird auf andere in der Sprengstoffindustrie u. Feuerwerkerei zur Verwendung kommende Salze, insbesondere Nitrate angewendet. — Die Umhüllung

der einzelnen Salzpartikelchen kann entweder in der Wärme durch Mischung oder in der Kälte durch Verreibung erfolgen. (F. P. 26181 vom 22/11. 1921, ausg. 5/9. 1923. Zus. zu F. P. 55D117; C. 1924. I. 386.) OELKER.

Hermann Staudinger, Zürich, *Herstellung von Sprengmitteln*. Bei dem Verf. des Hauptpat. werden mit dem gleichen Erfolge an Stelle der Alkalimetalle Erdalkalimetalle oder deren Gemische mit Alkalimetallen oder deren Amalgame verwendet. (Schwz. P. 100628 vom 9/10. 1922, ausg. 16/11. 1923. Zus. zu Schwz. P. 100199; C. 1924. I. 528.) OELKER.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Herstellung eines Zünders*, 1. dad. gek., daß man als Zündbestandteile für den Zünder, Zündkapsel oder Aufsteckhülse Cupren- oder ein dergleichen Polymerisationsprod. des C_2H_2 verwendet oder zufügt. — 2. dad. gek., daß man die Cuprenbestandteile in Lagen neben- oder übereinander aufschichtet, wobei abwechselnd eine oder mehrere Lagen bisher bekannter Zündbestandteile Verwendung finden. — 3. dad. gek., daß man den Zünder derart aufbaut, daß eine Cuprenmasse oder -Mischung den Zünder ganz oder teilweise durchzieht, welche M. dann von anderen Bestandteilen eingeschlossen werden kann. — 4. gek. durch die Kombination von Cupren u. Nitro-KW-stoffen mit oder ohne Zufügung anderer Bestandteile. — 5. dad. gek., daß man als Zündm. oder Zündverstärkungsm. Nitro-KW-stoffe verwendet oder solche zufügt unter gleichzeitiger Verwendung verflüssigter Gase. — Es werden Zünder erhalten, welche auch dann noch sicher detonieren, wenn zwischen dem Besetzen u. Abtun der Sprengschüsse ein längerer Zeitraum vergangen ist. (D. R. P. 385210 Kl. 78e vom 26/7. 1921, ausg. 20/11. 1923.) OELKER.

Hermann Staudinger, Zürich, *Initialzündung von Sprengstoffen*. In Abänderung des Verf. nach dem Hauptpat. werden die dort verwendeten Alkalimetalle durch Erdalkalimetalle oder durch Gemische oder Legierungen derselben mit Alkalimetallen oder durch Amalgame der Erdalkalimetalle ersetzt. Als am besten geeignet wird das *Ba* empfohlen. (Schwz. P. 100629 vom 10/10. 1922, ausg. 1/11. 1923. Zus. zu Schwz. P. 100200; C. 1924. I. 528.) OELKER.

Hermann Staudinger, Zürich, *Initialzündung von Sprengstoffen*. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise abgeändert, daß man zu dem Sprengstoff an Stelle von Alkalimetallen eine Kombination von mindestens einem der in dem Hauptpat. u. dem Zusatzpat. 100629 (vgl. vorst. Ref.) genannten Leichtmetalle mit Substanzen, welche sich mit ihnen unter Freiwerden erheblicher Energiemengen umsetzen können, hinzubringt, auf geeignete Weise eine intensive Berührung der Komponenten herbeiführt u. dadurch die Detonation auslöst, die sich alsdann auf den Sprengstoff überträgt. — Durch das Verf. ist jede Gefahr, wie bei der Herst. u. Verwendung der bekannten Initialzündung ausgeschlossen. (Schwz. P. 100874 vom 9/10. 1922, ausg. 16/11. 1923. Zus. zu Schwz. P. 100200; C. 1924. I. 528.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

George Duckworth, Albert Park, Victoria, Australien, *Verfahren zur Gewinnung der feinen Unterwolle von Fellen* von Beuteltieren (wie Känguruhs, Opossums oder dergl.) u. Nagetieren (wie Hasen, Kaninchen oder dergl.), ohne die Häute für die Lederbearbeitung zu schädigen, 1. dad. gek., daß die Felle zuerst mit einer Lsg. von Na_2CO_3 behandelt, darauf in eine Lsg. von NH_3 übergeführt u. schließlich einer Schwitzbehandlung unterworfen werden, worauf die Unterwolle mit den anderen Haaren mechan. entfernt wird. — 2. dad. gek., daß der erste Abschnitt der Behandlung in einer schwachen, ca. 3%ig. Lsg. von Na_2SO_3 , etwa 12 Stdn. lang zwecks Entfernung des Blutes u. Fettes erfolgt, worauf die Häute der NH_3 -Behandlung bei einer Temp. von ca. 25–50° wiederum etwa 12 Stdn. lang unterworfen werden, u. daß die Schwitzbehandlung etwa 12–24 Stdn. lang durchgeführt

wird. — Die mechan. Behandlung der Felle wird zweckmäßig sofort nach der Entnahme der Felle aus dem Schwitzgefäß vorgenommen. Das Haar wird durch Kratzen oder Bürsten vollständig unbeschädigt u. für die Weiterverarbeitung zur Herst. von Filzhüten geeigneter Form erhalten. Die enthaarten Häute liefern, in üblicher Weise gegerbt, sehr brauchbare Leder verschiedener Art. (D. R. P. 388245 Kl. 28a vom 5/9. 1922, ausg. 11/1. 1924. Aust. Prior. 28/9. 1921. Can. P. 231009 vom 13/9. 1922, ausg. 15/5. 1923. F. P. 555755 vom 7/9. 1922, ausg. 6/7. 1923. Aust. Prior. 28/9. 1921.)

SCHOTTLÄNDER.

Otto Röhm, Darmstadt, *Herstellung von mineralisch gegerbten Ledern* mittels Lsgg. von Metallsalzen u. Silicaten, z. B. Wasserglas, 1. dad. gek., daß man, anstatt wie beim Verf. des D. R. P. 378450 die Blöße während der Gerbung mit Hilfe von Fe-Salzen mit Wasserglaslsgg. zusammenzubringen, hier Cr-Salze oder Al-Salze zugleich mit Silicaten zur Gerbung verwendet. — 2. dad. gek., daß man die verwendete Wasserglaslg. zuerst ansäuert u. unmittelbar darauf mit den Metallsalzen mischt. — 3. gek. durch Mitverwendung von Aldehyden, insbesondere CH_2O , vor, während oder nach der Mineralgerbung. — Gegenüber der Gerbung mit einfachen Cr- oder Al-Salzen wird durch die Mitverwendung von Silicaten, wie Wasserglas, eine erhebliche Ersparnis an Cr bezw. Al erzielt. Das Al-Silicatleder ist noch hitze- u. wasserbeständiger als gewöhnliches Alaunleder. Vermischt man Lsgg. der Al-, Cr- oder auch der Fe-Salze mit verhältnismäßig geringen Mengen Wasserglas in genügender Verdünnung oder säuert letzteres zuvor mit HCl oder H_2SO_4 derart an, daß die Lsg. neutral reagiert, u. gibt sofort das Metallsalz zu, so erhält man dauernd klar bleibende u. sogar kochbeständige Lsgg., die unmittelbar zum Gerben verwendet werden können. Die Gerbwrgk. kann durch Mitverwendung von Aldehyden, besonders CH_2O , vor, während oder nach der Metallgerbung noch erhöht werden. Man kann auch hier die Blöße zunächst in eine Cr- oder Al-Salzlsg. bringen u. dann die gewünschte Menge Wasserglaslg. langsam zusetzen. (D. R. P. 379698 Kl. 28a vom 2/12. 1919, ausg. 27/8. 1923. Zus. zu D. R. P. 378450; C. 1923. IV. 624.)

SCHOTTLÄNDER.

Alfred Remengo Caldwell, Whittier, Calif., *Lederappretur*. (D. R. P. 389251 Kl. 22g vom 2/9. 1921, ausg. 28/1. 1924. A. Prior. 4/8. 1919. — C. 1921. IV. 1069.)

KAUSCH.

Joseph Lawrence Robinson, Wilkes Barre, Pennsylvania, V. St. A., *Verdicken von Chromleder*. In üblicher Weise Cr-gegerbtes Leder wird in eine wss. Lsg. von CH_2O eingebracht u. ca. 7 Stdn. bei einer Temp. von 15° in der Lsg. belassen. Hierauf wird es 48 Stdn. bei ca. 21° getrocknet u. gegebenenfalls in üblicher Weise wasserdicht gemacht. Das Verf. liefert ein wesentlich dickeres Leder als die gewöhnliche Gerbung mit Cr-Salzen. (Can. P. 230859 vom 16/11. 1922, ausg. 8/5. 1923. E. P. 198288 vom 26/10. 1922, ausg. 21/6. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Anciens Etablissements A. Combe et Fils et Cie., Paris, Frankreich, *Bedrucken von Leder*. Das mit CH_2O oder Alaun u. dann mit Sumach gegerbte Leder wird nach dem Trocknen bei 35° bedruckt, z. B. mit einer Mischung von Farbstoff, Beize, Tragant u. Glycerin, bei 75° gedämpft u. je nach dem benutzten Farbstoff mit Brechweinstein oder Säure nachbehandelt. Das Leder kann vor dem Drucken gefärbt werden. Die erhaltenen Drucke sind waschecht. (E. P. 207778 vom 6/4. 1923. Auszug veröff. 30/1. 1924. Prior. 30/11. 1922.)

FRANZ.

Société Anonyme des Établissements Hutchinson, Seine, Frankreich, *Nachahmen von Samt, Tuch oder Sämischeder*. Man tränkt ein Gewebe mit einer Lsg. von Kautschuk, der Schwefel zugesetzt sein kann, u. stäubt mit Seiden-, Woll- oder Baumwollpulver ein, hierauf wird gegebenenfalls vulkanisiert. (F. P. 563246 vom 26/5. 1922, ausg. 29/11. 1923.)

FRANZ.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Charles Emile Soane, übert. an: Usher-Walker Limited, London, England *Plastische Masse*. Man vermischt *Gelatine* mit den Hydrolyseprodukt von Pentosanen. (A. P. 1468331 vom 5/5. 1921, ausg. 18/9. 1923.) FRANZ.

Ferdinand Sichel Kommanditgesellschaft, Hannover-Linden, und Ernst Stern, Hannover, *Herstellung eines Klebmittels* nach Patent 338516, dad. gek., daß die Sulfosäuren mehrkerniger arom. Verb., wie Naphthalin, Anthracen, Chrysen, Fluoren usw. oder deren Substitutionsprodukt., mit Gelatine, Leim, Albuminen oder anderen Eiweißstoffen in Rk. gebracht werden. — Gegenüber dem Verf. des Hauptpat. wird der Vorteil erreicht, daß billigere Stoffe zur Verwendung kommen. (D. R. P. 387687 Kl. 22i vom 21/11. 1919, ausg. 2/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 338516; C. 1921. IV. 715.) OELKER.

Kurt Reiser, Frankfurt a. M., *Für die Schuhindustrie insbesondere als Kappensteife geeigneter Klebstoff* aus Dextrinlg., gek. durch einen Zusatz von Gips u. Bimssteinpulver. — Durch Anwendung dieses Klebmittels soll die bekannte Herst. der Steifkappe wesentlich vereinfacht u. abgekürzt werden. (D. R. P. 386823 Kl. 22i vom 29/11. 1922, ausg. 17/12. 1923.) OELKER.

Georg Mager, München, *Klebmittel, insbesondere zur Herstellung von Gummisohlen*, dad. gek. daß es aus mit Bzl. (etwa 20 Teile) angerührter Bleiglätte (etwa 20 Teile), Goldschwefel (etwa 10 Teile), Rohgummi (etwa 20 Teile) u. Zinkweiß (etwa 10 Teile) besteht. — Gegebenenfalls kann man der M. auch noch Kienruß (etwa 15 Teile) zusetzen, wodurch die Elastizität erhöht wird. — Das Klebmittel ermöglicht eine äußerst innige Verbindung einzelner, schichtweise angeordneter Gewebelagen, denen es gleichzeitig eine große Haltbarkeit u. Widerstandsfähigkeit verleiht, so daß daraus hergestellte Sohlen hinsichtlich ihrer Festigkeit u. Nachgiebigkeit Ledersohlen gleichkommen. (D. R. P. 386822 Kl. 22i vom 19/12. 1922, ausg. 15/12. 1923.) OELKER.

XXIV. Photographie.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie der Photographie*. Als allgemeine Einleitung in eine umfassende Erörterung der physikal. Chemie des photograph. Vorganges wird eine Übersicht über die hauptsächlichsten offenen Fragen der Photographie gegeben. Der gegenwärtige Stand der Forschung auf dem Gebiet der Emulsion, der Plattenempfindlichkeit, der Empfindlichkeit des AgBr-Kornes, des latenten Bildes u. der Entw. wird kurz zusammengestellt. (Trans. Faraday Soc. 19. 243—55. 1923. CORNELL-UNIV. U. S. A.) BISTER.

T. Slater Price, *Die physikalische Chemie des Bindemittels und der Emulsion. Einleitende Vorrede*. Allgemeine Übersicht über die Hauptunterschiede bei der Herst. von Emulsionen mit Kollodium u. mit Gelatine. Durch die Arbeiten des Adhesive Research Committee ist ein bedeutender Fortschritt erzielt worden in der Richtung, eine Gelatine zu erhalten, die als einheitlicher Körper angesprochen werden kann. Nach den Angaben von C. R. SMITH (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. Okt. 1922) kann mit aschefreier Gelatine hergestellte Bromidemulsion durch „Kochen“ nicht zum Reifen gebracht werden. — Worauf die wertvolle Eigenschaft der Gelatine beruht, empfindliche Emulsionen liefern zu können, ist noch unbekannt. (Trans. Faraday Soc. 19. 256—60. 1923. Brit. Phot. Research Assoc. Labor.) BISTER.

S. E. Sheppard, Felix A. Elliott und S. S. Sweet, *Mitteilungen über die photographische Chemie der Gelatine*. Bei der Herst. von Emulsionen haben die physikal.-chem. Eigenschaften der Gelatine wahrscheinlich nur in sehr beschränktem Maße Bedeutung. Abhängig von ihnen ist die Struktur der Emulsionen, z. B. Größe,

Häufigkeit, Gestalt der AgBr-Körner; die Struktur u. Empfindlichkeit der Körner selbst ist dagegen unabhängig davon. — Die Wrkg. der *Gelatine* als Schutzkolloid dürfte in irgendeinem Zusammenhang mit der $[H^+]$ stehen. Bei Werten von $pH > 4,7$ wird die *Gelatine* von den Kationen adsorbiert, bei $pH < 4,7$ wird sie sich mit den Br-Ionen vereinigen. — R. GORTNER (Proc. Soc. Exp. Bio. Med. 19. 257) hat gefunden, daß die wieder getrockneten *Gelatinen* aus Gelen verschiedener Anfangskonz. beim wiederholten Quellen W. nicht über die durch die Anfangskonz. gesetzte Grenze aufnehmen. — Mit Zusammenziehbarkeit bezeichnen die Vf. das Verhältnis von Verminderung der Flächeneinheit zur Verminderung der Dicke einer trocknenden *Gelatineschicht*. Um sie zu messen, werden 6×2 Zoll große dünne Al-Bleche mit 10 ccm 10%ig. *Gelatine-Lsg.* begossen u. unter gleichförmigen Bedingungen getrocknet. Die Zusammenziehbarkeit wird dann gemessen durch die Krümmung $1/R$ der Al-Streifen. Die Zusammenziehung ist abhängig von der Herkunft der *Gelatine*. Leimgelatine zeigte die geringste Zusammenziehbarkeit. Das liegt nicht an dem hohen Gehalt an hydrolysiertem Material. Denn eine Hautgelatine besaß nach der Entaschung, wobei der größte Teil des hydrolysierten Materials zugleich mit der Asche entfernt wird, dieselbe Zusammenziehbarkeit wie vorher. Die Zusammenziehbarkeit nimmt zu mit wachsenden pH -Werten bis zum isoelekt. Punkt u. nimmt dann wieder ab. Ein unzweideutiger Zusammenhang zwischen der Zusammenziehbarkeit u. der Quellungsverschiedenheit einer *Gelatineschicht* in der Flächen- u. in der Dickenrichtung („Anisotropie der Quellung“) ist nicht erkennbar. Bei der Behandlung der *Gelatine* unter bestimmten Bedingungen mit steigenden Mengen Formaldehyd wird die Flächenquellung wenig vermindert, während die Vol.-Ausdehnung abnimmt. — Die Frage, ob das Quellen der *Gelatine* ein Maximum erreicht, ist schwer zu entscheiden, weil zwei Gruppen von Umständen einander entgegenarbeiten. Diejenigen Faktoren, die die Quellung vermindern, wirken dahin, die Quellung als begrenzt erscheinen zu lassen, während diejenigen, die die Quellung vermehren, so wirken, daß sie unbegrenzt zu sein scheint. Prakt. wird von *Gelatineschichten*, die auf Glas oder Film gegossen sind, tatsächlich ein Maximum der Quellung erreicht. Eine vollständig befriedigende Formel für die Quellungsgeschwindigkeit ist noch nicht gefunden. Eine Reihe von Quellvers. in W. u. verschiedenen Lsgg. wird in Form von Kurven dargestellt. (Trans. Faraday Soc. 19. 261—69. 1923. Rochester [N. Y.], Labor. d. EASTMAN Kodak Gesellsch.)

BISTER.

E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard, *Struktur der photographischen Emulsion*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 27. 466; C. 1923. IV. 347.) Zusammenfassung der Arbeiten über die Krystallform des AgBr-Korns in *Gelatineemulsion* u. über die Best. der Korngröße u. -verteilung. Die „Unendlichkeitssteilheit“, d. h. die Steilheit bei „unendlicher“ Entw. (bis die Steilheit durch weitere Entw. nicht mehr zunimmt) ist von HIGSON u. TOY (Phot. Journ. 63. 68) an einer Reihe von Platten des Handels bestimmt worden. Während bei diesen die Unendlichkeitssteilheit mit zunehmender durchschnittlicher Korngröße abnimmt, zeigen zwei von den Vf. hergestellte Versuchserien von Emulsionen, bei denen die gleiche Halogensilbermenge auf die Flächeneinheit der Platte gegossen u. das Verhältnis von Halogensilber zu *Gelatine* konstant war, das umgekehrte Verhalten. Außer der Größe des entwickelten Ag-Kornes ist sicher auch die Empfindlichkeit des Halogensilberkornes u. die Verteilung dieser Empfindlichkeit von gleichberechtigter Bedeutung für die Unendlichkeitssteilheit. (Trans. Faraday Soc. 19. 270—79. 1923. Rochester [N. Y.], Labor. d. EASTMAN Kodak Gesellsch.)

BISTER.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Herstellung von lichtempfindlichen Schichten mit Entwicklungskomponenten* auf geeigneter Unterlage, l. dad. gek., daß

man die Diazo- u. Azofarbstoffkomponente zusammen, gegebenenfalls unter Zusatz einer Säure, auf der Unterlage anbringt. — 2. dad. gek., daß man Metallsalze, insbesondere solche des Cu, Ni, Fe, Mn oder Hg, entweder der lichtempfindlichen Schicht oder dem Entwicklungsbad zuzusetzt. — Die gemeinschaftliche Ggw. der Diazo- u. Azofarbstoffkomponente beeinträchtigt nicht die Lichtempfindlichkeit, auch wird die lichtempfindliche Schicht nicht geschleiert. Die unter Mitverwendung von Metallsalzen erzeugten Bilder sind wasserecht. (D. R. P. 386433 Kl. 57 b vom 7/10. 1921 u. 386434 Kl. 57 b [Zus.-Pat.]. (Erfinder: H. Neuenhaus, Biebrich a. Rh.) vom 20/5. 1922, ausg. 8/12. 1923.) KÜHLING.

Gevaert Photo-Producten N. V., Oude-God bei Antwerpen, *Lichtempfindliches Papier oder lichtempfindlicher Film in Rollenform*, dad. gek., daß die Enden einer Rolle, welche durch Aufwickeln einer aus lichtempfindlichem Stoff u. daran geklebtem undurchsichtigem Papier hergestellten Bandes erzeugt worden ist, durch besondere Schutzstücke gegen das Eindringen von Licht geschützt sind, die aus einem Blatt undurchsichtigen Papiers bestehen, dessen Ränder zurückgeschlagen u. durch Aufwickeln des undurchsichtigen Teiles des Bandes gehalten werden. — Der undurchsichtige Teil des Bandes wird zweckmäßig mit Erweiterungen versehen; die Papierblätter, welche die Enden der Rollen schützen, können durch eine Pappscheibe verstärkt werden. (D. R. P. 388107 Kl. 57 b vom 19/3. 1922, ausg. 10/1. 1924.) KÜHLING.

Dürener Fabrik präparierter Papiere, Renker & Co., Niederau, Kr. Düren, Rhld., *Herstellung von Eisenblaupapier* von erhöhter Haltbarkeitsdauer, dad. gek., daß zur Herst. Papiere benutzt werden, die mit einer Mischung von BaSO₄ oder ähnlichen neutralen Füllstoffen mit Casein, Leim oder anderen Bindemitteln gestrichen sind. — Die Erzeugnisse vereinigen die bekannten Vorzüge der barytierten Papiere mit sehr großer Haltbarkeit. (D. R. P. 388511 Kl. 57 b vom 12/8. 1922, ausg. 14/1. 1924.) KÜHLING.

F. W. Kent, Streatham Hill, Engl., *Herstellung eines photographischen Abziehdruckes*, dad. gek., daß ein abziehbares Positivbild, das nach der Übertragung eine matte oder nahezu matte Oberfläche besitzt, auf eine Unterlage, die mit einer dicken Schicht einer Gelatinesg. bedeckt ist, aufgelegt wird, welche sodann auf eine w. Fläche, wie Glas, Gewebe o. dgl., während der Übertragung des Druckes auf die fl. Schicht aufgebracht wird, so daß die Gelatineschicht am Ansetzen gehindert wird, bevor die Übertragung erfolgt ist, worauf nach der Übertragung ein Abkühlen u. ein Abstreifen der Bildschicht von der Unterlage erfolgt. — Die Schwierigkeiten, welche sich bei dem üblichen Abziehverf. bei der Herst. gleichmäßiger heller Unterlagflächen ergeben, werden vermieden. (D. R. P. 389538 Kl. 57 b vom 29/11. 1921, ausg. 2/2. 1924. E. Prior. 22/12. 1920.) KÜHLING.

Constantino Constantini, Rueil, Frankr., *Reproduktion photographischer Negative*, 1. dad. gek., daß man mehrere photograph. Negative von ein u. demselben Gegenstand oder derselben Zeichnung aufnimmt u. daß man hierauf die verschiedenen Negative auf dieselbe Stelle einer einzigen lichtempfindlichen Schicht nacheinander projiziert. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, die an die Stelle des photograph. Negativs in einen Vergrößerungsapp. eingesetzt wird, gek. durch eine drehbar gelagerte Scheibe, die eine Platte mit den nacheinander zu projizierenden Negativen trägt, u. durch einen Verschuß, der nacheinander betätigt wird u. der so gestattet, die einzelnen Negative nacheinander an die Belichtungsstelle zu bringen. (D. R. P. 388577 Kl. 57 b vom 30/10. 1921, ausg. 15/1. 1924. F. Prior. 29/10. 1920.) KÜHLING.

Bruno Thomas, Wien, *Rückgewinnung der Edelmetalle aus photographischen Fixierbädern*. (Oe. P. 94401 vom 7/12. 1920, ausg. 10/10. 1923. — C. 1923. II. 1268.) KÜHLING.

Oswald Oglethorpe Hayward, London, *Chemigraphisches* Kopierverfahren zur Herstellung von Druckformen durch Rückstrahlung*. Als Träger der lichtempfindlichen Schicht wird statt der üblichen Glasplatten eine Folie, zweckmäßig aus Celluloid, verwendet. Zur Herst. der lichtempfindlichen Schicht wird vorzugsweise ein Gemisch von in W. gel. Gelatine mit citronensaurem Eisenoxydammonium, FeSO_4 , FeCl_3 , Eisenoxydammonoxalat, Mn- oder U-Salzen in Verb. mit FeC_6K_4 oder FeC_6K_3 verwendet. Die Schicht ist so haltbar, daß die Folien versandfähig sind. (Schwz. P. 102302 vom 27/2. 1922, -ausg. 16/11. 1923.) KÜHLING.

J. Hauff & Co., G. m. b. H., Feuerbach b. Stuttgart, *Photographischer Entwickler*. (Oe. P. 94344 vom 14/10. 1920, ausg. 25/9. 1923. D. Prior. 23/10. 1918 u. Oe. P. P. 94345, 94346 [Zuss.-Patt.] vom 22/9. 1922, ausg. 25/9. 1923. D. Priorr. 9/12. 1918. 17/4. 1920. — C. 1923. IV. 812 [A. P. 1432542].) SCHOTTLÄNDER.

Compagnie d'Exploitation des Procédés de Photographies en Couleurs L. Dufay, Versailles, *Farbige Lichtbilder*. Auf den beiden Seiten eines durchsichtigen Trägers werden 2 Emulsionsschichten von verschiedener chromat. Empfindlichkeit aufgebracht, welche unter Farbnegativen belichtet werden u. um zu verhüten, daß Lichtstrahlen durch den Träger hindurch zu der auf der entgegengesetzten Seite liegenden Emulsionsschicht gelangen, mit Tartrazin gefärbt sind. Letzteres wird nach der Belichtung ausgewaschen. (E. P. 208564 vom 28/12. 1923. Auszug veröff. 13/2. 1924. Prior. 19/5. 1922.) KÜHLING.

Brewster Film Corporation, New York, *Umwandlung von Silberbildern in Farbstoffbilder*. Die Ag-Bilder werden, zweckmäßig nach vorangehender Härtung mittels Formalin o. dgl., mit einer KJ-J-Lsg. behandelt, welche nur etwa 0,1 g J auf 5 g KJ enthält. Unter dieser Behandlung verschwindet das ursprüngliche Bild fast vollständig, nur die hellen Lichter sind mehr oder weniger mit J gefärbt. Das Erzeugnis wird dann gewaschen, u. zur Entfernung der J-Färbung, bezw. des überschüssigen J mit einer Lsg. von NaHSO_3 o. dgl. behandelt u. wieder gewaschen. Die Schicht ist nun völlig durchsichtig, nur wenn das ursprüngliche Bild sehr dicht war, ist eine schwache Zeichnung zu erkennen. Es wird nun mit der, gegebenenfalls mit Essigsäure o. dgl. schwach angesäuerten Lsg. eines Farbstoffes behandelt. (Oe. P. 94526 vom 5/9. 1916, ausg. 10/10. 1923.) KÜHLING.

Aron Hamburger, London, *Herstellung farbigter Photographien*, 1. dad. gek., daß auf eine Emulsion, die entweder positiv oder negativ u. Ag-haltig oder nicht Ag-haltig ist, gleichzeitig oder nacheinander eine Kombination von Farbstoffen verschiedener Färbung aufgebracht wird, wobei diese Farbstoffe so gewählt sind, daß sie bei darauf folgender Behandlung des Films entsprechend den Abstufungen von Licht u. Schatten zurückgehalten werden. — 2. dad. gek., daß 2 Ag-haltige Emulsionen u. 4 oder mehr Farbstoffe verwendet werden, z. B. eine Mischung aus rotem u. gelbem Farbstoff zur Behandlung einer Emulsion u. eine Mischung aus grünem u. blauem Farbstoff zur Behandlung der andern Emulsion. — Das Verf. liefert bei großer Einfachheit befriedigende Erzeugnisse, welche zur unmittelbaren Betrachtung sowie zu Projektionszwecken dienen können. (D. R. P. 388345 Kl. 57b vom 8/3. 1923, ausg. 11/1. 1924. E. Prior. 1/3. 1922.) KÜHLING.

Schluß der Redaktion: den 3. März 1924.

