# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I.

Nr. 26.

25. Juni.

# A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Friedrich Hund, Rydbergkorrektionen und Radien der Atomrümpfe. (Vgl. Ztschr. f. Physik 13. 241; C. 1923. III. 648.) Vf. sucht abzuleiten, ob die azimutalen Quantenzahlen der stationären Zustände eines Atoms, welche den Termen der opt. Spektren entsprechen, ganz- oder halbzahlig sind. Er berechnet aus der Übergangsstelle der wasserstoffähnlichen in die wasserstoffunähnlichen Termen den Radius des Atomrumpfes unter der Annahme von ganz- u. halbzahligen Quantenzahlen u. vergleicht diese Rumpfradien mit den anderweitig bestimmten Ionenradien. Man erhält jedoch nur bei den Alkali- u. Erdalkaliionen für halbzahlige Quantenzahlen hinreichende Übereinstimmung. (Ztschr. f. Physik 22. 405—15. Göttingen.)

C. V. Kent, Freie Elektronencharakteristik von Natrium-Kalium-Legierungen. Vf. gibt die Stoßfrequenz u. D. der freien Elektronen in NaK-Legierungen auf Grund der opt. Daten von MORGAN. Am unsichersten ist hierbei die Best. des Einflusses der gebundenen Elektronen auf die opt. Konstanten. Die Zahl der freien Elektronen pro Atom ergibt sich zu etwa 1,5 für alle Legierungen; Anzeichen sprechen für ein Minimum von etwa 1,2 für die Legierung mit 1/8 Na-Gehalt. Die Frequenz für Stöße freier Elektronen auf Moll. ergibt sich zu 1 bis 3 × 1014, d. h. kleiner als die vom Vf. für Pb, Sn, Bi, Cd u. Hg gefundenen Werte. Die Stoßbäufigkeit wächst linear mit dem prozentualen Gebalt an einem der Komponenten bis zu einem Maximum für die vermutliche Verb. NaK. Die aus den opt. Konstanten berechneten Widerstände stimmen innerhalb der Fehlerquellen mit den für die reinen fl. Metalle u. 2 Legierungen experimentell gefundenen Werten überein. Die Variierung des Widerstands mit der Zus. wird an Werten für Na-K-Legierungen bei 200° verglichen. Diese Resultate deuten darauf hin, daß die einfache Drudesche opt. Theorie sowohl für solche fl. Legierungen Geltung hat, welche Verbb. bilden, als auch für solche, die dies nicht tun. (Physical Review [2] 22. 479-85. 1923. Kansas Univ.) FRANKENBURGER.

Manfred Brotherton, Versuche über Elektronenemission unter dem Einfluß chemischer Reaktionen. Vf. untersucht die Elektronenemission von fl. K-Na-Legierungen unter dem Einfluß von  $COCl_1$  bei verschiedenen Drucken. Im Gegensatz under Versuchsanordnung früherer Arbeiten ließ Vf. die fl. Legierung in einem regelmäßigen Strom von Tropfen in das Gas eintreten. Er erhielt dabei Sättigungsströme von  $2 \cdot 10^{-10}$  bis  $4.3 \cdot 10^{-8}$  Ampère. Die Stärke der Elektronenemission hing bei zwei verschieden gewählten Versuchsanordnungen nur von dem Gasdruck un von der Tropfenzahl pro Zeiteinheit ab. Der überwiegende Einfluß der letzteren bei hohen Drucken izt daraus zu ersehen, daß bei  $27 \cdot 10^{-2}$  mm Druck (bezieht sich auf mm  $H_1SO_4$ ) u. 54 Tropfen pro Min. der Sättigungsstrom  $3.8 \cdot 10^{-8}$  Ampère betrug, während er bei  $210 \cdot 10^{-3}$  mm u. 2 Tropfen pro Min. nur  $2 \cdot 10^{-11}$  Ampère stark war. Dagegen scheint bei sehr tiefen Drucken des aktiven Gases der Einfluß der Tropfenzahl zu verschwinden. In jedem Fall ist aber die Charakteristik der Elektronenemission von der chem. Zus. der Legierung, welche von KNa bis  $H_1Na$  variiert wurde, unabhängig. Vf. erklärt dies daraus, daß die an der Oberfläche

VI. 1.

der Tropfen der fl. Legierung gebildeten Reaktionsprodd. Elektronen emittieren, so daß das Sättigungspotential nur von der Schichtdicke dieses Reaktionsprod. abhängt. Diese Schichtdicke ist ihrerseits eine Funktion des Gasdrucks. (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 105. 468-80. London, Kings Coll.)

BECKER.

L. F. Bates und J. S. Rogers, Teilchen großer Reichweite in der Emission der aktiven Niederschläge von Radium, Thorium und Actinium. Vff. untersuchen das Vorhandensein von Teilchen großer Reichweite in der Emission der akt. Niederschläge des Ra, Th u. Act mittels der Szintillationsmethode unter Benutzung verschiedener Verbesserungen an den Beobachtungsmikroekopen. Beim akt. Niederschlag des Ra werden neben den Teilchen der Reichweite 9.3 cm (von RUTHEBFORD bestimmt) Teilchen der Reichweiten 11,2 u. 13,3 cm entdeckt; die Anzahl dieser 3 Arten von Teilchen ist verhältnismäßig klein: auf je 10° α-Teilchen in der Emission des RaC treffen je 380, 125 u. 64 dieser Partikel. Der akt. Nd. des Th emittiert neben den von RUTHERFORD u. WOOD entdeckten Teilchen der Reichweite 11,5 cm noch solche von 15,0 u. 18,4 cm Reichweite; die relativen Mengen der Partikel von 8,6, 11,5, 15,0 u. 18,4 cm Teichen sind 10°, 220, 47 u. 55. Der akt. Nd. des Act emittiert Teilchen der Reichweite 6,49 cm im Betrag von 0,322% der gesamten a-Strahlung des Act C. Es bestehen Anzeichen für ein Vorhandensein von Teilchen mit Reichweiten > 6,5 cm, jedoch ist deren quantitative Messung infolge der Schwäche der zur Verfügung stehenden Präparate nicht möglich. Es wird die Bedeutung der Existenz dieser Partikel größerer Reichweiten für die Umwandlung der C-Prodd. der radioakt. Substanzen diskutiert u. gezeigt, daß, die bisherigen Schemata unvollständig sind. (Proc. Royal Soc. London Serie A 105. 97-116. Cambridge Univ.) FRANKENBURGER.

P. Lukirsky, Über weiche Röntgenstrahlen. Vf. bestimmt aus der Geschwindigkeit der sekundär ausgelösten Elektronen die Anregungsgrenzen der K. Serie für Kohlenstoff, der L. Serie für Al u. der M. Serie für Zn. Dabei wird die Methode des verzögernden Feldes in einem sphär. Kondensator angewendet u. die Versuchsanordnung ausführlich besprochen. Bei den Messungen zeigte sich, daß die Maximalgeschwindigkeit der Sekundärelektronen der angelegten Röhrenspannung nicht entspricht. Aus diesem Grund muß eine Korrektur an die direkt gemessenen Werte angebracht werden. Die Messung selbst geschah in der Weise, daß die in einer kleinen Coolidgeröhre erzeugte Röntgenstrahlung in einer Ionisationskammer auf eine Zn-Kugel fiel u. dort die Sekundärelektronen auslöste. Die Stromstärke des Sekundärstromes wurde dann mit einem Saitengalvanometer gemessen u. lag in der Größenordnung von 10<sup>-14</sup> Ampère. Aus diesen Messungen ergeben sich K C = 48,9 Å, L Al = 154 Å, M Zn = 112 Å. (Ztschr. f. Physik 22. 351-67. Petersburg, Physikal.-techn. Röntgeninst.)

C. B. Bazzoni und C. T. Chu, Weiche Röntgenstrahlung des Wolframs. Vff. geben einen Überblick über die Bohrsche Theorie der Atomstruktur u. über deren experimentelle Stützen. Sie weisen vor allem auf den Umstand hin, daß unter Umständen die Elektronen äußerer Schalen fester gebunden sein können als diejenigen näher dem Kern gelegener Schalen; nähere Unterss. der weichen Röntgenstrahlung von Elementen höherer Ordnungszahlen können dazu dienen, diese Zusammenhänge zu klären. Vff. beschreiben eine Quarzapparatur, mittels der sie die Erregungsspannungen der weichsten Strahlung einer mit Elektronen bombardierten W-Scheibe auf grund der durch diese Strahlung in einer Nebenkammer erregten photoelektr. Emission einer Cu-Scheibe bestimmen. Die Resultate sind infolge eines minimalen Gasgehaltes, der trotz sorgfältigster Pump- u. Reinigungsmethoden vorhanden bleibt, nicht ganz scharf; jedoch erlauben sie gewisse Rückschlüsse auf die Energieniveaus der äußersten Quantenbahnen des W-Atoms (N- u. O Schalen), welche sich gut mit den Bohr-Costerschen Anschauungen decken, u. erweisen, daß

die O<sub>6</sub>-Elektronen beim W fester als die N<sub>1</sub>- u. N<sub>3</sub>-Elektronen gebunden sind. (Journ. Franklin Inst. 197. 183—97. Pennsylvania Univ.) Frankenburger.

E. Lax und M. Pirani, Über Lichtstrahlung und Gesamtstrahlung des Wolframs. Vff. bestimmen den Zusammenhang der pro Flächeneinheit ausgestrahlten Lichtmenge  $HK_0/mm^2$  (in sphärischen Hefnerkerzen), der Gesamtenergie W/mm² (in Watt), des Wattverbrauchs pro Kerze W/ $HK_0$  u. der Temp. bei Wolfram. Zu diesem Zweck wurde an einem auf Hochglanz polierten Wolframrohr die Absorption bestimmt, indem dieses in der Mitte mit einem 1 mm großen Loch versehen u. das ganze Rohr in einer  $N_1 \cdot H_1$ -Atmosphäre elektr. geheizt wurde. Die Berechnung des Absorptionsvermögens ergab für  $\lambda = 650~\mu\mu~A_{\lambda} = 0,45$ , für  $\lambda = 546~\mu\mu~A_{\lambda} = 0,47$ . Doch erwies sich die Absorption von der Beschaffenheit der Oberfläche, insbesondere von der Politur des Wolframiohres abhängig. Für die einzelnen Tempp. sind die Zahlen ausführlich in Tabellen angeführt. Zwischen Drähten von verschiedener Korngröße macht sich insofern ein Unterschied bemerkbar, als W/ $HK_0$  für großkrystalline Drähte höher liegt als für kleinkrystalline. (Ztschr. f. Physik 22. 275–85. Berlin, Studienges. f. elektr. Beleuchtung.)

R. Dümpelmann und W. Hein, Beiträge zur Kenntnis des lichtelektrischen Effektes. Vf. mißt mittels einer lichtelektr. Zelle den Einfluß, den eine Gasbeladung an der unbelichteten Seite von Metallblechen auf dessen lichtelektr, Wrkg. ausübt. H, u. O,, welche auf der nicht belichteten Seite eines Fe-Bleches entwickelt wurden, erhöhen den lichtelektr. Effekt sehr stark, welcher jedoch nach Unterbrechung der Gasentwicklung wieder abnimmt. Eine Anzahl von Erscheinungen sprechen dafür, daß der Vorgang nicht darin besteht, daß das bei der Elektrolyse gebildete Gas durch die Metallschicht hindurchdiffundiert u. auf diese Weise die lichtelektr. Ermüdung hintenanhält. Desgleichen ist der Effekt nicht durch Tempezaturänderungen vorgetäuscht, sondern lediglich durch die Gasbeladung des Bleches bedingt. Bei Cu, welches sehr wenig Gas aufnimmt, ist demgemäß dieser Effekt auch sehr klein. Durch eine chem. Rk. entwickelter H, verhält sich ebenso wie elektrolyt. entwickelter. Durch Licht wird der lichtelektr. Effekt von Fe herabgedrückt, doch nimmt in der Dunkelheit die Empfindlichkeit wieder zu. Die Erholung ist in der Dunkelheit bei stark mit Gas beladenem Fe größer als bei solchem, das geringere Mengen absorbiert hat. (Ztschr. f. Physik 22. 368-83. Münster i. W., Physikal. BECKER.

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

Wilhelm Heraeus, Die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Eisens von sciner Struktur. Vf. zeigt, daß Unterss. von Borelius u. Gunneson (vgl. Ann. der Physik [4] 67. 227; C. 1922. III. 814; Borelius, Ann. der Physik [4] 67. 236; 68. 67; C. 1922. III. 815; C. 1923. I. 286) bei der Aufstellung einer Thermokurve von ungeglühtem reinem Fe gegen geglühtes falsche Ergebnisse zeitigen mußten, weil nicht berücksichtigt wurde, daß Kontaktkräfte auftreten, daß die zu untersuchenden Drähte mechan, beansprucht werden u. daß Oxydbildung stattfindet. Vf. gibt eine neue Beobachtungsmethode an, bei welcher nur ein Teil des Elektrolyteisendrahtes im elektr. Ofen erhitzt wird, während das eine freie Ende in eln Wasserbad bineinragt, dadurch wird eine scharfe Grenze zwischen beiden therm. Zuständen erreicht. Nach Abschreckung des Drahtes werden durch denselben die Polklemmen eines Spiegelgalvanometers kurz geschlossen: auftretende Kontaktkräfte eliminiert Vf., indem er den konstanten Ausschlag der Thermokraft als Nullpunkt annimmt. In einem besonders konstruierten elektr. Öfchen wird die Treunungsstelle "Eisen erhitzt" u. "Eisen unerbitzt" auf 15° über Zimmertemp. erwärmt u. der Ausschlag des Galvanometers gemessen. Die erhaltene Thermoturve ist in dem Temperaturgebiet zwischen 60 u. 900° eine jungfräuliche Kurve in dem Sinne, daß die Kurye nach tieferen Tempp. nicht reproduzierbar ist. Ihr Verlauf wird also bei der Beheizung durch den Verlauf der Rekrystallisation bestimmt. Je kürzer die Dauer der Glühung, um so schärfer ausgeprägt sind die Knicke in der Thermokurve zwischen 60 u. 900°. Die mkr. Unters. ergibt den Beginn der Rekrystallisation angenähert bei 500° u. ihr Fortschreiten bis 900°. (Ann. der Physik [4] 73. 554—76. Frankfurt a. M., Vers.-Lab. der Firma HERAEUS.)

William A. Bone, D. M. Newitt und D. T. A. Townend, Gasverbrennung bei hohen Drucken. IV. Teil. Der Einfluß des wachsenden Anfangsdrucks auf das Verhältnis der Drucksteigerung und Aktivierung von Stickstoff in Kohlenmonoxyd-Luft-Explosionen. (III. vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A] 103. 205; C. 1923. Aus den Verss. der Vff. ergibt sich, daß ein normales Gemisch 2H, + O, + 4N, mit steigendem Anfangsdruck die Zeit abkürzt, welche bis zur Erreichung des maximalen Druck nach der Explosion gebraucht wird, während ein Gemisch von 2CO + O, + 4N, sich entgegengesetzt verhält. Steigt der Anfangsdruck z. B. von 3 auf 100 At., so nimmt im letzten Fall die Zeit bis zum Eintreten des höchsten Druckes von 0,07 Sek. auf 0,45 Sek. zu. Dagegen ist es gleich, ob als Verdünnungsmittel 4N, oder 4O, verwendet wird. Bei einem Anfangsdruck von 10 bis 25 At. u. besonders zwischen 25 u. 50 At. macht sich während der Abkühlungsperiode ein exothermer Effekt bemerkbar, der aber bei niederen Drucken ohne Einfluß auf den Maximaldruck ist. Oberhalb von 25 At. macht sich eine sekundäre B. von NO bemerkbar, welche bei 75-100 At. beträchtliche Werte annimmt, besonders wenn N. ganz oder teilweise durch O. ersetzt ist. Gemische von der Zus. 2H, + 3O, + 2N, u. 2CO + 3O, + 2N, zeigen bei 75 At. insofern ein verschiedenes Verh., als bei den ersteren die NO-Entw. bei der Explosion bedeutend kleiner ist als bei den letzteren, obgleich die Explosionstempp. annähernd gleich sind (2820° u. 3020° abs.) - Diese Erscheinungen deuten Vff. durch eine primäre N. Aktivierung, welche durch Absorption der Strahlung hervorgerufen wird, die das verbrennende CO-Mol. emittiert. Diese Aktivierung kann sekundär von einer NO-Bildung begleitet sein. Eine Annahme einer rein therm. primären NO-Entstehung würde nicht alle experimentellen Tatsachen zu erklären vermögen. Die Deutung dieser Erscheinungen als eine Resonanzwrkg. zwischen dem CO u. N. Mol. steht im Einklang mit der gleichartigen Elektronenanordnung beider Verbb., welche sich auch in der beiderseitigen Übereinstimmung der Bandenspektren bemerkbar macht, (Proc. Royal Soc. London Serie A 105. 406-33.)

# B. Anorganische Chemie.

B. Gross, F. Koref und K. Moers, Über die beim Anätzen krummflächiger und hohler Metallkrystalle auftretenden Körper/omen. Nach der Ableitung von R. Gross (Abh. d. sächs. Ges. d. Wiss., math. phys. Kl. 35. 137 [1918]) ist es möglich, aus der Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit einer bestimmten Krystallfäche, welche experimentell gemessen werden kann, für jedes Flächenelement krummflächiger u. hohler Krystallkörper die geschlossenen Bezugsflächen des Wachstums- oder Lösungsvorganges konstruktiv abzuleiten. Dabei gelangt man zu dem Ergebnis, daß die Begrenzung hohler Krystallstücke nur von Flächenelementen geringster u. die Begrenzung gewölbter Krystallstücke nur von Flächenelementen größter Wachstumsgeschwindigkeit gebildet wird. Eine experimentelle Bestätigung dieser Ableitung bildet das Verh. eines schraubenlinienförmig ausgebildeten W-Einkrystalls, dessen Krystallschsen unabhängig von der Krümmung des Drahtcylinders im ganzen Körper parallel bleiben, bei der Auflösung. Es zeigte sich nach dem Anätzen, daß die Innenkonturen der Krystallspirale durch gerade Linien, die Außenkontur durch flache Bogen gebildet wird. Das heißt, die Maxima der Lösungsgeschwindigkeit be-

herrschen die äußere, die Minima der Lösungsgeschwindigkeit die innere Kontur. Die maximale u. minimale Lösungsgeschwindigkeit wurde zu 24,3 · 10<sup>-7</sup> u. 6,43 · 10<sup>-7</sup> gemessen. Das Verh. der inneren u. äußeren Begrenzungsflächen beim Lösungsvorgang wird besonders dadurch demonstriert, daß nach dem Atzen die Ecken u. Verflachungen der Außenseite gegen jene der Innenseite der Spirale stets so gegeneinander versetzt erscheinen, daß sich flache Kanten u. Ecken gegenüberstehen. (Ztschr. f. Physik 22. 317-21. Greifswald, Univ.; Berlin, Studiengesellsch. f. elektr. Beleuchtung, Osram Konzern.)

Lothar Wöhler und O. Book, Das Siliciumanalogon des Kalkstickstoffs. (Vgl. D. R. P. 311767; C. 1919. II. 741.) Das Si-Analoge des CaC, Calciumsilicid (vgl. Wöhler u. Müller, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 49; C. 1922. I. 527) reagiert mit N. nach Gleichung 1. unter B. von Calciumsilicocyanamid, CaSiN., u. Calciumsilicocyanid, Ca(SiN); durch Zerfall eines kleinen Teils des CaSi, in seine Elemente entsteht nebenbei etwas Calciumnitrid, Ca, N, u. Siliciumnitrid, Si, N,. Das Cyanamid ist, im Gegensatz zum Cyanid l. in HCl. - Calciummonosilicid. Ca.Si., bildet mit N, ebenfalls die beiden N-Verbb., jedoch wird hier CaSiN, reichlicher gebildet, so daß die Rk, wahrscheinlich nach (2.) verläuft; diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß durch kurze Azotierung die Analyse des in HCl gel. Prod. einen zwischen Ca, Si, N. u. CaSiN, liegenden N-Gehalt gab. Die N. Aufnahme des CaSi. wird durch gewisse Zusätze, wie bei der Darst. des CaCN, erheblich beschleunigt; vor allen Dingen wirken Chloride günstig. CaCl, wirkt besser als NaCl oder KCl. Bei 800° z. B. geben 15°/0 CaCl, als Zusatz eine 3-4 mal so schnelle N.-Absorption wie ohne Zusatz bei 950°; die Geschwindigkeit der N.-Aufnahme wächst mit der Temp. u. der Zusatzmenge bis zu einem Maximum von 22,5% N bei 50-60% CaCl. u. 950° (Dauer 11/, Stdn.). CaF, Zusatz (< 5°/0) wirkt besser als CaCl, mehr CaF, bewirkt starke Verzögerung der N.-Aufnahme; eine Sättigung mit N. wird in beiden Fällen nicht erreicht. Durch Temperaturverminderung entsteht bei Anwendung von Zusätzen wesentlich mehr Cyanamid als Cyanid, oberhalb 1000° entsteht vorzugsweise Cyanid. Die katalyt. Wrkg. der Zusätze besteht darin, daß das Disilicid sowie das Reaktionsprod. sich ungeschmolzen im geschmolzenen CaCl, befinden; durch den fl. Aggregatzustand wird die B. zusammenhängender Deckschichten der Reaktionsstoffe verbindert, der N.-Zutritt zu ihnen demnach erleichtert. Oxyde u. Oyydsalze wirken, da sie keine verkrustete oder geschm. Oberfläche bilden, nicht katalyt. Zur techn. Verwertung des Verf. geht man am besten nicht von reinem CaSi, aus, sondern von einem Gemisch von CaO u. Si, letzteres am besten als Ferrosilicium angewandt. Ohne Zusätze reagiert dieses Gemisch auch bei 1000° nicht mit Na, durch Zusatz von CaCl, wird die Reaktionstemp. auf ca. 800° erniedrigt, mit 50% CaCl, wurde bei 1050-11000 in 21/, Stdn. Sättigung erreicht. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach Gleichung 3. Die analyt. Unters. der Reaktionsprodd. hat ergeben, daß unter eben genannten Bedingungen Ca(SiN), kaum

1.  $2 \operatorname{CaSi}_{2} + 2 \operatorname{N}_{2} = \operatorname{CaSiN}_{2} + \operatorname{Si} + \operatorname{Ca(SiN)}_{2}$ 

2.  $Ca_{3}Si_{3} + N_{3} = Ca_{3}Si_{3}N_{3} \xrightarrow{N_{3}} 2CaSiN_{3}$ 3.  $3CaO + 3Si + 2N_{2} = 2CaSiN_{3} + CaSiO_{3}$ 

gebildet wird. — BaO u. MgO an Stelle des CaO scheinen ähnlich wie dieses mit Ferrosilicium u. N. zu reagieren; es läßt sich über diesen Vorgang jedoch einstweilen nichts Genaues sagen, da die Ba- n. Mg-Si-Verbb. noch nicht näher untersucht worden sind. Die analyt. Unters. des Ca-Si-N-Gemisches ergab, daß von den entstandenen Prodd. in W. nur Ca, N, l. ist; CaSiN, ist l. in HCl, Si u. Ca(SiN), sind l. in sd. konz. NaOH, letzteres, wie auch SigN4 ist l. in HF; der N.Gehalt des Si, N. 1 Est sich durch Schm. mit KOH ermitteln. Bezüglich der sonstigen Einzelheiten der Verss. muß auf die ausführlichen Darlegungen des Originals verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 221-50. Darmstadt, Techn. Haberland.

A. Lottermoser und Hermann Walde, Chromatektrolyse ohne Diaphragma. (Vgl. LOTTERMOSER u. FALK, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 366; C. 1923 I. 493.) Nach dem Prinzip des bei der Alkalidarst. benutzten Glockenverf. wurden wss. Lsgg. von K. Cr O. oder Na. Cr O. elektrolysiert zwecks Darst. der entsprechenden Bichromate. Als Kathode diente ein ringförmig gebogener Eisendraht, als Anode ein Pt-Blech. Die im Original in Tabellen u. Kurven zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Elektrolyse von neutralem Chromat zur Darst, von Bichromat u, Alkalilauge auch ohne Diaphragma möglich ist. Verschiedene App. wurden konstruiert, um eine Mischung des kathod. gebildeten Alkalis mit anod. gebildetem Bichromat möglichst zu verhindern. Anfangs wurde ein beiderseits offener Cylinder, in den die Anode führte, in das den Elektrolyten enthaltende Gefäß gesenkt (...Glockenverf."); dieser Cylinder wurde bei anderen Verss, noch mit Bechergläsern umgeben, um die Trennung der Elektrolysenprodd, noch vollständiger zu machen ("Ringbecherverf."). Es ergaben sich (Einzelheiten vgl. Original) bei einer Konz. von 2,5 Mol. pro 1 bei 3 Ampère u. 26 Ampèrestdn. beim Glockenverf. 0,207 bezw. 0,245 Aquivalente Na, Cr, O, bezw. NaOH, beim Ringbecherverf. waren die entsprechenden Zahlen 0,308 bezw. 0,312, bei letzterem also ein Mehr von 33%, die durchachnittliche Spannung war dafür beim letzteren 45% höher. Bezüglich der Energieausbeute sind beide Verff. etwa gleichwertig. Der Verlauf der Elektrolyse zeigte bei fast allen Verss. ein deutliches Sinken der Aquivalentkurven nach Erreichung eines Maximalwertes, eine Erscheinung, die durch die Wrkg. der Diffusion zu erklären ist; durch diese, sowie die gebildeten OH-Ionen wird das Gleichgewicht zwischen Chromat u. Bichromat zu ungunsten des letzteren verschoben. Durch Zuströmenlassen von neuen Elektrolyten u. Entfernung der Elektrolysenprodd. (eventuell Auskrystallisierenlassen) kann man wesentlich bessere Stromausbeuten erzielen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 368-92. Dresden, Techn. Hochsch.) HA.

W. Manchot und L. Lorenz, Über die thermische Dissosiation des Manganund Magnesiumcarbonats. Das zur Unters. benutzte MnCO, wurde dargestellt durch Fällen neutraler MnCl<sub>2</sub>-Lsg. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>8</sub>; es ist stets wasserhaltig u. ohne fast vollständige Zers. nicht zu entwässern. Der Betrag des CO,-Drucks dieses Carbonats hängt von der Menge des jeweils vorhandenen W. ab. Die hierbei entwickelten Drucke sind als Wrkgg. der Hydrolyse aufzufassen. Zur Ausführung der Verss. mit möglichst trocknem MnCO, wurde, da wasserfreies MnCO, künstlich nicht darstellbar war, ein Manganspat benutzt, der viel kleinere Drucke als gefälltes Carbonat gab. Beim Befeuchten reagiert er ähnlich, aber weniger stark, wie das gefällte Carbonat. Die Reabsorption der CO, wird ebenfalls vom Wassergehalt beeinflußt. Die Drucke von gefälltem MgCO, sind kieiner als die des gefällten MnCOs, ebenso die des trocknen MgCOs kleiner als die des trocknen Manganspats. Nachstehende Tabelle gibt die experimentell für MgCO, bestimmten Werte: bis 400° CO<sub>2</sub>-Druck . . . < 0,1 mm | bei 540° CO<sub>2</sub>-Druck . . bei 450° " " . . . 6,8 " " 570° " " . . >1340 " ,, 490° ,, ,, . . . 59,0 ,,

Aus diesen berechnet sich durch Anwendung der van't Hoffschen Gleichung die Wärmetönung im Mittel zu 60863 cal. Für hohe Tempp. würden sich hiernach sehr starke Drucke ergeben. Die von MARC u. SIMEK (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 82. 17; C. 1913. II. 484) für die therm. Zers. des MgCO<sub>s</sub> beobachteten Drucke sind viel zu hoch u. sind wohl durch Hydrolyse bedingt. Weder beim Mn-noch MgCO<sub>s</sub> ist das Auftreten bestimmter bas. Carbonate zu erkennen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134, 297—316. München, Techn. Hochsch.)

0. Collenberg und A. Guthe, Die elektrolytische Darstellung niedrigerer Wolframchloride. Lagg. von K, WO, bezw. Na, WO, in konz. HCl wurden nach einem früher (vgl. OLSSON, Ztechr. f. anorg u. allg. Ch. 88. 50 [1914]; C. 1914. II. 693) angegebenen Verf. dargestellt. Die K, WO4-Lsg. gab mit Chinolin-HCl in konz. HCl einen krystallin. Nd., Verb. (C, H, N-H)WO, Cl,, weiß, grünstichig, aus der hervorgeht, daß in den salzsauren Wolframatlegg. das W als WO.Cl. oder z. T. als komplexes Anion WO2Cl2 vorliegt. - Durch elektrolyt. Red. der salzsauren Wolframatlegg, mit Pt-Blech als Kathode, C als Anode bei einer Stromdichte von 0,033 Amp./qcm sowohl bei gewöhnlicher Temp. als auch bei 40-42° wurden sie quantitativ zur fünfwertigen Valenzstufe reduziert; nach früheren Angaben (vgl. Collenberg, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 102, 248; C. 1918, II. 518) wurden aus der reduzierten Lsg. folgende Doppelchloride dargestellt: Verb. Rb, WOCls, grasgrüne Krystalle; (C. H. NH.), WOCls, blaugrüne Krystallnadeln; Verb. (C2H5)4N. WOCl4. H.O., hellblaue Krystalle; Verb. C5H5NH. WOCl4, goldbraune Nadeln; Zusatz von großem Überschuß an salzsaurem Chinolin zur Reduktionsfl. gibt, wenn die ausfallende M. sofort abgepreßt wird, Verb. (Co. H. N.H.), WOCl., hellgrün, krystallin.; beim längeren Stehen mit der Mutterlauge geht sie über in C, H, N. H. WOCl, braun, die aus der grünen Verb. auch mit konz. HCl entsteht. -Das komplexe dreiwertige Wolframchlorid Verb. K. W. Cl. wird aus der salzsauren K. WO.-Lsg. dargestellt durch Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,064 Amp./qcm bei 40° mit eventuell amalgamiertem Pb-Blech als Kathode; es wird so lange elektrolysiert, bis die Lsg. gelbgrün u. ihr KMnO.-Verbrauch konstant ist; die erhaltene Verb. bildet gelbgrüne Krystalle; Ausbeute ca. 68%, Stromausbeute 39—44%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134, 317—26. Drontheim, Techn. Hochsch.) HABERL.

# D. Organische Chemie.

H. Muraour, Wirkung des Natriumsulfits auf einige Trinitroderivate und auf Tetranitromethan. Reinigung des Tolits. Die Reinigung des Tolits (techn. Trinitrotoluols) erfolgte während des Krieges aus Mangel an A. durch Behandeln mit k. verd. Na, SO3-Lsg. Es werden die verschiedenen Verunreinigungen, die im techn. Rohprod. auftreten, besprochen. Die Einw. des Na, SO, auf sie wird im einzelnen untersucht. In Lsg. gehen die vorhandenen α-Tolite in Form von entsprechenden Dinitrosulfonaten, unter denen das Salz der 4,6-Dinitro-3 aminotoluolsulfosäure nachgewiesen wurde. Tetranitromethan geht schnell unter Erhöhung der Temp. in Leg. Wahrscheinlich bildet sich zunächst auch Trinitromethansulfonat, das aber alsbald zu Trinitromethan u. NaHSO, hydrolysiert wird. Trinitrobenzol löst sich unter B. eines Additionsprod., aus dem es unverändert abgeschieden werden kann. Die im Rohtolit enthaltenen Oxydationsprodd., auch die braunen explosiven Pb-Verbb., die sich auf den Pb-Schlangen absetzen, lösen sich leicht. Dinitroderivy. von Bzl. u. Toluol sowie Trinitro-m-xylol werden durch verd. Na, SO, Lag. nicht angegriffen. Reines Trinitrotoluol ist andererseits selbst nicht unempfindlich gegen Na, SO,, sondern bildet damit äbnlich dem Trinitrobenzol eine Additionsverb., die aber nur in konz. Ns2SO3-Lsg. beständig ist. Solche Verbb. entstehen nicht mit s. Trinitro-m-xylol u. mit Trinitromesitylen. Auch die Wrkg. von NaOH nimmt mit steigender Methylierung am Kern ab. Die Rk. mit Na, SO, kann zur annähernden Best. der a. Tolite im Rohtolit sowie zur Trennung u. annähernden Best. der bei Oxydation von Robxylolen erhaltenen Di- u. Trinitroxylole dienen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 367-79.) SPIEGEL.

Tenney L. Davis und Avery A. Ashdown, Farbreaktionen von Nitroderivaten des Diphenylamins. Als Vorarbeit für eine Unters. gealterten rauchlosen Pulvers, in dem Zersetzungsprodd. der Nitrocellulose sich mit dem dieser beigemischtem Di-

phenulamin zu Nitroderivy, umsetzen, haben Vff. verschiedene Nitrodiphenulaminderive, in Lsg, begl, ihrer Farbrkk, mit alkoh, NaOH, NH, NaCN u. konz. H, SO, geprüft. Die Ergebnisse (Bezeichnung der Farben nach MULLIKEN, The Identification of Pure Organic Compounds) sind im Original tabellar. zusammengestellt. Es wurden geprüft: o Nitrodiphenylamin, aus A. orangerote Blättchen, F. 75 bis 75,3°; m-Verb. rotbraune Nadeln, F. 110-112°, p-Verb. gelbe Blättchen, F. 131 bis 133°: alle dargestellt nach GOLDBERG (Ber. Disch. Chem. Ges. 40, 4541 [1907]) oder durch Kochen von C. H. Br + entsprechendem Nitroacetanilid bei Ggw. von wasserfreiem K.CO. + CuJ u. nachfolgende Hydrolyse. - 2,4 Dinitrodiphenylamin aus w. CaHaNHa + 2,4 Dinitrochlorbenzol, aus A. rotbraune Nadeln, F. 156-156,5°. - 2,4'-Dinitrodiphenylamin ebenso wie folgende Verb. nach GNEHM u. WERDEN-BERG (Ztschr. f. angew. Ch. 12. 1051 [1899]) oder aus p-Nitroscetanilid in sd. CaHaNO. +- o-Nitrobrombenzol u. Hydrolyse; F. 220-221.5°: 4.4'-Verb. aus p-NO<sub>2</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br, F. 216-216,5°. — 2,4,6-Trinitrodiphenylamin aus Pierylchlorid + Anilin in sd. A., orangerote Nadeln aus Essigester, F. 179,5-180°. - 2,4,4'-Trinitrodiphenylamin durch Erhitzen von 2,4-Dinitrochlorbenzol + p-Nitrosnilin in CaHano, bei Ggw. von K. Co. + CuJ aus A. citronengelbe Krystalle, F. 186 bis 186.7°. — 2.4.6.4'-Tetranitrodiphenylamin, F. 220-220.6°. — 2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenylamin nach HOFFMANN u. DAME (Journ. f. prakt. Ch. 1. 145 [1870]) aus Essigester gelbgrüne Krystalle, F. 201-201,5°. - Bei einem Vers., o- u. p. Nitrodiphenylnitrosamin durch Nitrieren von Diphenylnitrosamin in Eg. nach JUILLARD (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1172 [1905]) darzustellen, wurde ein Gemisch von 2,4'- u. 4,4'-Dinitrodiphenylamin sowie p-Nitrodiphenylamin erhalten; Diphenylnitrosamin unterliegt hiernach der Fischer-Heppschen Umlagerung zu p-Nitrosodiphenylamin, das weiter oxydiert u. nitriert wird zu Nitrodiphenylaminen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46, 1051-54. Cambridge [Mass.], Techn. Inst.) HABERLAND.

Tenney L. Davis und Charles F. H. Allen, Einige Reaktionen des Tetryls. Das als Explosivetoff vielfach benutzte Tetrul (2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramin) (I) gibt beim Kochen mit Caprylalkohol oder n-Butylalkohol Methylpikramid (2,4,6-Trinitromonomethylanilin), dessen Entstehung wahrscheinlich auf beigemengtes W. zurückzuführen ist. Durch längeres Behandeln mit sd. verd. H.SO, wird I nicht verändert, durch sd. wss. H. CrO4-Lsg. entsteht dagegen Pikrinsäure (II), ist CrO8 jedoch in Eg. gel., so findet auch Zerstörung durch Oxydation statt, II wird aber in diesem Falle nicht gebildet. In k. konz. H.SO, ist I langsam l., bei 100° findet B. einer roten Lsg. statt, aus der beim Aufgießen auf Eis unverändertes I erhalten wird; bleibt die Lsg. aber einige Tage stehen u. wird dann auf Eis gegossen, so erhält man einen Nd., der sich nach Umkrystallisieren aus A. als Methylpicramid, aus Aceton + A. gelbe Krystalle, F. 111,8°, erwies. Durch das W. der H,SO4 hat folgende Rk. stattgefunden: RRN-NO, + HOH = RRNH + HNO, die HNO, läßt sich durch Diphenylamin nachweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1063-65. Cambridge [Mass.], Technolog. Inst.) HABERLAND.

James B. Conant und Ernest L. Jackson, Der Mechanismus der Zersetzung von β-Bromphosphinsäuren in alkalischer Lösung. Die Spaltung von β-Bromphosphinsäuren in Alkali nach Schema A. war früher von Conant u. Pollack (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1665; C. 1922. I. 1287) dahin erklärt worden, daß sie über eine als "Phoston" bezeichnete, lactonähnliche Verb. stattfände. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben diese Annahme widerlegt. Zwecks Darst. der sogen. Phostone haben Vff. Monophenyl- u. Monomethylester einer β-Bromphosphinsäure (II. bezw. III.) in alkal. Lsg. stehen lassen in der Erwartung, daß durch Abspaltung von Naßr das gesuchte Phoston sich bilden würde. Bei III. nahm die Rk. den unten beschriebenen Verlauf, bei II., das in zwei stereoisomeren Formen existiert, verlief die Rk. nach Schema A. Die Geschwindigkeit dieser

letzten Rk. ist, wie Verss. gezeigt haben, abhängig von der [OH-] des Mediums; Vff. schließen daraus, daß der Vorgang nach Schema B. erfolgen muß. Da ein Phoston in seiner Zers. nicht von der [OH-] abhängig sein würde, ist solch ein Zwischenprod, als nicht existierend anzunehmen. Bei der Zers, von III. in Alkali wurde kein ungesätt. Keton erhalten, die Eigenschaften der nicht sicher festgestellten Verbb. deuten auf eine ungesätt. Säure (IV.) oder auf eine Oxysäure (V.); bei längerem Stehen fand weitergehende Zers. statt, es wurde Chlorbenzoesäure bestimmt festgestellt. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse u. früherer Arbeiten über die Zers. der Halogenphosphinsäuren (vgl. Conant u. Wallingford, S. 1024) geben Vff. für den Mechanismus der Rk. folgende Erklärung (Schema C). Durch Einw. von OH- auf die Bromphosphinsäure entsteht, unter Austritt von Bi-, eine lockere Verb. (VI.), die leicht ionisierbar ist u. in den angegebenen Richtungen zerfallen kann, andererseits können aus VI. auch durch Abspaltung von W. die früher erhaltenen Phosphinoxyde gebildet werden. Geringe Unterschiede in der Struktur von VI. können den verschiedenen Zerfall bedingen. - Die beiden isomeren Verbb. II. geben in alkal. Lsg. dieselben Zersetzungsprodd., jedoch zeigen sich Unterschiede insofern, als eine Lsg. des Na-Salzes der Verb. mit höherem F. einige Zeit in Alksli stabil bleibt, während die niedriger schm. Verb. schnell zerfällt; worauf dieser Unterschied heruht, läßt sich einstweilen noch nicht sagen.

A. R. CH. CHBrCOR 
$$\rightarrow$$
 RCH=CHCOR  $+$  HBr  $+$  APO(OH)<sub>s</sub>
APOOH

B. R. CH. CHBrCOR
APOOH

C. R. CH. CHBrB  $\rightarrow$  RCH=CHCOR  $\rightarrow$  Br  $\rightarrow$  APOO

C. R. CH. CHBrB  $\rightarrow$  COH

C. R. CH. CHBrB
APOOH

C. R. CH. CHBrCOC
APOOH

II.

C. C. H. CHCHOH
APOOH

C. C. C. CH. CHCHOH
APOOH

C. C. CH. CHCHOH
APOOH

C. CH. CHCHOH
APOOH
APOOH

C. CH. CHCHOH
APOOH
APOO

Versuche. α-Phenyl-β-p-chlorbensoyläthylphospinsäure, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>ClP·H<sub>2</sub>O, aus Benzal-p-chloracetophenon + PCl, in Eg., F. 112-114° unter Abgabe des Krystall-Wassers. — α-Phenyl-β brom-p-chlorbenzoyläthylphosphinsäure, aus voriger in Chlf. + Br, Rohprod. F. 195-200°, nach Entfernen von Verunreinigungen durch Waschen mit A. F. 2040, Umkrystallisieren war wegen leichter Zers. nicht möglich; Il. in NaHCO, unter Zerfall in Benzal-p-chloracetophenon, NaBr u. Na-Phosphat. — Diphenylester der α-Phenyl-β-p-chlorbenzoyläthylphoxphinsaure, C17H21O4CIP, durch Einw. von SOCI, auf erste Verb. in Chif. erhaltenes Öl wird mit 2 Mol. C. H.OH umgesetzt (bei 150e, nachdem durch Erwärmen der Chlf.-Lsg. die Mischung homogen geworden u. Chlf. entfernt ist), hierbei entsteht auch der Monophenylester, beide trennbar durch Na, CO, worin die Diphenylverb. unl., diese aus A. F. 109°. -Monophenylester, aus A. F. 178-179°, danach aus Chlf. F. 180°, unl. in W., wl. in organ. Mitteln. — Diphenylester der α-Phenyl-β-brom-p-chlorbenzoyläthylphosphinsaure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>BrClP, aus A. 127-129°. — Monophenylester, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>BrClP (II.), durch Bromieren des letztgenannten Monophenylesters in Chlf. wurde ein Gemisch beider Isomeren erhalten, trennbar durch fraktionierte Krystallisation aus A. oder A. + Aceton; Verb. mit F. 195-196° ist unl. in W., wl. in A., A., Bzl., 5% ig. NaHCO, u. Na, CO, ll. in Chlf.; die isomere Verb. mit F. 150-151° ist ll. in Chlf. u. Aceton, sowie in NaHCO<sub>8</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>8</sub>. - Dimethylester der α-Phenyl-β-p-chlorbensoyläthylphosphinsäure, C17H18O4CIP, aus erstgenannter Phosphinsäure (auf 130° erhitzt) in Chlf. + SOCI, nach Verdampfen des Chlf. erhaltenes Prod. wird in Chlf. gel. u. mit CH<sub>0</sub>OH im Rohr auf 150-160° erhitzt; aus A., danach aus A. F. 123-124°, unl. in W., l. in organ. Mitteln. - Monomethylester, C, H, O, CiP, entsteht bei voriger Rk. als Hauptprod.; die äth. Lsg. desselben wird mit Na, CO, extrahiert, Extrakt angesauert, F. 152-153°. - Monomethylester der α-Phenyl-βbrom-\$\textit{\beta}-chlorbensoylphosphinsäure, \$C\_{16}H\_{15}O\_4BrClP (III.), Bromierung am besten in sd. Chlf. u. Lösen in NaHCO, aus A. F. 163-1640, unl. in W., wl. in A. Eine Lsg. des Esters in NaOH bei 25° bleibt bei 48-std. Stehen oder beim Sieden klar, es wird dabei jedoch NaBr gebildet, beim Ansäuern der alkal. Lsg. fällt ein Ol aus, das fast ganz in Na COs l. ist, aus dieser Lsg. durch Ansäuern erhaltenes Öl krystallisiert aus CH.OH u. hat F. 144-1480; die Verb. ist Cl- u. P-haltig, der P-Gehalt stimmt jedoch mit einer Oxyphosphinsäure (V.) nicht genau überein; alkal. KMnO, wird entfärbt; ein aus der krystallisierenden Verb. erhaltenes Prod. mit F. 220° sehen Vff. als unreine p. Chlorbenzoesäure an. Der Gesamtbetrag der aus III. erhaltenen festen Verbb. betrug 15-25%, die übrigen Zersetzungsprodd. waren ölig u. nicht definierbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1003-18. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) HABERLAND.

L. Seekles, Über o-Phthalaldehydsäure. Diese Säure kann leicht in guter Ausbeute direkt aus Naphthalin dargestellt werden (vgl. S. 2512). Die Aufarbeitung wird genauer beschrieben. F. 97° zu einer trüben Fl., die sich bei 100° plötzlich klärt. Es liegt jedoch kein Fall von fl. Krystallen vor. — In ihren Rkk. tritt die Säure bald in der n. Form (L.), bald als Oxyphthalid (II.) auf. Das Vorherrschen der einen oder anderen Form scheint in hohem Grade von der Natur des Lösungsmabzuhängen. Bei der Titration in ½10-n. Lsg. wird fast die ganze Menge Alkali unmittelbar, ein sehr kleiner Rest innerhalb 5 Min. verbraucht. Die wss. Lsg. dürfte daher vorwiegend I. entbalten. — Die Mol. Refr. wurde in absol. A. zu 38,34 bestimmt; für I. berechnet sich 37,09, für II. 37,84 bezw. 37,91 [aus den Werten für Phthalid bezw. Phthalidcarbonsäure (III.)]. In alkoh. Lsg. dürfte da-

nach II. vorherrschen.

Phthalazon, C. H. ON. Aus I., Hydrazinsulfat u. Na-Acetat in verd. A. Nadeln, F. 184-185° (vgl. GABRIEL u. NEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 523 [1893]. - Phenylphthalazon, C14H10ON2. Mit Phenylbydrazinchlorhydrat. Gelbe Nadeln, F. 105-106° (vgl. RACINE, LIEBIGS Ann. 239. 86 [1887]). - Bensalphenylhydrason-o-carbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H)(CH: N·NHC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). Aus I, mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>·n. NaOH neutralisiert, u. Phenylhydrazin in 60% ig. A. bei Zimmertemp. (einige Tage) entsteht das Na-Salz, C14H11O2N2Na + 4H2O (gelbe Krystalle), das in konz. Lag. mit Essigsäure zers. wird. Gelber Nd., F. 1000 unter W.-Abspaltung. Ag-Salz, C14H11O2N2Ag, gelb, lichtempfindlich. - p-Bromphenylphthalazon, C14H2ON3Br. Mit p-Bromphenylhydrazin. Wollige Nadeln aus verd. A., F. 169,5°. - Benzalp-bromphenylhydrason-o carbonsaure, C16H11O2N2Br. Über das dunkelgelbe Na-Salz, C14H10O, N2BrNs, als dunkelgelber Nd., der bei 1200 unter W.-Abspaltung schm., wieder fest wird u. bei ca. 160° von neuem schm. Ag Salz, C1.H10O2N2BrAg, dunkelgelb, sehr zersetzlich. - p-Nitrophenylphthalazon, C14H2O2N8. Mit p-Nitrophenylhydrazin. Tief orangefarbig. F. 259°, wird bei ca. 228° hellfarbig. - Bensalp-nitrophenylhydrazon-o-carbonsäure, C14H11O4N3. Über das feuerrote Na-Sals, C14H10O4N3Na (Zers. oberhalb 2050), als rotes Pulver. Schm. bei 2180 unter heftiger Zers., wird wieder fest u. schm. wieder bei ca. 240°. — Acetylverb. der o-Phthalaldehydsäure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (vgl. II). Mit sd. Acetanhydrid u. 1 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Platten ans PAe., F. 71°, nicht 60—63° (Racine, l. c.). — Phthalidcarbonsäure (o Carboxymandelsäurelacton), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (III.) (vgl. Gabeibl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4238 [1907]). Aus I. u. KCN in W. unter Eiskühlung (2¹/₂ Stdn.), Zusatz von konz. HCl u Eindampfen. Krystalle aus W., F. 150°. Verbraucht 1 Mol. NaOH (Phenolphthalein). Ag-Salz, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Ag, farblose Krystalle, etwas lichtempfindlich. — Verss., I. in o Carboxyzimtsäure überzuführen, gaben nach der Perkinschen Methode nur obige Acetylverb., nach der Knoevensgelschen Methode teerige Prodd. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 329—40. Leiden, Univ.)

George F. White, Arthur B. Morrison und Edmund G. E. Anderson. Reaktionen stark elektropositiver Metalle mit organischen Substanzen in Lösung von flüssigem Ammoniak. V. Die Synthese von Sauerstoff- und Schwefeläthern und von Alkylderivaten von Ammonsäuren. (IV. vgl. KRAUS u. KAWAMURA, S. 2778.) Sauerstoffäther wurden in fl. NH, dargestellt nach: ROMe + RX = ROR + MeX; die Alkoholate wurden in fl. NH, hergestellt. Aus Verbb. (z. B. Naphthol), bei denen das Alkalimetall mit dem Phenol unter H. Entw. reagiert u. die durch diesen H. reduziert werden, wird das Phenolat aus Phenol u. KNH, hergestellt. Die Arylalkylthioäther wurden synthetisiert nach: RSMe + RX = RSR + MeX, sie können auch direkt aus dem Thiophenol + Alkylhalogen hergestellt werden. Verbb. mit in fl. NH, mehr oder weniger sauer reagierenden NH- u. NH, Gruppen bilden mit Alkali oder Alkaliamiden Salze: > NH + MeNH, = NMe + NH, die mit Alkylnicht aber mit Arylbalogen reagieren. Durch Einw. von CH, J auf fl. NH, entsteht leicht N(CH3), J; C2H5J reagiert weniger gut, ebenso C3H5CH2Cl; C2H5Br, n. C<sub>4</sub>H<sub>e</sub>Br, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br, u. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>J reagieren gar nicht. Durch Einw. von Na (1,6 g) auf C, H, OH (6,4 g) entsteht eine weiße Verb. der Zus. C, H, ONa · C, H, OH, mit K entsteht die entsprechende Verb. — Äthyläther wurde erhalten aus C. H. OK (dargestellt aus C.H.OH u. KNH.) u. C.H.J; entsprechend Athyl-n-butyläther, Athylenglykolmono- u. diathyläther (das Na-Glykolat reagiert nur mit C, H, J, nicht mit C, H, Br), Athylbenzyläther, Benzyläther, Anisol, Phenetol, n-Butylphenyläther, Äthylendiphenyläther. Bei Einw. von Na auf α-Naphthol in fl. NH, wurde ar.-Tetrahydro-αnaphthol erhalten; bei Überschuß von Na reagieren die Substanzen nach der Gleichung: C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>OH + 4Na + 3NH<sub>8</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ONa + 3NaNH<sub>2</sub>; bei Zugabe von C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>J reagiert dies mit NaNH, nach: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>J + NaNH, = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH, + NaJ. β-Naphthol wird durch überschüssiges Na in fl. NH, zu ac.-Tetrahydro-β-naphthol u. ar. Tetrahydro-β-naphthol redusiert. Die Naphtholate werden am besten mit KNH, dargestellt; aus ihnen wurde durch Umsetzung erhalten: β-Naphtholäthyläther. Resorcinmono- u. diäthyläther wurden durch direkte Einw. von Na auf Resorcin in fl. NH, u. Umsetzen mit C2H5J erhalten. — C4H5SH reagiert mit fl. oder gasförmigem NH, unter B. von Ammoniumthiophenolat, weiße, krystallin. M., unl. in PAe., Na-Thiophenolat bildet sich bei Zugabe von Na zu vorigem in fl. NH, worin ll.; nach vorher angeführter Gleichung wurden dargestellt: Äthylphenylthioather, auch direkt aus CaHaSH + CaHaBr in fl. NHa, ebenso n-Propylphenylthioather u. Dithioglykoldiphenyläther. Folgende N-Alkylderivv. werden dargestellt durch Umsetzen nach der genannten Gleichung: Athylacetamid, Athyl- u. Diäthylanilin, Athyldiphenylamin, Athylacetanilid, Athylphthalimid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 961-68. Worcester [Mass.], Clark Univ.) HABERLAND.

H. Gelissen und J. D. van Roon, Über Furfuroylperoxyd. Vff. haben Furfuroylperoxyd, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O·CO·O·O·CO·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O (I), nach der Methode von v. PECHMANN u. VANINO (Ber. Dtsch. Chem Ges. 27. 1511 [1894]) erhalten. Furfurol wird mit KMnO<sub>4</sub> zu Brenzschleimsäure (II) oxydiert u. diese mit SOCl<sub>5</sub> (besser als mit PCl<sub>5</sub>) in ihr Chlorid (III) übergeführt. F. 173°, greift die Schleimhäute sehr heftig an.

In eisgekühlte wss. H.O.-Lsg. läßt man unter Rühren gleichzeitig III u. KOH einfließen. I, farblose Nadeln aus A., dann PAe., F. 86° (Zers.), schwach pleochroit., opt. zweischsig mit meist schiefer Auslöschung, wahrscheinlich monoklin, ll. in Eg. u. A., wl. in Bzl., swl. in W., Mol.-Gew. (jodometr.) 218 (ber. 222.). Gegen physikal. u. chem. Einflüsse viel empfindlicher als Benzoylperoxyd (IV), was der Ggw. des Furanringes zugeschrieben wird. Färbt sich an der Luft schwach gelb u. zerfließt allmählich unter Braunfärbung u. teilweiser Abspaltung von II. Verpufft in der Flamme u. explodiert durch Schlag ohne Rauchentw. (höherer O.Gehalt als IV). Die Legg. in Ag u. Eg. sowie die was. Suspension scheiden aus KJ sofort J ab. Färbt alkoh. Diphenylaminlsg. blau. - Während aus IV beim Erhitzen mit Bzl. ca. 20% Diphenyl gebildet werden (infolge Abspaltung von 2CO2), gelang die analoge Darst. eines Difuryls aus I infolge Schmierenbildung nicht. - Vf. sind der Ansicht, daß die Formel dieses Peroxyds durch das Gleichgewicht R.O.O.R 🖨 R.O(: O). R auszudrücken ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 359-66. Charlottenburg u. Zutphen.) LINDENBAUM.

Heinrich Wieland und Otto Schlichting, Untersuchungen über die Gallensäuren. XX. Mitteilung. Der Abbau zu einer Tricarbonsäure  $C_{18}H_{20}O_6$  (XIX. vgl. WIELAND u. MOTHES, S. 2434) Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf die Diketodicarbonsäure  $C_{12}H_{34}O_6$  (I) (vgl. S. 2434) entsteht die Tetracarbonsäure  $C_{16}H_{14}O_8$  (II) (vgl. WIELAND, SCHULENBURG, Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 172; C. 1921. III. 1284). Die therm. Zers. führt zur Brenzsäure  $C_{15}H_{12}O_6$  (III). HNOs (D. 1,4) oxydiert III zur Tricarbonsäure  $C_{12}H_{30}O_6$  (IV). Bei der trockenen Dest. entsteht daraus die Anhydridsäure  $C_{13}H_{16}O_8$ . Vff. schließen aus diesen Abhauprodd., daß in den Säuren  $C_{16}H_{34}O_8$  u.  $C_{18}H_{30}O_6$  nur noch der bisher unbekannte Ring (4) erhalten gebliehen sein kann, der entweder ein Bzl.-Ring oder ein Cyclohexanring ist, u. sie schreiben daraufhin dem Cholsäuremolekül eine der beiden Formeln

(V oder VI) zu, wobei die Haftstelle u. bei V auch die Struktur der Seitenkette noch nicht eindeutig bestimmt sind. — II.,  $C_{18}H_{24}O_8$ , Nadeln aus A. oder Prismen aus verd. Essigsäure, F. 218° (Zers.);  $[\alpha]_D^{16} = +10,5^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +10,8^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +10,9^\circ$  (in A.); ll. in h. W. — Bariumsalze (mit W. Mothes): Saures Ba-Salz, Ba $C_{18}H_{11}O_8 + 1^1/_8H_4O$  (?), wl. in W.; neutrales Ba-Salz, wl. in W. — Tetramethylester,  $C_{20}H_{21}O_8$ , Öl,  $Kp_{-0.5}$  200—207°. — III,  $C_{15}H_{22}O_6$ , Blätter oder Spieße aus W., F. 187°, sll. in A., Aceton, Eg., Bzl., bedeutend l. in Å., zll. in h. W. — IV,  $C_{18}H_{10}O_6$ , Prismen aus W., F. 187° (unscharf); Drehung ca.  $+10^\circ$ ; ll. in W. — Anhydridsäure,  $C_{18}H_{18}O_6$ . Nadeln aus Å. + PAe., F. 147—148°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 276—89. Freiburg i. Br., Univ.)

A. J. J. Vandevelde, Beitrag zum Studium der halogenierten Proteine. II. Brompepton. (I. vgl. S. 1545.) Brompepton A. Aus bei 105° getrocknetem Pepton Witte (mit 16,13°/₀ N) u. Br in CCl₄ (8 Tage). Ausbeute 161,2°/₀. Enthält 10,09°/₀ N u. 37,55°/₀ Br. Gelbes, stechend riechendes, hygroskop., in W. l. Pulver. Gibt an verd. KOH im Mittel 33,29°/₀ Br ab; das dabei gebildete Prod., dem Bromovoprotein S ähnlich, konnte noch nicht in genügender Menge gewonnen werden. — Brompepton C. Aus A durch Erhitzen auf 100°. Enthält 10,46°/₀ N u. 30,83°/₀ Br. Hygroskop., l. in W. Gibt an verd. KOH 25,61°/₀ Br ab. — Eine vergleichende analyt. Unters. von Pepton (2,5 g) u. Brompepton A (3,75 g) ergab:

N	Pepton	Brompepton A
Gesamt	0,3830 g	0,3737 g
Koagulierbar	0,0090 "	0,0033 ,,
der Albumosen		0,0940 ,,
der Peptone	0,1230 ,,	0,1300 ,,
der Aminosäuren	0,0230 ,,	0,1463 ,,

Der Gebalt an Albumosen ist danach infolge Umwandlung in Aminosäuren vermindert worden. — Werden aus der wss. Lsg von A die Albumosen mit ZnSO<sub>4</sub> gefällt, so enthält das Filtrat noch 32,6% Br, woraus folgt, daß der Nd. nicht auf Kosten des Brompeptons gebildet sein kann, sondern aus Proteinen mit niedrigem Br-Gehalt bestehen muß. Dasselbe gilt von der mit Phosphorwolframsäure entstehenden Fällung. (Rec. trav. chim. Bas-Pas 43. 326—28. Gent, agronom. Inst.) Li.

J. Hatano, Über Gelatineschwefelsäure und Caseinschwefelsäure. Die Verbb. werden erhalten, indem man zu 3 g feinst gepulvertem in 20 ccm CHCl<sub>2</sub> u. 10 ccm Pyridin aufgeschlämmtem Protein eine Mischung von 2 ccm frisch dest. Chlorsulfonsäure u. 10 ccm wasserfreiem CHCl<sub>3</sub> zutropft u. nach 6 Stdn. Rühren mit absol. A. ausfällt. Durch Umfällen aus 15 ccm W. mit 500 ccm Aceton erhält man von SO<sub>4</sub>" u. Cl'-freie Pulver mit 1,77 bezw. 1,38% S. Die Verbb. werden erst bei längerem Erhitzen mit konz. HCl gespalten; bei längerem Aufbewahren wird H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgespalten. (Biochem. Ztschr. 145. 182—85. Berlin, Kaiser Wilhelm-Inst. f. exper. Ther. u. Biochem.)

### E. Biochemie.

#### E. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Kister, Endo-Nährböden bei der Pestdiagnose. In einem Falle, wo bei schon hochgradiger Fäulnis der zu untersuchenden pestverdächtigen Ratten Proteus vulgaris reichlich vorhanden war u. die Gewinnung von Reinkulturen der Pestbacillen hinderte, hat sich der Endoagar zur Hintanhaltung der Entw. von Proteus bewährt. — Um einen guten Endonährboden zu erhalten, muß jedesmal für das betreffende Nährbodenquantum der gerade günstige Zusatz von Fuchsin u. NaHSO4 mit Hilfe von Prüfungsplatten festgestellt werden. Er ist dann auch für Choleratiorionen vorzüglich geeignet, die darauf üppig mit burgunderroter, von derjenigen

SPIEGEL.

der Colibakterien u. Kokken leicht zu unterscheidender Farbe wachsen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 280-82. Hamburg, Staatl. Hyg. Inst.) Sp.

Karl Mylius und Fritz Sartorius, Über die Einwirkung reinen Darmsaftes auf Tuberkelbacillen. Es ist bereits festgestellt, daß Magensaft innerhalb der für die Verdauung verfügbaren Zeit Tuberkelbacillen lediglich in der Entw. zu hemmen vermag. Es wird jetzt gezeigt, daß auch physiolog. Duodenalsaft in 24 Stdn. keine Verdauung der Bacillen bewirkt, nur insofern eine Veränderung herbeiführen kann, als einzelne Bacillen etwas schwächer gefärbt erscheinen u. deutlichere Muchsche Granulierung zeigen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 39. 12—14. Hamburg, Krankenh. Eppendorf.)

Hamburg, Krankenh. Eppendorf.)

F. d'Horelle, Über die Konstanz der Eigenschaften des Bakteriophagen. (Vgl. C. r. soc. de biologie 90. 25; C. 1924 I. 1549.) Vf. stellt die bisher in dieser Beziehung ermittelten Tatsschen kurz zusammen. Einige sind direkte, undiskutierbare Beweise. Dies gilt nicht für die Verss. bzgl. der spezif. Neutralisierung durch Antibakteriophsgenserum, deren Ergebnisse inkonstant sind. Die Wirkungsweise solcher Seren ist auch noch nicht aufgeklätt; sicher ist nur, daß es sich nicht um Zerstörung des Bakteriophagen, sondern um Hemmung handelt, die auf einer lähmenden Wikg. des Serums auf den Bakteriophsgen, aber ebensogut auf einer Wikg., die das Bacterium widerstandsfähig macht, beruhen kann. (C. r. soc. de

biologie 90. 481-82. Leyden, Univ.)

H. Braun, A. Stamatelakis und Seigo Kondo, Der Verwendungsstoffwechtel säurefester Bakterien. I. (Vgl. BRAUN u. CAHN-BRONNER, Biochem. Ztschr. 131. 226. 272; C. 1923. I. 965. 967.) Abgesehen von anderen Fragen, die auf diezem Wege gel. werden könnten, soll er zur Klärung der Frage der verwandtschaftlichen Beziehungen u. der Abgrenzung der verschiedenen Arten versucht werden. Verwendungsstoffwechsel des Timotheebacillus. A. C-Quellen: Bei Ggw. von NH, als einziger N-Quelle ist Ameisensäure nicht für das Wachstum geeignet, ausgezeichnet dagegen Essigsäure bei 0,5% Na Salz (größere Mengen hemmen), gut Milchsäure, Bernsteinsäure, Apfelsäure, wenig Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, von Alkoholen ungeeignet CH3OH u. Amylalkohol, gut geeignet A. u. Mannit, vorzüglich Glycerin, von Kohlenbydraten Traubenzucker u. Lävulose, nicht aber Lactose, Saccharose u. Maltose. B. N. Quellen: Verwertbar sind NH, Nitrate, Aminosäuren (diese auch zugleich als einzige C-Quelle), schwieriger Harnsäure, kaum (auch in Ggw. von Acetat) Harnstoff. C. Mineralstoffwechsel: Notwendig sind Phosphat, Mg, Sulfat, Spuren K u. Na oder auch nur eins von beiden. -Verwendungsstoffwechsel einiger anderen säurefesten Saprophyten. Butterbacillus Rabinowitsch, Butterbacillus Korn II, Butterbacillus Petri, Milchbacillus, Harnbacillus u. Trompetenbacillus verhielten sich im wesentlichen dem Timotheebacillus ähnlich, konnten besonders auch im Gegensatze zu Kaltblüter- u. Warmblütertuberkelbacillen mit A. oder Acetat als alleiniger C-Quelle auskommen (der Trompetenbacillus allerdings zuweilen kümmerlich) u. wie jener zur Not mit den in der Brutschranklust vorhandenen C- u. N-Verbb. (Biochem. Zischr. 145. 381-97. Frankfurt a. M., Hyg. Univ.-Inst.)

A. Weintraub, Über Glucosidspaltung durch Bakterien der Coligruppe. Die von Monias (Pharm. Monatsh. 2. 29; C. 1921. III. 421) untersuchten Colistämme wurden auf die Fähigkeit zur Spaltung von α- u β-Methylglucosid, Amygdalin, Arbutin u. Salicin geprüft. Während bzgl. der anderen Glucoside keine Regemäßigkeit besteht, in allen von Monias aufgestellten Gruppen sich spaltende (für α-Methylglucosid nur spärlich) u. nichtspaltende Vertreter finden, wird β-Methylglucosid von allen eigentlichen Coliarten gespalten. auch von den Bakterien der Gruppe B. anaerogenes LEMBKE mit Ausnahme von 2 auch sonst fermentativ sehr schwachen, den von Castellani gezüchteten B. candiense u, B. tala-

vense. Diese Eigenschaft fehlt ferner dem gleichfalls von Castellani gezüchteten, zur Enteritidisgruppe gehören B. tangalense. Dieses u. talavense vermögen Arbutin u. Salicin zu spalten, candiense nicht. — Vergleiche mit Ergebnissen anderer Forscher lassen im allgemeinen die fermentative Glucosidspaltung als konstante Eigenschaft erscheinen. Doch finden sich auch Differenzen nach der einen oder der anderen Seite, für die verschiedene äußerliche Ursachen denkbar sind. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 273—80. Wien, Staatl. Serotherapeut. Inst.; Mikrobiol. Sammlung.)

Horace B. Speakman, Molekularkonfiguration in den Zuckern und Säure. produktion durch Bacillus granulobacter pectinovorum. Es handelt sich um den von ROBINSON (Journ. Biol. Chem. 53. 125; C. 1922. III. 1382) benutzten, Aceton u. Butylalkohol erzeugenden Organismus. Untersucht wurde seine Einw. auf Stärke (Maismehl) u. Glucose aus der n. vergärbaren Gruppe u. auf Arabinose, Xylose, Galaktose u. Mannit aus der abnorm vergarbaren. Dulcit wurde unvergarbar gefunden. Die bei den Gärungen erzeugte nichtflüchtige Säure erwies sich in allen Fällen als Milchsäure. Bzgl. der flüchtigen Säuren ist bereits früher festgestellt (vgl Journ. Biol. Chem. 41. 319; C. 1920. III. 153. REILLY, HICKINBOTTOM, HENLEY u. THAYSEN, Biochemical Journ, 14, 229; C. 1920. III. 376) u. wird neuerdings bestätigt, daß sie aus Essigsaure u. Buttersaure bestehen. Die Verhältnisse der B. dieser Säuren bei Vergärung der oben genannten Kohlenhydrate werden untersucht u. in Verb. mit der B. neutraler Prodd. erörtert. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der Annahme, daß die Säuren primäre Prodd. der Spaltung sind, aus denen dann die übrigen Prodd. hervorgehen. Die Folgerungen, die für die Geschwindigkeit dieser Spaltung u. das Verhältnis der einzelnen Säuren aus der Konfiguration der Zucker gezogen werden können, fanden sich großenteils durch die Experimente bestätigt. Für die Alkohole ist der Vergleich durch die Unvergärbarkeit des Dulcits vorerst nicht durchführbar. (Journ. Biol. Chem. 58. 395 bis 413. 1923. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

Fred W. Tanner und Gail M. Dack, Eine Untersuchung über Hefen aus kranken Hälsen. Es wurden aus den Schwämmen, mit denen die kranken Stellen ausgewischt waren, 22 Stämme hefeähnlicher Pilze isoliert, die kulturell u. morpholog. beschrieben werden. Sie gehören wahrscheinlich zu den Mundfäulepilzen u. nach dem Fehlen von Ascosporen zu Endomyces oder Monilia. 21 Stämme zeigten patholog. Eigenschaften für Mäuse, Meerschweinchen u. Kaninchen, besonders bei intravenöser Injektion. Bei Kaninchen bilden sie Agglutinine. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 282—99. Urbana, Univ. of Illinois.) Spiegel

#### E4. Tierphysiologie.

Harald A. Salvesen und Geoffry C. Linder, Beobachtungen über die anorganischen Basen und Phosphate in Beziehung zum Eiweiß des Blutes und anderer Körperstüssigkeiten bei der Brightschen Krankheit und bei Hersinsussigkeiten. In 4 nicht uräm. Fällen von Brightscher Krankheit waren mit dem Plasmaeiweiß auch die anorgan. Basen n., in 9 Fällen mit vermindertem Eiweiß fand sich deutliche Verminderung des Ca Gehaltes bei n. oder nur wenig vermindertem Ns, während K u. Mg nach beiden Richtungen schwankten. 2 Fälle mit Urämie u. nur wenig vermindertem Plasmaeiweiß ergaben deutlichere Verminderung des Ca in den nichturäm. Fällen u. große Retention von Phosphaten. — In 5 Fällen von Herzinsussiscienz mit Wassersucht war der Ca-Gehalt verschiedener Körperstl. (Serum, Brustkastenst., Ascitesst., Ödemst.) im gleichen Verhältnis vermindert wie der Eiweißgehalt. Das dissundierbare Ca des Serums bei Brightscher Krankheit beträgt 55—70% des gesamten. Der Rest ist wahrscheinlich an Plasmaeiweiß gebunden. (Journ. Biol. Chem. 58. 617—34. 1923.)

Harald A. Salvesen und Geoffry C. Linder, Die Beziehung zwischen Serumcalcium und -eiweiß bei Tetanus auf Grund von Parathyroidektomie. Während der
Abfall des Ca bei Brightscher Krankheit wahrscheinlich hauptsächlich das nichtionisierte Ca betrifft (vgl. vorst. Ref.), scheint nach Parathyreoidektomie die Abnahme
des Ca, die zu Tetanie führt, hauptsächlich das ionisierte in Anspruch zu nehmen,
da in Verss. an Hunden dieser Abfall eintrat, während der Eiweißgehalt des
Plasmas n. blieb. (Journ. Biol. Chem. 58. 635—39. 1923. Rockefeller Inst. f.
Med. Res.)

Spiegel.

George H. Bishop, Körpersüssigkeit der Honigbienenlarve. I. Osmotischer Druck, spezifisches Gewicht,  $p_H$ ,  $O_s$ -Kapazität, Kohlensäurekapasität und Pusserver und ihre Veränderungen mit der Larvenaktivität und der Metamorphose. Das Blut von Larven der Arbeiterbienen hatte im Mittel D. 1,045; A 0,86°, abnehmend während der Verpuppung;  $p_H$  = ca. 6,8 bei 25°, mit den Verhältnissen im Bienenkorb veränderlich. Die  $O_s$ -Kapazität entspricht ungefähr der physikal. Löslichkeit, der Gehalt an  $O_s$  vermindert sich im Cocon. Beim Einspinnen nehmen  $CO_s$ -Kapazität u. -Gehalt (bei Drohnenlarven) ab, die Spannung aber u. die [H] zu (Verminderung der Alkalireserve), nach der Verspinnung nehmen Spannung u. Gehalt ab bei geringer Änderung der Kapazität u. Rückkehr der [H] ungefähr zum ursprünglichen Werte. Schwankungen, die dabei austreten, können der verschiedenen Verteilung der Larven in den Zellen der Wabe zugeschrieben werden, die die Dissuion der Atmungsgase beeinsußt. Die beim Verspinnen austretende Acidosis scheint einer von mehreren Faktoren zu sein, die auf autolyt. Veränderungen im Gewebe hinwirken. (Journ. Biol. Chem. 58. 543-65. 1923.)

George H. Bishop, Autolyse und Insektenmetamorphose. (Vgl. vorst. Ref.). Es wird versucht, die histolyt. Veränderungen bei der Metamorphose der Bienenlarve in vivo mittels autolyt. Verdauungsverss. gewisser Gewebe in vitro zu bestimmen. In ungepufferten verd. Lagg. unterliegen die Fettgewebe von Larve u. Puppe leicht der Autolyse, diejenigen der Puppe im allgemeinen in höherem Grade; andere Gewebe sind weniger deutlich autolysierbar. Bei Zusatz von Puffern hängt der Grad der Eiweißautolyse von der [H'] des Autolysats ab, bei höherer [H] erfolgt die Autolyse vollständiger, die Zeit bis zum Maximum ist aber ungefähr dieselbe wie bei geringerer [H']. - Der Verlust an CO, kann in ungepufferten Mischungen variabel sein u. Unterschiede in der [H'] herbeiführen. In gepufferten Legg. bei für die Autolyse optimaler [H] wurde hierin kein Unterschied zwischen Larven- u. Puppengeweben gefunden. Da, wie oben gezeigt, Unterschiede in der Acidität die anfängliche Spaltung der Proteine beeinflussen u. solche Unterschiede mit den Bedingungen der Metsmorphose sich einstellen (l. c.), so könnte dadurch die Histolyse der Proteine im lebenden Organismus geregelt werden. - Verss. mit Spaltung von Buttersäureester ließen keine Verschiedenheit zwischen Larven- u. Puppenlipase erkennen. (Journ. Biol. Chem. 58, 567-81; St. Louis, WASHINGTON SPIEGEL. Univ. School of Med.)

M. Garofeano und M. Derevlei, Die Cholesterinämie und Azotämie beim Dursten. Verss. an Hunden zeigten nach Entziehen des W. geringes Ansteigen des Cholesterins, weit erheblicheres (bis zur Verdoppelung) des Harnstoffs im Seram. (C. r. soc. de biologie 90. 524—25. Jassy, Lab. f. allg. Pathol. u. Therap.) Spiegel.

R. Bieling, Tuberkulose und Ernährung. I. Mitteilung. Mit Tuberkulose infizierte Meerschweinchen, welche chron. tuberkulös waren, starben bei Ernährung mit einer Skorbut erzeugenden Kost vicl schneller als Normaltiere. Die geringere Widerstandsfähigkeit trat zutage, obwohl die Meerschweinchen mit der chron. tuberkulösen Infektion kräftig u. wohlgenährt waren. Der Tod trat auch ein, ohne daß ein erheblicher Gewichtsverlust vorangegangen war. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt. Krankh. 101. 442—50. Höchst, Farbwerke.)

W. R. Hess, Über die Wirkung der Vitamine. In der Pathogenese der Beriberiavitaminose spielt die Atmungsinsufficienz der Zelle eine ursächliche Rolle. Infolge der qualitativ unzureichenden Ernährung bildet sich ein Defizit der Zelle an denjenigen Stoffen heraus, welche im Atmungsprozeß im Sinne von Biokatalysatoren auftreten. Wahrscheinlich ist weniger die Dissimilation als Ganzes herabgesetzt als vielmehr die Koordination der dissimilator. Einzelphasen gestört, u. zwar an der Stelle der oxydativen Verarbeitung der Zwischenprodd. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 163-64. Zürich, Physiol. Inst.)

Ellen Marion Delf, Über die Eigenschaften einiger südafrikanischer Ölarten in bezug auf ihren Gehalt an Vitamin A. Sesam-, Mafurreira- u. Ricinusöl enthalten kein Vitamin A. Zwei Proben von Robbenöl hatten beträchtliche wachstumsfördernde Wrkg. Bei niederer Temp. extrahiertes Walfischöl hatte mehr Vitamin A als 2 Proben bei Tempp über 100° extrahierter Öle. Der Kopf von Walfischen liefert weniger wirksames Öl als die Blase u. das Fleisch. Die Ratte hat einen geringen Bedarf an Vitamin C. Bei völligem Fehlen des Vitamins' A in der Nahrung vermag jedoch Vitamin C das Vitamin A bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen. (Biochemical Journ. 18. 93—100. London, Univ. College, Physiol. Inst.)

Sylvester Solomon Zilva, Die antiskorbutische Fraktion des Citronensaftes. I. (Vgl. Biochemical Journ. 17. 410; C. 1923. III. 1044.) Der größte Teil der Trockensubstanz in neutralisiertem Citronensaft besteht aus Invertzucker. In einer CO<sub>3</sub>-Atmosphäre konnte nach Zusatz von Bierhefe u. Bernsteinsäure bei schwach saurer Rk. der Zucker durch Vergärung entfernt werden. Die so erhaltene Lsg. wurde durch ein Berkefeldfilter filtriert u. erwies sich als voll antiskorbut. wirksam. Die in dieser Lsg. zurückgebliebenen Stoffe scheinen größtenteils N-haltig zu sein. Der durch Gärung zuckerfrei gemachte, filtrierte Citronensaft gibt negative Biuret-, Su. Tryptophanrk., sehr schwache Murexidrk., mit HgSO<sub>4</sub> u. Pb-Acetat einen Nd.-Phosphorwolframsäure gibt manchmal sehr schwache Fällung, Millons Reagens eine solche, welche im Überschuß des Reagens l. ist, die Lsg. reduziert ammoniakal. AgNO<sub>8</sub> u. gibt eine deutliche Paulirk.; sie enthält keinen Ammino-N. (Biochemical Journ. 18. 182-85. London, Lister Inst.)

Sylvester Solomon Zilva, Eine Bemerkung über die Haltbarkeit konzentrierter antiskorbutischer Präparate. II. (I. vgl. Biochemical Journ. 17. 416; C. 1923. III. 1045.) Auch nach 5 Monate lauger Aufbewahrung des konz. Prod. trat im Meerschweinchenvers. geprüft keine Abnahme der antiskorbut. Wrkg. ein. Ein Fall von kindlichem Skorbut wurde mit dem 6 Monate lang aufbewahrten Prod. erfolgreich behandelt. Dabei erhielt das Kind in den ersten 24 Stdn. eine Menge, die 15 Citronen, u. im ganzen innerhalb 10 Tagen eine Menge, die 48 Citronen entsprach. (Biochemical Journ. 18. 186-87. London, Lister Inst.)

Alfred C. Redfield und Elizabeth M. Bright, Die physiologische Wirkung ionisierter Strahlungen. I. Beweis für die Ionisierung der  $\beta$ -Strahlung. II. Auf dem Pfad der  $\alpha$ -Teilchen. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 65. 312; C. 1923. III. 1107.) Eier von Nereis limbata wurden für bestimmte Zeitperioden der Wrkg. von  $\beta$ -Strahlen aus RaEm ausgesetzt. Bestimmte Protoplasmabestandteile werden dadurch in einem konstanten Maße proportional der Intensität der  $\beta$ -Strahlung ionisiert. Die so gebildeten Ionen binden sich wieder in alter Bindung oder verlieren ihre Fähigkeit dazu beim Eingehen neuer Bindungen. Temperatureinflüsse beeinflussen die Schnelligkeit des Vorganges. Das Bunsen-Roscoesche Gesetz ist ein Spezialfall dieser Theorie. — Die physiol. Wrkg. u. die ionisierende Kraft der  $\alpha$ -Teilchen schwankt ähnlich wie ihre Schnelligkeit entlang ihrer Bahn. Die  $\alpha$ -Teilchen üben ihre Wrkg. zumindest in einer Entfernung von  $10^{-5}$  cm von

VI. 1.

ihrer Bahn aus. Diese Erscheinung ist der Wrkg. sekundärer  $\delta$ -Strahlen zuzuschreiben. (Amer. Journ. Physiol. 68. 54-61. 62-69. HARVARD Med. School.) Wf.

C. Bachem, Über Resorption von Arenemitteln in der Mundhöhle. Namentlich der Zungenrücken ist für eine Resorption günstig. Am Kaninchen werden nach Verss. von Th. Brillen alkoh. Jodlsg., alkoh. Salicylsäurelsg., 10% jeg. Phenollsg., 10% ig. Morphinchlorhydratlsg., 0,10% ig. Strychninnitratlsg. relativ schnell u. leicht resorbiert, Antipyrin in wss. Lsg. etwas langsamer, Veronalnatrium kaum. Bei Selbstverss. wurde nach Jodpinselung der Gaumenschleimhaut innerhalb 1 Stde. kein Jod im Harn gefunden, ein Vers. mit Salicylsäure verlief schwach positiv. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 101. 127—35. Bonn, Univ.) Wolff.

Franz Fischler und Theodor Paul, Zur Chemie und Therapeutik der medizinischen Eisenpräparate auf Grund der neueren medizinischen und chemischen Forschungen. Anorg. Fe wird im Körper resorbiert u. assimiliert, die Resorption findet vorwiegend im Anfangsteile des Darmes statt. Mit der Nahrung aufgenommene organ. Fe-Verbb. können im Magen-Darmkanal bis zu den einfachsten Fe-Salzen abgebaut werden. Die Reaktionsfähigkeit der Fe-Präparate gegenüber den Körperfil., dem Protoplasma u. den Geweben geht Hand in Hand mit der Fähigkeit des betreffenden Präparates zur B. von Fe-Ion. Das Fe ist kein Medikament im engeren Sinne, sondern gehört zu den "Nahrungsstoffen mit besonderer Wrkg." Da stark ionisierte Fe-Verbb. in größerer Konz. nachteilig auf die Gewebe einwirken, da andererseits zu fest gebundenes Fe nicht oder nur unvollständig resorbiert wird, ergibt sich, daß die günstigste Heilwrkg. von solchen Fe-Präparaten zu erwarten ist, deren Verh. zwischen diesen beiden Extremen liegt. Dies zeigt sich an der Resorbierbarkeit bekannter Fe-Präparate, der schlechten des Bluteisens u. der Heilwrkg. des FeCO, den Fe-Salzen der Milchsäure, Apfelsäure, Citronensäure, Jodeisensirup, Eisenzucker. Auf Grund der Forderung u. Fähigkeit zur B. von Fe-Ionen wurde eine systemat. Einteilung der medizin. Fe-Präparate aufgestellt. Wesentlich ist auch die Normung. (Ztschr. f. klin. Med. 99. 447-85. München, Univ.)

L. Lange und H. E. Kersten, Weitere Untersuchungen über "Bayer 205". Die tox. Dosis für 20 g Maus liegt bei ca 18—20 mg. Das Mittel ist in Lsg. außerordentlich lange haltbar. Außer gegen Gambiense-Trypanosomen wurde ausnahmslose Heilwrkg. auch gegen Tr. rhodesiense festgestellt, keine gegen Tr. Lewisi (Batten) u. Schyzotrypanum Cruzi (Meerschweinchen u. Mäuse). Schutzwrkg. (gegen Gambiense) wurde sicher bis zum 47. Tage nach der Einspritzung festgestellt, aber keine länger dauernde Immunität. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 323—30. Reichsgesundheitsamt.)

H. I. Waterman und P. Kuiper, Über die antiseptische Wirkung der Benzoe-, Salicyl- und Zimtsäure und ihrer Salze. Vff. haben die Frage untersucht, ob die antisept. Wrkg. noch von anderen Faktoren abhängt als von der Größe des Ver-Verteilungskoeffizienten der undissoziierten Moll. in dem System Lipoid-W. nach dem Gesetz von Meyer-Overton (vgl. Vermast, Biochem. Ztschr. 125. 106; C. 1922. I. 644.) Verss. mit Penicillium glaucum zeigten, daß das Wachstum in wss. Lsg. bei Zimmertemp. verhindert wird von  $0.05-0.1^{\circ}/_{\circ}$  Benzoesäure (p<sub>H</sub> =  $4.4-4.0/_{\circ}$ ,  $0.05-0.06^{\circ}/_{\circ}$  Zimtsäure (p<sub>H</sub> =  $4.8-4.4/_{\circ}$ ,  $0.04-0.06^{\circ}/_{\circ}$  Salicylsäure (p<sub>H</sub> =  $4.8-3.4/_{\circ}$ ). Die Anionen sind ohne Bedeutung, denn viel größere Konzz. der Na-Salze derselben Säuren (p<sub>H</sub> =  $6.5-6.4/_{\circ}$ ) sind ohne Wrkg. Von einer direkt schädlichen Wrkgeiner zu hohen oder zu geringen [H] kann bei obigen Substanzen keine Rede sein, da die Grenzkonzz. für Penicillium glaucum zwischen cs. 2 (Säure) u. über 8 (Salz) liegen. — Dagegen ist für Borax die H oder OH-Konz. von Bedeutung, wie ein Vergleich mit NaOH u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zeigte. Eine Konz. von  $0.2-0.3^{\circ}/_{\circ}$  (p<sub>H</sub> = 8.2 bis

8,4) verhindert das Wachstum. Ob eine direkte oder indirekte Wrkg. der Alkalinität vorliegt, bleibt eine offene Frage. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 323—25. Delft, Univ.)

LINDENBAUM.

## H. Angewandte Chemie.

#### VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

—, Mechanisches Abbauen großer Lagerbestände in Düngerfabriken mit gleichzeitigem Zerkleinern, Sieben und Absacken des Materials. Der App. der Maschinenfabrik J. A. LAUVERMEYER, Melle (Hannover) besteht aus einem Wagen mit Becherwerk, das das Material abbaggert, einer Sieb- u. Absackvorr. (Chem.-Ztg. 48. 200.) Ju.

Otto Schiller, Änderungen im Gehalt des Stalldüngers an Pstanzennährstoffen nach dem Kriege. Untersuchungen in der Provinz Schlesien. Nach den Unterss. des Vfs. zeigt der Stalldünger der Nachkriegszeit ein sehr erhebliches Minus an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (36,7°/<sub>6</sub>), ein geringeres an N (6,74°/<sub>6</sub>), dagegen aber ein Plus an K<sub>2</sub>O (8,73°/<sub>6</sub>) gegenüber früheren Gehaltszahlen. (Landw. Vers.-Stat. 101. 293—332. 1923) Berju.

0. Lemmermann und K. Eckl, Über die Bedeutung des Stalldüngers und Gründungers für die Kohlensäureernährung der Pflanzen. (Vgl. S. 2196.) Die natürliche CO<sub>2</sub>-Düngung wird nur ausnahmsweise (schwerer Boden bei reichlichen Ndd.) durch flaches Unterbringen gefördert. In der Regel liefert Unterpflügung auf gebräuchliche Pflugtiefe das beste Ergebnis. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 3. 47—57. Berlin, Landw. Hochschule.)

A. v. Caron, Die Stickstoffnahrung der Gramineen. Um nachzuweisen, daß neben der direkten N-Wrkg. des Stalldungers u. des Kompostes auch eine indirekte Wrkg. dieser insofern besteht, als mit ihnen dem Boden Mikroorganismen zugeführt werden, welche nicht nur die Leguminosen, sondern auch die Gramineen befähigen, den N der Luft auszunutzen, wurden von dem Vf. zahlreiche Vegetationsverss. angestellt, bei denen durch 0,5% ig. HgCla-Leg. sterilisierte Gerstensamen in je 150 g bei 130° sterilisierten verschiedenen Bodenmaterialien nach Verabfolgung einer Nfreien Grunddüngung u. nach Zusatz von sterilisiertem bezw. nicht sterilisiertem Kompost oder dessen wss. Auszügen nur je eine Gartenpflanze groß gezogen wurde. Wie in früheren Jahren ähnliche Verss. mit Stallmist, ergaben auch diese Verss., daß der Ernteertrag weniger durch den in den Düngemitteln zugeführten N als durch deren Bakterienflora bestimmt wird. Im Laufe dieser Unterss. war es dem Vf. gelungen, von den Gerstenwurzeln der ungeimpften, aber, wie sich herausstellte, nicht vollständig sterilen Böden einen sporenbildenden Bacillus zu isolieren, der von ihm vorläufig als B. a bezeichnet wird u der die auffallende Eigenschaft zeigte, daß konz. Aufschwemmungen von Reinkulturen desselben direkt schädlich wirkten, verd. Aufschwemmung dagegen erheblich höhere Erträge an geerntetem Weizen erbrachten. Bei einem Vers, bei welchem gleichzeitig die Wrkg. von Strob, Cellulose u. Stallmist auf den Ertrag geprüft wurde, verhielten sich die N-Ernten in der Pflanzensubstanz von ungeimpft u. geimpft ohne Zusatz wie 100: 483, nach Zusatz von Stroh wie 100:455, von Cellulose wie 100:348 u. von Stallmist wie 100:289. Da nach den Versuchsbedingungen der N-Ertrag der mit dem B. a gelmpften Pflanzen nicht aus dem Boden stammen konnte, mußte er aus dem N der Luft durch direkte Vermittlung des B. a gewonnen worden sein. Bei späteren Unterss. wurde dieser Bacillus auch aus dem Stallmist, der Wiesenerde u. aus dem Bracheboden isoliert. (Landw. Vers. - Stat. 101. 261 - 85. 1923. Ellenbach.) BERJU.

0. Dafert und R. Leopold, Gefäßversuche mit neueren Phosphorsäuredungemitteln. Eine mit Hafer durchgeführte Reihe von Gefäßverss. hat ergeben, daß sowohl feinkörniges Rohphosphat als Rhenaniaphosphat u. Reformphosphat eine

bedeutende Düngerwrkg. ausüben, trotzdem der Boden kein sonderlich starkes Bedürfnis nach P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zeigte. Tetraphosphat blieb stark zurück. Auffallend war die starke Ausnutzung der Bodenphosphorsäure bei reichlicher CaCN<sub>2</sub>-Düngung, eine Erscheinung, aus der jedoch wegen ungewöhnlicher Wachstumsverbältnisse weitergehende allgemeine Schlüsse nicht zu ziehen sind. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Deutschösterr. 1923. 90—100. Wien, Vegetationsstat. Korneuburg. Sep. v. Vff.) Bebj.

Th. Omeis, Über den Einsluß des Jahrganges und der Düngung auf die Qualität bezw. auf Zucker- und Säuregehalt des Weines. Der Düngungsvers., der 20 Jahre hindurch auf der gleichen Stelle ausgeführt wurde, ergab, daß auf diesem von Natur aus nicht nährstoffarmen Boden weder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> noch K<sub>2</sub>O eine merkliche Wrkg. äußerten. Die Zugabe von N ergab eine Erhöhung des Zuckergehaltes des Traubensastes um 1,5-3%, im Säuregehalt war die Einw. nicht eindeutig. Viel erheblicher als durch Düngung war die Qualitätsverbesserung durch intensiveren Sonnenschein. Trotzdem ist die Düngung zur dauernden Erhaltung der Fruchtbarkeit des Bodens notwendig. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 47. 132-35. Würzburg.)

M. Lenglen, Die Rolle und Wichtigkeit des Kalkes im Landbau. (Schluß von S. 1097.) Einfluß des Kalkes auf die Entw. der Bodenbakterien, Ursache der Entstehung der Säuren im Boden u. die Notwendigkeit der Zufuhr von Kalk. (Chimie et Industrie 11. 17—39.)

Jung.

L. W. Erdman, Die Wirkung von Gips auf Böden in Iowa. Bei der Wrkgvon Gips spielt die Art der Böden in erster Linie eine Rolle. In einigen machte er die Bodenphosphorsäure u. das Bodenkali leichter in W. l., in anderen nicht, bei ungewöhnlich hohen Gaben stets. Zers. der organ. Substanz wurde vielleicht in stark alkal. Böden gefördert. Bei Feldverss. erwies sich Gips für Entw. von Nelken u. kleinkörnigen Früchten sowie für Gewinnung von Luzerneheu günstig. — Dem Boden wird im Drainwasser viel mehr Schwefel entzogen, als durch Regenwasser zugeführt wird. Zufuhr von S in irgendeiner Form ist daher von Bedeutung. (Soil science 15. 137—55. 1923; Ber. ges. Physiol. 23. 209. 1924. Ref. Thiesing.) Sp.

Koji Miyake und Koji Nakamura, Über die Wirkung von Calciumoxyd und Calciumcarbonat auf die Zersetzung von Sojabohnen — und Heringkuchen in swei verschiedenen Bodenarten. CaO u. CaCOs fördern die Zers. von organ. Stoffen im Boden, ihre Umwandlung in NH, u. HNOs. Die Wrkg. auf Zus. u. B. von NHs ist in einzelnen Bodenarten verschieden, von der Art des organ. Düngemittels unabhängig, die auf B. von Nitrat umgekehrt. CaO wirkt besser als CaCOs auf die Zers. der organ. Substanz, CaCOs besser auf B. von NHs u. Nitrat. (Journ. of biochem. 3. 27—54. 1923. Sapporo, Hokkaido Univ.; Ber. ges. Physiol. 23. 209. 1924. Ref. Walter.)

Richard Bradfield, Die Natur der Acidität kolloidaler Tonerde von sauren Böden. 0,01-n. Ca(OH), u. NaOH wurden mit 1°/οig. kolloidalen Lsgg. von 4 verschiedenen Tonerden titriert. Sowohl nach der Leitfähigkeitsmethode wie potentiometr. wurden wohldefinierte Endpunkte erhalten; die Titrationskurven entsprachen dem üblichen Bild der Neutralisation einer starken Base durch eine schwache Säure. Die Normalität der 1°/οig. Lsgg. war bei den einzelnen Böden verschieden, sie lag zwischen 0,0027-n. u. 0,0037-n. Die Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden Anionen im elektr. Feld war von derselben Größenordnung wie bei gewöhnlichen Anionen. Die kolloidalen sauren Tonerden zeigen also alle Eigenschaften einer schwachen Säure. Durch die Resultate der Arbeit werden die bisher gegen die chem. Theorie der Bodenacidität erhobenen Einwände hinfällig, u. ein Zurückgreifen auf die Adsorptionstheorie erscheint unnötig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2669—78. 1923. Columbia [Miss.], Univ.)

S. Winogradsky, Die Methode der direkten mikrobiologischen Bodenuntersuchung. Vf. zeigt bei Anwendung der von ihm vorgeschlagenen bodenbakteriolog. Unters. (vgl. S. 1442), wie geringe Zusätze organ. N. Substanzen (Pepton, Harnstoff) oder von Kohlenstoffhydraten (Stärke, Mannit, Cellulose usw.) das Bakterienleben in einem nährstoffarmen, seit vielen Jahren nicht bebauten Boden in der Weise beeinflussen, daß unter Zurückdrängung aller übrigen Mikroorganismen, nur diejenigen sich außerordentlich stark vermehren, die gerade den ihnen zusagenden Nährstoff erhielten. Meistens waren dies nur 1 oder 2 Arten. Von besonderem Interesse ist das Verh. des Azotobakter dem Salpeterstickstoff gegenüber. Gaben bis zu 2º/oo des verabreichten Mannits begünstigten dessen Entw., die diese übersteigenden Mengen hemmte sie. Betrug der Anteil des Mannits an Salpeterstickstoff 7-10º/oo, so hörte jede weitere Vermehrung des Azotobakters auf. (Chimie et Industrie 11. 215-22.)

J. E. Greaves und E. G. Carter, Der Einfluß von Bewässerungswasser auf die Zusammensetsung von Getreide und die Beziehung zur Ernährung. Mit steigender Bewässerung während des Wachstums verminderte sich der N-Gehalt bei Weizen (21%), Hafer (40%) u. Gerste (19%). Unter gleichen Bedingungen fand sich in den Samen Vermehrung der Asche (46-31-36%), des P (55-35-30%), K (35-31-14%), Ca (155-22-41%) u. Mg (32-65-9%). (Journ. Biol. Chem. 58. 531-41. 1923. Logan, Utah Agric Exp. Stat.)

W. Krüger und G. Wimmer, Einstuß der Magnesia auf das Wachstum von Zuckerrübe, Hafer und Buchweizen. Unter Mitwirkung von H. Roemer, O. Ringleben, L. Rosenthal und O. Voigt. Die Verss. wurden in Sandkulturen ausgeführt. - I. Buchweizen. Das Erntegewicht an Samen, Stroh u. Wurzeln nimmt mit Mg-Erhöhung zu, jedoch nicht überall in gleicher Weise. Bemerkenswert ist, daß die Magnesiadungung am besten ausgenutzt ist bei einer Düngung von 0,04 g MgO (auf 6 kg trocknen Saud) also bei derjenigen Menge, über die hinaus eine weitere Strohbildung nahezu unterbleibt u. statt dessen eine erböhte Körnerbildung eintritt. Das Gleiche findet statt bei N, P,O, u. CaO, nicht aber bei K,O. Die für Kali gefundenen Zahlen zeichnen sich durch ihre Höhe schon bei der Düngung ohne Magnesia aus u. dadurch, daß sie bis zur höchsten Mg-Gabe, wenn auch nur schwach ansteigen. Bei den größeren Mg-Düngungen, bei denen eine Erhöhung der Krauternte nicht mehr stattfand, verhielten sich die Verhältnisse von MgO zu CaO bei Düngung u. Aufnahme annähernd gleich. Bei 0,04 g MgO-Düngung erreicht auch die Ns,O- u. SiO<sub>2</sub>-Aufnahme nahezu oder ganz ihren Höhepunkt. - II. Hafer. MgO als Sulfat erhielten die Kulturgefäße in Mengen von 0,00 g, 0,01, 0,04 u. 0,08 g. Höhere Gaben vergrößern bei Hafer die Ernte nicht mehr. Die ohne Mg erhaltenen Ernten sind bei Hafer erheblich höher als bei Buchweizen, die Körnerernten steigen mit Zunahme der Mg-Gaben zwar deutlich, aber lange nicht in dem Maße, wie bei Buchweizen. Die Strohernten steigen überhaupt nur wenig, hier findet sich schon bei 0,01 g MgO fast der höchste Ertrag. Mg war auch bier in der Hauptsache zur Körnerbildung erforderlich, jedoch ist der Mg-Bedarf des Hafers ein geringerer als der des Buchweizens. -III. Zuckerrüben. Als Boden wurde ein Gemisch aus Sand u. 6% gereinigtem Tort benutzt. An MgO erhielten die Gefäße 0,0 g, 0,1, 0,2, 0,4 g. Die geringsten Ernten sind nicht erzielt ohne Mg-Düngung, sondern bei der höchsten Mg-Gabe. Die minderwertigen Ergebnisse ohne Mg-Gaben werden auf Mg-Mangel zurückgeführt, bei den höheren Mg-Gaben auf eine allerdings äußerlich noch nicht erkennbare Erkrankung der Pflanzen. — Auf die vielen Einzelheiten der Verss. kann hler nur verwiesen werden; im allgemeinen geht aus ihnen deutlich die hohe Bedentung des Mg für Buchweizen u. Hafer u. bedingt auch für Rüben hervor. N, P,O, u. K,O wirken in der Hauptsache düngend; als physiol., saure oder alkal.

Verbb. beeinflussen sie unmittelbar die Pflanzen u. den Boden auch in anderer Weise. Mg (auch Ca) kann als solche in ein u. derselben Verb. Einflüsse beider Art ausüben, je nachdem die sonstigen Wachstumsbedingungen gestaltet sind. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1923. 394—420. Bernburg, September-Oktober 1923.)

Paul S. Burgeß, Studien an einem nicht erbsenfähigen entwässerten Marschboden. Es wurde versucht, durch Gefäß- u. Freilandverss. die Ursache des Versagens der Erbsen auf den Marschböden zu ermitteln, u. zugleich die Brauchbarkeit verschiedener Bodenuntersuchungsmethoden zur Lsg. bestimmter Probleme geprüft. Düngung mit KNOs, Mg(NOs)s u. NaNOs hatte in beiden Fällen nur geringen oder gar keinen Erfolg. Kalk + Superphosphat erbrachte bei den Gefäßverss. eine Ertragssteigerung von 28 bis 35%. Bei letzteren zeigte Kalkung bis zur Neutralität im Gegensatz zu den Feldverss. unter den günstigsten Feuchtigkeits- u. Temperaturverhältnissen sich als das beste Mittel zur Behandlung dieser Böden. Unter dem Einfluß der Salpeter- u. abenso der Kalkdüngung war der Ansatz der Knöllchen ungenügend. Superphosphat u. im geringen Grade K,O u. Gips begünstigten den Knöllchenansatz. (Un. of California Publ. in Agric. Science 4. Nr. 11. 30. 1922; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 97—99. 1923. Ref. Vageler.)

J. Landis, Praktische Fütterungsversuche mit Schweinen über die Wirkung von Fischmehl im Vergleiche zu anderen eiweißreichen Futtermitteln. Gutes, fett- u. salzarmes Fischfuttermehl kann als eiweißreiches u. appetitanregendes Zusatzfuttermittel bei Schweinen in Betracht kommen, doch vermag Fischmehl nicht dieselben absoluten Gewichtszunahmen hervorzubringen wie Zentrifugenmagermilch. Alles Nähere vgl. Original. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 37. 595—644. 1923. Liebefeld-Bein. Sep. v. Vf.)

William M. Gibbs, Ray E. Neidig und H. W. Batchelor, Durchlüftungsmethode zur Bestimmung von Ammoniak in alkalischen Böden. Wss. Suspension des Bodens wird in einen Rundkolben mit Stopfen gebracht, durch dessen eine Bohrung gewaschene Luft eintritt, während durch eine zweite die Verb. mit einer Flasche mit titrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. jenseits derselben mit einer Saugpumpe hergestellt wird. Der Kolben steht in W. von 75°. (Soil seience 15. 261-68. 1923; Ber. ges. Physiol. 23. 208. Ref. SCHARBEER.)

Antonin Nômec und Františck Duchon, Über eine neue biochemische Methode zur Bestimmung der Lebensfähigkeit von Samen. Sie beruht darauf, daß die Aktivität der Katalase im Gegensatze zu derjenigen anderer Fermente zusammen mit der Keimfähigkeit zugrunde geht. (Ann. de la science agronom. franç. et étrangère 40. 121-50. 1923. Prag-Vinohrady, Inst. für Pflanzenprod.; Ber. ges. Physiol. 23. 207. 1924. Ref. BRIEGER.)

Louis Daniel Poock, Dayton, V. St. A., Herstellung von Düngemitteln. (D. R. P. 393064 Kl. 16 vom 3/6. 1922, ausg. 29/3. 1924. — C. 1923. IV. 872.) KUHLING.

Edouard Urbain, Frankreich, Aufschluß von Rohphosphaten. Die grob zerkleinerten Rohphosphate befinden sich in einer Anzahl von hintereinandergeschalteten Türmen. Unter diesen u. mit ihnen fest verbunden, befinden sich Sammelbehälter, von denen eine durch Hähne abschließbare Leitung zu einem Behälter führt, welcher durch eine Heizschlange erhitzt werden kann u. mit einem Sicherheitsrohr u. einem Abzugsrohr für Gase außgestattet ist, welches in W. taucht. Von den unter den Türmen angeordneten Sammelbehältern führen Gasleitungen zum jeweils folgenden Turm; in die Decken der Türme münden Habnröhren für W. oder wss. Legg., welche während des Arbeitsganges auf das Rohphosphat tropfen, während gleichzeitig gasförmige SO<sub>3</sub> in der Richtung von oben nach unten durch die Türme geleitet wird. Hierbei wird das Rohphosphat in CaSO<sub>4</sub>, welches größtenteils im Turm

bleibt u. eine wss. Lsg. von Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> verwandelt, welche sich in den Behältern unterhalb der Türme sammelt, von Zeit zu Zeit in den heizbaren Behälter geleitet u. hier durch Erhitzen in CaHPO<sub>4</sub> u. gel. bleibende H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> verwandelt wird. Diese werden durch Filter getrennt u. die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. nun bis zur genügenden Konz. an Stelle von W. auf das in den Türmen befindliche Phosphat getropft. (F. P. 566153 vom 4/8. 1922, ausg. 11/2. 1924.)

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, Darstellung von Hexahydrodiphenylenoxyd, dad. gek., daß man o, o'-Diphenol in Ggw. von unedlen Metallen als Katalysatoren bei 180—250° unter Druck mit H, behandelt u. die Rk. nach Aufnahme von ca. 3 Mol. H, unterbricht. — Beispiel für die Red. in Ggw. von Ni-Katalysator bei 225—230°. Das Hexahydrodiphenylenoxyd, wasserhelle, ätherartig riechende Fl., Kp., 135°, findet zur Bekämpfung von pflanzlichen u. tier. Schädlingen Verwendung (hierzu vgl. auch v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3761; C. 1923. I. 595.) (D. R P. 373850 Kl. 120 vom 2/10. 1921, ausg. 16/4. 1923.) Schottlander.

Matthew S. Hopkins, Reading, Pennsylvania, V. St. A., Fungicides und insekticides Mittel. In üblicher Weise durch Kochen von CaO, W. u. S gewonnene CaS-Lsg. wird mit 1—10°/0 eines organ. l. Ca-Salzes, wie der Benzolmono- oder polysulfosäuren, der Naphthalinmono- oder polysulfosäuren, der Phenole, der Sulfanilsäure, 1-Aminonaphthalin-4-sulfosäure, von Quercitron oder anderen Holzextrakten, versetzt n. zur Trockne eingedampft. Das Prod. ist beständiger u. leichter in W. l. als gewöhnliches CaS. Demgemäß hat es auch eine stärkere Wrkg. als Bestandteil von Spritzmitteln gegen Insekten u. Pilze. (A. P. 1422977 vom 8/7. 1921, ausg. 18/7. 1922.)

#### XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Robert Graham, Edinburgh, Herstellung von Brot aus Getreidemehl unter Zusatz stärkehaltiger Stoffe anderer Herkunft u. Malz, dad. gek., daß eine Mischung von Malz u. Stärkemehl anderer Herkunft als Getreide mit W. verknetet, langsam auf 63° u. alsdann rasch auf 100° erwärmt wird, bis eine Gallerte entstanden ist, von welcher etwa ³/3 mit einer gleichen Menge Getreidemehl u. Hefe vermengt mehrere Stdn. bei 24° unter öfterem Umrühren gehalten werden, während der Rest mit ¹/6 seines Gewichtes malzhaltigen Getreides gemischt, einige Zeit auf 70° erhitzt, alsdann mit Mehl u. Hefe vermischt u. kurze Zeit bei mäßiger Temp. gehalten wird, worauf beide Teile zu einem Teig verarbeitet kurze Zeit bei mäßiger Temp. gehalten u. alsdann bei 140—160° u. schließlich bei 120—130° gebacken werden. — Hierbei werden die Vitamine nicht zerstört, das Brot ist porös u. leicht verdaulich. (D. R. P. 392792 Kl. 2c vom 6/7. 1920, ausg. 25/3. 1924. E. Prior. 25/4. 1918.)

The By-Products Recovery Co., Toledo, V. St. A., Verfahren und Vorrichtung sum Eindicken von Flüssigkeiten, besonders Milch. Die Milch o. dgl. wird durch sehr rasch arbeitende Verteiler als dünne Flüssigkeitsschicht über die ganze Innenfläche einer beheizten Trommel verteilt u. so stetig durch die Trommel hindurchgetrieben. Der Fl. werden auf der Trommel Auflockerungsmittel, wie Luft oder Dampf, zugeführt. Die zur Verteilung der Fl. dienenden schnell umlaufenden Bürsten sind mit losem Spiel in ihren Haltearmen gelagert, so daß sie sich stets unter Druck an die Trommelwandung legen. (D. R. P. 393190 Kl. 53e vom 25/1. 1920; ausg. 31/3. 1924. A. Prior. 19/7. 1915.)

Adolf Wurm, Barmen-R., Einrichtung sur Herstellung von Säuglingsmilch aus natürlicher Kuhmilch durch Entrahmung, Entkäsung u. Mischung des Rahmes mit der Molke, gek. durch einen mit Wasserheizmantel versehenen Milchbehälter, in welchen herausziehbar ein mit Siebboden versehener Behälter zur Entfernung des Käsestoffes eingesetzt ist, in Verb. mit einem mit ihm durch Umlaufpumpe u. Über-

lauf verbundenen Sammelbehälter für den Rahm u. einem durch Überlaut mit seiner unteren Hälfte in Verb. stehenden, mit Heizmantel versehenen u. mit Rübru. Schöpffügel ausgerüsteten Eindickgefäß für die Mischung. — Der in dem Milchbehälter angeordnete Einsatzbehälter ist zweckmäßig niedriger als ersterer, liegt mit seinem oberen Rande unterhalb des Rahmüberlaufs u. schließt mit seiner Mantelfläche dicht an die des Milchbehälters an. (D. R. P. 376838 Kl. 53 e vom 1/5. 1920, ausg. 7/6. 1923 u. Holl. P. 9250 vom 31/7. 1920, ausg. 15/6. 1923.)

Panl Claes, Uccle-Brüssel (Belgien), Herstellung eines festen Nahrungsmittels aus Molkereiabfällen. (Schwz. P. 95227 vom 23/7. 1920, ausg. 1/7. 1922. Belg. Prior. 15/10. 1917. — C. 1923. II. 1194.)

RÖHMER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: Fritz Lange, Elberfeld), Darstellung eines vitamin- und enzymreichen Kraftfutters aus Hefe u. Phosphaten der Erdalkalien, insbesondere des Ca oder anderer für die Ernährung wichtiger Metalle, wie z. B. des Fe, dad. gek., daß man die Hefe mit den entsprechenden l. Salzen plasmolysiert, durch Zugabe l. Phosphate in dem Plasmolysat Ndd. in Form feinster Emulsionen erzeugt u. die so erhaltene M. unter Erhaltung des Vitamin- u. Enzymgehaltes der Hefezelle bei niederen Tempp. zur Trockne bringt. (D. R. P. 392442 Kl. 53g vom 22/4. 1922, ausg. 21/3. 1924.)

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

Egon Böhm, Bela Lach. Ein Nachruf. (Seifensieder-Ztg. 50. 663. 1923.) KANT-Ad. Grün, Die Fettchemie und Fettindustrie in den Jahren 1919—1922. Fortschrittsbericht. (Chem.-Ztg. 47. 817—18. 825—26. 838—41. 845—47. 857—61. 877—81. 885—86. 897—901. 1923.)

PFLÜCKE.

D. Holde, Hochmolekulare Fettsäuren, Fettsäureanhydride, Jodzahlbestimmung und Ölraffination. 1. Fettsäuren u. ihre Anhydride. Die Anhydride der Eruka- u. Brassidinsäure schmelzen der allgemeinen Regel folgend höher als die Säuren. Die Leitfähigkeit wurde verglichen. Die Anhydride der Tranfettsäuren wurden mittelst Essigsäureanhydrid u. auch aus den Na-Seifen durch Phosgen gewonnen. Sie sind an der Luft nicht sehr beständig. Die Anhydride von Naphthensäuren, Palmitin- u. Stearinsäure wurden hergestellt. Ricinolsaures Na ergab mit Phosgen dickfl. Chlorkohlensäureester des Ricinolsäureanhydrids u. mit NH, bezw. Diphenylamin das Urethan. 2. Jodzahlbestimmung. Die Best. nach Hanus diente als Kriterium bei der Darst. der reinen Säuren u. Anhydride. 3. Verss., den Baffinationsverlust bei Entsäuern von Erdnußöl zu verringern. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 198—99. 1923.)

Josef Merz, Mitteilungen aus der Extraktionspraxis. Vf. erörtert die Vorteile des Extraktionsverf. zur Ölgewinnung u. weist darauf hin, daß extrahierte Senfsaaten u. Brassicasaaten frei von Senföl u. daher für Futterzwecke geeignet sind. (Chem.-Ztg. 48. 225)

Herbert E. White, Kurze Skizzierung der beim Ölraffinationsprozeβ wirksamen Kräfte. Die B. der Seife beim Raffinationsprozeß ist gleichzeitig ein Ausgleich der Oberflächenspannungen zwischen Lauge u. Öl: nur wenn die Lauge nicht zu stark (unter 20° Bé.) u. wenn damit auch der Unterschied der Oberflächenspannungen beider Fll. gering genug ist, ist die Emulsionsbildung befriedigend. Zu schwache Lauge (unter 10° Bé.) wiederum bewirkt die teilweise Wiederaufnahme von Verunreinigungen aus dem Soapstock, im Zusammenhang mit dessen Kontraktion u. "Aussalzen" während des Brechprozesses. Innerhalb dieser Grenzen richtet

sich die Stärke der Lauge nach der aufzuwendenden Erwärmung. (Cotton Oil Press 5. Nr. 11. 29-30. 1922. Chickasha [Okla.], Chickasha Cotton Oil Co.) ASCHER.

J. Davidsohn, Über Bleicherde. Die zum Bleichen von Ölen benutzten Al-Mg-Silicate büßen durch vorheriges Erhitzen auf 130° u. darüber an Bleichkraft ein. Sie werden im Misch- oder im Filtrationsverf. angewandt. Nach D. R. P. 339575 (C. 1921. IV. 823) wird die Bleichkraft durch H bei 250° erhöht. Die ölhaltigen Bleicherderückstände werden nach D. R. P. 106119 durch h. W. unter Druck, nach D. R. P. 379124 (C. 1924. IV. 740) durch h. Lauge u. Ausziehen der wss. Seifenlsg. oder durch Bzn.-Extraktion entfettet. Auch kann die fetthaltige Erde mit Lauge verseift u. der Kern durch Aussalzen von der zu Boden sinkenden Erde getrennt werden. (Seifensieder-Ztg. 50 648. 665—666. 680—81. 1923.) Kantorowicz.

I. D. Haseman und R. C. Wallace, Erörterung der Ölbleichwirkung von Fullererde. Die Einw. der Erde auf bas. Erdfarben wie Sastbraun (aus Vandyckbraun durch Behandeln mit NH<sub>s</sub>) u. auf sonstige bas. Verunreinigungen des raffinierten Öls wurde untersucht u. folgendes festgestellt: vermöge ihrer kolloiden Natur u. damit ihrer kasalyt. Wrkg. fällt Fullererde bas. Farben u. macht Alkali frei; dieses Alkali verseift das in der Erde zurückgehaltene Öl, wodurch Störungen beim Filtrieren oder beim Extrahieren dieses Öls hervorgerusen werden. Die Schwierigkeiten zu verringern u. ein besseres Extraktionsöl zu erzielen, dürste ermöglicht werden durch Verwendung von NH<sub>s</sub> statt NaOH bei der Raffination, die der Behandlung mit Fullererde vorausgeht. (Cotton Oil Press 7. Nr. 11. 37—38. Quincy [Florida], The Floridin Co.)

L. E. Fischer, Fluorescens in chinesischem Baumwollsaatöl. Für die bei chines. u. ind., selten bei Öl aus ägypt. Saaten beobachtete Fluorescenz lassen sich weder eindeutige Ursachen augeben, noch Regeln aufstellen für den Grad ihres Auftretens. (Cotton Oil Press 5. Nr. 12. 36. 1922. Shanghai, The Lih Teh Oil Mill Co.)

H. P. Trevithick und M. F. Lauro, Gummisaatõl. Das Öl stammt von den Samen des brasilian. Paragummibaums u. zeigt ein leicht getrübtes rötlichbraunes Aussehen. D. 15.5 0,9250; Jodzahl (WIJS) 137,8; VZ. 192,2; SZ. 34,3; freie Fettsäuren 17,14%, Brechungsindex bei 25% 1,4733; Titer (E) 28,8%; Unverseifbares 0,95%, AZ. 30,6. Das Öl trocknet in 54 Stdn., aber nicht so fest wie Leinöl. (Cotton Oil Press 5. Nr. 9. 33. 1922. New York, Produce Exchange.)

Herbert Bailey, Leinöl für den Maler. Die Herst. u. Raffination von Leinöl u. die Darst. "gekochter" Öle (mit Siccativzusätzen) wird beschrieben. (Cotton Oil Press 5. Nr. 10. 27—29. 1922. Savannah [Georgia], Research Laboratory, Southern Cotton Oil Co.)

ASCHER.

A. F. Sievers und I. D. Mc Intyre, Beobachtungen über den Einfluβ freier Fettsäuren auf Farbenänderungen in Maisöl. Proben raffinierter Maisöle, denen verschiedene Mengen der aus ihnen gewonnenen freien Fettsäuren zugesetzt waren, wurden 21 Monate hindurch beobachtet, das Ergebnis tabellar. u. graph. fixiert: alle Öle hellen sich in den ersten 6 Monaten auf; in den folgenden 15 Monaten bleiben Öle mit weniger als 1% freier Fettsäuren unverändert, solche mit 1-3% sind nur soweit nachgedunkelt, daß die Schlußfarbe noch immer heller ist als die ursprüngliche; Öle mit mehr als 3% sind nach 21 Monaten dunkler als zu Anfang. Die Wrkg. äußerer Belichtung während der Dauer der Beobachtung ist für das Ergebnis ohne besondere Bedeutung. (Cotton Oil Press 5. Nr. 11. 31-34. 1922. Washington [D. C.], Bureau of Plant Industry, U. S. Dept. of Agriculture.) ASCHER.

H. P. Trevithick und M. F. Lauro, Der Einfluß des Bleichens auf die Konstanten des Palmöls. Der Bleichprozeß bewirkt bei afrikan. Palmöl eine Erhöhung des Titers (E.) (bis auf ca. 47°) u. Erniedrigung der Jodzabl; diese ist nach der chem. Bleiche gering; nach der mehrere Monate lang durchgeführten Licht-

u. Luftbleiche jedoch, die von Oxydationserscheinungen begleitet ist, sinkt die -Jodzahl von ca. 52-56 auf ca. 40-42. (Cotton Oil Press 7. Nr. 11. 32. New York, Produce Exchange.)

ASCHER.

H. P. Trevithick, Einwirkung von Silicat auf bei warmem Wetter verladenes Winteröl. Die beträchtliche Qualitätsverschlechterung dieser Öle innerhalb 3 bis 5 Tagen wird vom Vf. zurückgeführt auf die durch die Hitze hervorgerufene Umsetzung der freien Fettsäuren des Öls mit dem freien Alkali der Silicate vom Belag der Fässer u. Seifenbildung. Die einzige Abhilfe ist ein möglichst sofort nach dem Einfüllen bewirktes Verladen in Kühlwagen. (Cotton Oil Press 5. Nr. 12. 32. 1922. New York City, Produce Exchange.)

John A. Kyle, Scifenherstellung. Die histor. Entw. der Seifenindustrie, die chem. Natur der Seife, ihre Darst. u. Waschwrkg. werden beschrieben. (Cotton Oil Press 5. Nr. 9. 28-31. 1922. Southport [Engl.].)

J. Leimdörfer, Das Nachdunkeln der Seifen. Rasch gekühlte Seife ist gegenüber der laugsam gekühlten infolge eingeschlossener mkr. Dampfbläschen spesif. leichter, heller u. härter. (Seifensieder-Ztg. 50. 663—64. 679—80. 1923.) KAN.

Welwart, Beiträge sur Wasehwirkung der Seifen und Wertbestimmung von Kernseifen. Der allgemeinen Anwendbarkeit hydrierter Phenole u. Kresole in der Herst. fester Industrie- u. Haushaltsseifen steht zwar der ausgesprochene Geruch entgegen, jedoch werden aus ihnen hergestellte Seifen wegen ihrer auf gutem Emulsionsvermögen beruhenden Waschwrkg. empfohlen. (Seifensieder-Zig. 50. 711—12. 1923.)

Kd. W. Albrecht, Einige Bemerkungen zu dem Thema: Das Bleichen der Wäsche. (Vgl. S. 1460.) Vf. nimmt gegen Seifensüllmittel u. O-entwickelnde Zusätze Stellung. (Seifensieder Ztg. 50. 619-20. 1923.)

KANTOROWICZ.

M. O. Steffan, Ein neuer Seifenpulverapparat. Die fl. Seifenpulvermasse wird auf einer rotierenden Kühlwalze zum Erstarren gebracht, abgestreift u. die erstarrten Schuppen gemahlen. Die wirtschaftlichen Vorteile werden erörtert. (Seifensieder-Ztg. 51 98-100.)

KANTOROWICZ.

Hans Schwarz, Saponindrogen in der Kosmetik. Nutzbar gemacht wird die schaumerzeugende, reinigende u. emulgierende Wrkg. der Saponine. Es wird empfohlen, vorzugsweise Inlands- statt Auslandsdrogen zu verwenden, z. B. radix primulae officinalis mit 8-10% Saponin statt Senegawurzel oder Quillajarinde. (Seifensieder-Ztg 50. 632-33. 1923 München.)

A. C. Goetz, Geben Baumwollsaatproben ein genaues Bild? Vf. bespricht die Schwierigkeit, Baumwollsaat so fein u. gleichmäßig zu zermahlen, daß aus Mengen von ca. 500 g genaue Durchschnittsproben von wenigen g gezogen werden können, wie dies bei anderen Saaten möglich ist. (Cotton Oil Press 5 Nr. 10. 32. 1922. Savannah [Georgia], Research Laboratory, Southern Cotton Oil Co.)

Ascher.

I. B. Reed, Studie über die spezifischen Gewichte von Baumwollsaat von verschiedenem Ölgehalt. Vf. versucht, die D. als Index für den Ölgehalt heranzuziehen. Doch komplizieren die Vorbereitungen: Entfernung der Fasern (lints) u. der Hülsen zwecks möglichster Vermeidung von Lufthohlräumen, weiter die notwendige Anwendung eines sehr hohen Vakuums (am besten mit May-Nelsonpumpe) auf das in einen Exsiccator gestellte Pyknometer die Methode derart, daß, wenigstens bei Baumwollsaat, die bisher übliche Best. des Ölgehaltes vorzuziehen ist. (Cotton Oil Press 5. Nr. 6. 34—35. 1921. Bureau of Chemistry, U. S. Department of Agriculture.) A.

Ad. Grün und Wilh. Halden, Methode zur Bestimmung der Wasserstoffzahl ungesättigter Verbindungen. (Vgl. S. 1458.) Nachtrag. Die Methode der quantitativen Hydrierung zur quantitativen Charakterisierung ungesätt. Verbb. (Bestimmung der Wasserstoffzahl) wurde von Erdmann u. Bedford (Diss. Halle 1908) durch Einw. einer gemessenen überschüssigen H. Menge auf die ungesätt. Verb. unter

Verwendung eines Ni-Bimssteinkatalysators ausgeführt. Temp. 170—200°. Der H<sub>3</sub>-Überschuß wurde gewichtsanalyt als W. bestimmt. Die von den Vff. beschriebene Ausführungsform dieser Methode unterscheidet sich hiervon apparativ u. durch die Verwendung eines Pd-Kohlekatalysators, die volumetr. Ermittlung des H<sub>3</sub>-Verbrauchs u. die etwas niedrigere Temp. 120—140°. (Ztschr. Dtsch. Ölu. Fettind. 44 2—5.Aussig.)

W. Sutthoff und G. Veltmann, Versuche zur Fettbestimmung mit Trichloräthylen. Das Verf. nach Groszfeld (S. 1291) wurde an Ölsaaten, Futtermehlen, Roggen, Roggenvollmehl, Roggenkleie, Seifenpulver u. Futterhefe nachgeprüft. Die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ließen sich leicht erfüllen, die Ergebnisse stimmten mit denen der Ätherextraktion nach Soxhlet ebenso gut überein wie die Ergebnisse der Ätherextraktion untereinander. Hervorgehoben werden die erheblichen Ersparnisse an Aufwendungen für Apparatur, Chemikalien u. Zeit sowie die Vermeidung der Explosionsgefahr bei Ä. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 47. 146—47. Münster i. W., Landwirtschaftliche Versuchsstation.) Groszf.

George S. Jamieson, Bestimmung des Unverseifbaren in Tierfett und Ölen. Neben 2 schon bekannten Methoden, die auf der Extraktion des Unverseifbaren aus der Seifenlsg. beruhen, gibt Vf. folgende von R. H. Kerr und D. G. Sorber ausgearbeitete an, die eine Trennung im Scheidetrichter vornimmt u. sich durch Schnelligkeit u. Einfachheit auszeichnen soll: Zu 5 g der Probe werden im 200 ccm Erlenmeyer 15 ccm 95% ig. A., zu einer in einem anderen Kolben befindlichen Portion von 15 ccm A. werden 3 ccm einer Lsg. von 100 g KOH in 100 ccm W. gegeben u. beide Lagg. zum Kochen erhitzt, dann die KOH-Lag. in die der Probe gegossen u. beide durch leichtes Bewegen gemischt. 10 Min. wird gekocht, dann auf Zimmertemp. abgeküblt, 50 ccm A. zugegeben u. das Ganze in einen Scheidetrichter gegossen. Der Kolben wird zweimal mit A. ausgespült, der zu der Hauptmenge kommt. Nun werden 150 ccm W. in langsamem Strom zugefügt u. der Scheidetrichter leicht rotiert (nicht geschüttelt, da dann Emulsionsbldg. eintritt). Die Trennung findet sofort statt; die Seifenlag, wird abgezogen, die Atherlag, zweimal mit je 100 ccm W. gewaschen (ohne zu schütteln) u. weiter bis zur Alkaliu. Seifenfreiheit des W. (Phenolphthalein). Die Ä.-Lig. wird in ein gewogenes Becherglas oder Kolben gebracht u. nach Entfernung des A. der Rückstand bis zur Gewichtskonstans getrocknet. (Cotton Oil Press 7. Nr. 9. 40-41.) ASCHER.

A. Edeler, Bestimmung von Feuchtigkeit und flüchtigen Substanzen in Ölen und Fetten der Cocosnußölgruppe, die freie Säuren enthalten. Zur Entfernung u. Best. der Feuchtigkeit u. leichtflüchtiger Dämpfe, bei geringstem Verlust freier Fettsäuren, bewährt sich am besten das Erhitzen des Öles in einer Standardschale mit aufgesetztem Glasdeckel in einem Lufttrockenschrank bei 105-110°; Gewichtskonstanz wurde nach 1-2 Stdn. erreicht. — Mit diesen gut übereinstimmenden Werten wurden auch beim Durchleiten von mit CaCl, getrockneter Luft durch das Öl bei Zimmertemp., nach 1-2 Stdn. gefunden. (Cotton Oil Press 5. Nr. 12 35-56. 1922. Ivorydale [Oh.], PROCTOR & GAMBLE Co.)

P. W. Tompkins und C. A. Lathrap, Der Nachweis kleiner Mengen Mineralöl in Cocosnußöl. Während die Dunkelfärbung, soweit sie durch die Art der verwendeten Copra, durch Kontakteinflüsse von Fe auf das Roböl, Oxydation, ungleichmäßige u. übermäßige Erhitzung des Roböls hervorgerufen wird, sich beim Raffinieren beseitigen läßt, ist das bei der durch Verunreinigung mit Mineralöl bewirkten nicht der Fall. In einer Tabelle wird gezeigt, daß der Grad der Färbung, gemessen im Lovibondcolorimeter, u. die Stärke der Fluorescenz nach dem Raffinieren u. Bleichen proportional dem Gehalt an Mineralöl ist, das bis zur Menge von 001% herab auf diesem Wege nachgewiesen werden kann. (Cotton Oil Press 7. Nr. 11. 33-34. San Francisco, Curtis & Tompkins.)

T. C. Whitner jr. und H. S. Bailey, Schmelzpunktsbestimmung von Schmals-Ersatzmitteln. Vff. arbeiteten eine Methode aus, nach der der F. von Kunstfetten sogleich nach deren Herst. u. Abküblung einfach u. zuverlässig bestimmt werden kann. Ein Messingzylinder von 1 cm Durchmesser u. Höhe wird ganz mit dem Fett gefüllt u. durch eine Messingspirale so mit einem Thermometer verbunden, daß er in gleicher Höhe mit der Thermometerkugel steht. Beide befinden sich in einer mit gesätt. Salzleg. gefüllten Röhre von 2,5 cm Durchmesser, worin das Thermometer durch einen Korkstopfen gehalten wird. Diese Röhre hängt, mittels eines mit entsprechenden Öffnungen versehenen Deckels, mit 2,5 cm Bodenabstand in einem 600-800 ccm-Becherglas, das mit stark verd. H.SO, gefüllt ist u. durch Gas oder elektr. (mittels eingehängter Kohleelektroden) erwärmt wird. Die Salzieg, soll dieselbe Höhe wie die Fl. des Heizbades haben; Thermometer u. Messingröhrchen dürfen die Wandung des Rohres nicht berühren. Das Heizbad wird unter Rühren um 1°, später bei den ersten Anzeichen des Schmelzens um 0.5° in der Min, erhitzt. Die Temp., bei der das Fett sich vollkommen aus dem Röhrchen lögt, ist der F. - Bei Kunstfetten aus Baumwollsaatöl u. hydriertem Baumwollsaatöl bleibt der F. nahezu unverändert, gleichgültig ob das Fett sofort untersucht oder noch einmal geschmolzen, gekühlt u. event. 24 Stdn. stehen gelassen wird; bei Kunstfetten aus Gemischen mit Sojabohnenöl, Erdnußöl, Cocosnußöl dagegen erniedrigt sich der F. nach einer derartigen Behandlung um ca. 1,5°. (Cotton Oil Press 5. Nr. 10. 30-32. 1922. Savannah [Georgia], Research Laboratory, Southern Cotton Oil Co.) ASCHER.

Hermann Stadlinger, Die Bestimmung des Schmutzes in Knochenfetten., Schmutz" wird als der nach vorsichtiger Säurebehandlung des Öles oder Fettes in Ä. u. in W. unl. organ. Bestandteil definiert. Analysengang: 5 g Fett werden mit 50 ccm 5% in HCl ca. 1 Stde. auf 50-60° erwärmt. Filtrieren durch tariertes Filter. Waschen mit h. W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. Nach dem Trocknen im Trockenschrank Waschen mit Ä. Rückstand nach dem Trocknen wägen. Veraschen. Asche bestimmen. Rückstand — Asche gibt Prozentgehalt an organ. Schmutz. Vf. bespricht dann kritisch die Methode von Hajek (Seifensieder-Ztg. 39. 1038; C. 1912. IL 2155) u. die Einheitsmethode des Verbandes der Seifen fabrikanten (Verlag Julius Springer, S. 19); beide Methoden sind nicht einwandsfrei. Am Schlusse schlägt Vf. vor, die Knochenfette nicht mehr auf Basis Wasser u. Asche bezw. Schmutz, sondern nach Verseifbarkeitsprozenten zu handeln. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 53. 593—96. 1923. Berlin.)

L. W. Bosart, Vergleichsgrundlage für das spesifische Gewicht von Fetten, Ölen und Wachsen. Vf. schlägt eine einheitliche Versuchstemp. von 25° für das Öl wie für das verwendete W. vor. Ist das Material bei 25° fest, so soll die Best. Temp. (\*t' °) etwas oberhalb des E. liegen, u. es gilt die Formel:

 $D^t = \frac{F}{W[1+a(t'-t)]},$ 

worin F das Ölgewicht bei t' °, W das Gewicht des W. bei t' (= 25°), a der Ausdehnungskoeffizient des Glases (0,000025) ist. Zwecks Berücksichtigung der Ausdehnung des Öles muß eine Korrektur von 0,0068 für jeden Grad, den die Differenz t'-t bedeutet, zur gefundenen D addiert werden. (Cotton Oil Press 7. Nr. 11. 36.)

J. Davidsohn, Chemisch-analytische Kontrolle der Fettspaltung und der Carbonatverseifung. (Vgl. S. 1880.) Vf. gibt die Methoden zur Best. der Verseifungszahl mit alkoh. KOH-Leg. an. Im Zusammenbang teilt er mit, wie aus der Esterzahl die für die Carbonatverseifung neutralfetthaltiger Fettsäuren nötigen Mengen Ns<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NaOH ermittelt werden. (Seifensieder-Ztg. 51. 115—16. Berlin-Schöneberg.) K. Li.

Cellulose et Papiers, Société de Recherches et d'Applications, Frankreich (Seine), Extraktion von Fetten und Ölen aus pfianzlichen Stoffen. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise abgeändert, daß die Zerkleinerung der zu entölenden Stoffe weniger weit getrieben wird als bei den üblichen Verff. u. ein Preßdruck zur Anwendung kommt, welcher etwas höher ist, als der im Hauptpat. angegebene.— Es wird dadurch die mühsame Arbeit der weitgehenden Zerkleinerung des Gutes gespart, die Ölausbeute aber nicht verringert. (F. P. 26356 vom 29/7. 1921, ausg. 13/11. 1923. Zus. zu F. P. 534710; C. 1922. IV. 267.)

Collnlose et Papiers, Société de Recherches et d'Applications, Frankreich (Seine), Gewinnung von Ölen und Fetten aus ölhaltigen pflanzlichen Stoffen unter Anwendung von Lösungsmitteln und Preβdruck. In Abänderung des Verf. des Hauptpat. bezw. des Zusatzpat. 26193 (C. 1924. I. 1882) wird das zu entölende Gut in Ggw. von A. zerkleinert. Infolge der dadurch bewirkten innigeren Mischung läßt sich die erforderliche A. Menge auf etwa die Hälfte herabsetzen u. bei einem einmaligen, etwas gesteigerten Preßdruck die gleiche Ölausbeute erzielen wie nach dem Verf. des Hauptpat. (F. P. 26459 vom 11/1. 1922, ausg. 3/1. 1924. Zus. zu F. P. 535417; C. 1922. IV. 266.)

L. H. Moseley, Birkenhead, F. M. Dyke, Lower Bebington, und Lever Bros, Ltd., Port Sunlight, Chesire, Engl., Behandlung von Palmnüssen. Um eine schnelle Trennung der Schalen von den Kernen zu erzielen, werden die Nüsse in einem geschlossenen Behälter rasch auf 290° F. erhitzt u. dann abgekühlt. (E. P. 206536 vom 8/5. 1922. ausg. 6/12. 1923.)

Maypole Margarine Works, Ltd., Southall, Middlesex und O. Michelsen, London, Margarine. Man verfestigt flockige oder körnige Margarine, indem man sie durch eine Kompressionsvorr. u. noch unter Druck durch eine Mischmaschine schickt. (E. P. 185241 vom 8/6. 1921, ausg. 18/10. 1922.) KAUSCH.

Plauson's (Parent Company) Ltd., England, Herstellung von Seife. Die zu verseifenden Fette werden bei gewöhnlicher Temp. mit Alkalilaugen in einer Kolloidmühle behandelt. Die Verseifung ist in einigen Minuten vollendet. (F. P. 557181 vom 7/10. 1922, ausg. 4/8. 1923.)

Jacques Marie Paul Valéry Thirouin, Frankreich (Seine), Seife, welche in Form einer Paste sowohl zum Waschen als auch zum Rasieren dienen kann u. durch Vermischen von Talgseife bei deren Herst. mit einem Mineralöl u. Terpentin erhalten wird. (F. P. 566238 vom 3/3. 1923, ausg. 11/2. 1924.)

OELKER.

A. & E. Delemar et Cie., Frankreich (Nord), Behandlung fetthaltiger Rückstände zwecks Herstellung von Seifen. In weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpat. werden Fischabfälle oder auch ganze Fische in kleinen Stücken nach u. nach zu einer aus Leinölkuchen bereiteten sauerteigartigen M. gegeben, wobei das Fischfleisch unter B. einer Fettemulsion sich vollständig auflöst. Nach Trennung von den festen Rückständen wird die Fl. mit Alkalien gekocht, wodurch-unter Entw. von NH2, das wiedergewonnen werden kann, Seifen erhalten werden. Die Rückstände werden zu Dünger verarbeitet. (F. P. 26318 vom 4/5. 1922, ausg. 6/11. 1923. Zus. zu F. P. 551439; C. 1924. I. 1883.)

# XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

John Blizard, Die Endgeschwindigkeit von Kohlepulverteilchen, welche in Luft oder anderen viekosen Medien fallen. Vf. behandelt theoret. die Fallgesetze, die für Kohlenstaubpartikel gültig sind, welche in verschiedenen Gasen niederfallen u. dabei eine bestimmte Grenzgeschwindigkeit gemäß dem Stokeschen Gesetz annehmen. Auf Grund von Dimensionalbetrachtungen stellt Vf. die funktionellen Besiehungen zwischen der Längsdimension der Partikel, ihrer D., der D. des Mediums, dessen kinemat. Viscosität u. der Gravitationskonstanten fest. Es ergibt

sich, daß die Grenzgeschwindigkeit der Längsdimension der Partikel, etwa der Wurzel aus ihrer D. proportional ist u. nur wenig von der Temp. des Mediums beeinflußt wird. Es werden Verss. von M. AUDIBERT über die resultierenden Fallgeschwindigkeiten geschildert. Vf. diskutiert die Bedeutung der behandelten Frage für die Vorgänge in Resselheisungen u. deren prakt. Beeinflussung. (Journ. Franklin Inst. 197. 199-207. Pittsburgh Experiment Station, Bureau of Mines.) FRANKENB.

F. Foerster und R. Hünerbein, Weitere Beiträge zur Kenntnis der sächsischen Steinkohlen. Vff. haben die früheren Untersuchungen über sächsische Steinkohlen (FOERSTER, Brennstoffchemie 2. 33. 65; C. 1921. II, 758), die sich auf die mittleren u. jüngeren Schichten erstreckten, auf solche Kohlen ausgedehnt, die zu den wahrscheinlich geolog. ältesten Schichten zählen. Es wurden 5 Zwickauer Steinhohlen untersucht, darunter eine Ruß- u. eine Pechkohle, u. vergleichsweise 2 westfälische Kohlen. Die Rußkohle war außerordentlich ungleichförmig u. konnte in Glanzkohle, matte Kohle u. Faserkohle zerlegt werden. Alle Zwickauer Steinkohlen, von der Faserkohle abgesehen, zeigten eine sehr gleichförmige Zus. der Kohlensubstanz u. gaben bei der Urverkokung fast gleiche Mengen Dest.-Prodd. Dabei verhielten sie sich wie die Gasflammenkohlen des Ruhrgebiets u. stimmten anderseits mit der überwiegenden Mehrzahl der von FISCHER u. GLUUD (Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 3. 1. 248. 270; C. 1919. IV. 1064. 1066. 1067) untersuchten Steinkohlen Oberschlesiens u. des Sasrgebiets überein. Bzgl. des anfallenden Kokses zeigten sich jedoch zwischen den einzelnen Zwickauer Kohlen Verschiedenheiten, ebenso im Phenolgehalt des Urteers. Eine Sonderstellung nahm die Faserkohle ein, die einen auffallend niedrigen N Gebalt (0,57%), einen geringen H-Gehalt (3,47%), cive sehr verminderte Ausbeute an Teer u. Gas u. eine hohe Halbkoksausbeute gab. Die Zwickauer Steinkohlen sind demnach mit denen des Saarbeckens u von Oberschlesien verwandt u. verschieden von den Ruhrkohlen. Vff. schließen daraus, daß bei ihrer Entstehung ähnliche geolog. Bedingungen wie im Saargebiet u. in Oberschlesien geherrscht haben. (Brennstoffchemie 4 369-72. 1923. Dresden, Techn. Hochschule.)

E. Noack, Über die Arbeitsweise mit dem Fischer-Schraderschen Aluminiumschwelapparat und die Untersuchung der damit erhaltenen Destillationsprodukte. Die Best. sämtlicher Dest.-Prodd. von Kohle im Al-Schwelapp. nach FISCHEB u. SCHRADER führt Vf. abweichend von der von FRITSCHE (Brennstoffchemie 2. 382; C. 1922. II. 411) angegebenen Arbeitsweise aus. Er verzichtet auf ein besonderes Eindichten des Deckels, sorgt dagegen während des Vers. durch Kontrolle mit einem besonders konstruierten empfindlichen Manometer, daß die Druckunterschiede gegen die Atm. nicht mehr als ±1 mm Wassersäule betragen. Als Auffanggefäß für das Gas wird ein mit einem Nivesurohr versehener umgekehrter Meßzylinder nach Art der Hempelschen Gasbüretten verwendet, so daß das Gas immer nur mit derselben schmalen Schicht der Sperrfl. (konz. NaCl-Leg.) in Berührung kommt. Im Kondensat bestimmt Vf. das W. durch Abdest. unter Zuhilfenahme eines schwachen N-Stromes. Zur Phenolbest. wird der Teer nach dem Versetzen mit 10% ig. NaOH in einen Scheidetrichter gebracht, mit A. verd., abgetrennt u. der A. verdampft. Die weder in A. noch in W. l. Teerbestandteile werden durch Filtrieren der Phenolatisg. durch einen Goochtiegel bestimmt. Die Ausbeute an gasförmigen Dest.-Prodd. wird aus der Menge des lufthaltigen, feuchten Rohgases unter Berücksichtigung des im Schwelapp, verbliebenen Restes berechnet. Als Luft wird die 5fache O-Menge des Gases in Abzug gebracht Die Untersuchungsergebnisse von 2 Steinkohlen u. 2 Braunkohlen sind in Tateln zusammengestellt. (Brennstoffchemie 5. 17-22. Dresden, Techn. Hochschule.)

Hans Broche, Über den Einstuß der Temperatur auf die Urteerausbeute bei Gasstammkohlen. Vf. hat übereinstimmend mit FRITSCHE (Brennstoffchemie 3. 21;

C. 1922. II. 1004) festgestellt, daß Gasflammkohle bei 500° die Höchstausbeuten an Urteer gibt. Bei 350° beginnt die Teerbildung, bei 380° wird bereits die Hälfte, bei 430° schon 4/s der höchstmöglichen Teermenge erhalten, wobei zur Erreichung dieser Ausbeuten umso länger auf die betreffende Temp. erhitzt werden mußte, je tiefer dieselbe war. Durch Verwendung von Wasserdampf konnte keine Steigerung der bei bestimmten Tempp. erhaltenen Teermengen erzielt werden. Die bei verschiedenen Tempp. erhaltenen Urteere haben alle den gleichen Stockpunkt, sowie gleichen Paraffingehalt, Unterschiede zeigen sich dagegen im Phenolgehalt, der umso geringer ist, je niedriger die Dest.-Temp. gewählt wird. Der Gehalt an Schmierölen schwankt nur in geringen Grenzen. Der Gehalt des Halbkokses an flüchtigen Bestandteilen nimmt mit fallender Dest.-Temp. zu, mit steigender Erhitzungsdauer vermindert er sich jedoch wieder beträchtlich. (Brennstoffchemie 5. 22—25. Mülheim-Ruhr. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenf.)

H. Broohe, Zur Klarstellung. Vf. weist darauf hin, daß die Untersuchungsergebnisse seiner Arbeit (vgl. vorst. Ref.) mit Proben von LOHBERG-Kohle verschiedener Förderung erhalten worden sind, wodurch sich gewisse Abweichungen ergeben. (Brennstoffchemie 5. 42-43.)

W. Leybold, Die Wirkung der Kohlensäure im Gasmesser. Vf. empfiehlt zur Vermeidung von Metallzerstörungen bei Gasmessern den Zusatz von 1-2 g/l wasserfreier Soda zum Sperrwasser. — Eine Nachschrift der Schriftleitung vermißt den Nachweis des Dauererfolges. (Gas- u. Wasserfach 67. 168-70. Hamburg.) SPL.

Franz Fischer und Carl Zerbe, Über die Eignung von Lignitkoks als aktive Rohle. (Verss. von Ernst Roell.) Lignit der Gewerkschaft Alexandria (Westerwald), dessen Eignung zur Herst. von akt. Kohle früher (FISCHER, SCHRADER u. ZERBE, Brennstoffchemie 3. 341; C. 1922. IV. 853) festgestellt worden war, gab einen als Absorptionsmaterial für Bel. am besten geeigneten Koks bei 1std. Glühen bei 900°. Je mehr der Lignit noch dem Holz ähnlich iet, desto besser ist die Aufnahmefähigkeit seines Kokses. Verlängerung der Glühdauer bei 900° steigert die Absorptionsfähigkeit für Bzl., die nach 24std. Glühen 39% des angewandten Kokses betrug. - Verss. (von Joachim Reinhard) über die Absorptionsfähigkeit des Lignitkokses im Verhältnis zu der von akt. Kohle (BAYER-Kohle) ergaben für durch 2std. Glühen bei 900° erhaltenen Lignitkoks eine Bel.-Aufnahme von 38% der durch akt. Kohle erzielbaren. Wegen der größeren D. des Lignitkokses benötigt man jedoch zur Erzielung des gleichen Absorptionseffekts von diesem Material nur ein um 10°/2 größeres Vol. - Durch Ausblasen des von akt. Kohle aufgenommenen Bzl. bei 120° kann man entgegen den Angaben von BERL, ANDRESZ u MÜLLER (Zischr. f. angew. Ch. 34. 125; C. 1921. IV. 152) nur einen Teil des Bzl. entfernen; der Rückstand zeigt keine konstanten Werte. Bei 180° konnten beim ersten Ausblasen 20%, bei längerer Benutzung der Kohle 90-100% das aufgenommenen Bzl. in Substanz wiedergewonnen werden. - Es wurde die Bzi.-Aufnahme aus bereits gewaschenem Kokereigas für Koks von verschiedenen Pflanzenstoffen (Lignin, Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Lignit usw.) untersucht u. in Übereinstimmung mit den früheren mit Bzl. gesätt. Luft vorgenommenen Verss. bei dem Koks aus Lignit der Gowerkschaft Alexandria die beste Aufnahmefähigkeit (7,6%) festgestellt. (Brennstoffchemie 4. 353-57. 1923. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung.) TROPSCH.

R Kattwinkel, Über harzartige Abfallöle der Benzolreinigung. Das mit kons. H.SO. gewaschene Bzl.-Vorerseugnis gibt bei der Dest. ein hochsd. cumaronharzhaltiges Öl, aus dem ein springhartes, dunkles bis schwarzes Hars, Naphthalin u. Harzöle gewonnen werden können. Die Harzöle stellen ein dünnfl., gelb gefärbtes, widerlich riechendes Prod. dar. Der Geruch läßt sich weder durch H.SO. hoch durch Katalysatoren beseitigen. Man erhält dagegen ein angenehm nach

Früchten riechendes Öl, wenn man das Rohbzl. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der Eg. zugesetzt ist, wäscht. Das Zumischen der Harzöle zum Teer bedingt Mißstände, da sie wieder im Benzolwaschöl erscheinen u. wegen ihrer Wasserdampfflüchtigkeit restlos in das Vorerzeugnis übergehen. Waschverss. von Kokereigas mit Cumaronharzöl gaben einen Wascheffekt von 24,78% gegen 83,60% mit Frischwaschöl. Vf. macht dann Vorschläge zur teilweisen Nutzbarmachung dieser Abfallöle. (Brennstoffchemie 4. 377—78. 1923. Gelsenkirchen.)

Gasinstitut, Können Petroleumöle (Gasöle) mit Vorteil für die Bensolwäsche verwendet werden? Die untersuchten höher sd. Petroleumöle der Deutsch-Amerikanischen Petroleum A.-G. waren kein überlegener Ersatz für Teerwaschöle. (Gasu. Wasserfach 66. 433. 1923.)

M. Rinder und E. Wagner, Steigerung der Teermenge und Teergüte durch Rohgaskühlung zwischen Ofen und Vorlage. Ergänzende Bemerkungen zu einer früheren Arbeit (Gas- u Wasserfach 64. 129; C. 1921. II. 1079) der Vff. (Gas- u. Wasserfach 66. 430-32. 1923. Freiburg i. Br.)

PFLÜCKE.

J. W. Mc Kinney, Die Konstitution des Kerogens. Als Kerogen wird der in bituminosen Schiefern enthaltene organ. Bestandteil bezeichnet. Um größere Mengen davon zu erhalten, wurde ein zu Tage tretender, nicht verwitterter Schiefer der Albert Minen [New Brunswick] in einem Perkolator mit Aceton behandelt u. der Extrakt nach MARCUSSON (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 346; C. 1916. II. 777) in Asphaltene, Harze u. KW-stoffe zerlegt, wovon ca. 10,5 u. 85% erhalten wurden. Untersucht wurden nur die KW-stoffe; diese bildeten ein farbloses, schwach fluorescierendes, kerogenartig riechendes Öl, das mit KMnO, oder Br nicht resgierte,  $[\alpha]_{\rm p} = +0.76$ , D. 0,833. Das Rohöl betrug 1,58% des Schiefers. Es wurde bei einem Vakuum von 1 mm (bei höheren Drucken fand Zers. statt) von 50-290° fraktioniert, die einzelnen Fraktionen von 20 zu 20° aufgefangen. Die bis 150° übergehenden Teile waren bewegliche Fll., von 150-210° gingen niedrigschm. Prodd. über; über 210° wurden zähe Fil. erhalten. Die über 160° dest. Anteile waren schwach gelb, wurden mit steigendem Kp. aber immer dunkler; die letzte Fraktion, sowie der Rückstand waren blau gefärbt. Die Fraktionen 50-150 u. 150-210° wurden nochmals wiederholt fraktioniert u. die einzelnen Fraktionen analysiert, nachdem die fl. Anteile mit konz. H.SO., NaOH u. W. gewaschen u. über Na getrocknet worden waren, wodurch sie geruchlos wurden. Die festen Fraktionen waren schwach gelb u. hatten öligen Geruch. Die fl. Verbb. wurden so weit abgekühlt (teilweise durch CO, + A.), bis sich feste Substanz abschied, die nach wiederholtem Reinigen analysiert wurde, 15% der ursprünglichen Fraktionen wurden so in festem Zustande erhalten u. bildeten weiße, wachsartige MM., nur 5 Fraktionen blieben dauernd fl. Aus den im Original angegebenen Analysendaten u. Mol.-Refr. ist zu ersehen, daß das Öl sich aus Paraffinen C14 H10 bis  $C_{16}H_{64}$ , den KW-stoffen  $C_{12}H_{14}$  bis  $C_{14}H_{43}$  u.  $C_{25}H_{48}$ , sowie  $C_{36}H_{60}$  zusammensetzt. Die Paraffine C1, H26 u. C1, H28 sind wahrscheinlich ebenfalls anwesend. -Wird der Schiefer längere Zeit auf sd. Wasserbad mit konz. HNO<sub>s</sub> + H<sub>s</sub>SO<sub>s</sub> behandelt, die saure Lsg. verd., so fällt eine braune, amorphe M. aus, die keine anorgan. Bestandteile enthält; sie ist ziemlich unbeständig, enthält N, aber nicht S, ist l. in NH4OH u. hieraus durch HCl fällbar; sie gehört zu den Huminsubstanzen. Wird der Schiefer 3 Stdn. auf 200° unter Bzl. in zugeschmolzener Röhre erbitzt u. nachher mit Bzl. extrahiert (beim Öffnen Geruch nach H2S), so wird dreimal so viel Öl erhalten, als aus nicht derart behandeltem Material. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 968-79. Montreal [Can.], Mc GILL-Univ.)