

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 8.

20. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

K. A. Hofmann, *Carl Dietrich Harries*†. Nachruf. Ein Lebensbild als Mensch u. Forscher. (Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern 3. Nr. 2. 1—8.) HORST.

—, *Antonio Joaquim Ferreira da Silva* (1853—1923). Biograph. Festschrift zu Ehren des verstorbenen portugiesischen Chemikers. (Rev. de Chimica pura e appl. [Portugiesisch] [3.] 1. 7—84.) MORTENSEN.

Fritz Paneth, *Über die heutige Schreibweise des periodischen Systems der Elemente.* (Nachtrag.) (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 407; C. 1924. I. 529.) Auf die Einwendungen PFEIFFERS (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 41; C. 1924. I. 1618) über die Stellung von *Be* u. *Mg* im period. System verweist Vf. auf die Diskussion zwischen WERNER u. ABEGG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2330; C. 1905. II. 422.) Vom Standpunkt des Chemikers wäre es erwägenswert, auch noch *B* u. *Al* im langperiod. System nach links zu schieben über *Sc*, *Y* u. die seltenen Erden. Nach dem Atombau gehören *B* u. *Al* zu *Ga*; Vf. hält es für zweckmäßig, diesem Brauch zu folgen. Die Arbeit von v. ANTROPOFF (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 217; C. 1924. I. 2853) beweist, daß die kurzperiod. Tabelle ihre Stellung noch behauptet. Dem Änderungsvorschlag bzgl. der *Edelgase* vermag Vf. nicht zu folgen. Die Sonderstellung der nullwertigen Edelgase gehört zu den sichersten Ergebnissen des Experimentes. — Gegen allzu hochgespannte Erwartungen aus der kurzperiod. Anordnung ist das beste Mittel die gleichzeitige Beachtung der langperiod. Die Bohrsche Anordnung ist die sicherste Grundlage für das System der Elemente. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 421—22. Berlin.) JUNG.

A. S. Russell, *Die Komplexität der Elemente.* I. *Elemente mit ungerader Ordnungszahl.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 46. 642; C. 1924. I. 2088.) Vf. hat die Möglichkeit von 4 radioaktiven Reihen nachgewiesen u. vergleicht nunmehr eingehend radioaktive Isotopen mit Isotopen inaktiver Elemente, indem er sich hauptsächlich auf Elemente mit ungerader Atomzahl beschränkt. (Vgl. Nature 112. 588. 619; C. 1924. I. 723. 2327.) Bzgl. des in 13 Tabellen geordneten Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß in dem Bereich der Atomzahlen 39—83 die Komplexität der Elemente eine period. Funktion der Atomzahl 16 zu sein scheint. Die entsprechende Massenzahl ist in der Regel 44 oder 40. (Philos. Magazine [6] 47. 1121—40.) K. WOLF.

C. H. Bosanquet und **C. T. Keeley**, *Notiz über das Aufsuchen des fehlenden Elementes Nr. 43.* Die einem bisher noch nicht entdeckten Element entsprechende kleinste Ordnungszahl ist 43. Das fehlende Element ist gemäß seiner Stelle im period. System ein dem *Mn* ähnliches Metall. Vff. untersuchten eine Reihe von *Mn*-Vorkommen, indem das X-Strahlenspektrum von jedem Mineral zwischen λ 620 u. 720 photographiert wurde. Alle Versuchsergebnisse waren bisher negativ. (Philos. Magazine [6] 48. 145—47.) K. WOLF.

J. J. van Laar, *Über die erhöhte Valenzanziehung \sqrt{A} des Metallions in geschmolzenen Salzen.* Vf. zeigt zunächst, wie \sqrt{A} sich bei Metallen aus den Dampfspannungen des geschmolzenen Metalls leicht berechnen läßt. Wiederholt man diese Berechnung bei geschmolzenen Salzen, so findet man merkwürdigerweise für

$\sqrt{A_0}$ fast ident. Werte, wie bei reinen Metallen gefunden wurden. Hieraus folgt, daß das Metall in den geschmolzenen Salzen in freiem Zustande, also ganz selbstständig auftritt, so daß die erhöhte Valenzanziehung sich geltend macht u. nicht die so viel geringere Restanziehung der meisten Verb. Vf. erläutert diese Tatsache durch 2 Berechnungsbeispiele: 1. Im Anschluß an die Arbeit von EASTMAN u. DUSCHAK (Journ. Franklin Inst. 188. 823; C. 1920. III. 36) ergibt sich, daß auch im geschmolzenen $PbCl_2$ das Pb als Metallion mit der erhöhten Valenzanziehung 26 (statt der Restanziehung 11) anwesend ist; 2. Für die geschmolzenen Halogenide der Alkalimetalle (vgl. RUFF, SCHMIDT u. MUGDAN, Ztschr. f. angew. Ch. 123. 83; C. 1922. III. 981) ergeben sich für Li, Na, K, Rb, Cs ebenfalls die stark erhöhten Valenzanziehungen; dagegen macht sich für das Halogen in den geschmolzenen Salzen die gewöhnliche Restanziehung geltend. (Chem. Weekblad 21. 339—41. Travel zur Clarens.)

K. WOLF.

J. N. Brønsted und C. E. Teeter jr., *Über den kinetischen Salzeffekt*. Nach der früher (BRØNSTED, Ztschr. f. physik. Ch. 102. 169; C. 1923. I. 562) entwickelten Theorie läßt sich die Geschwindigkeit einer bimolekularen Rk. durch die Gleichung:

$$v = k c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}} = k a_A a_B \frac{1}{f_{AB}}$$

ausdrücken, in der c , a u. f Konz., Aktivität u. Aktivitätskoeffizienten der Moll. A u. B u. f_{AB} den Aktivitätskoeffizienten des Rk.-Prod. AB bedeuten. Es wird weiter gezeigt, daß die Ausdrücke $v = k c_A c_B$ der „klass. Theorie“ u. $v = k a_A a_B$ der Aktivitätstheorie nur Spezialfälle obiger Gleichung sind. — Ändern sich bei Zusatz von Salzen nur die Aktivitätskoeffizienten, nicht aber die Konz. der reagierenden Moll. oder Ionen, so wird von primärem, im umgekehrten Fall von sekundärem Salzeffekt gesprochen. Der primäre Salzeffekt der Rk. zwischen $[CoCl(NH_3)_5]^+$ u. Hg^{++} in Ggw. von HNO_3 , KNO_3 , $Sr(NO_3)_2$ oder Gemischen dieser Verb. stand in Einklang mit der Theorie, ebenso der sekundäre Salzeffekt der katalyt. Zers. von Diazoessigestern durch Essigsäure oder Hexaquochrominitrat in Ggw. von KNO_3 . Der sekundäre Effekt war im ersten Fall positiv, im zweiten negativ. Unter Umstüßeln können primärer u. sekundärer Salzeffekt gleichzeitig auftreten. (Journ. Physical Chem. 28. 579—87. Kopenhagen, Techn. Hochsch.)

HERTER.

Ernest Sydney Hedges und James Eckersley Myers, *Die periodische katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd*. (Vgl. S. 576.) Genaues Studium der period. Zers. von H_2O_2 durch Hg erwies die Unrichtigkeit der Oxydschichthypothese. Die Verss. wurden auch auf andere Metalle ausgedehnt. Fein verteiltes, im Vakuum erhitztes Cu (l. c.), nach gewissen Methoden durch Red. erhaltenes Ag u. einige Amalgame bewirkten period. Zers., ebenso gewisse Metallpaare, wenn das eine Metall in der l. c. angegebenen Weise aktiviert war. Ferner zeigten den Effekt Katalase (Schafsleber) u. frische kolloidale Lsgg. von Pt, Au u. Ag sowie einige frisch gefällte Metalloxyde. Bei den Kolloiden machten sich Alterungserscheinungen bemerkbar, analog wie bei der period. Katalyse von Metall-Säure-Systemen. Spezif. Wrkg. der Gefäße konnte im Falle des H_2O_2 nicht nachgewiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1282—87. Manchester, Univ.)

HERTER.

Hans Müller, *Die Reißfestigkeit des Steinsalzes*. (Vgl. ZWICKY, Physikal. Ztschr. 24. 131; C. 1923. III. 1143.) Die vom Vf. durchgeführten Verss. über die Reißfestigkeit des Steinsalzes bestätigen den von VOIGT u. SELLA (Ann. der Physik 48. 53 [1867]) angegebenen Wert, zeigen aber eine ausgesprochene u. merkwürdige Abhängigkeit der Reißfestigkeit von der Größe des Stabquerschnittes. Das starke Anwachsen mit abnehmendem Querschnitt führt auf die Frage der Existenz einer Oberflächenfestigkeit, zugunsten derer die Tatsache spricht, daß Polieren, Schleifen u. Ätzen der Oberfläche die Reißfestigkeit bis um 40% erhöhen kann. Es bleibt

vorläufig unerklärt, warum die gewöhnlich konstatierte Festigkeit einige hundertmal kleiner ist als der theoret. Wert. (Physikal. Ztschr. 25. 223—24. Zürich, Hochschule.)

K. WOLF.

Walter Wessel, *Über das Massenwirkungsgesetz in ionisierten Systemen*. Bei der Übertragung der Debye'schen Theorie für starke Elektrolyte auf Gase fand Vf., daß diese sich sehr vereinfachen läßt, u. daß sie das Massenwirkungsgesetz enthält. Dieses wird für ionisierte Gase aus den Debye'schen Betrachtungen hergeleitet u. ergibt sich in der Form:

$$\prod_{i=1}^n p_i^{r_i} = C e^{-\sum r_i \frac{U_{i0} + (1-\gamma/3)U_{ie}}{RT}} \cdot T^{\sum r_i} c_{p_i/R}$$

darin ist U_{i0} die elektr. Gesamtenergie pro Mol., r_i die Anzahl der reagierenden Grammoleküle, $\gamma = N_i / \sum_{k=1}^n N_k$ kann bei genügend geringer Ionisierung gegen 1

vernachlässigt werden, da N_i die Teilchenzahlen der Ionen, $\sum_{k=1}^n N_k$ alle Teilchen

umfaßt. Dann geht das Gesetz über in $\prod_{i=1}^n p_i^{r_i} = J_p(T) e^{-\sum r_i (U_i + U_{i0})/RT}$, wobei

$J(T) = C T^{\sum r_i} c_{p_i/R}$ ist, d. h. bei genügend geringer Ionisierung gehorchen ionisierte Gase dem Guldberg-Waageschen Gesetz, wenn man darin die Bindungsenergien pro Mol. der Reaktionsteilnehmer um ihre elektr. Energie pro Mol. vermehrt. Die Bindungsenergie U_{i0}/N eines Mol. ist die Arbeit, welche nötig ist, um seine Bestandteile vollständig voneinander zu trennen u. auf das Potential 0 zu bringen. Das Gesetz läßt sich auf verd. Elektrolyte übertragen,

$$\prod_{i=1}^n c_i^{r_i} = K_c(T) e^{-r_i U_{i0}/RT},$$

c_i sind die Konz., K_c ist die klass. Gleichgewichtskonstante, die mit einem Faktor f_u multipliziert erscheint, den DEBYE den Aktivitätskoeffizienten u. den Vf. „innere elektr. Energie pro Mol.“ nennt. (Physikal. Ztschr. 25. 270—77. Göttingen, Univ.)

JOSEPHY.

James W. Mc Bain, *Flüssige Krystalle, Seifenlösungen und X-Strahlen*. Eine von W. J. Elford gemachte Aufnahme zeigt eine durchscheinende kon. anisotrope Fl. in 2,5-n. *K-Laurat* bei 45°, mit der charakterist. fächerähnlichen Struktur. Die Photographie zeigt, daß die Friedelsche Bezeichnung dieses Zustandes als „kegelförmige Fl.“ besser geeignet ist, als der von ihm neuerdings (Ann. de Physique [9] 18. 273; C. 1923. III. 2060) vorgeschlagene Ausdruck „smegmatisch“, zwecks Einordnung erstarrter Seifen in diese Klasse. Vf. wendet sich gegen diese die Klassifikation fl. Krystalle störende Einteilung. (Nature 114. 49. Bristol, Univ.) K. WOLF.

J. A. V. Butler, *Eine einfache Ableitung des Satzes vom Löslichkeitsprodukt*. Vf. weist auf die mangelnde Korrektheit der bisherigen Ableitung des Satzes vom Löslichkeitsprod. hin, vor allem was die Konz. der undissoziierten Moll. des sich lösenden Salzes betrifft. Vf. schlägt eine andere, mittels statist. Betrachtungen erzielte Deduktion des Gesetzes vor, in der eine gegenseitig unabhängige Teilnahme der Ionen des Salzes beim Lösungsvorgang an der Oberfläche angenommen wird. Lösungs-gleichgewicht ist dann erzielt, wenn in der Zeiteinheit gleichviel Ionen aus der Oberfläche in die Lsg. treten als durch Adsorption an ihr gebunden werden. Unter Hinweis auf die Messungen von FAJANS u. FRANKENBURGER am AgBr (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 255; C. 1923. III. 1246) entwickelt Vf. ein spezielleres Bild für die Vorgänge eines, in einem Lösungsm. befindlichen polar gebauten Krystallgitters; die hieraus sich ergebenden Ansätze führen zum Satz vom Löslichkeitsprod. (Chemistry and Ind. 43. 634—35. Swansea Univ.) FRANKENBURGER.

Merle L. Dundon und **Edward Mack**, *Die Löslichkeit und Oberflächenenergie von Calciumsulfat*. Vff. diskutieren zuerst die thermodynam. Ansätze über die Beziehungen zwischen der Teilchengröße u. Löslichkeit einer chem. Substanz u. gelangen schließlich zu dem Ausdruck: $(1 - \alpha + n\alpha) \frac{RT}{M} \ln \frac{S_r}{S} = \frac{2\sigma}{\rho \cdot r}$; wobei α -Dissoziationskonstante des sich lösenden Stoffes, n -Zahl der hierbei pro Mol. entstehenden Ionen, S_r = Löslichkeit der kleinen Teilchen vom Radius r u. S = Löslichkeit großer Krystalle, σ = Oberflächenenergie pro qcm, M = Mol.-Gew. u. ρ = D. der Substanz ist. Vff. weisen auf eine Arbeit von M. JONES u. PARTINGTON (Journ. Chem. Soc. London 107. 1019; C. 1915. II. 866) hin, in der diese die obige Beziehung, jedoch ohne Berücksichtigung der Dissoziation, am CaSO_4 zu bestätigen suchen. Vff. bestimmen die erhöhte Löslichkeit der kleinen CaSO_4 -Teilchen derart, daß sie in eine gesätt., mit großen Krystallen bei 25° im Gleichgewicht befindliche Lsg. von CaSO_4 eine große Menge feingepulvertes CaSO_4 eintragen u. mittels Messungen der Leitfähigkeit die dadurch eintretende Erhöhung u. den später wieder erfolgenden Rückgang der Konz. bestimmen. Die großen Krystalle werden durch langsames Eintropfen von Lsgg. von CaCl_2 u. H_2SO_4 in 3 Liter heiß, dest., gut gerührten W. hergestellt; sie sind etwa 20–50 μ lang. Bereits Teilchen von 0,3 μ bewirken eine erhebliche Leitfähigkeitserhöhung nach Zufügung zu gesätt. Lsgg. dieser Krystalle; sie stellt sich in 2–6 Tagen wieder auf den ursprünglichen Wert ein. Eine Analyse des Pulvers dieser Partikel von 0,3 μ Durchmesser ergibt, daß die Verkleinerung im Mörser ihnen einen Teil ihres Krystallwassers ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) genommen hat. Vff. stellen fest, daß zum größten Teil die starke Erhöhung der Löslichkeit auf die Entstehung dieser wasserärmeren Substanz zurückzuführen ist. Verss., bei welchen durch ständige Befuchtung die Dehydratisierung verhindert wird, ergeben, daß die Erhöhung der Löslichkeit infolge von Verkleinerung der Teilchen weit geringer ist. Die Experimente ergeben für die Oberflächenenergie des CaSO_4 einen Wert von 370 erg/qcm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2479–85. 1923. Columbus Ohio.)

FRANKENBURGER.

Merle L. Dundon, *Die Oberflächenenergie einiger Salze*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmt an Hand der Löslichkeitserhöhung kleiner Teilchen die Oberflächenenergie von PbF_2 , PbJ_2 , Ag_2CrO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 u. CaF_2 . Sie betragen in gleicher Reihenfolge 900, 130, 575, 1400, 1250 u. 2500 erg/qcm. Zwischen diesen Werten u. der Härte der betreffenden Substanzen besteht eine ungefähre Proportionalität, außerdem zeigt sich die durch die Ostwald-Freundlichsche Gleichung geforderte reziproke Proportionalität zwischen Oberflächenenergie u. Mol.-Vol. bestätigt. Weiterhin beobachtet Vf., daß unter gewissen Umständen sehr kleine Partikel gegenüber großen Krystallen, denen gegenüber sie instabil sein müßten, unbegrenzt lange Zeit, auch beim Erhitzen, beständig bleiben (am BaSO_4 näher untersucht). Solche Teilchen erweisen sich infolge von Ionenadsorption als elektr. aufgeladen u. Vf. erblickt hierin den Grund zu ihrer verminderten Löslichkeit, zumal da Entladung der Teilchen durch Zufügung entgegengesetzt geladener, adsorbierbarer Ionen sie auf Kosten des Wachstums gleichzeitig vorhandener größerer Krystalle verschwinden läßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2658–66. 1923. Columbus [Ohio].) FRKB.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. Bothe, *Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie und Konstitution der Atome*. II. (I. vgl. SEELIGER, Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 19; C. 1919. III. 1029.) Vf. ergänzt zunächst die I. Mitt. (I. c.) über die Zerstreung der Korpuskularstrahlen mit Bezug auf ihre Bedeutung für Fragen des Atombaus durch Besprechung der inzwischen erschienenen Arbeiten. Dann werden die Anschauungen über die Absorption u. Ionisation bei den α - u. β -Strahlen unter ständiger

Bezugnahme auf die experimentellen Unterss. entwickelt u. ferner die Absorptionstheorien von LENARD, THOMSON, DARWIN u. BOHR, sowie die Theorien der Reichweiteschwankungen u. der Ionisation eingehend besprochen. Ein Kapitel ist der sekundären Wellenstrahlung u. Quantenabsorption gewidmet, u. zum Schluß werden die sekundären Massestrahlen mit besonderer Berücksichtigung der H-Strahlen behandelt. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 20. 46—87. 1923. Charlottenburg.) PHILIPP.

Ludwig Kaul, *Die Zerlegung des Quecksilberatoms*. Vf. erklärt die Überführung von Hg in Au (vgl. MIETHE u. STAMMREICH, S. 912) dadurch, daß H-Atome, die in aus H-, He- u. C-Atomen aufgebauten Atommodell des Hg des Vfs. an den äußersten Bindungsenergien der C-Atome sitzen, durch den Strom der ultravioletten Strahlung in Fluß gerieten u. von ihren Bindungsstellen losgerissen wurden. Nach Verschwinden gelangten sie nicht mehr an ihren Platz. Diese Entziehung von 4 Wasserstoffen kann aber nur sporad. auftreten, so daß man in winziger Menge zur B. von Au-Atomen kommen kann. (Metallbörse 14. 1432. Freiburg i. B.) BEHRLE.

J. E. Calthrop, *Die Durchmesser der Atome der inerten Gase*. (Vgl. S. 6.) Die von DAVEY (Physical Review [2] 22. 211; C. 1924. I. 1625) berechneten Werte sind viel größer als die von BRAGG. So findet DAVEY für den Atomdurchmesser von He 2,06 Å., BRAGG dagegen 1,02 Å. Vf. untersucht, inwiefern die Daveyschen Werte einer Gleichung vom Typus $(\mu - 1) = K \cdot N \sigma^3$, worin $(\mu - 1)$ die Refraktion des Gases, N die Atomanzahl pro ccm, σ der Atomdurchmesser, K eine Konstante ist, gehorchen. Die Rechnung ergibt, daß die Daveyschen Zahlen keine so einfache Beziehung zwischen Refraktion u. Atomdurchmesser ergeben, als die Braggschen u. sich durch die Gleichung $(\mu - 1) = 1,27 \cdot N \cdot (\sigma - 1,13)^3$ darstellen lassen. Da kein Grund vorhanden ist, daß die Refraktion durch Durchmesser $< 1,13$ Å. nicht beeinflußt werden sollte, sprechen die Ergebnisse für die Refraktion zugunsten der Braggschen Durchmesser. (Philos. Magazine [6] 48. 79 bis 81. London.) K. WOLF.

H. L. Riley, *Atomdimensionen und Bildung gasförmiger Hydride*. Vf. geht davon aus, daß die B. eines gasförmigen Hydrides wahrscheinlich die einfachste Form einer chem. Rk. darstellt, insbesondere mit Rücksicht auf die B. des Hydrides eines gasförmigen Elementes von niedrigem At.-Gew. Vf. versucht die Tendenz der *Hydridbildung* mit den Atomdimensionen zu verknüpfen u. gelangt zu dem Ergebnis, daß alle diejenigen Elemente, deren Atomdurchmesser $< 2,5 \cdot 10^{-8}$ Hydride unter Wärmeentw. bilden, u. solche mit einem diesen Wert übersteigenden Atomdurchmesser entweder während der Hydridbildung Energie absorbieren oder nicht mit H₂ reagieren. Dieser Zusammenhang wird für die Halogenwasserstoffe graph. erläutert. (Philos. Magazine [6] 48. 126—23.) K. WOLF.

Hugh S. Taylor, *Neuere Anschauungen über die Ionisationsprobleme*. Eine Literaturstudie, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von BORN, FAJANS, HABER. (Trans. Amer. Electr. Soc. 43. 31—48. 1923. Princeton, N. J.) K. WOLF.

A. Günther-Schulze, *Die Wirkung eines transversalen Magnetfeldes an der Kathode der Glimmentladung*. (Vgl. MEYER u. SCHULZ, Ann. der Physik 56. 507; C. 1918. II. 929.) Es wird die n. Stromdichte u. die Dicke des Fallraums der Glimmentladung an einer Hg-Kathode in den Gasen H₂, N₂, Ar, Hg, H₂O in Abhängigkeit von der Stärke eines transversalen Magnetfeldes gemessen. Die Meßergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Vf. nimmt mit STARK an, daß der normale Kathodenfall V_n durch ein transversales Magnetfeld nicht geändert wird. Die ohne Magnetfeld für ebene Kathoden gültige Gleichung $\gamma_n = C \cdot d_n^{-2}$ (γ_n n. Stromdichte, d_n n. Fallraumdicke, C Konstante) gilt auch bei Verringerung von d_n durch ein transversales Magnetfeld. Es gibt einen Mindestwert der opt. gemessenen

Fallraumdicke d_n , der in allen untersuchten Gasen in der Nähe von 0,70 mm liegt u. unterhalb dessen die Wirksamkeit des Magnetfeldes aufhört. Diese Erscheinung war nicht vorauszusehen. (Ztschr. f. Physik 24. 140—47. Charlottenburg.) K. WOLF.

H. Levy, *Über die Möglichkeit, aus Beobachtungen die Zahl der radioaktiven Zwischenglieder zu bestimmen.* (Proc. Physical Soc. London 34. 108—113. 1921. Imp. Coll. of Science. Sep.) PHILIPP.

Frederick Soddy und Ada F. R. Hitchins, *Die Beziehung zwischen Uran und Radium.* Teil VIII. *Die Periode von Ionium und das Ionium-Thorium-Verhältnis in Colorado Carnotit und Joachimsthaler Pechblende.* (VII. vgl. SODDY, Philos. Magazine [6] 38. 483; C. 1920. I. 65.) Vff. haben zwei weitere Bestst. der mittleren Lebensdauer von Ionium an den seit 1906 beobachteten Uranpräparaten gemacht. Ihr neuer Wert ist 8% höher als der 1919 (l. c.) angegebene. Dieser höhere Wert könnte durch bereits anfänglich vorhanden gewesenes Ionium erklärt werden. Die Vff. glauben jedoch, daß die Meßfehler größer als früher angenommen werden müssen. Sie runden daher den Wert für die mittlere Lebensdauer des Ioniums auf $1,1 \cdot 10^5$ Jahre ab. — Vff. entwickeln sodann eine bequeme Methode zur raschen Best. des Ioniumgehaltes in Mineralien. Aus einem aus vielen Hundert Tonnen von amerikan. Carnotit hergestellten Präparat ergab sich das Verhältnis von Ionium zu Thorium wie 1 : 23. Die γ -Aktivität eines hieraus hergestellten Ra würde maximal zu $\frac{3}{2000}$ vom MsTh u. RaTh herrühren. Hingegen war in 2 versch. Präparaten aus Joachimsthaler Pechblende das Verhältnis $Io : Th = 1 : 0,9$. Von einem hieraus gewonnenen Ra würden nur $\frac{6}{1000000}$ der γ -Strahlung von den Th-Prodd. stammen. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den kürzlich veröffentlicht. Resultaten von St. MEYER u. ULRICH (S. 581), während früher das Verh. $Io : Th$ mit 3 : 7 angenommen worden war (vergl. St. MEYER, Monatshefte f. Chemie 37. 347; C. 1916. I. 458.) — (Philos. Magazine [6] 47. 1148—58. Oxford, Univ.) PHILIPP.

S. C. Lind und D. C. Bardwell, *Durch Radiumemanation bewirkte chemische Reaktionen.* III. *Die Bestimmung des mittleren wirksamen Weges von α -Teilchen in kleinen Hohlkugeln mittels einer chemischen Methode.* (II. vgl. LIND, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 551; C. 1919. III. 852.) Vff. lassen gewisse, durch α -Teilchen hervorgerufene chem. Rkk. in kleinen kugelförmigen Glasgefäßen, deren Durchmesser kleiner als die Reichweite der betreffenden α -Teilchen ist, vor sich gehen, um so indirekt über den durchschnittlich von diesen zurückgelegten Weg Aufschluß zu erhalten. Es wird manometr. die Druckabnahme eines Gemisches aus elektrolyt. H_2 u. O_2 in einem Kugelgefäß verfolgt u. zwar 1., mit der Ra-Emanation im Mittelpunkt desselben (eingeschlossen in einem winzigen α -Strahlen-Glasküttgelchen) u. 2., unter Vermischung der Emanation mit den reagierenden Gasen. Aus den Vers. ergibt sich als die mittlere Weglänge eines α -Teilchens der $0,61 \pm 0,01$ fache Wert des Radius des Kugelgefäßes. Direkte mikrometr. Messungen der Wandstärke eines α -Strahlenküttgelchens ergeben einen halb so großen Wert, als ihn die radiometr. Methode unter Benützung eines Zinksulfidschirmes liefert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2585—92. 1923. Reno Nevada.) FRANKENBURGER.

D. C. Bardwell und H. A. Doerner, *Durch Radiumemanation bewirkte chemische Reaktionen.* IV. *Charakteristica des α -Strahlenküttgelchens als Ionisierungsquelle.* III. (vgl. vorst. Ref.) Vff. ermitteln die Korrekturen, welche gemäß vorst. Arbeit zur genauen Definierung der in einem bestimmten Fall zur Wrkg. kommenden Emission von α -Teilchen nötig ist. Hierzu ist eine genaue Kenntnis des Einflusses der speziellen Gestaltung des Küttgelchens notwendig, aus welchem die α -Strahlen austreten, so die spezielle Form des zugeblasenen u. des mit der Capillare versehenen Endes, der Dicke der Glaswand, des Durchmessers usw. Für den ebenfalls kugelförmig gestalteten Außenraum werden die Einflüsse des toten Raumes u. die Ab-

hängigkeit der Ionisierungsintensität vom Druck diskutiert. Auch wird in den Korrekturen darauf Rücksicht genommen, daß ein Teil der von α -Teilchen getroffenen Atome ebenfalls chem. Rkk. gleich den α -Teilchen auszulösen vermag. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2593—99. 1923. Reno Nevada.) FRANKENBURGER.

W. Gerlach, Über „Photoaktivität“ und ähnliche Erscheinungen. Vf. nimmt auf die Mitteilung von RUMPF (S. 427) Bezug u. weist darauf hin, daß auch bereits EDEN u. PAULI (Fortschr. auf d. Geb. der Röntgenstr. 22. 411 [1914]), sowie der Vf. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 425; C. 1915. II. 961) mit teils ganz ähnlichen, teils noch weitergehenden Verss. festgestellt haben, daß alle die Effekte auf chem. Wrk. der von den feuchten Präparaten zur photograph. Schicht gelangenden Dämpfe zurückzuführen sind. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 20. 84—85. 1923. Frankfurt a. M.) PHILIPP.

Max Morand, Studien über das Phänomen der Emission von Anodenstrahlen. Vf. behandelt die bisherigen Verff. zur Erzeugung von Anodenstrahlen, die auf 2 verschiedene Hauptmethoden zurückzuführen sind: Die erste beruht darauf, das Salz, dessen Metallionen als Träger des Anodenstrahls auftreten, in einem Quarzröhrchen in einer Vakuumröhre zu erhitzen, ihm eine Kathode gegenüberzustellen u. durch Einführen von Cl-, Br- oder J-Dampf ein anod. Potentialgefälle zu erzeugen, durch dessen Wrkg. beim Anlegen genügend hoher Spannungen die Anodenstrahlen emittiert werden. Das Potentialgefälle an der Anode entsteht infolge der B. negativer Ionen aus den Halogenen, die in der Umgebung der Anode sich anhäufen. Bei dieser Methode variieren die Drucke in der Röhre von einigen Hunderstel bis zu einigen mm Hg. Die auftretenden Strahlen sind leuchtend und zeigen neben schwachem Dopplereffekt die Linien des Spektrums des ionisierten Metalls des Salzes; die Anregung zum Leuchten erfolgt infolge von Zusammenstößen dieser Metallionen mit Halogenmolekülen. Die 2. Methode beruht darauf, daß ein mit dem betreffenden Salz bedeckter, durch Gleichstrom erhitzter Pt-Draht bei genügend hohem Vakuum (unter $\frac{1}{1500}$ mm Hg) bei Anlegung eines genügend starken elektr. Feldes (infolge von Gegenüberstellung einer Kathode) positive Ionen des Salzes emittiert; in diesem Falle sind, falls durch genügende Höhe des Vakuums jede Kathodenstrahlung unterbunden ist, die Anodenstrahlen selbst völlig unsichtbar u. verraten sich nur durch Leuchterscheinungen an ihrem Auftreffpunkt; diese zeigen das Spektrum des betreffenden Metalles; am Auftreffpunkt bildet sich ein Fleck aus dem betreffenden Metall aus. Vf. beschreibt eingehend die von ihm allmählich entwickelte, in ihrer schließlichen Form zur gut reproduzierbaren Erzeugung der Strahlung wohlgeordnete Versuchsanordnung; die Anode bildet eine Pt-Spirale, deren gegen die einige mm entfernte Kathode gerichtete Spitze mit dem zu untersuchenden Salz (Li-Halogenid) bedeckt ist. Es wird höchstmögliches Vakuum durch ständiges Pumpen erzeugt u. 50—70000 Volt an die Röhre gelegt. Es entstehen dann, falls hierbei Kathodenstrahlung noch nicht auftritt, direkte Anodenstrahlen von einem Öffnungswinkel von etwa 8—10°, die sich durch rote (beim Li) Flecke an ihren Auftreffpunkten auf der Kathode erkennen lassen. Die Apparatur bildet ein Analogon zur Coolidgeöhre. Vf. gibt noch eine Theorie der Erscheinung, die darin besteht, daß ein Potentialgefälle an der Anode aus dem infolge der Erhitzung therm. erregten Salz die positiven Ionen absaugt. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 105—12.) FRANKENBURGER.

Max Morand, Über das Spektrum des beim Auftreten der positiven Strahlen des Lithiums emittierten Lichtes. Vf. untersucht spektroskop. die Strahlung, die in einer Entladungsröhre an denjenigen Stellen auftritt, an denen positive Korpuskularstrahlung von Li-Salzen durch ein Hindernis aufgehalten wird. Die positiven Strahlen werden dadurch erzeugt, daß die Anode die Form einer Spitze hat; diese ist mit Li-Salzen bedeckt u. wird schwach erwärmt. An der Aufprallstelle dieser

Strahlen bildet sich metall. Li. Eine genaue Unters. der an der Bremsstelle emittierten Strahlung zeigt, daß diese die charakterist. Linien des Bogenspektrums des Li, also vor allem der Linie $\lambda = 6708 \text{ \AA}$ zeigt, welche vom neutralen Atom herühren; dies ist dem Einfangen der von der Kathode abgegebenen Elektronen durch Li-Ionen zuzuschreiben. Daneben zeigen sich noch die Linien gewisser Verunreinigungen, so vor allem des Ca, Al, Si u. H₂. Merkwürdigerweise fehlen die Linien des Na, mit dem die Li-Salze gewöhnlich stark verunreinigt sind. Außerdem ist noch $\lambda 2934,15$ zu beobachten, die dem Funkenspektrum des Li, d. h. dem Li-Ion zuzuordnen ist. MOHLER erhielt die gleiche Linie beim Elektronenbombardement von Li-Dampf. Vf. konstatiert auf einer der Aufnahmen den Dublettcharakter dieser 2934-Linie, was gut mit der theoret. zu erwartenden Analogie zwischen dem He- u. Li⁺-Spektrum in Einklang zu bringen ist. Vf. erwähnt das Vorhandensein von 2 weiteren, wohl ebenfalls dem Li⁺ zuzuordnenden schwachen Linien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1528—29.) FRANKENBURGER.

G. E. M. Jauncey, *Über die Wahrscheinlichkeit des photoelektrischen Austritts eines Elektrons aus einem Atom durch X-Strahlen.* (Vgl. S. 278.) An Hand experimenteller Daten führen die mathemat. Überlegungen des Vfs. zu folgendem empir. Gesetz: Die Wahrscheinlichkeit des photoelektr. Austritts eines Elektrons aus einem Atom durch X-Strahlen ist der 3. Potenz der X-Strahlenwellenlänge u. der 2. Potenz der Bindungsenergie des Elektrons an das Atom proportional, vorausgesetzt daß die Wellenlänge hinreichend kurz ist, um den Austritt des Elektrons herbeizuführen. (Philos. Magazine [6] 48. 81—88. St. Louis [Mo.]) K. WOLF.

A. Landé, *Das Wesen der relativistischen Röntgendoublets.* (Ztschr. f. Physik 24. 88—97. — C. 1924. II. 9.) K. WOLF.

A. Landé, *Die absoluten Intervalle der optischen Doublets und Triplets.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 16. 391; C. 1924. I. 856.) Vf. gibt das Gesetz der absol. Intervalle bei den opt. *p*-Term-Doublets u. -Triplets an, durch die Intervallformel:

$$\Delta v = R\alpha^2 \cdot Z_a^3 \cdot Z_i^2 / n_a^3 \cdot k (k - 1),$$

die aus universellen Konstanten, effektiven Quantenzahlen u. Atomnummern aufgebaut ist u. eine Reihe von bekannten Gesetzmäßigkeiten der Intervalle Δv im period. System zusammenfaßt, versehen mit dem bestimmenden Proportionalitätsfaktor. Hiernach nehmen die Dublettabstände entsprechender Terme beim Übergang vom Bogenspektrum zum ersten, zweiten usw. Funkenspektrum aufeinanderfolgender Elemente (z. B. Na, Mg⁺, A^{++}) zu wie $Z_a^3 \cdot Z_i^2 / n_a^2$. Die Dublettabstände bei entsprechenden Termen homologer Elemente (z. B. Na, K, Rb, Cs) nehmen zu wie Z_i^2 / n_a^2 . Innerhalb einer einzigen Termserie eines Elementes (z. B. bei den *np*-Termen verschiedener Laufzahl *n*) nimmt Δv ab wie $1/n_a^2$. Der bestimmende Proportionalitätsfaktor $R\alpha^2$ ist im Anschluß an SOMMERFELD gegeben durch $R\alpha^2 = 8\pi m c^3 / h^3 c^2$. Bei Wellenzahlrechnungen wird der Wert:

$$R\alpha^2/c = 5,83; \quad \alpha = 7,290 \cdot 10^{-3}$$

gebraucht, wenn man die von SOMMERFELD (Atombau, 3. Aufl. 8. Kap. § 7) benutzten Daten zugrunde legt. Die theoret. Ableitung der (am ganzen Material des „PASCHEN-GÜTZE“ bewährten u. von Li $\Delta v = 0,34$ bis Ra⁺ $\Delta v = 4858,6$ reichenden) Intervallformel beruht darauf, daß das Leuchtelektron sich die Komplexität seiner Terme wesentlich auf seiner innersten Bahnscleife holt; man kann dort formal SOMMERFELDS der relativist. *L*-Doublets benutzen (vgl. S. 9) u. sie passend erweitert auch auf die opt. Doublets u. Triplets übertragen. (Ztschr. f. Physik 25. 46—57. Tübingen.) K. WOLF.

P. Tartakowsky, *Zur Theorie der Bandenspektren.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 15. 153; C. 1923. III. 425.) Für die vollständige Beschreibung aller Eigenschaften der den zweiatomigen Moll. zugehörigen Spektren kommen nur folgende in diesen Moll. vorhandene Bewegungen in Betracht: 1. die Oszillation der 2 Atomkerne in

Richtung ihrer Verbindungslinie, 2. die Rotation des Mol. um eine Achse, die senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne im Schwerpunkte des Mol. steht. Vf. zeigt, daß die Oszillationsquantenzahl n bei zweiatomigen Verbb. eine gewisse Grenze, die umgekehrt proportional der „Verstimmung“ x ist ($n < ax^{-1}$, wo $a =$ Konstante), nicht überschreiten kann. Diese Eigenschaft, die zu einer Begrenzung des Bandenspektrums der zweiatomigen Moll. führt, folgt aus der durch Vf. entwickelten Theorie a. Schwingungen u. kann aus der Theorie der Rotations-schwingungs-spektren von KRATZER (Ztschr. f. Physik 3. 289; C. 1921. III. 1381; Ann. der Physik [4] 67. 127; C. 1922. I. 726) abgeleitet werden. Beide Theorien werden miteinander verglichen u. diskutiert. Das Beobachtungsmaterial scheint der Theorie nicht zu widersprechen. Auf Grund der Angaben über ultrarote Absorptions-spektren sind die Maximalwerte der Oszillationsquantenzahl u. die Lagen der „letzten“ Oberbanden berechnet. Es zeigt sich, daß die Asymmetrie der Schwingung durch die Verstimmung gemessen, nicht von der Asymmetrie der Kernmassen herrührt, sondern durch die Wrkg. der Elektronen bestimmt wird, die das Coulombsche Feld der Kerne zerstören. Die Asymmetrie der Schwingung scheint mit der Gesamtzahl der Elektronen im Mol. anzuwachsen. (Ztschr. f. Physik 24. 98—116. Kiew.)

K. WOLF.

A. Dauvillier, *Spektrographische Untersuchungen über den Compton-Effekt*. Vf. referiert über die bisher vorliegenden experimentellen Belege für u. gegen das Vorhandensein des COMPTON-Effektes, d. h. der Wellenlängenzunahme, welche eine Strahlung (besonders deutlich nachweisbar an Röntgenstrahlung) bei ihrer Dispersion an freien oder relativ nur schwach in gewissen Atomen gebundenen Elektronen erfährt. Vf. studiert die Wellenlängenänderungen der an verschiedenen Substanzen zerstreuten Röntgenstrahlung mit einer Apparatur, welche unmittelbare Nachbarschaft von Antikathode u. dispergierender Substanz sowie Drehungen der Antikathode um beliebige Winkel ermöglicht. Als Primärstrahlung wird die K_{α} -Strahlung des Ag u. Cu u. die L_{β} -Strahlung des Au verwendet; als dispergierende Körper: Li, C (Graphit), Al, Cu, Ag, Au, Pb u. Steinsalz. Bei Li ist — aus noch ungeklärten Ursachen — das Resultat negativ; nur im Fall der Dispersion der K_{α} -Strahlung des Ag durch Graphit tritt der Compton-Effekt ganz klar hervor, indem der Schwerpunkt der spektrograph. nachweisbaren, bei der Dispersion sich ausbildenden Bande um $24 \cdot 10^{-11}$ cm, d. h. genau um den theoret. Wert gegenüber dem Dublett des Primärstrahls verschoben ist. Die Bande selbst ist 10^{-11} cm breit, was sich aus der Variierung des Winkels zwischen dispergierender Substanz u. einfallendem Primärstrahl erklärt. Beim Al ist unter gleichen Bedingungen wie beim C die gegen das in gleicher Stärke auftretende Dublett verschobene Bande weniger intensiv u. nur um $16 \cdot 10^{-11}$ cm entfernt; beim NaCl besteht zwischen Primär- u. Sekundärstrahlung kein Wellenlängenunterschied. Auch für alle schwereren Elemente ist der Compton-Effekt nicht mehr nachweisbar, was keine Folge zu großer Absorption ist, da die normale zerstreute Strahlung stets auftritt. Bei Bestrahlung von Graphit mit verschiedenen Wellenlängen zeigt es sich, daß der Comptoneffekt für 1 \AA bereits sehr schwach u. bei $1,5 \text{ \AA}$ verschwunden ist; im opt. Gebiet wird er daher nicht auftreten. — Somit scheint der Compton-Effekt nur bei geringer selektiver Absorption u. bei weitem nicht in allen von der Theorie geforderten Fällen aufzutreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2076 bis 2078.)

FRANKENBURGER.

P. Bovis, *Über das Absorptionsspektrum des Broms*. Vf. mißt das Absorptionsspektrum des fl. Br u. vergleicht es mit dem des Br-Dampfes. Das Maximum der Absorption liegt bei beiden bei etwa derselben Wellenlänge, doch ist die opt. Dichte des fl. Br doppelt so groß als die des Br-Dampfes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1964—66.)

GOTTFRIED.

Otto Oldenberg, *Über Elementarvorgänge bei Ausstrahlung der Jodbanden.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 18. 1; C. 1924. I. 857.) Vf. untersucht die mit Ausstrahlung von Banden verknüpften Elementarvorgänge am J-Dampf durch Beobachtung der Anregungsbedingungen. Sowohl in der sichtbaren wie auch ultravioletten Jodfluoreszenz wird die Intensitätsverteilung durch Fremddruck verändert. Der Elementarvorgang ist ein Quantensprung des durch Absorption hoch angeregten J-Moleküls, der durch äußere Störungen nicht hervorgerufen, sondern lediglich modifiziert wird. Bei Anregung mit Ultraviolett bringt der Fremddruck neue Spektren zum Vorschein; vor allem das intensive, kontinuierliche Band unterhalb 3460. Bei zunehmendem Druck, deutlich besonders bei N_2 , zerfällt das Band in eine lange Reihe von Einzelbanden. Die volle Intensität bleibt — im Gegensatz zu allen anderen Fluoreszenzerscheinungen in Gasen u. Dämpfen — auch bei Atmosphärendruck erhalten. Das Band 3460 ist nicht als Elektronenaffinitätsspektrum zu deuten, obwohl frühere Beobachtungen hierfür zu sprechen scheinen; es ist wahrscheinlich als Vereinigungsleuchten von J^+ u. J^- aufzufassen. Bei N_2 -Zusatz tritt für ultraviolette Anregung ein neues Band in Grün auf. Vf. schreibt es einem J-N-Mol. zu. Dieses Band zusammen mit dem Band 3460 des J wird als Photochemilumineszenz unterschieden von echter Fluoreszenz; letztere wird durch Fremddruck ausgelöscht, erstere dagegen hervorgerufen. — Eine Zusammenstellung der Beziehungen zwischen Elementarvorgang u. Bandenstrahlung ergibt, daß die grün-gelb-roten Banden bei gleichzeitigem Sprung von Elektronenbahn, Kernschwingung u. Rotation ausgestrahlt werden. Das gleiche, offenbar für den nächst höheren, durch Absorption erregbaren Elektronensprung gilt für die ultravioletten Banden im Bereich von ca. 1840—2200. Dagegen werden MC LENNANS diffuse Fluoreszenzbanden emittiert, wenn diese hoch angeregten Moleküle beim Rücksprung eine nicht näher feststellbare Umformung erleiden. Der gleiche Elementarvorgang, wenn auch modifiziert infolge von Fremddruck, ist mit der Ausstrahlung des von WOOD u. STEUBING gefundenen kontinuierlichen Bandes unterhalb 4800 verknüpft. Das Band bei 5100 entsteht durch Photochemilumineszenz von Jodstickstoff. Die bekannten Jodbandenspektren sind sämtlich in Fluoreszenz dargestellt; daraus folgt ihre Zugehörigkeit zum neutralen Molekül. (Ztschr. f. Physik 25. 136—59. Göttingen, Univ.)

ULMANN.

M. Duffieux, *Über den Ursprung der ersten und zweiten positiven Gruppe des Bandenspektrums des Stickstoffs.* Zum Nachweis, daß die erste Gruppe vom Mol. N_2 , die zweite vom Atom erzeugt wird, beobachtet Vf. das Spektrum von NO u. NO_2 , die mittels elektr. Energie dissoziiert werden. Bei beiden Gasen erscheint zuerst außer dem Oxydspektrum das Spektrum der zweiten Gruppe, des Atoms. Erst allmählich erscheint auch das der ersten Gruppe, des Moleküls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1966—68.)

GOTTFRIED.

F. Baldet, *Über die Spektren der thermionischen Entladung im Kohlenoxyd. Neues Bandenspektrum.* Vf. untersucht mittels einer Röhre mit 2 Elektroden, W-Glühdraht u. zirkulierendem Gasstrom die Entladungen im verd. CO bei einigen Zehntel mm Hg-Druck u. einigen 100 Volt Spannung. Die Natur der auftretenden Linien- u. Bandenspektren wird im einzelnen beschrieben u. Analogien zu den im Spektrum gewisser Sterne u. Kometen beobachteten Linien betont. Auch wird ein neues, bisher anscheinend noch nicht beobachtetes Bandenspektrum registriert, das vielleicht einer bei dieser Form der Entladung in dem sorgfältig gereinigten Gas entstehenden Kohlenstoffverb. zuzuschreiben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1525—27.)

FRANKENBURGER.

St. Procopiu, *Die Bogenspektren zwischen Metallen in verschiedenen Medien und im Vakuum.* (Ann. de Physique [10] 1. 89—133. — C. 1923. I. 1150.) K. WOLF.

St. Procopiu, *Über das Auftreten von Reststrahlen in den Bogenspektren.* (Vgl.

vorst. Ref.) Vf. gelangt auf Grund der Verss. mit 2 Zn-Elektroden bzw. mit einer reinen Zn-Elektrode u. einer eine dünne Al-Schicht tragenden Zn-Elektrode zu der Schlußfolgerung, daß mit Bezug auf die schwache Entwicklung der Reststrahlen der Verunreinigungen in den Bogenspektren im Vakuum einerseits, deren guten Entwicklung in den Bogenspektren in Luft andererseits, für die Emission der Reststrahlen ein therm. Vorgang verantwortlich zu machen ist. Hieraus ergibt sich die prakt. Maxime: der Vakuumlichtbogen ist für die spektroskop. Unters. einer Legierung, insbesondere solcher schwer ionisierbarer Metalle, ungeeignet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1368—69.) K. WOLF.

F. H. Newman, *Die Emissionsspektren gemischter Alkalidämpfe*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 46. 22; C. 1923. III. 1378.) Vf. benutzte als Elektrodenmaterial eine Legierung von 50% Na u. 50% K. Die zur Aufrechterhaltung des Lichtbogens angelegte Potentialdifferenz betrug 50 V. Erwartungsgemäß ergaben sich Banden der einzelnen Elemente u. Banden herrührend von Moll., bestehend aus assoziierten Atomen beider Elemente. Es wurden die Banden zwischen λ 6776 u. 5931 gemessen; das diesbezügliche Zahlenmaterial ist in einer Tabelle geordnet. (Philos. Magazine [6] 48. 159—63. Exeter, Univ.) K. WOLF.

R. Ladenburg, *Die elektrische Beeinflussung der Resonanzlinien des Na-Dampfes*. Vf. beschreibt eine Anordnung, in welcher zur Resonanzstrahlung bei 200° angeregter Na-Dampf durch ein zweites, mit Na-Dampf gefülltes Rohr betrachtet wird. Normalerweise wird die Resonanzstrahlung in diesem 2. Rohr zum größten Teil absorbiert; nach Erzeugung eines starken elektr. Feldes in dem zur Resonanzstrahlung angeregten Dampf ist jedoch die Absorption wesentlich geringer; die Resonanzlinien werden durch das elektr. Feld ein wenig nach Rot zu verschoben. Der Effekt tritt bereits deutlich bei 60—100 000 V./cm auf (Temp. u. Druck des Na-Dampfes 50—100° u. 10^{-10} bis 10^{-7} mm Hg). Ein Feld von 60 000 V./cm verschiebt Absorptionslinien des Na-Dampfes um etwa 0,004 Å., Verschiebung wächst jedoch proportional dem Quadrat der Feldstärke. (Naturwissenschaften 12. 414. Breslau.) FRANKENBURGER.

Hilde Gieseler und Walter Grotrian, *Zur Struktur des Eisenspektrums*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 22. 245; C. 1924. I. 2863.) Vff. erheben gegen die von LAPORTE (S. 156) ausgeführten Berechnungen der absol. Termwerte des Fe-Spektrums einige Einwände, besonders da sie annehmen, daß auch hier zwischen verschobenen u. unverschobenen Termen zu unterscheiden ist. Mit Hilfe eines neuen Multipletts gelingt es Vff., 3 d-Termgruppen des Quintettsystems zu einer Termfolge zusammenzufassen, daraus die Absolutwerte der Terme u. eine Ionisierungsspannung des Fe-Atoms zu berechnen, deren Wert sich zu 8,15 Volt ergibt. Für den größten, dem Normalzustand des Fe-Atoms entsprechenden Term fanden Vff. $3d_1 = 65\,994\text{ cm}^{-1}$. (Ztschr. f. Physik 25. 165—72. Potsdam, Astrophysik. Observat.) ULM.

H. Buisson, *Über die Serien des Triplets des Quecksilberbogenspektrums*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1270—72.) GOTTFRIED.

G. Athanasiu, *Über die Gleichverteilung der Energie im Spektrum des Quecksilberbogens*. Vf. untersucht an 3 Linienserien des Hg-Bogens (λ 5460,74—4046,56; λ 3650,63—2967 u. λ 3021,27—2534), ob bei Verschiebung des Bogenbereiches durch stufenweise Erhöhung der angelegten Spannung das relative Intensitätsverhältnis von je 2 Linien des Spektrums (gemessen mittels Thermosäule u. empfindlichen Galvanometers) jeweils konstant bleibt. Aus den in der Originalabhandl. tabellar. aufgeführten Messungen geht hervor, daß die Energiekurven für die Linien einer bestimmten Serie stets dieselbe Gestalt haben, sowie daß das Verhältnis der Intensitäten zweier Linien derselben Serie bei Variierung des Bogens zwischen den vom Vf. untersuchten Grenzen (100—300 Watt) konstant bleibt. Für 2 Linien, die verschiedenen Serien angehören, variiert das Verhältnis ihrer Intensitäten mit dem

Bereich des Bogens innerhalb weiter Grenzen u. kann sich sogar umkehren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2071—73.) FRANKENBURGER.

R. Fortrat, *Eine neue Bande der Kohlenwasserstoffe*. Außer den beiden bekannten Banden $\lambda = 4320$ u. $\lambda = 3889$ der KW-stoffe tritt noch eine dritte Bande im Ultraviolett auf mit $\lambda = 3143$. Die Bande ist symmetr. angeordnet, die Breite des Kerns beträgt $1,7 \text{ \AA}$. Vf. behandelt dann die Frage, ob die neue Bande mit den beiden anderen verwandt ist, u. kommt zu dem Ergebnis, daß die Bande durch dasselbe Mol., wenn auch unter veränderten Bedingungen, entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1272—75.) GOTTFRIED.

Jean Lecomte, *Qualitative Untersuchungen über die infraroten Absorptionsspektren organischer Körper*. Vf. untersucht im Bereich von 1μ — 14μ die infraroten Absorptionsspektren von über 100 organ. Körpern; Best. erfolgt mittels thermoelekt. Säule aus Bi-Ag-Thermoelementen, die an ein Hilgerspektroskop montiert ist u. eines Galvanometers von Empfindlichkeiten bis hinab zu $1,25 \cdot 10^{-10}$ Ampère; Strahlungsquelle ist eine Nernstlampe; die Küvetten aus Flußspat bzw. Steinsalz. Es werden zum mindesten 6—7 Banden bei jeder untersuchten Substanz beobachtet; qualitativer Vergleich der Absorptionsspektren ergibt, daß die Gruppen der organ. Chemie sich in ihnen identifizieren lassen, indem jede von ihnen eine oder mehrere, ihr charakterist. Gebiete geringer Durchlässigkeit im Ultrarot aufweist. Bei Substanzen mit mehreren Gruppen treten bisweilen die Absorptionsgebiete nicht scharf voneinander unterscheidbar auf. Vf. gibt einige Beispiele: Die Bzl.- u. Cyclohexanringe verursachen starke Absorption bei $3,25 \mu$ (Bzl.-Ring allein), bei $3,60 \mu$ (Cyclohexanring allein), von $6,85$ bis $7,00 \mu$ u. von $9,75$ bis $10,00 \mu$ (z. B. Propylbenzol, Anisaldehyd, Anethol, *o* Salicylate, Cyclohexan, Dimethylcyclohexan usw.). Die Alkohole charakterisieren sich folgendermaßen: die primären durch eine Bande von $9,65$ — $9,75 \mu$, die sekundären durch Bande bei $9,05 \mu$ u. die tertiären bei $8,50 \mu$ u. eine andere von $9,65$ — $9,75 \mu$ ähnlich derjenigen der primären A. Die oft mit den tertiären Alkoholen verglichenen Phenole zeigen nicht deren charakterist. Bande bei $8,50 \mu$ (Beispiele für Alkohole: 15 der Reihe $C_n H_{2n+1} OH$, Benzyl- u. Brombenzylalkohol, 3 Bromcarbinole $CH_2 Br$ — $CH Br$ — $CHOH$ —R usw.). Ketone: Alle untersuchten Ketone außer Aceton zeigen eine Bande bei $6,15 \mu$. Die Gruppe $C_6 H_5 CO$ zeigt Absorptionsbereiche bei $6,15 \mu$, $8,40 \mu$, $10,15 \mu$ — $10,30 \mu$ u. $13,40 \mu$. Einige Aldehyde zeigen ebenfalls die charakt. Absorption bei $6,15 \mu$, was für das Vorhandensein einer Ketokonfiguration im untersuchten Aldehyd spricht. (Beispiele: 9 gemischte Ketone, 2 Ketone der Fettreihe usw.) Ester: Eine Bande bei $5,90 \mu$ u. für die Benzoate noch bei $8,00$ — $8,10 \mu$ u. die aliphate Ester von $8,40$ — $8,65 \mu$. — Die Bindungen sind im Gegensatz zu den Gruppen schwerer zu identifizieren. Z. B. wird der der Äthylenbindung zugeordnete Absorptionsbereich oftmals durch einen chem. Eingriff an anderer Stelle des Mol. verschoben; in den meisten Fällen liegt dieser Bereich zwischen $7,80$ u. $8,00 \mu$ u. $10,20$ u. $10,40 \mu$. Die dreifache Bindung scheint im Bereich von 1 — 14μ keine individuellen Banden zu besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1530—32.) FRANKENBURGER.

C. V. Raman, *Die Struktur der Moleküle in bezug auf ihre optische Anisotropie*. Die Dispersionstheorie sagt aus, daß die für die Refraktion verantwortlich zu machenden Elektronen im Mol. anisotrop gebunden sind. Die von Vf. (zusammen mit A. S. Ganesan u. S. Krishnan) durchgeführten Verss. lassen die theoret. Seite unbefriedigend erscheinen. Die Beobachtungen zeigen, daß Moll. mit verlängerten CH_2 -Seitenketten opt. viel mehr fast isotrop sind als Bzl., Toluol u. andere arom. Verb. Vf. stellt daher als Arbeitshypothese auf: Die opt. Anisotropie des Mol. rührt hauptsächlich her von der gegenseitigen Beeinflussung der elektr. Dubletts, die durch das äußere Feld in den das Mol. bildenden Atome erzeugt werden,

während diese Atome selbst mehr oder weniger vollständig isotrop sind. (Nature 114. 49—50.)

K. WOLF.

Francis Perrin, *Gesetz von der Abnahme des Fluoreszenzvermögens als Funktion der Konzentration*. Vf. stellt auf Grund der Tatsache, daß das Optimum der Fluoreszenz aus einer beständigen Abnahme des Fluoreszenzvermögens der Substanz folgt, wenn ihre Konzentration erhöht wird, u. aus theoret. Erörterungen heraus eine Gleichung auf, aus der folgt, daß das Fluoreszenzvermögen exponentiell abnimmt, wenn die Konzentration zunimmt. Die experimentelle Prüfung ergibt die Richtigkeit der aufgestellten Gleichung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1978—80.)

GOTTFRIED.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Sven Bodfors, *Das elektrochemische Verhalten des Hydrazins. Ein neuer capillarelektischer Effekt*. Bei dem Vers., Hydrazinamalgam in Analogie zum Ammoniumamalgam herzustellen, wurde ein merkwürdiger capillarelekt. Effekt beobachtet. In ammoniakal. — nicht in saurer — Lsg. kriecht an einer Hg-Kathode die Elektrolytsg. zwischen Metall u. Glaswand abwärts u. sammelt sich in der Mitte des Bodens zu einem großen Tropfen, der schließlich aufsteigt. In einem besonderen App. kann die Menge der durch den Strom in Bewegung gesetzten Lsg. gemessen werden. Der Effekt ist nicht mittelbar chem. Art (B. u. Zers. eines Amalgams), denn die bewegte Lsg. hat immer genau dieselbe Zus. wie die über dem Hg stehende. Auch werden indifferente Farbstoffe mitgeführt. Der Effekt ist sicher an das Auftreten einer bestimmten Polarisationsspannung, also wohl an die Abscheidung eines bestimmten Ions gebunden. In dem Verlauf der Stromspannungskurve spiegelt sich der Capillareffekt nicht quantitativ eindeutig wieder. Der Effekt nimmt mit steigender Konz. des Hydrazinhydrats zu. Der Vf. versucht eine ausdrücklich als nicht erschöpfend bezeichnete Erklärung für den Effekt zu geben, die sich auf die Annahme der B. u. Aufhebung einer durch Adsorption entstandenen elektrostat. Doppelschicht stützt. Der Effekt konnte mit einer großen Anzahl anderer Substanzen, so mit NH₄OH, C₂H₅NH₂, (C₂H₅)₃N, Guanidin, C₂H₅(NH₂)₂ usw., auch erhalten werden. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 5, 1—32. Stockholm.)

GÜNTHER.

W. Blum und **H. S. Rawdon**, *Der Einfluß der Metallunterlage auf das Gefüge von elektrolytischen Niederschlägen*. Es wurde gezeigt, daß die Struktur von galvan. Ndd. in hohem Maße von der metall. Unterlage abhängt. Vf. benutzten als Mutterbleche 4 verschieden behandelte Walzkupferstücke, reinigten sie mit Bzn. u. darauf elektrolyt. mit einer Lsg. von Na₂CO₃ + NaOH + NaCN. Nach sorgfältigem Abspülen wurden die Platten dann zur Hälfte in verd. HNO₃ getaucht, nochmals abgespült u. in einem gewöhnlichen CuSO₄-Elektrolyten bei 0,8 Amp/qdm Stromdichte 6 Stdn. lang verкупfert, darauf stark vernickelt u. abermals verкупfert. Die mkr. Unters. der Platten ergab, daß die ersten Cu-Niederschläge auf der Plattenhälfte, welche in HNO₃ getaucht war, die Struktur des darunter befindlichen Bleches angenommen hatten, während sie auf der anderen Plattenhälfte, welche nur elektrolyt. gereinigt worden war, die gewöhnliche Struktur des Elektrolytkupfers aufwiesen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 305—12. Washington.) LÜDER.

M. Knobel, **P. Caplan** und **M. Eiseman**, *Der Einfluß der Stromdichte auf die Überspannung*. (Vgl. KNOBEL, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1723; C. 1924. I. 538.) Vf. bestimmten die Überspannung für H₂ an 22 Kathoden; für Cl, Br, J an 3 Anoden; für O₂ an 9 Anoden, mit Stromdichten zwischen 1—1,5 Amp./cm². Alle Messungen wurden bei 25° ± 0,2° durchgeführt. Für die H₂-Überspannung hat die den Zusammenhang zwischen Stromdichte u. Überspannung darstellende Kurve logarithm. Verlauf. Metalle, die zu denen mit hoher Überspannung gerechnet

werden, wie Pb, Hg, Cd, zeigen bei geringen Stromdichten ein scharfes Ansteigen bis zu einer hohen Überspannung, die dann bei steigender Stromstärke nur wenig zunimmt. Metalle mit „niedriger“ Überspannung, wie Cu, Au, zeigen eine mit der Stromstärke zunehmende Überspannung u. erreichen mit Ausnahme von Pt u. Au schließlich eine Überspannung wie die Metalle mit hoher Überspannung. Die gemessenen H₂-Überspannungen überschreiten nicht 1,30 Volt. Platiniertes Pt nimmt eine Sonderstellung ein, indem es seine niedrige Überspannung selbst bei außerordentlich hohen Stromdichten beibehält. — Hinsichtlich der Halogen-Überspannungen läßt sich nur sagen, daß platiniertes Pt die niedrigsten u. Graphit die höchsten Werte zeigt. Die Kurvenformen variieren sehr, manche sind fast linear. — Die O₂-Überspannungen sind weniger zuverlässig als die H₂- bzw. Halogen-Überspannungen. Selbst nach längerer Polarisation mit einer bestimmten Stromdichte kann die Überspannung um 0,1 Volt oder mehr variieren. Die erhaltenen Kurven sind logarithm. — Hinsichtlich der Methode der Überspannungsmessungen heben Vf. hervor, daß die Anwendung eines gegen die akt. Elektrodenfläche angebrückten schmalen Glasstreifens (Dicke < 1 mm) zuverlässige Resultate ergibt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 43. 55—74. 1923.)

K. WOLF.

Stefan Triandafil, *Einfluß der Temp. auf die galvanische Polarisation von Nickel*. Die Elektroden aus reinem Ni. Als Elektrolyt wurden gebraucht Ni-Sulfat u. -Chlorid. Die totale Polarisation vermindert sich mit Ansteigen der Temp. Für beide Elektrolyte ist der Temperaturkoeffizient zwischen 0 u. 25° sehr klein; er wächst dann u. bleibt ungefähr konstant zwischen 25 u. 100°. Das Sulfat hat eine größere totale Polarisation als das Chlorid, die Differenz beträgt im Mittel 1,38 Volt u. bleibt ziemlich konstant zwischen 0 u. 100°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1973—75.)

GOTTFRIED.

Junzō Ōkubo, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Molybdänit*. Vf. schreibt die plötzliche Änderung der elektr. Widerstandskurve (in Abhängigkeit vom Potential) des Molybdänits bei einem bestimmten Potential (dem „Knickpotential“, vgl. WATERMAN, Philos. Magazine 23. 225; C. 1917. II. 7) in Gegensatz zu anderen Autoren dem Freiwerden von Elektronen zu. Die Widerstandskurve in Abhängigkeit von der Temp. zeigt keinen Knick u. ist ähnlich den von KOENIGSBEGER u. SCHILLING (Ann. der Physik [4] 32. 179; C. 1910. II. 57) bei Sulfiden gefundenen Kurven. Die Verss. wurden ausgeführt an Molybdänit aus der Provinz Hida (Japan). (The science reports of the Tōhoku imp. univ. [I] 12. 299—303. Sendai (Japan), Univ.)

KIELHÖFER.

O. E. Frivold, *Messungen der osmotischen Koeffizienten für Lithiumchlorid in verdünnten alkoholischen Lösungen*. Vf. weist darauf hin, daß die von BJERRUM geäußerte Ansicht, daß die starken Elektrolyte auch bei großen Konz. völlig dissoziiert sind, von DEBYE u. HÜCKEL (Physikal. Ztschr. 24. 185; C. 1923. III. 334) unter Berücksichtigung der elektrostat. Kräfte, welche die Ionen aufeinander ausüben, näher verfolgt worden ist u. dabei eine Deutung der Abweichungen der osmot. Größen [Gefrierpunkterniedrigung (G. E.) usw.] sich gefunden hat. Während die damit gegebenen funktionellen Beziehungen zwischen dem osmot. Koeffizienten ($f_0 = \Delta/\Delta_k$, wobei Δ = beobachtete G.-E., Δ_k = nach der klass. Theorie berechnete G.-E.) einerseits, der Temp., DE. des Lösungsm., Wertigkeit u. Größe der gel. Ionen an wss. Lsgg. wiederholt schon nachgeprüft worden sind, fehlt eine solche Prüfung für nichtwss. Lsgg. — Vf. bestimmt daher f_0 für methyl-, äthyl- u. propylalkohol. Lsgg. von LiCl, um festzustellen, ob das Postulat der Debyeschen Theorie, daß die prozentualen Abweichungen der G.-E. bzw. Siedepunkterhöhung vom klass. Wert umgekehrt proportional der $3/2$ Potenz der DE. des Lösungsm. sind. Die tabellar. aufgezählten Meßergebnisse bestätigen die Theorie in qualitativ

u. quantitativ befriedigender Weise. (Naturwissenschaften **12**. 413—14. Christiania.)

FRANKENBURGER.

D. M. Greenberg und **Carl L. A. Schmidt**, *Bestimmungen über die Überführungszahlen in Lösungen von Natrium- und Kaliumcaseinat*. Bei konstanter $[H^+]$ wanderte in Verss. nach Hittorfscher Anordnung in Lsgg. von Na-, K- u. Cs-Caseinat das Alkalimetall als Kation, Casein als Anion, was den Vf. gegen die Annahme von 2 komplexen Proteinionen bei der Eiweißionisation zu sprechen scheint. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **21**. 197. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. **25**. 258. Ref. RHODE.)

SPIEGEL.

P. Dejean, *Magnetische Untersuchungen über verschiedene Anordnungen sehr weicher Stahlzylinder im stark entmagnetisierenden Felde*. Die mit einer neuen Versuchsanordnung erhaltenen Ergebnisse bestätigen die früheren Resultate des Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 412; C. **1922**. I. 117.) Die erhaltenen Kurven stimmen mit denen von CURIE in Abhängigkeit von der Temp. angegebenen überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1370—72.)

K. WOLF.

Pierre Weiß und **B. Forrer**, *Über die magnetocalorische Erscheinung und die spezifische Wärme von Nickel*. (Vgl. S. 284.) Vf. untersuchten die magnetocalor. Erscheinung (= Freiwerden von reversibler Wärme beim Magnetisieren) als Funktion des sie erzeugenden magnet. Feldes. Die magnetocalor. Best. besitzt alle Einzelheiten der Wärmekurve: Zunahme der spezif. Wärme C_{II} um 20° beim Curiepunkt, die charakterist. Diskontinuität in diesem Punkte u. darüber angenäherte Konstanz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1347—51.)

K. WOLF.

Karl Kullgren, *Wird bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zuerst Kohlenoxyd oder Kohlensäure gebildet?* Zur Beantwortung dieser, neuerdings besonders durch AUFHAUSER wieder zur Diskussion gestellten Frage suchte Vf. experimentell zu entscheiden, nach welchen der sieben in Betracht kommenden Reaktionsgleichungen:

1. $2C + O_2 = 2CO$, 2. $C + O_2 = CO_2$, 3. $2CO + O_2 = 2CO_2$,
4. $CO_2 + C = 2CO$, 5. $C + H_2O = CO + H_2$, 6. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$,
7. $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

die Verbrennung der Kohle in Luft hauptsächlich verläuft.

Bei den Verss. wurde Luft oder eine andere Gas Mischung befeuchtet oder trocken über eine Schicht Retortenkohle geleitet, die in einem elektrisch von außen geheizten Glasrohr sich befand. Die entstandenen Mengen von CO_2 u. CO — dieses nach der Verbrennung über CuO — wurden in KOH -App. absorbiert u. gewogen. Erhitzt wurde auf Temp. von 360 u. 410° u. die Geschwindigkeit der Luft so geregelt, daß sie mit der Kohle ca. 9 Min., mit der auf Höchsttemp. befindlichen Kohle 3 Min. in Berührung war. — Es ergab sich, daß die Reaktionsgleichungen 4—7 gar nicht, 3 nur in untergeordnetem Maße, mit etwa 10% des entstandenen CO , in Betracht kommen, dagegen Gleichung 1 u. 2 nebeneinander verlaufen. Bei 360° bilden sich etwa 20% CO u. 80% CO_2 . (Teknisk Tidskrift **1923**. Nr. 32. 41—46; Gas- u. Wasserfach **67**. 226—29. Ref. BERTELSMANN.)

BÜRNSTEIN.

Witold Jazyna, *Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme C_v , der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*. Vf. beweist, daß, wenn $C_v = f(T)$ ist, auch $U = F(T)$ für alle physikal. Systeme sein muß, die dem 1. u. 2. Hauptsatz der Thermodynamik folgen. Hiermit ist eine Grundlage für ein Kriterium der Zustandsgleichungen der Körper festgesetzt. Dieselben lassen sich in 3 Kategorien teilen; Zustandsgleichungen die: 1. dem 2. Hauptsatz folgen (CLAPEYRON, TUM-LIRZ); 2. dem obigen Gesetze widersprechen (VAN DER WAALS, WOHL); 3. sich als widerspruchlos zum 2. Hauptsatz bezeichnen lassen (CLAUSIUS, CALLENDAR, LIND, KAMERLINGH, ONNES, EICHELBERG). (Ztschr. f. Physik **25**. 133—35. Lenin-grad.)

ULMANN.

René Audubert, *Die Elektronentheorie und die Bildungswärmen der Salze*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 676; C. **1921**. III. 13.) Vf. stellt eine allgemeine Formel für die Bildungswärmen der Salze auf: $Q = (b/m^2 - a/n^2)$, die der Balmersehen Formel für die Spektrallinien von H ähnlich ist, u. A eine Konstante, a u. b Funktionen der Valenz der betreffenden Elemente, m u. n ganze Zahlen bedeuten. Die experimentellen Daten genügen obiger Gleichung innerhalb 5%. Vf. geht davon aus, daß die Auflösung eines Metalles in der Lsg. eines anderen Metalles unter Ausfällung des letzteren, als Elektronentransformation aufgefaßt werden kann. (C. r. d. l'Academie des sciences **178**. 1814—16.) K. WOLF.

J. E. Jones, *Die Zustandsgleichung eines Gases*. Vf. teilt 2 Methoden mit, um die Zustandsgleichung eines Gases zu erhalten, von denen die eine für das Innere des Gases, die andere für die Begrenzungsfläche anwendbar ist. Hieraus ergibt sich eine einfache physikal. Deutung. Während der Druck an der Begrenzungsfläche eines Gases der gleiche ist wie im Innern, hat das Wort „Druck“ in beiden Fällen eine andere Bedeutung. An der Begrenzungsfläche ist für den Druck die Bewegung der Moll. verantwortlich zu machen; dies trifft für das Innere nur teilweise zu u. zwar unabhängig von der Natur der Moll. Hinzu kommt noch der durch das intramolekulare Feld ausgeübte Druck, der überall im Gas denselben statist. Hauptwert besitzt. Die mathemat. Ausführungen sind im Original nachzulesen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **22**. 105—12. Cambridge.) K. WOLF.

P. A. M. Dirac, *Dissoziation unter einem Temperaturgradienten*. Wird ein Gas, von dem jedes seiner Moll. in 2 gleiche Moll. dissoziieren kann, auf konstante Temp. gehalten, so wird es einen Gleichgewichtszustand erreichen, in welchem die Geschwindigkeit, mit der Doppelmoll. dissoziieren, ident. ist mit ihrer Bildungsgeschwindigkeit durch Rekombination einzelner Moll.; für jede Temp. existiert ein anderes Gleichgewicht. Vf. betrachtet den Fall eines Gaszylinders, der an beiden Seiten geschlossen ist, u. dessen Enden auf verschiedene Temp. gehalten werden. Es erfolgt kontinuierl. Strömen von Doppelmoll. von dem kalten Ende nach dem heißen, wo sie dissoziieren u. nach dem kalten Ende zurückströmen. An dem heißen Ende dissoziieren Doppelmoll. rascher, als sie gebildet werden, so daß dort die Konz. der Doppelmoll. größer ist als im Gleichgewichtszustand bei derselben Temp. ohne Temperaturgradient. Falls diese Konz. sich bestimmen lassen würden, könnte man die „Geschwindigkeit“ der Dissoziation u. Rekombination berechnen u. durch die anderen physikal. Gaskonstanten ausdrücken. Die diesbezüglichen mathemat. Unterlagen werden mitgeteilt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **22**. 132—37.) K. WOLF.

Robert Martin Caven und **John Ferguson**, *Die Dissoziationsdrücke der wasserhaltigen Doppelsulfate*. Teil II. *Verschiedene Doppelsulfate des Typus $M''SO_4, M_2SO_4, 6H_2O$* . (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **121**. 1407; C. **1922**. III. 957.) Der Dampfdruck des W. über einer Reihe von Verb. des Typus $M''SO_4, M_2SO_4, 6H_2O$ wurde zwischen 25 u. 82° bei steigender u. fallender Temp. gemessen u. die Zus. der niederen Hydrate analyt. bestimmt. Untersucht wurden die *Doppelsulfate* von Co, Ni, Zn u. Mg mit K, Cs, Rb u. NH_4 , von Cd u. Mn mit Rb u. Cs u. von Fe mit K. In allen Fällen ließ sich die Dampfdruckkurve durch eine Gleichung der Form $\log p = a + b/T - c/T^2$ ausdrücken. In der a, b u. c für jedes Salz charakterist. Konstanten sind. Die Verb. des Fe u. Mg bildeten Tetrahydrate, alle übrigen Dihydrate. Bei Cu, Cd u. Mn, deren Sulfate keine bei gewöhnlicher Temp. beständigen Heptahydrate bilden, fiel der Dissoziationsdruck der Doppelsalze in der Reihenfolge K, Rb, Cs, bei den übrigen, deren Sulfate stabile Heptahydrate bilden, in der Reihenfolge K, Cs, Rb. Der Dissoziationsdruck der NH_4 -Salze lag stets ein wenig unter dem der entsprechenden Rb-Verb. In den meisten Fällen wurde die von RAE (Journ. Chem. Soc. London **109**. 1229; C. **1917**. I. 481) er-

wählte Induktionsschwelle beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1307—12. Glasgow, Kgl. Techn. Hochsch.)

HERTER.

A₃. Kolloidchemie.

Wolfgang Pauli, *Neuere Untersuchungen über den Aufbau der Kolloide*. II. (I. vgl. S. 593.) Die Möglichkeit, kolloides Au mit geringen Elektrolytmengen zu flocken, diese Flocken mit schwachen Säuren u. Salzlsgg. wieder zu peptisieren, die Unmöglichkeit, kolloides Au durch Schütteln mit Hg zu amalgamieren u. die Unkenntnis der Kräfte, die das Zusammentreten kleiner Au-Teilchen verhindern sollte, führt Vf. dazu, anzunehmen, daß die Micellen im Au-Sol nicht aus reinem metall. Au bestehen. Es soll bei dem Formol-Goldsol nach ZSRGMONDY eine Schicht adsorbiert sein, die aus K-Salzen der Goldsäuren besteht. Entfernt man das hydrolyt. gebildete KOH, treten freie H⁺-Ionen auf, deren Konz. sich zu einem konstanten Maximum erhöht, das sich auch im Flockungsfiltrat nachweisen läßt. Diese Erscheinung ist nur so zu erklären, daß an die Au-Teilchen undialysable Au-Säuren adsorbiert sind. An Au-Gel gebundenes H₂O (rund 1 Mol. auf 15 Au-Atome) wird als Aquokomplex im Sinne WERNERS aufgefaßt. Mit *Acidoiden* bezeichnet Vf. die Sole, die H⁺-Ionen als Gegenionen der kolloiden Teilchen besitzen; salzhaltige als *Haloide*. — Bei der Darstellung von Ag-Sol aus Ag₂O u. H₂, tritt die Solbildung bei vollständig gereinigtem H₂ nicht ein; es müssen Umstände hinzutreten, die die Entstehung eines negativen Argentatkomplexes begünstigen. Als Gegenionen treten nur Ag-Ionen auf; durch Behandeln des Soles mit H₂ in der Pt-Schale entfernt man diese u. erhält wiederum H⁺ als Gegenionen (sekundäres Acidoid). Die Ag-Teilchen lagern Ag₂O ein, wobei die typ. Koordinationszahl 6 erreicht wird. — Die untersuchten Au-Teilchen enthielten 57000 negative Ladungen, die Ag-Teilchen 8—10000. — Verschiedenheiten in der Farbe der Au-Teilchen werden auf Variationen der Teilchenhülle zurückgeführt, für die durch verschiedene Einlagerungen (S usw.) u. Abstufungen der Schichtdicke große Mannigfaltigkeit möglich ist. — Voraussetzung für diese Betrachtungen ist, daß sich kolloide Lösungen wie sehr verd. Elektrolyte verhalten; sie gelten in gleicher Weise für Sole organ. Stoffe. (Naturwissenschaften 12. 548—57. Wien.)

v. HAHN.

Reinhold Fürth und **Otto Blüh**, *Die Dielektrizitätskonstante des V₂O₅-Sols*. Die DE. des frischen Sols ist zwar kleiner als diejenige des W., u. die DE. des gealterten Sols größer; aber selbst bei der höchsten Konz. ist die DE. des alten Sols viel kleiner, als wie es J. ERRERA (Journ. de Physique 4. 225; C. 1924. I. 19) angab. ERRERA glaubt ferner, aus der Debyeschen Dipoltheorie den Schluß ziehen zu können, daß infolge der verstärkten Richtung der Dipole bei hoher Feldstärke die DE. mit der Feldstärke zunehmen müsse. Jedoch ist dieses umgekehrt. Was zunimmt, ist nicht die DE., sondern die Polarisation des Dielectricums. (Kolloid-Ztschr. 34. 259—62. Prag.)

LIESEGANG.

A. Fernau, *Über die Wirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Solgallerten*. Die durch Radiumstrahlung bewirkte anfängliche Erniedrigung, dann Steigerung der Viscosität des Ce-Trioxhydrodrosols wird im Anschluß an W. PAULI gedeutet: Ionische Teilchen sind infolge ihrer Aufladung höher hydratisiert als die Neutralteilchen. Die Elektronen, welche bei der Entladung eindringen, entladen die positiv geladenen Solteilchen u. führen sie in Neutralteilchen über. Daraufhin traten die Neutralteilchen unter Einfluß von W. u. ionischer Solteilchen zu Aggregaten zusammen. Die Viscosität steigt wieder, u. schließlich bildet sich eine Gallerte. Letztere ist der Ra-Strahlung gegenüber stabil. — Die Leitfähigkeit des Ce-Trioxdrosols, von Solen, welche durch Dialyse von Eisenchlorid u. -nitrat gewonnen worden waren, sowie von Eisennitratlg. vermindert sich bei der Bestrahlung.

Bei Ce-Triammoniumnitratlsg. ist es umgekehrt. (Kolloid-Ztschr. 34. 308—12. Wien.) LIESEGANG.

H. Freundlich und Fusso Ishiware, *Über Sole des Pyrrolrots*. Positive Hydrophobie sind bisher fast nur unter den Metallhydroxyden gefunden worden. Durch Wrkg. verdd. w. Säuren auf Pyrrol u. nachfolgende Dialyse erhält man ein Sol des Pyrrolrots, dessen Konst. noch nicht aufgeklärt ist. Das Verh. gegenüber Elektrolyten zeigt, daß dieses Sol positiv geladen ist; d. h. der Einfluß der Anionen herrscht vor. Gelatine, Saponine, Stärke wirken auf Pyrrolrot als Schutzkolloide. Kleine Mengen von Serumalbumin sensibilisieren dagegen die Ausflockung. (Kolloid-Ztg. 34. 257—59. Dahlem.) LIESEGANG.

K. C. Sen und N. R. Dhar, *Das Verhalten von Silberchromat in Gelatine und eine neue Erklärung der Liesegang-Ringe*. Man kann tatsächlich, wie es WILLIAMS und MACKENZIE (Journ. Chem. Soc. London 117. 844; C. 1920. III. 814) beschrieben hatten, Ringe erhalten, wenn man AgNO₃ in eine Gelatinegallerte hindiffundieren läßt, welche eine geringe Menge von hochdispersum Ag₂CrO₄ enthält. Aber dies ist nicht auf ein gutes Diffusionsvermögen des Ag₂CrO₄ zurückzuführen, sondern auf Vorhandensein eines kleinen Überschusses an K₂CrO₄. — Das Adsorptionsvermögen des Ag₂CrO₄ für CrO₄''- oder Ag'-Ionen ist so gering, daß die Bradfordsche Adsorptionstheorie kaum aufrecht zu halten ist. Gegen die Ostwaldsche Übersättigungstheorie spricht die Anwesenheit von Keimen im vorgenannten Vers. Für die Erklärung ist wichtig, daß bei Ag₂CrO₄ u. den anderen Stoffen, welche zur Ablagerung in rhythm. Bänderungen in Gelatine neigen, eine Peptisation durch Gelatine möglich ist; nicht aber bei jenen Stoffen, welche sich in zusammenhängender Form ablagern. Es wird sich bei der Ringbildung um die Koagulation eines peptisierten Sols handeln. Liegt hinreichende Adsorptionsfähigkeit des Nd. für das peptisierte Sol vor, werden die Zwischenräume zwischen den einzelnen Ringen klar. Sonst folgen Schichten von koagulierter Substanz u. peptisiertem Sol aufeinander. (Kolloid-Ztschr. 34. 270—79. Allahabad.) LIESEGANG.

P. Lecomte du Noüy, *Das Oberflächengleichgewicht kolloider Lösungen und die Dimensionen einiger kolloider Moleküle*. (Vgl. S. 441.) Nur unter Anwendung der Ringmethode war es möglich, die Erscheinungen zu beobachten u. zu studieren, daß das momentane Gibbsche Gleichgewicht, das eine Funktion der Konz. ist, demselben Gesetz wie dem der Zeitadsorption gehorcht u. sich durch dieselbe Gleichung $\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-Kt^{1/2}}$ ausdrücken läßt, indem an Stelle der Zeit t die Konz. c gesetzt wird: $\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-Kc^{1/2}}$. Über 40000 Messungen der Oberflächenspannung kolloid. Lsgg. führen zu folgendem zusammenfassenden Ergebnis: 1. Die Oberflächenspannung nimmt gemäß einer Exponentialformel ab. Der Spannungsabfall erfolgt anfänglich schnell (1—4 Dynen in der 1. Min., je nach Substanz u. Konz.). Nach 1 Stde. ist die Abnahmegeschwindigkeit sehr langsam; die entsprechende Kurve nähert sich asymptot. der X-Achse. 2. Ist der niedrigste Wert erreicht u. wird die Lsg. geschüttelt oder gerührt, so erfolgt sofort eine Zunahme der Oberflächenspannung, ohne daß im allgemeinen der ursprüngliche Wert erreicht wird. Hierauf nimmt sie wieder ab, um nochmals zuzunehmen, wenn gerührt wird. Das Gesetz dieser Abnahme ist dasselbe, nur der Koeffizient K ändert sich u. wird jedesmal kleiner. 3. Der Spannungsabfall ist um so schneller, je höher verd. Lsgg. benutzt werden, bis ein gewisses Optimum der Verd. erreicht ist, — dann nimmt er allmählich ab. Der maximale Spannungsabfall, selbst für fettfreie Substanzen, kann bis 15 Dynen (Albumin) bei einer Konz. von 1/80000 betragen. 4. Die die Beziehung zwischen Oberflächenspannung u. Konz. darstellenden Kurven zeigen ausgesprochene Minima. Sowohl für Albumine u. Globuline, wie für Na-Oleat wurden 3 Hauptminima gefunden. Als Erklärung hierfür wurde die Hypothese

der monomolekularen Schicht („Monoschicht“) aufgestellt. Bei zunehmender Verd. nimmt die Zahl vorhandener Moll. ab. Letztere können die Oberfläche nicht mehr als gleichförmiges Pflaster bedecken, so daß die Oberflächenspannung zunimmt. Die anderen Minima lassen sich durch die B. einer Monoschicht horizontaler Moll. erklären. — Aus den für das Na-Oleatmol. gefundenen Dimensionen wird das Vol. berechnet u. durch Multiplikation mit dem spezif. Gewicht (0,821) ergibt sich hieraus das Gewicht von jedem Mol. zu $507,10^{-24}$ g. Hierdurch ist eine neue Methode für die Berechnung der Avogadro'schen Zahl N gegeben. Vf. berechnet N zu $6,003 \cdot 10^{-23}$, während nach MILLIKAN $N = 6,062 \cdot 10^{-23}$. (Science 59. 580 bis 582. ROCKEFELLER Inst.)

K. WOLF.

Harald Hammarsten, *Untersuchungen einiger hochmolekularer Elektrolyte mit Hinsicht auf ihre Bedeutung in der Zelle*. Vf. untersucht die Dissoziationsverhältnisse, den osmot. Druck, sowie die Salzbildung verschiedener hochmolekularer Elektrolyte. — *Guanylsäure* (aus *hefenucleinsäurem Na*), dreibasisch, bei 20° $k_1 = (4,45 \pm 0,10) \times 10^{-3}$, $k_2 = (8,2 \pm 0,3) \times 10^{-7}$, $k_3 = (2,0 \pm 1) \times 10^{-10}$. *Sek. Na-Salz*, Wanderungsgeschwindigkeit des Guanylations = 48,3. Der osmot. Druck der Säure stimmt mit der Theorie von VAN'T HOFF-ARRHENIUS überein u. wird durch Zusatz von Neutralsalzen schon in sehr kleinen Konz. stark erniedrigt. Salzbildung mit Ampholyten (*Glykokoll*) findet nur bei sehr großem Überschuß einer der beiden Komponenten statt; leichter erfolgt dieselbe mit bas. Aminosäuren u. Eiweißstoffen, wie *Lysin* u. *Histon*; diese letzteren Salze werden schon von sehr kleinen Konz. von Neutralsalzen gespalten. *Histon* u. *Guanylsäure* können sich nur bei saurer Rk. zu einer wasserl. Verb. vereinigen. — Bei *Glykocholsäure*, *Tauocholsäure*, *Histon*, *Protamin* wird der osmot. Druck kleiner als der van't Hoff-Arrhenius'schen oder der Bjerrum-Debye'schen Theorie entsprechend gefunden, da er auch vom Mol. vol. der Substanz beeinflusst wird. Die Abweichung des osmot. Drucks von dem berechneten Werte ist eine Funktion aus dem Verhältnis V_A/V_B (wo V_A das Vol. des größeren Ions, V_B das des kleineren Ions einer Substanz AB bedeutet); wird das kleinere Ion B durch immer größere vertauscht, wächst der Druck. (Biochem. Ztschr. 147. 481—543. Stockholm, KAROLIN. Inst.)

KIELHÖFER.

Th. Sabalitschka, *Einfluß des Adsorbendums auf die Wirkung des Adsorbens und Bestimmung des Adsorptionsvermögens*. Gemeinsam mit W. Erdmann wurde die Annahme bestätigt, daß die Reihenfolge der Größe des Adsorptionsvermögens verschiedener Adsorbentien, gemessen an einem beliebigen Adsorbendum, keineswegs dieselbe bleiben muß, wenn man das Adsorptionsvermögen der Adsorbentien mit einem anderen Adsorbendum mißt. Tierkohle zeigte meist, aber nicht immer, gegen die verschiedenen Adsorbenda das höchste, BaSO_4 das geringste Adsorptionsvermögen. In der Reihenfolge der anderen Adsorbentien trat bei dem Übergang von einem Adsorbendum zu einem anderen häufig eine erhebliche Verschiebung ein. Es ist nicht möglich, mit Hilfe irgend eines Adsorbendums sicher zu erkennen, ob das Adsorbens in der Therapie die gewünschte Adsorptionskraft äußert. Das Ideal, die Adsorbentien im Tierkörper zu prüfen, ist kaum erreichbar. Bei Prüfung der therapeut. zu verwendenden Adsorbentien genügt es, z. B. nach WIECHOWSKI festzustellen, ob das Adsorptionsvermögen ein bestimmtes Minimum erreicht. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 64. 259. Berlin.)

DIETZE.

E. Wedekind und **H. Wilke**, *Die Adsorption als Vorstufe der chemischen Verbindung, untersucht durch Adsorptionsmessungen am Zirkonoxhydrogel. II. Phosphorsäure und Monochloressigsäure*. (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 34. 83; C. 1924. I. 2414.) Das Verh. der Phosphorsäure zu diesem Gel ist demjenigen der Arsen-säure sehr ähnlich. Nur erfolgt der Übergang aus der Adsorptionsverb. zum Salz noch leichter. Deshalb ließ sich selbst bei kürzester Einw. das reine Adsorptions-

stadium, unbeeinflusst von der Salzbildung nicht ganz rein erfassen. Diese Neigung zum raschen Übergang in das Salz schien mit der Stärke der Säure in Zusammenhang zu stehen. Tatsächlich ließ sich die Adsorptionsverb. der Monochloressigsäure mit Zirkonoxydhydrogel leicht fassen. Die Verwandlung in das Salz erfolgte hier nur unvollkommen; denn es entstand ein Gemisch von Zirkonoxyd u. monochloressigsäurem Zirkon. (Kolloid-Ztschr. 34. 283—89. Hann.-Münden.) LIESEGANG.

Old Hassel, *Einige Beobachtungen über das gegenseitige Verhalten von Silberhalogeniden und sauren beziehungsweise basischen Farbstoffen*. Die Adsorptionsvorgänge, welche die Grundlagen einer neuen Titrationsmethode (vgl. FAJANS u. HASSEL, Ztschr. f. Elektrochem. 29. 495; C. 1924. I. 503) bilden, sind teilweise schon früher in der Photographie durch K. KIESER, A. v. HÜBL und LÜPPO-CRAMER ausgenutzt worden. So war es bekannt, daß Eosin das mit AgNO₃-Überschuß gefällte AgBr gut anfärbt u. sensibilisiert, u. daß KBr-Überschuß Entfärbung bewirkt. Bei den bas. Farbstoffen Rhodamin u. Isochinolinrot ist es umgekehrt. (Kolloid-Ztschr. 34. 304—07. München.) LIESEGANG.

E. R. Sutcliffe, *Absorbierende und entfärbende Kohlen*. Vf. gibt Überblick über den Stand der Herst. absorbierender Kohlenarten in England, deren aktivste der Cocosnußkohle gleichkommen, u. über die Verwendungsmöglichkeiten. Gegenüber der Tierkohle sind die künstlich hergestellten Entfärbungskohlen weniger befähigt, „schwere“ Farben zu extrahieren, jedoch besser dazu geeignet, „leichte“ Farben aufzunehmen. Merkwürdigerweise scheinen für die verschiedenen Kohlenarten die absorbierende u. entfärbende Wrkg. nicht parallel zu laufen. Vf. spricht die Ansicht aus, daß die „aktiven“ Fähigkeiten der Kohlen auf ihren Gehalt an Poren zurückzuführen ist. (Chemistry and Ind. 43. 635—36.) FRANKENBURGER.

Ernest Alfred Blench und William Edward Garner, *Die Wärmetönung der Adsorption von Sauerstoff durch Holzkohle*. Die Wärmetönung der Adsorption von O₂ durch Kohle wurde experimentell bestimmt. Die Kohle wurde mit HCl u. HF gewaschen, wodurch ihr Aschegehalt von 7 auf 0,2% sank, u. durch mehrstd. Erhitzen auf 900° im Hochvakuum von okkludiertem Gas befreit. Auch die verwandten Gase wurden gut gereinigt. Zur Best. des „Gaseffektes“ des toten Raumes des App. wurde He verwandt u. zu seiner Ausschaltung die endgültigen Verss. in Ggw. von He ausgeführt. Die Messungen umfaßten den Temp.-Bereich von 18 bis 450° u. ergaben für die ersten geringen Mengen O₂ eine mit der Temp. steigende Adsorptionswärme von 60—224 Cal. pro Mol. O₂, während DEWAR (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 74. 122 [1904]) sie bei -185° zu 3 Cal. fand. Mit fortschreitender Sättigung der Oberfläche fiel die Adsorptionswärme schnell. Ihr starkes Ansteigen mit der Temp. wird durch die Annahme der B. von Adsorptionsverb. C₂H₂ erklärt, von denen bei jeder Temp. einzelne stabil, andere instabil sind. Die Bildungswärme dieser Verb. steigt mit der Adsorptionstemp. u. übertrifft oberhalb 200° die von CO₂. Gestützt wird die Theorie durch die Beobachtung von Mc LEAN (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 15. 73 [1921] u. anderen, daß sich bei gewöhnlicher Temp. der O₂ quantitativ wieder abpumpen läßt, während bei höherer Temp. die Desorptionsprodd. teilweise, von 200° an quantitativ, aus CO u. CO₂ bestehen. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1288—95. London, Univ.) HERTER.

Yitsusaburo Sameshima und Kakichi Hayashi, *Adsorption von Luft durch verschiedene Arten von Holzkohlen*. Vf. bestimmt die Adsorptionsfähigkeit von Luft durch verschiedene Arten von Holzkohle bei -185°, -79°, 0° u. bei Zimmertemp. Das Vol. der von 1 cem Holzkohle adsorbierten Luft (1 at Druck) ist annähernd proportional dem spezif. Gewicht der betreffenden Holzkohle, das nach dem Auftriebsverf. in W. (die Oberfläche der Holzkohle wurde mit Fett bestrichen) bestimmt wurde; Cocosnußkohle zeigte demnach die größte Adsorptionsfähigkeit. Für die Abhängigkeit der Adsorption von der Temp. gilt näherungsweise folgende

Formel: $v = k(1 - 0,0062 T + 0,00002 T^2)$, worin k für die verschiedenartigen Holzkohlen verschieden ist. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] 12. 289—298. Sendai (Japan), Univ.) KIELHÖFER.

Leon B. Richardson und **Jean C. Woodhouse**, *Die Adsorption von Gasgemischen an Holzkohle*. 1. *Kohlendioxyd und Stickoxydul*. Vf. bestimmen die Adsorptionsisothermen von CO_2 u. N_2O als einzelnen Gase u. in Mischung (50% CO_2 ; 50% N_2O , 75% CO_2 u. 25% N_2O , 25% CO_2 u. 75% N_2O) an Holzkohle bei 0° u. für Drucke bis zu 2800 mm. An zahlreichen Punkten der Isothermen wird die Zus. des Adsorbates durch Analyse ermittelt. Der Gesamtbetrag des adsorbierten Gemisches kann aus den Einzelisothermen der beiden Gase errechnet werden. Das Verhältnis des Adsorptionsgrades beider Gase variiert mit dem Druck; nur bei den höchsten Drucken steht es im reziproken Verhältnis zu den Molekularvolumina der adsorbierten Stoffe in fl. Zustand. Berechnungen auf Grund anderer Daten lassen vermuten, daß eine ähnliche Beziehung auch für sehr niedere Drucke gilt. Es zeigt sich, daß bei Zulassung eines Gases zu Holzkohle, welche bereits ein anderes Gas adsorbiert hat, ersteres das letztere anfangs rasch, dann allmählich langsamer verdrängt u. daß die Verdrängung nie bis zu dem Betrag fortschreitet, zu dem das betreffende Gas aus einem Gemisch mit dem anderen unmittelbar von der Kohle adsorbiert wird. Die Adsorptionsisothermen für Eintritt u. Austritt von CO_2 aus Holzkohle unterscheiden sich um einen beträchtlichen Betrag, dessen Höchstwert 5% der adsorbierten Gesamtmenge beträgt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2638 bis 2653. 1923. Hanover [N. H.]) FRANKENBURGER.

Mikkel Frankert und **John A. Wilkinson**, *Adsorption aus Salzlösungen durch kolloidales Kupferferrocyanid*. Die Verss. wurden unternommen, um eine Entscheidung zwischen der Basenaustausch- u. der Adsorptionstheorie der Acidität von Erdböden zu ermöglichen. — Kolloidales Kupferferrocyanid, das sich als negativ geladen erwies, wurde mit verschiedenen Salzen geschüttelt u. die hervorgebrachte Acidität bzw. Alkalität titrimetr., das in Freiheit gesetzte Cu colorimetr. bestimmt. Die Lsgg. waren schwach sauer bis stärker bas., je nach den Anionen u. Kationen des angewandten Salzes. KOH u. HCl wurden bis zu einer bestimmten Konz. quantitativ adsorbiert. Ggw. von gleichionigem Salz setzte die adsorbierbare Menge stark herab. Die verschiedene Wrkg. des Sols auf die einzelnen Salze — KCl, KNO_3 , K_2SO_4 , K-Acetat, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, K_2HPO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — wird eingehend diskutiert. Die Ergebnisse lassen sich weit besser durch die Theorie der selektiven Adsorption als durch die Basenaustausch-Theorie erklären. (Journ. Physical Chem. 28. 651—58. Ames [Jowa], Jowa State Coll.) HERTER.

John Don, *Viscosität und Oberflächenspannung von Ölen*. Ein Öl, welches zu einer 500 Meilen langen Fahrt eines Motorwagens zum Schmieren gedient hatte, zeigte 30% weniger Viscosität als ein frisches. Die Oberflächenspannung hatte sich dagegen nur wenig verändert. (Kolloid-Ztschr. 34. 312—13. Glasgow.) LIES.

B. Anorganische Chemie.

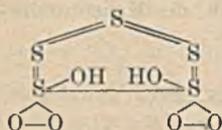
A. H. Erdenbrecher, *Ein Beitrag zum Konzentrieren des Merckschen Perhydrols*. Vf. hat aus Merckschem Perhydrol mit 80,4% Ausbeute 85%ig. H_2O_2 durch Vakuumdest. (App. im Original abgebildet) dargestellt, das in ausgedämpften Glasflaschen längere Zeit haltbar ist. Alle Glasgefäße des App. wurden ausgedämpt u. durch Schiffe verbunden. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 507—508. Greifenberg [Pommern].) JUNG.

F. Raschig, *Über Herstellung und Eigenschaften der Polythionsäuren*. Folgendes Verf. zur Darst. von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ wird mitgeteilt: 125 g krystallisiertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

werden in 150 ccm W. gel. u. mit 2,5 g As_2O_3 in möglichst wenig starker NaOH gel. versetzt. Die Fl. wird auf -10° gekühlt u. 200 ccm HCl D. 1,18 derselben Temp. auf einmal zugegeben. Ein dicker Nd. von NaCl fällt aus, der sofort abgesaugt wird. Das allmählich ausfallende As_2S_3 wird am folgenden Tag ebenfalls abfiltriert. Dann wird die Fl. im Vakuum bei 35 höchstens 40° auf das halbe Vol. eingedampft, wieder wird NaCl abfiltriert, u. die Fl. weiter bei 35° im Vakuum bis zur D. 1,6 eingengt. In der sirupartigen Fl. ist keine HCl u. nur Spuren von H_2SO_4 enthalten. Mit NaOH fällt S aus. In der Kälte scheidet sich allmählich $Na_2S_2O_6$ aus. Die davon nach einigen Tagen befreite Fl. enthält noch etwa 12% $Na_2S_2O_6$, ist aber im übrigen eine 60%ig. Lsg. von $H_2S_2O_6$. Sie enthält weder $H_2S_2O_8$ noch $H_2S_3O_8$. Nach 2 Monaten war die Lsg. noch nicht merklich zersetzt. — $KClO_3$ + konz. HCl oxydieren alle Polythionsäuren u. ihre Salze, Thiosulfat u. die dithionsauren Salze glatt zu H_2SO_4 . Die Analyse obiger Lsg. wurde auf Grund dieser Rk. im Bunsenschen Cl-Bestimmungsapp. ausgeführt. H_2SO_4 wird mit Benzidin bestimmt u. die Oxydationsstufe aus dem Cl-Verbrauch berechnet. Zur Herst. von reinem $K_2S_2O_6$ versetzt man die Lsg. der D. 1,6 mit dem gleichen Vol. absol. A., wobei das Na-Salz ausfällt u. die Säure in Lsg. bleibt. $Na_2S_2O_6$ wird abfiltriert mit A. u. CH_3COOH gewaschen u. bei gewöhnlicher Temp. getrocknet. Nach 3 bis 4 Tagen tritt Zers. unter S-Abscheidung ein. Die alkoh. Lsg. wird vorsichtig mit einer der $H_2S_2O_6$ entsprechenden Menge K-Acetat, gel. in absol. A. unter Zusatz von 1 Mol. Eg. auf 1 Mol. Acetat u. von 1% der Gesamtmischung an Essigsäureanhydrid, unter Eiskochsalzkühlung u. starkem Rühren versetzt. Der bewegliche Krystallbrei von $K_2S_2O_6$ wird abgesaugt u. mit A.-Essigsäure nachgewaschen. Die Krystalle halten sich im Vakuumexsiccator über KOH, nach 2 Monaten waren sie noch unzersetzt. Aus 125 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ werden 30 g $K_2S_2O_6$ also rund 60% der Theorie erhalten. Im Überschuß von angesäuerter $KMnO_4$ -Lsg. wird $K_2S_2O_6$ langsam zu Sulfat oxydiert. Bei Behandlung mit k. Na_2CO_3 -Lsg. scheidet sich langsam S ab, u. zwar läßt sich unter geeigneten Bedingungen die Rk. $K_2S_2O_6 \rightarrow S + K_2S_4O_6$ genau realisieren. Beim Ansäuern von $Na_2S_2O_3$ -Lsg. beginnt die S-Ausscheidung erst nach $\frac{1}{2}$ Min., bei Zusatz von etwas As_2O_3 (vgl. SALZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1696 [1886]) erst nach 6 Min., neben SO_2 macht sich auch H_2S durch den Geruch bemerkbar. Nach 12 Stdn. scheidet sich kein S mehr aus, das Filtrat enthält $H_2S_2O_6$. Sb u. Sn haben in größeren Mengen ähnliche Wrkg. wie As, besonders wirksam sind Gemische von zweien oder allen dreien. Zur quantitativen Unters. der Vorgänge wurde SO_2 durch einen Luftstrom aus der Lsg. ausgetrieben u. in Jodlsg. aufgefangen. Bei einem Vers. mit 10 ccm n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. u. 20 ccm 2-n. HCl zeigte sich, daß 88,8% des $Na_2S_2O_3$ sich nach $Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S$ zersetzen, während bei Zusatz von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaH_2AsO_3 nur 13% u. bei Zusatz der Hälfte des As-Salzes 43% des Thiosulfats dieser Gleichung folgen. Die folgenden Verss. wurden daher mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaH_2AsO_3 auf 10 ccm 1-n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. ausgeführt. Der Nd. enthält neben S große Mengen As_2S_3 , er wurde durch Kochen mit alkal. Jodlsg. zu H_3AsO_4 u. H_2SO_4 oxydiert, u. nach dem Neutralisieren mit HCl wurde nach Zusatz von $NaHCO_3$ das nicht verbrauchte Jod mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. Das Zersetzungsverhältnis ist so, als wären 85—90% in $H_2S_2O_6$ u. 10—15% in S, SO_2 u. H_2S übergegangen; aber bei Unters. der Lsg. mit Na_2CO_3 wurde nur die Hälfte des für $H_2S_2O_6$ berechneten S abgeschieden, trotzdem die Lsg. die berechnete Menge Alkali absättigte u. dieselbe Oxydationsstufe wie $H_2S_2O_6$ hat. Vf. nimmt darin ein Polymeres $H_2S_{10}O_{12}$, Dipentathionsäure genannt, an, das sich beim Konzentrieren im Vakuum wie auch bei längerem Aufbewahren in echte $H_2S_2O_6$ umwandelt. Mit wachsender Konz. der Reaktionslsg. nimmt mit Na_2CO_3 die S-Ausscheidung zu.

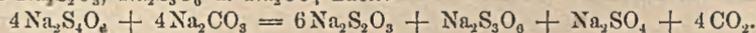
Vf. stellt sich die B. von $H_2S_2O_6$ in Wackenroderscher Fl. so vor, daß zuerst

das labile SO entsteht nach: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{SO} + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (I.). 5 SO schließen sich zu einem Ring zusammen, in welchem sich die Neigung zur B. von SO_2 -Gruppen (vgl. S. 1069) geltend macht. Nach W.-Aufnahme entsteht dann $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ von nebenst. Konst. Zum Nachweis von SO wurde die Rk. zwischen H_2S u. SO_2 titrimetr. verfolgt, indem erst mit Jod, dann mit NaOH bei Ggw. von Methylorange titriert wurde. Bei H_2S -Überschuß verläuft die Rk. glatt nach $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, aber bei SO_2 -Überschuß geht die Rk. nach (I.), H_2S wirkt als Reduktionsmittel, der S fällt aus.



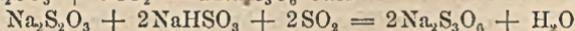
Die Gleichung $2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 3\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$ gilt nicht. Die Polythionsäuren bauen sich nur aus den Bestandteilen des SO_2 auf, H_2S gibt nur seinen Wasserstoff, der SO_2 zu SO reduziert. H_2SO_2 , die mit SO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ liefern würde, entsteht bei der Red. nicht, denn die Lsg. reduziert Indigo nicht. Für die B. von $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gibt Vf. eine andere Erklärung: bei der Zers. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsteht $\text{S}=\text{SO}_2$, von denen sich 5 zu $\text{S}_{10}\text{O}_{10}$ zusammenschließen sollen.

$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ wird durch Oxydation von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit CuSO_4 dargestellt: $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Eine Lsg. von 500 g kristallisiertem CuSO_4 in 1 l W. wird mit 900 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solange geschüttelt, bis dieses völlig verschwunden ist. Das ausgeschiedene $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wird abgesaugt, während 24-std. Stehen im Eisschrank kristallisiert aus dem Filtrat die größte Menge des Na_2SO_4 aus. Das Filtrat davon, das durch einen geringen CuSO_4 -Gehalt blau gefärbt sein soll, wird im Vakuum auf 400 cem eingengt, durch Ausfrieren wird dann der Rest des Na_2SO_4 entfernt u. mit dem gleichen Vol. K-Acetatlg. (auf 1 Gewichtsteil K-Acetat $\frac{1}{2}$ Teil W.) versetzt. Beim Abkühlen auf 0° kristallisieren aus der Lsg. 165 g $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$, die mit A. gewaschen u. aus W. umkristallisiert werden. In alkal. Lsg. greift KMnO_4 Tetrathionat nicht an, in saurer Lsg. sehr schnell. Bei Einw. von Na_2CO_3 auf $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ entsteht in der Kälte langsam, in der Wärme schnell $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ u. Na_2SO_4 nach:



Kocht man länger als 10 Minuten, so zers. sich auch $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$. $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ läßt sich titrimetr. mit Na_2SO_3 bestimmen (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 33. 261; C. 1921. II. 163). Der Aufbau der $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ aus $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{S}$ wurde durch Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zur angesäuerten $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ -Lsg. bestätigt, die Pentathionatrk. war weit stärker als bei Abwesenheit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Bei Ggw. von NaJ, also auch in Lsgg., in denen $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ durch Oxydation von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit J_2 gebildet wird, entsteht aus Tetrathionat Pentathionat auch ohne Ggw. von kolloidalem S. NaJ beschleunigt die Zers. des $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

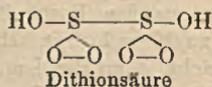
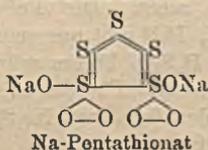
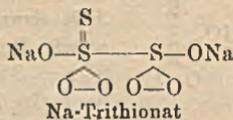
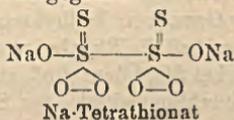
Bei der Herst. von $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ nach WILLSTÄTTER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1831. [1903]) $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ist das 1. Stadium der Rk.: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ wird dann durch Alkali unter B. von $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ zerstört. In größeren Mengen wird $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ nach $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ oder



dargestellt. Dabei ist auf je 100 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2 g arsenignsaurer Na der Fl. zuzusetzen. $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ist erst nach 1-std. Kochen mit Na_2CO_3 vollständig zers. Gegen alkal. KMnO_4 ist auch Trithionat beständig. In saurer Lsg. werden nur $\frac{2}{3}$ des Trithionatschwefels von KMnO_4 zu Sulfat oxydiert, daneben entsteht $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, die auch von saurer KMnO_4 -Lsg. nicht angegriffen wird. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ wird auch in alkal. KMnO_4 -Lsg. zu H_2SO_4 oxydiert. Thiosulfat wird, wenn es in großem Überschuß vorhanden ist, von NaOCl in saurer Lsg. teils zu Sulfat, teils zu Tetrathionat oxydiert. Bei Einw. von Na_2S auf NaHSO_3 war $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ unter keinen Bedingungen nachzuweisen. Die Rk. folgt der Gleichung:

$6\text{NaHSO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 273—304. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

F. Raschig, Über die Konstitution der Polythionsäuren. Die Eigenschaften der Polythionsäure, ihre B. u. Zers. wird am besten durch die Konstitutionsformeln wiedergegeben:

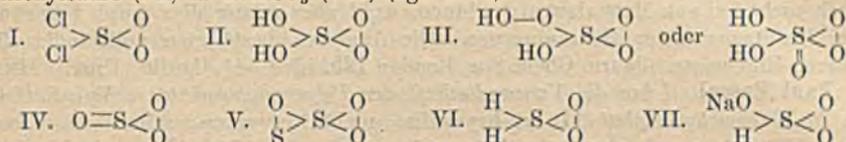


Der von den Polythionsäuren abweichende Charakter der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tut sich auch dadurch kund, daß diese nur 4-wertigen S enthält. Die Formeln erklären jedoch nicht, warum nicht aus Trithionat nur unter Abspaltung eines S Dithionat entsteht. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 305—10. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

J. J. Doolan und J. R. Partington, *Tellurmonoxyd*. Nach DIVERS u. SHIMOSÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1004 [1883]) hergestelltes TeSO_3 wurde im Vakuum der Sprengelpumpe erhitzt. Es blieb bei 35—40° unverändert, bei 65° farbte sich die rote M. allmählich braun u. wurde bei 255° nach längerer Zeit völlig schwarz. Sie wurde jetzt zur Entfernung von Schwefelverb. u. TeO_2 mit verd. Na_2CO_3 , darauf mit h. W. u. A. gewaschen u. getrocknet. Der Rückstand, ein graues Pulver, im Aussehen fein gepulvertem Te ähnlich, doch von geringerer D., enthielt 87,84% Te; TeO entsprechen 88,85%. Die M. entfärbte KMnO_4 auch in der Kälte fast momentan. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1402—3. London, Univ.) HERTER.

F. Raschig, *Verbrennung des Ammoniaks zu Hydrazin und Diimid*. Vf. gibt eine Erklärung dafür, daß bei der Verbrennung von NH_3 in O_2 das entstehende Gas zu rund 40% aus H_2 besteht, der Rest ist reiner N_2 (vgl. F. C. G. MÜLLER, Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 169; C. 1913. II. 122 u. RASCHIG, Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 31. 138; C. 1918. II. 1016.) Die Rk. folgt nicht der Gleichung $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, wobei der H_2 -Befund durch Dissoziation des NH_3 erklärt werden müßte, sondern bei der Verbrennung entsteht primär *Diimid* nach: $2\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; N_2H_2 spaltet sich sofort in die Elemente. Ein kleiner Teil des NH_3 wird unter B. von *Hydrazin*, dessen Nachweis gelang, oxydiert nach: $4\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — In einen Rundkolben, dessen Boden mit W. bedeckt war, wurde durch ein bis in den Bauch reichendes Rohr NH_3 aus einer Bombe mit fl. NH_3 geleitet. Durch ein anderes Rohr wurde in 4-fach schwächerem Strom O_2 eingeleitet, angezündet, so daß die Flamme gegen die 1 cm hohe Wasserschicht schlug. Der Kolben wurde von außen durch einen Wasserstrom gekühlt. Nach 10 Min. wurde der O_2 abgestellt. Die Fl. reduziert AgNO_3 , mit Benzaldehyd entstand Benzalazin, F. 94°, womit der Nachweis von N_2H_4 geführt ist. Man kann auch annehmen, daß sich die NH-Reste nicht zusammenschließen, sondern in atomaren N u. H zerfallen. Der Unterschied der HNO_3 -Gewinnung durch Verbrennung von NH_3 u. der von Luftstickstoff besteht darin, daß bei ersterer atomarer N sich bei viel niedriger Temp. bildet als bei der zweiten. Der weitere Verlauf ist bei beiden gleich: $\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ (Isostickstoffdioxyd). Im ersten Fall erfolgt die B. von HNO_3 fast quantitativ. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 221—24. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

F. Raschig, *Einwirkung von Sulfid, Bisulfid und schwefliger Säure auf Hydroxylamin*. Die Einw. von schwefliger Säure u. ihrer Salze auf NH_2OH wurde untersucht, um die Konst. der Säure zu prüfen, dabei ließ sich Vf. von dem Grundsatz leiten, daß der S in seinen anorgan. Sauerstoffverb. die größte Neigung hat, die Gruppe SO_2 zu bilden, der sehr große Beständigkeit u. die Konst. $\text{—S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ zugeschrieben wird. Trotz ihres ungesätt. Charakters besitzt sie nicht die Eigenschaft, sich mit sich selbst zu verbinden. Daraus ergeben sich die Konstitutionsformeln für Sulfurylchlorid (I.), H_2SO_4 (II.), Carosche Säure (III.), SO_3 (IV.), S_2O_3 (V.), Sulfoxylsäure (VI.) u. NaHSO_3 (VII.) (vgl. S. 16).



Der beste Beweis für die as. Form des Bisulfits ist das Verh. gegen salzsaures NH_2OH in wss. Lsg., denn die Rk. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{HSO}_2\text{ONa} = \text{NH}_2\text{SO}_2\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ läßt sich nicht durch die s. Form erklären. Läßt man statt NaHSO_3 H_2SO_3 auf NH_2OH wirken, so entsteht neben Amidosulfosäure eine beträchtliche Menge $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$. Vf. nimmt an, daß nur ein Teil der H_2SO_3 mit der n. Konst. $\text{H}(\text{HO})\text{SO}_2$ vorhanden ist, daß dagegen ein größerer Teil als tautomere Form $\text{H}_2=\text{SO}_2=\text{O}$ vorliegt, welche in anderer Weise auf NH_2OH einwirkt, wie die Rk. mit Monosulfid zeigt. Hierbei tritt in schwach saurer Lsg. N_2 -Entw. auf. Freies NH_2OH u. neutrales Sulfid reagieren nicht miteinander. In schwach saurer Lsg. werden die beiden an S gebundenen II-Atome durch 2 NH_2 -Gruppen ersetzt, es entsteht $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_2=\text{O}$, das Diamid einer Überschweifelsäure H_2SO_6 , vielleicht der Caroschen Säure, dieses wird ebenso wie Persulfat NH_2OH zu N_2 oxydieren, wobei Sulfamid entsteht: $(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_2=\text{O} + 2\text{NH}_2\text{OH} = (\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_2 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Sulfamid spaltet sich in wss. Lsg. in Amidosulfosäure u. NH_3 . Auf 1 Mol. SO_2 sind also im ganzen 4 Mol. NH_2OH verbraucht. Dieses Reaktionsschema stimmt mit den Verss. befriedigend überein. Aus der bei der Rk. gebildeten Menge Amidosulfosäure berechnet sich die Verteilung der Formen der schwefligen Säure in wss. Lsg. zu $\frac{2}{3}$ in Normalform, $\frac{1}{3}$ in der tautomeren Form. Auch im Verh. gegen NH_2Cl (vgl. S. 162) tritt der Unterschied in der verschiedenen Konst. von Bisulfid u. Monosulfid zutage. Mit Bisulfid entsteht chlorsulfosaures Na, das beweist auch, daß die Konst. des Bisulfits auch nicht NaSO_2OH , wobei wie mit Monosulfid Amidosulfosäure entstehen mußte, sondern $(\text{NaO})\text{HSO}_2$ ist. Lsgg., die sowohl Bisulfid als auch Sulfid enthalten, zeichnen sich durch besondere Reaktionsfähigkeit aus. Die Unters. der Absorptionsspektren hat SCHÄFER u. KÖHLER (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 104. 212; C. 1919. III. 175) auch zu dem Schluß geführt, daß beim Ansäuern von Sulfid oder beim Absättigen der schwefligen Säure die Konst. sich ändert. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 225—40. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

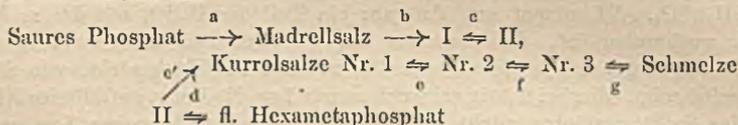
Louis D. Elliott, *Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von flüssigem Ammoniak*. Es wird eine Konstruktion eines *Glaskern-Pt-Widerstandsthermometers* angegeben, die eine Ablesungsgenauigkeit von $0,001^\circ$ hat. Der F. des fl. NH_3 wurde zu $-77,73 \pm 0,03^\circ$ bestimmt. Die Messungen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung waren durch die Assoziation vieler Stoffe in fl. NH_3 erschwert, sie dürfte in Lsgg. von 0,006—0,04 Moll. Substanz in 100 g NH_3 9,7 betragen, während aus den Messungen der Schmelzwärme (vgl. FOUCRAND u. MASSOL, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 743 [1902]) sich 6,6 ergibt. Die Bestst. wurden mit 8 organ. Verb. u. mit W. ausgeführt. Verss. an Phthalimid, Trinitroanilin u. an-

organ. Verbb. zeigten, daß die dissoziierende Kraft von fl. NH_3 weit schwächer ist als die von W. Elektrolyte scheinen Neigung zur B. von Ammonaten zu haben, entsprechend den Hydraten in wss. Lsgg. (Journ. Physical Chem. 28. 611—35. Stanford-Univ.)

HERTER.

Edgar Philip Perman und David Richard Dawkins, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrats*. Teil VIII. *Analyse krystalliner Abscheidungen aus Lösungen in geschmolzenem Ammoniumnitrat*. (VII. vgl. Journ. Chem. Soc. London, 125. 364; C. 1924. I. 1901.) Es erschien wünschenswert, die aus den Schmelzpunktdiagrammen in den früheren Veröffentlichungen abgeleiteten Beziehungen analyt. nachzuprüfen. Durch Zentrifugieren oder Filtration ließen sich die Abscheidungen jedoch nicht frei von Mutterlauge gewinnen, wohl aber gelang dies durch Filtration unter Benutzung einer Schraubpresse. Die Analysen bestätigten vollständig die früheren Ergebnisse. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1239—44. Cardiff, Univ.) HER.

Paul Pascal, *Über die Verwandtschaft der Polymetaphosphate*. (Vgl. S. 604.) Das Na-Tetrametaphosphat (II) ist krystallin., nicht hygroskop., seine Ndd. haben körnige Struktur; sein Äquivalentleitvermögen: $\lambda_{1024} = 126,8$, $\lambda_{32} = 86,3$. Das Na-Trimetaphosphat (I) hat $\lambda_{1024} = 119,4$, $\lambda_{32} = 89,3$. Bei Erhitzung von I auf eine zwischen 607 u. 640° (s. u.) liegende Temp. u. rasches Abschrecken entsteht ein Gemisch, das leicht in reines I übergeht. — Als Ergebnis der ganzen Unters. gibt Vf. das Schema an:



Die Temp. der Umwandlungen: a 250°, b 505°, c 607°, d 640°, e 695°, f 725°, g 810°. Für die entsprechenden Umwandlungen des K-Metaphosphates: b < 170, c' 320, d 960, e 420, f 505, g 838°. Die B. von Kurrolsalzen erfolgt in der Na-Reihe nicht so leicht, wie in der K-Reihe. Die mit einem Pfeil angedeuteten Umwandlungen sind anscheinend irreversibel. (C. r. d l'Acad. des sciences 178. 1906 bis 1908.)

BIKERMAN.

C. A. Edwards und L. B. Pfeil, *Große Krystalle in Eisen*. (Vgl. Engineering 116. 416; C. 1924. I. 587.) Vf. gelang es, Fe-Krystalle bis 100 mm × 30 mm × 3 mm herzustellen. Das Verf. ist: 1. Entkohlen von techn. Fe mit 0,10—0,13% C bei 950° 48 Stdn., 2. Abkühlen in 12 Stdn. von 950 auf 100°, wodurch eine Korngröße von 120 Körnern auf 1 qmm erhalten wird, 3. Strecken um 3,25%, 4. Glühen unterhalb A_3 (bei 880°) 3 Tage. — Durch Zug gestrecktes Material hat eine feinkörnige Haut, die einen Krystall stark ist, gewalztes hat diese Haut nicht. — Die Festigkeit der Einkristalle ist 14—16 kg/qmm bei 30—50% Dehnung auf 50 mm, des feinkörnigen Materials 30 kg/qmm bei 53% Dehnung. Der Einkristall läßt sich von 3 mm auf 0,025 mm ohne Beschädigung auswalzen; durch Stoß lassen sich jedoch ein großer Teil der Krystalle ohne Verformungen zum Bruch bringen, wobei die Bruchfläche das Aussehen einer Gleitfläche hat. — Der krit. Reckgrad, der zum Züchten großer Krystalle angewendet werden muß, liegt um so höher, je größer das Korn ist. Probestäbe, die aus wenigen großen Körnern bestehen, lassen sich nicht weiter vergrößern, weil die Rekrystallisation von den Korngrenzen ausgeht. Auch die Oberflächenkrystalle müssen stärker gereckt werden, als die im Innern, wenn sie bei der Rekrystallisation aufgezehrt werden sollen. 25% Verformung eines Fe-Einkristalls ruft noch keine Rekrystallisationsfähigkeit hervor. — Vf. erklären diese Erscheinungen als Folge elast. Spannungen, die an den Korngrenzen des verformten Materials bis zu einer gewissen, mit der Korngröße zunächst zunehmenden Tiefe zurückbleiben. (Nature 114. 15—16.)

SACHS.

R. Fricke, *Über die zwei Krystallformen des $Zn(OH)_2$* . Nachtrag zu der Arbeit des Vfs. gemeinsam mit AHRENDTS: Über die Alterung des $Zn(OH)_2$ u. über Alkalizinkate (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 344; C. 1924. I. 2870), in welcher die Annahme vom Vorliegen nur zweier verschiedener Krystalltrachten desselben Systems in Nadelchen (unter der Mutterlauge) u. in kurzen dicken rhomb. Kryställchen gemacht worden war. Die bei Zimmertemp. unter der Mutterlauge verschwindenden Nadelchen konnten bestimmt als metastabil erkannt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 48. Münster, Univ.) HORST.

Travers und Perron, *Beitrag zum Studium der einfachen und Doppelsalze der Orthophosphorsäure mit den Metallen Lithium, Magnesium, Calcium, Zink, Beryllium, Aluminium*. (Vgl. S. 295). 4. Phosphate des Zinks: $ZnH_4(PO_4)_2$: Dieses Salz ist nur in sehr verd. Lsg. beständig u. dissoziiert wie LiH_2PO_4 in H_3PO_4 u. in tertiäres Salz, während die primären Phosphate von Ca u. Mg bei der Dissoziation sekundäres Salz u. H_3PO_4 liefern. Durch Einw. von NH_3 auf die sehr verd. Lsg. erhält man eine Mischung der zwei tertiären Salze, aber überwiegend $Zn_3(PO_4)_2$, durch Dissoziation des $ZnHPO_4$ entstanden, das seinerseits neben $(NH_4)_2HPO_4$ aus $ZnH_4(PO_4)_2$ u. $2NH_3$ entstanden ist. — $ZnHPO_4$: Dieses Salz ist noch nicht isoliert worden. Verss., es durch doppelte Umsetzung von $ZnSO_4$ u. Na_2HPO_4 zu gewinnen, waren ohne Ergebnis. Selbst in verd. Lsg. dissoziiert es in tertiäres u. primäres Phosphat. Ebenso mißlingen die Verss. zu seiner Isolierung durch Dissoziation von primärem Phosphat in phosphorsaurer Lsg., Dissoziation von $ZnNH_4PO_4$ u. Behandlung des primären Salzes mit A. — *Tertiäre Phosphate des Zinks*: $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kann auf dreifache Weise dargestellt werden: Dissoziation des primären Salzes; doppelte Umsetzung von $Na_2HPO_4 + ZnSO_4$ (auf Grund der vollständigen Dissoziation von $ZnHPO_4$); Einw. von Na_3PO_4 auf $ZnSO_4$ in sehr verd. Lösungsm. Im Gegensatz zu $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ist es vollkommen unl. in W. Aber es ist entgegen älteren Angaben in Säuren nicht unl. Durch die theoret. Menge H_3PO_4 geht es quantitativ in $ZnH_4(PO_4)_2$ über. — $ZnNH_4PO_4$ ist ebenso wichtig zur Best. des Zn wie $MgNH_4PO_4$ zur Best. des Mg. Die Darst. beruht auf einer Fällung von Zn-Salz durch Diammoniumphosphat in Ggw. von viel NH_4 -Salzen. Man erhält dieses Salz durch Einw. von NH_3 auf $ZnH_4(PO_4)_2$ oder von $(NH_4)_2HPO_4$ auf $ZnHPO_4$, [$Zn_3(PO_4)_2$] im Zustand des Entstehens. Vff. haben die diesbzgl. Rkk. eingehend studiert. $ZnNH_4PO_4$ erwies sich als ebenfalls sehr unl. in W. u. der Hydrolyse noch weniger zugänglich als $MgNH_4SO_4$. Die Best. von P ist demnach besser durch Fällung als $ZnNH_4PO_4$ anstatt als $MgNH_4PO_4$ vorzunehmen. Es kann mit h. W. gekocht u. dann titriert werden. — $ZnKPO_4$: Die Darst. auf nassem Wege war bisher noch nicht beschrieben worden. Man gießt eine Lsg. von $ZnSO_4$ in einen Überschuß von $KHPO_4$ (6-fache Menge). Der Nd. wird mit h. W. gewaschen. Vff. beschreiben ferner die Einw. von Alkalilauge auf die Zinkphosphate, die B. von komplexen Salzen u. weisen hin auf die analyt. Notwendigkeit, den Nd. von $ZnNH_4PO_4$ in durchaus neutralem Medium zu erzeugen, da Spuren von NH_3 zu l. komplexen Zn-Verbb., hingegen Spuren von Säure zu l. $ZnH_4(PO_4)_2$ führen.

5. Phosphate des Berylliums: Die Salze des Be interessieren besonders vom Gesichtspunkt seiner Stellung zwischen Erdalkalien u. Al. Die Literatur über die Phosphate ist bislang sehr dürftig. Nach den Verss. der Vff. reiht sich das Be zwischen Zn u. Al u. entfernt sich demnach in der Phosphatreihe weit von den Erdalkalien, unter die es häufig klassifiziert wird. Die Darst. wird besonders durch die B. von l. bas. Salzen erschwert. $BeH_4(PO_4)_2$: Dies noch nicht isolierte Salz wurde dargestellt durch Behandlung von getrocknetem BeO mit H_3PO_4 (60° B.). Die filtrierte Lsg. wird bei 100° bis zur Krystallisation eingeeengt, auf Ton im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet. Die Lsgg. dieses Salzes sind auch

in verd. Zustand dissoziiert, wodurch Be dem Al näher rückt. In Verfolgung dieser Analogie wäre bei höherer Temp. der Lsg. wachsende Dissoziation u. Ausfällung eines sekundären oder tertiären Phosphats anzunehmen. Jedoch wird beobachtet, daß man bis 120° konzentrieren kann, ohne daß sich ein Nd. abscheidet. Diese Ausnahmerecheinung wird durch die B. des Doppelsalzes $2\text{BeH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{BeHPO}_4$ erklärt. — Bei dem Vers. zur Darst. des sekundären Salzes BeHPO_4 durch Ausfällen einer Lsg. von $\text{Be}(\text{OH})_2$ in einem Überschuß von H_3PO_4 mit A. erhielt man eine meist gelatinöse M., die schlecht zu waschen u. zu analysieren war. Aus den Unterss. der Vff. folgt, daß das zu erwartende sekundäre Salz dissoziiert in primäres u. tertiäres Salz gemäß: $4\text{BeHPO}_4 = \text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{BeH}_4(\text{PO}_4)_2$ u. daß diese Dissoziation wie bei Zn vollständig ist. Auch die Darst. auf trockenem Wege mißlang u. führte zum Pyrophosphat. — $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$: Es bildet sich bei obiger Zers. des sekundären Salzes; damit diese Dissoziation aber vollständig zum tertiären Salz verläuft, verfährt man wie folgt: In einem Überschuß von BeSO_4 gießt man allmählich eine verd. Lsg. von Na_2HPO_4 ($1/5$ mol.), bis eine leichte Trübung erscheint. Erhitzt man nun die Lsg. zum Sieden, so fällt $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ rein aus. Das Salz ist entgegen früheren Angaben in W. vollkommen unl. Die irrige Auffassung seiner Löslichkeit beruhte auf der B. von ll. primärem Phosphat. — BeNH_4PO_4 : Darst. einfach, aus BeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ u. NH_3 . Der zunächst gelatinöse Nd. wird durch Kochen dichter, verhält sich im übrigen dem analogen Zinksalz sehr ähnlich u. ist ebenso zur Best. des Be geeignet.

6. Phosphate des Aluminiums: Das primäre Salz ist selbst in verd. Lsg. stark dissoziiert u. ergibt in saurer Lsg. wie bei Mg u. Ca sekundäres Salz. Vff. konnten bei genauer Berücksichtigung der Acidität der Lsgg. das sekundäre Salz in vollkommener Reinheit darstellen. Tertiäres Phosphat, AlPO_4 , wurde durch doppelte Umsetzung von Na_2HPO_4 u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dargestellt. Es gelang nicht, bei Verss. über die Löslichkeit von AlPO_4 in NH_4 -Phosphaten die Isolierung von tertiären Doppelsalzen wie bei Zn u. Be zu verwirklichen. Das von COHEN beschriebene $\text{AlPO}_4 \cdot \text{PO}_4\text{NH}_4\text{H}_2$ haben Vff. nicht reproduzieren können. Vermutlich war dies nur das sekundäre Salz, das unvollständig von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ befreit war. Die für Al u. H_3PO_4 zum Nachweis (1—2 mg) geeignete Rk.: $3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3$ wurde näher untersucht u. über die Gleichgewichtsverhältnisse Mitteilung gemacht, aus denen hervorgeht, daß das primäre Salz durch Kochen einen dichten Nd. absetzt, der im Maße der fortschreitenden Abkühlung verschwindet. Leider ist diese für Al spezif. Rk. nicht sehr empfindlich. (Ann. de Chimie [10] 1. 298—342.)

HORST.

H. Pélabon, Über die direkte Bildung von Quecksilberoxychlorid, -oxybromid und oxyjodid. (Vgl. S. 607.) HgCl_2 , HgBr_2 u. HgJ_2 vereinigen sich direkt mit gelbem oder rotem HgO zu den betreffenden Oxyalszen $2\text{HgO} \cdot \text{HgX}_2$ (X = Halogen) u. zwar sowohl in trockenem Zustand als auch bei Ggw. von H_2O . Spuren von Alkali, auch aus dem Reaktionsgefäß, sind peinlichst zu vermeiden, da sie nicht nur das Gleichgewicht, sondern auch die Zus. des Reaktionsprod. beeinflussen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1971—73.)

GOTTFRIED.

Thadée Peczalski, Zementation von Kupfer durch Metallsalze. Umgibt man Cu mit einem Metallsalz u. erhitzt auf eine unterhalb der FF. des Cu u. des Salzes liegende Temp., so bildet sich eine Legierung Cu-Salz, die Vf. mit „zementiertes Cu“ bezeichnet. Es wurden Verss. durchgeführt mit Salzen von K, Na, Ba, Ca, Mg, Fe, Al, u. zwar mit den Chlorür- u. Oxydverbb. dieser Metalle. Bei 600° beginnt das Eindringen des Salzes in das Cu u. wird durch steigende Temp. beschleunigt. Bei 850° wurden die Verss. unterbrochen, weil die Oxydation des Cu bei hohen Temp. ziemlich rasch erfolgt u. ein das Experiment störendes Salz auftritt. Es zeigt sich, daß die Härte von mit Alkalien zementiertem Cu geringer ist.

als die von reinem Cu, während Cu, mit anderen Salzen zementiert, härter ist als reines Cu. Werden die Cu-Alkalisalze-Legierungen als Elektroden eines elektr. Lichtbogens benutzt, so leitet dieser Lichtbogen besser als der zwischen reinen Cu-Elektroden; die zementierten Cu-Elektroden oxydieren außerdem langsamer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1813—14.)

K. WOLF.

T. Peczalski und A. Lauenert, *Elektrischer Widerstand und Dichte von Kupfer, das mit Salzen zementiert ist*. Cu-Stäbchen von bekanntem Durchmesser wurden in einem elektr. Ofen mit KCl u. CaCl₂ mehrere Stdn. bis nahe an den F. der Walze erhitzt u. dann Durchmesser u. elektr. Widerstand bestimmt. Es zeigte sich, daß das mit KCl u. CaCl₂ behandelte Cu sowohl seinen Durchmesser als auch seinen elektr. Widerstand erhöht hatte. Die mkr. Prüfung der untersuchten Cu-Stäbchen ergab, daß Einschlüsse von KCl u. CaCl₂ in großer Zahl an der Peripherie der Stäbchen vorhanden sind. Das spezif. Gewicht des mit den Walzen behandelten Cu ist niedriger als des reinen Cu, u. zwar des mit KCl behandelten am niedrigsten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1962—64.)

GOTTFRIED.

Otto Ruff und Ernst Vidic, *Wertigkeit des Rutheniums. Rutheniumtetroxyd und Rutheniumhalogenide*. Beim Studium der Rutheniumfluoride (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 927; C. 1913. I. 1860) hatte sich gezeigt, daß zur Best. der Wertigkeit des Ru direkte Bestimmungsverf. seiner Verb. nötig sind. Zu diesem Zwecke wurde *Rutheniumtetroxyd* als Ausgangssubstanz gewählt u. zu seiner Reindarst. ein neuer Weg eingeschlagen. Die Darst. von RuO₄ zerfällt in 2 Abschnitte: a) die Darst. von Ruthenat nach $Ru + 2KMnO_4 + 4KOH = K_2RuO_4 + 2K_2MnO_3 + 2H_2O$; b) die Überführung von Ruthenat in RuO₄ nach: $3K_2RuO_4 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 3RuO_4 + 4K_2SO_4 + 2MnO_2 \text{ aq} + 4H_2O$. Die nach a im Silbertiegel durch etwa 1 Stde. langes Schmelzen bei langsamer Zugabe von KMnO₄ erzeugte Ruthenat-Manganatschmelze wird in W. gel. u. in den ersten Kolben des Dest.-App., der tadellos sauber u. dessen Schliche nicht gefettet sein dürfen, gefüllt. Nach weiterer Zugabe von 1 Teil KMnO₄ zu der Lsg. läßt man durch einen Tropftrichter solange H₂SO₄ (1:3) zutropfen, bis die Lsg. schwach sauer wird. Hierauf weitere Zugabe von $\frac{1}{5}$ Vol. H₂SO₄ u. etwas kräftigerer Luft-(CO₂)-Strom, langsames Erwärmen auf 40—50°. In der ersten eisgekühlten Vorlage scheiden sich lange goldgelbe Nadeln von RuO₄ ab, die sich leicht in W. lösen. Die letzten Reste RuO₄ werden mit Wasserdampf übergetrieben. Die Zusammenstellung des App. geht aus der Zeichnung im Original hervor. Das nach diesem Verf. in fast theoret. Ausbeute gewonnene RuO₄ ist recht beständig u. bei gut gereinigten Gefäßen im Dunkeln tagelang ohne Zers. haltbar.

In obigem App., dessen Vorlage mit 5% KJ-Lsg. beschickt war, wurde zu der wss. Tetroxydlsg., deren Ru-Gehalt vorher bestimmt war, eine bestimmte Menge HCl oder HBr zugesetzt. Die Menge des freigemachten J in den Vorlagen wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Thioisulfat ermittelt. Das Ergebnis der Verss. (in Kurven veranschaulicht) läßt deutlich erkennen, daß HCl wie HBr das achtwertige Ru rasch zum vierwertigen reduziert, während die Red. von Ru^{IV} zu Ru^{III} langsamer verläuft. Bei HBr ist die Geschwindigkeit rascher in den einzelnen Red.-Abschnitten. Erhöhung der Säurekonz. wirkt beschleunigend. Bei Verwendung von IJ wird die Stufe des Ruthen-4-jodids so rasch durchschritten, daß sie sich nicht mehr bemerkbar macht. Die Best. der bis zur 4- bzw. 3-Stufe abgespaltenen Halogenmenge bot ein Mittel zur Best. der Wertigkeitsverhältnisse der Ru-Verb. Niedere Rutheniumoxyde werden in alkal. Lsg. durch KMnO₄ bis zur 6-Stufe (Ruthenat), in saurer Lsg. weiter bis zur 8-Stufe oxydiert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 49—61. Breslau, Techn. Hochschule.)

HORST.

F. Krauss und H. Kükenthal, *Zur Kenntnis des Rutheniumtetroxyds*. III. Die Wertigkeit des Rutheniums im Tetroxyd. (II. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131.

348; C. 1924. I. 474. Vff. versuchten, die Achtwertigkeit des Ru im Tetroxyd (vgl. vorst. Ref.) dadurch zu beweisen, daß sie RuO₄ abgebaut, den Vorgang quantitativ verfolgt u. die Wertigkeiten des Ru im Reaktionsprod. untersucht haben, deren Summe als acht festgestellt wurde. Der Abbau von RuO₄ wurde mit konz. HCl vorgenommen, die das Tetroxyd schon bei Zimmertemp. vollkommen zers., wie schon REMY festgestellt hatte (vgl. Journ. f. prakt. Ch. 101 [2] 341; C. 1921. III. 601). Das Tetroxyd wurde aber nicht fest angewandt, sondern in W. gel. u. so zu einer angesäuerten KJ-Lsg. gegeben. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde in dem gleichen Gefäß mit Thiosulfat bestimmt. Die Verss. zeigten, daß 5 Äquivalente Chlor frei werden. Die Titrationswerte konnten nur berücksichtigt werden, nachdem die Annahme berechtigt schien, daß die Wertigkeit des Ru in salzsaurer Lsg. konstant ist. Der Wertigkeitsunterschied beträgt demnach 5.

Um festzustellen, wie groß ferner der Wertigkeitsunterschied des Ru zwischen dem Ruthenat u. dem Tetroxyd sei, wurde die Ruthenatlsg. in einen Überschuß von HCl gegossen u. die Chlorentw. titrimetr. verfolgt. Gibt man umgekehrt HCl zu der Ruthenatlsg., so entsteht ein schwarzer Nd., der die Best. unmöglich macht. Dies trat bei der Vers.-Anordnung der Vff. nicht ein — vielmehr lag die rotbraune Lsg. eines Ruthenium-3-chlorids vor. Es wurden demnach 3 Äquivalente Cl in Freiheit gesetzt, wodurch erwiesen war, daß im Ruthenat die Wertigkeit des Ru um 2 Stufen niedriger liegt wie im Tetroxyd. Die beim Abbau aus dem Tetroxyd u. Ruthenat entstehende rotbraune Lsg. enthält die *Pentachlororuthenisäure*, in welcher Ru als 3wertig angenommen werden muß, da es gelang, Komplexsalze der Formel X₂[RuCl₅] aus ihr darzustellen. Wie Vff. schon berichteten (l. c.), kann das *Ruthenium-3-hydroxyd* jetzt rein alkali- u. chlorfrei gewonnen werden. Die Analyse der getrockneten Verb. im N-Strom bestätigte dies. Ru(OH)₃ ist frisch gefällt ein schwarz-flockiger Nd., nach dem Trocknen im N-Strom ein matschwarzes Pulver. Die Verb. ist im Gegensatz zu RuO₄ sehr reaktionsfähig: Beim Behandeln mit H₂ tritt bei 40° schon Red. ein, oft unter Selbstentzündung. Das Hydroxyd ist wl. in H₂SO₄ u. HNO₃ aber ll. in Halogenwasserstoffsäuren, weshalb es ein wertvolles Ausgangsmaterial für andere Ru-Verbb. vorstellt. Vff. stellten daher das *Ruthenium-3-chlorid* über obiges Hydroxyd rein dar durch Behandlung desselben mit HCl-Gas bei 110°. Auch aus dem Tetroxyd u. HCl entsteht es bei 105° sehr leicht, wenn die beiden Komponenten gasförmig aufeinander einwirken; doch ließ sich die letzte der beiden Rkk. nicht quantitativ verwerten. RuCl₃ erscheint nach der ersten Darst. als metall. glänzende M., die an der Luft hygroskop. ist u. sich beim Glühen unter Cl-Entw. zers. — Auf Grund der erneuten Darst. u. Unters. der komplexen 3wertigen Salze vom Typus X₂[RuCl₅] u. der erstmaligen Reindarst. u. Analyse der Verbb. Ru(OH)₃ u. RuCl₃ konnte in Verbindung mit dem Ergebnis der Abbauverss. vom Tetroxyd u. Ruthenat der Schluß berechtigt sein, daß in RuO₄ das Ru in der Achtwertigkeit vorliegt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 62—74. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

HORST.

N. F. Budgen, *Eigenschaften schmelzbarer Legierungen*. Der Name „fusible alloys“ (schmelzbare Legierungen) wird Legierungen zugeschrieben, deren F. unter dem von Sn liegt. — Vf. untersucht F., mechan. Eigenschaften, Struktur u. Korrosion von 12 *quaternären Legierungen von Cd, Sn, Pb, Bi* u. den *quinternären Legierungen mit 16,6 Gew. % Hg*. Das Eutektikum enthält an Gew. %: 10,10 Cd, 13,13 Sn, 27,27 Pb u. 49,50 Bi u. schmilzt bei 70°. Durch 16,6H Hg wird das Schmelzintervall der untersuchten Legierungen mit einer Solidustemp. zwischen 66 u. 71° auf 50—62° herabgedrückt. — Die Festigkeit der quecksilberfreien Legierungen bei langsamer Versuchsdurchführung liegt unter 5,5 kg/mm² bei Dehnungen bis zu 40%; jedoch ist das Verb. der Legierungen von der Versuchsgeschwindigkeit abhängig: Gegenüber Stößen verhalten sie sich wie Pech völlig

spröde, andererseits lassen sie sich unter langsam wirkender Beanspruchung weitgehend verformen. Hg-Zusatz setzt Festigkeit u. Härte stark herab. Auf die Korrosion hat Hg keinen merklichen Einfluß. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 200 bis 203.) SACHS.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Chipart, *Strahlungsvektor und Lichtstrahl in Krystallen mit natürlichem Rotationsvermögen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 995; C. 1924. I. 2503.) Nach POYNTING ist der mittlere Strahlungsvektor das Prod. aus radialer Geschwindigkeit u. mittlerer elektromagnet. Energie. Da die akt. opt. Zentren Zerstreuungszentren sind, ist darüber zu entscheiden, welche von den beiden Geschwindigkeiten, Phasen- oder Amplitudengeschwindigkeit, für die Poyntingsche Aussage in Betracht kommt. Die mathemat. Ausführungen des Vf. ergeben, daß es die Amplitudengeschwindigkeit ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1805 bis 1808.) K. WOLF.

Louis Longchambon, *Über die Zirkularpolarisation kristallisierter Körper*. (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 161; C. 1924. I. 2070.) Vorläufige Mitteilung über Versuchsergebnisse mit *K-Rhodotrioxalat*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1828—31.) K. WOLF.

K. Johansson, *Beitrag zur Mineralogie der Gladhammer-Gruben*. Es kommt dort vor: *Kobaltpyrit*, $(\text{FeCo})\text{S}_2$. — *Linneit-Carollit*, Sulfide von Co, Cu, Ni u. Fe mit wechselndem Gehalt der verschiedenen Metalle, in denen sich Metall zu S gewöhnlich wie 3:4 verhält. In 3 Fällen verhielt sich Metall zu S wie 4:5. — *Rezbanyit*, $3\text{PbS}\cdot\text{Cu}_3\text{S}\cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$. — *Galenobismutit*, PbBi_2S_4 . — *Hammarit*, $5\text{PbS}\cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$. — *Lillianit*, 47,62% Pb, 0,20% Cu, 0,47% Fe, 0,52% Zn, 34,60% Bi, 15,89% S, 0,35% Se. — *Aikinit*, $2\text{PbS}\cdot\text{Cu}_3\text{S}\cdot\text{Bi}_2\text{S}_3$ oder $\text{PbCu}\cdot\text{BiS}_3$. — *Lindströmit*, $2\text{PbS}\cdot\text{Cu}_3\text{S}\cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$ oder $\text{PbCuBi}_2\text{S}_5$ oder $(\text{PbCuBi})(\text{BiS}_3)_2$. — *Gladit*, $2\text{PbS}\cdot\text{Cu}_2\text{S}\cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$ oder $\text{PbCu}\cdot\text{Bi}_2\text{S}_5$ oder $(\text{PbCuBi}_2)(\text{BiS}_3)_3$. — Ein hypothet. Mineral. Krystall von ca. 5 cm Länge u. 1 cm Dicke, verwittert grün, auf frischer Bruchfläche matt, stahlgrau. Die Analyse ergab: 24,24% Pb, 7,88% Cu, 50,95% Bi, 15,71% S. Den Metallen entsprechend müßten 9 Atome S vorhanden sein, wenn man die Formel $2\text{PbS}\cdot\text{Cu}_2\text{S}\cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3$ annimmt. Aus der Analyse ergaben sich aber nur 8 Atome S. Es wird angenommen, daß sich ein Mineral nach der oben angeführten Formel einmal gebildet hat, welches aber nicht stabil war u. durch teilweise Oxydation 1 S abgab. Eigenartig berührt, daß die Analyse einer Mischung von $2(\text{PbBi}_2\text{S}_4) + \text{Cu}_2\text{O} = 2\text{ Galenobismutit} + 1\text{ Cuprit}$ entspricht. Das vorliegende Mineral war jedoch kein Gemisch, sondern ein vollkommen homogener Krystall. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 8. 1—22.) MORTENSEN.

K. Johansson, *Ewige selenhaltige Minerale der Grube von Falun. Wittit*. Das vom Vf. so bezeichnete Mineral fand sich in Stücken von 1,5 cm Durchmesser. Es ähnelt dem Molybdänglanz, besitzt bleigraue Farbe, als Pulver schwarz, lebhaften Metallglanz, Härte 2—2,5, glänzenden Strich u. D. 7,12. Formel $5\text{PbS}\cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}$. — *Selenhaltiger Chiviatit*. Stengel von 3—4 cm Länge u. einigen mm Durchmesser, bleigraue Farbe, als Pulver schwarz, starker Metallglanz, Härte 2—3 u. D. 7,15. Formel $3\text{PbS}\cdot 4\text{Bi}_2(\text{SSe})_3$. Die für Chiviatit früher ermittelte Formel $2\text{PbS}\cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$ ist fehlerhaft; sie ist $3\text{PbS}\cdot 4\text{Bi}_2\text{S}_3$. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 9. 1—9.) MORTENSEN.

V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. II. Beziehungen zwischen den geochemischen Verteilungsgesetzen und dem Bau der Atome*. (Vgl. Vitenskapsselskapets Skrifter I. Mat.-Naturv. Klasse Nr. 3. 3; C. 1923. III. 996.) Fe bildet im geochem. Sinn das Einheitselement u. zwar werden die Affini-

tätsgößen der anderen Elemente relativ zu den analogen des Fe gemessen. Als elektronegative Bezugsstoffe können O u. S aufgefaßt werden. Bei der Einordnung in das geochem. System muß immer angegeben werden, ob man vom metall. Zustand oder von oxyd. Verb. ausgeht, außerdem ist auf diese Art der Rk. u. die Abhängigkeit von der Temp. zu achten. — Es werden dann die Elemente ausgehend vom period. System in die 4 geochem. Gruppen eingeordnet. — Werden die Elemente nach ihrer Ordnungszahl als Abszisse u. dem Atomvolum berechnet aus den DD. der Elemente im freien Zustand, als Ordinate graph. aufgetragen, so erhält man folgende Regelmäßigkeiten. Alle siderophilen Elemente fallen mit einem Minimum des Atomvolums zusammen. Dieser Satz ist nicht umkehrbar. Chalkophile Elemente finden sich in der Regel auf dem aufsteigenden, lithophile auf dem absteigenden Ast der Kurve; Ausnahmen bilden die atmophilen Edelgase, H₂ u. N₂ u. der lithophile O₂. Weiter fallen Al u. Si (lithophil) u. außerdem die Halogene F, Cl, Br, J aus der Reihe. Die atmophilen Elemente befinden sich kurz vor oder an einem Maximum der Kurve.

Als Zusammenhang mit dem Atombau findet Vf. bei der Einteilung in die drei Typen: 1. Ionen mit 4-zähligen Gruppen von Elektronenbahnen in der äußersten Hülle, 2. solche mit 6-zähligen Gruppen u. 3. Übergangstypen, daß alle elektropotiven Ionen des 1. Typs der lithophilen Gruppe, die des 2. der chalkophilen Gruppe angehören. Diese Sätze sind nicht umkehrbar. Daraus folgt, daß die relativen Werte der O- u. S-Affinität im Bau der Ionen begründet sind. Diese Sätze können auch auf elektronegative lithophile, nicht aber auf die chalkophilen angewandt werden. Die siderophilen Elemente zeigen den 3. Typ analog ihrer Zwischenstellung zwischen den chalkophilen u. lithophilen Elementen. — Die ursprünglichen Mengenverhältnisse der Elemente in der lithophilen Phase sind schon stark durch das Emporbringen von Restkrystallisationen entgegen dem Schwerefeld der Erde verwischt. (Videnskapsselskapets Skrifter. I. Mat.-Naturv. Klasse 1924. Nr. 4. 1—37. Sep. v. Vf.)

ENSLIN.

P. Lasareff, *Über die Menge an metallischem Eisen in den Eisenerzlagerstätten von Kursk (Zentrabrußland)*. Vf. berechnet die mittels der Magneton ermittelte Lagerstätte von magnet. Eisenmineralien bei Kursk auf einen Gehalt von 20,48 oder (nach einer anderen Annahme über die Verteilung von Magnetit u. Hämatit, von 33,12 Milliarden Tonnen metall. Eisens. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1991—93.)

BEHRLE.

E. Jérémime, *Granit und Mikrogranit mit graphitischer Struktur in der Nähe von Paliers (Kange) und zermalmten Felsen in der Umgebung von Coutances*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1290—93.)

GOTTFRIED.

G. A. Küppers-Sonnenberg, *Der Ölausbruch bei Celle*. Vf. erörtert das Öl-V. in der norddeutschen Tiefebene u. die Aussichten der Ölindustrie. (Umschau 28. 545—48.)

JUNG.

F. Diénert, *Unterirdische Hydrologie*. Um den Verlauf unterird. Wasseradern feststellen zu können, setzt man dem Wasser Farbstoffe zu. Als besonders geeignet hierfür, weil sie vom Boden nicht zurückgehalten werden, erweisen sich 1. Fluorescein, 2. Säurefuchsin, 3. Säureviolett (?) u. 4. Karminblau. Vorteilhaft ist es, diese Farbstoffe nacheinander zu verwenden. Der Nachweis des Fluoresceins gelingt durch Behandeln der sauren Lsg. mit Ä., Zugabe von NH₄OH, Lösen in W. u. Prüfung durch den elektr. Funken. Zum Nachweis der anderen genannten Farbstoffe muß man die Lsgg. in CO₂-Atmosphäre im Vakuum konzentrieren. Liegt ein Gemisch von Fluorescein u. Fuchsin vor, so wird die konz. Lsg. nach Ansäuern mit Ä. extrahiert, wobei das Fluorescein gel. wird. Hat man ein Gemisch von 2 u. 3, so wird 2 durch Behandeln mit H₂O₂ in saurer Lsg. zerstört. Ein Gemisch von 2, 3 u. 4 wird mit NH₄OH behandelt, wodurch 4 nicht verändert wird, während

die anderen Farbstoffe hierdurch entfernt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2265—66.)
HADERLAND.

D. Organische Chemie.

Ernst Deussen, *Glykose oder Glucose, Glykosid oder Glucosid*. Die richtige Schreibweise ist Glykose wie von allen von $\gamma\lambda\upsilon\kappa\omicron\varsigma$ abgeleiteten Verbb. Die Schreibweise Glucose entspricht der englischen u. französischen. Phloroglucin müßte Phloroglycin heißen. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 508. Leipzig.)
JUNG.

G. Bruni und T. G. Levi, *Eine Methode zur Darstellung der organischen Dithio-säuren*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 5; C. 1923. III. 1642.) Zu erwähnen sind noch außer den l. e. angeführten Verbb.: *Dithiozimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CSSH$, rotes Öl. *Zn-Salz*, rote Krystalle, l. in Bzl. *Pb-Salz*, rote Krystalle (aus Toluol). — Bei Einw. von gelbem Schwefelammonium auf aliph. Aldehyde entstehen an Stelle der mit arom. Aldehyden erhältlichen Dithiosäuren die *Thialdine*, die so besser als nach dem bisherigen Verf. gewonnen werden können. Nur CH_3O macht eine Ausnahme. Er liefert einen kristallisierten, N u. S enthaltenden Körper, nur aus hochsd. Lösungsm. unkrystallisierbar. (Gazz. chim. ital. 54. 389—95. Milano, Soc. Ital. PIRELLI.)
SPIEGEL.

T. G. Levi, *Über die Dithioameisensäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Weder die Säure noch ihre Salze sind bisher isoliert, nur die B. des Na-Salzes bei Einw. von Chlf. auf alkoh. Lsg. von Na_2S ist von CAMBI (R. Ist. Lomb. di sc. e lett. 43. II. [1910]) nachgewiesen. Auf analogem Wege stellt Vf. das K-Salz dar. Durch Ansäuern der Lsg. u. Ausziehen mit Ä. läßt sich ein gelber äth. Extrakt von widerlichem Geruche erhalten, der wahrscheinlich die freie *Dithioameisensäure* enthält, doch kann diese zufolge ihrer Unbeständigkeit nicht isoliert werden. Das K-Salz wurde nach Einengen der gewonnenen alkoh. Lsg. im Vakuum durch Absaugen der resultierenden gelben Krystalle u. Waschen mit Ä. von der Hauptmenge des noch vorhandenen K_2S befreit, durch Stehenlassen an der Luft von den letzten Spuren, worauf nach Lösen in W. mit verschiedenen Metallsalzen Ndd. beständiger *Dithioformiate* gewonnen wurden. *Ag-Salz*, CHS_2Ag , geschwärzt bei 95—100°. *Pb-Salz*, $(CHS_2)_2Pb$, gelb, Schwärzung 130—135°. *Zn-Salz*, gelblichweiß. *Co-Salz*, dunkelbraunrot. — *Disulfid*, $(HCS_2-S_2CH)_2$, aus alkoh. Lsg. des wie oben gereinigten K-Salzes mit J-Lsg., rotgelber Nd., oberhalb 200° zu CS_2 , H_2S , C u. S zers., unl. in allen organ. Lösungsm., daher als Polymeres zu betrachten. (Gazz. chim. ital. 54. 395—97. Milano, Soc. Ital. PIRELLI.)
SPIEGEL.

L. Ramberg und V. Öhmann, *Zur Kenntnis der Arsonessigsäure*. Darst. 56 g 94%ig. NaOH u. 40 g As_2O_3 in 100 g W. werden mit 42 g $CH_2ClCOOH$ u. 64 g Krystallsoda in 100 cem W. versetzt. (6—7 Tage). Die *Arsonessigsäure* $CO_2HCH_2AsO(OH)_2$, wird über das Pb-Salz isoliert, Ausbeute 80—85%. F. 142 bis 150° (abhängig vom Erhitzen). Läßt sich mit Alizarin als zweibas. u. mit Chrysoin als dreibas. titrieren. Die wss. Lsg. zersetzt sich beim Erhitzen unter B. von CO_2 . In mineralaurer Lsg. spaltet sich außerdem noch As_2O_3 ab. —

Aus der Säure wurden leicht prim. u. sek. Na-Salz, sek. Ba-Salz u. tert. Ag-Salz in reinem Zustande erhalten. Das tert. Pb-Salz war stets mit sek. Salz verunreinigt. — *Monomethylester*, $C_3H_7O_2As$, mit $CH_3OH + H_2SO_4$, aus sd. W. Krystalle F. 127° (abhängig von der Art des Erhitzens), sl. in W. u. $CH_3 \cdot OH$, fast unl. in Ä. (Svensk. Kem. Tidskr. 36. 119—24. Univ. Upsala.)
MORTENSEN.

Nils Wigren, *Über α -Arsonpropionsäure. Vorläufige Mitteilung*. Darst. Zu 39,6 g As_2O_3 u. 74 g KOH in 120 cem W. werden nach Abkühlen 62 g mit K_2CO_3 neutralisierte $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH$, in 25 cem W. zugesetzt (Kühlung). Nach 2 Tagen wird durch Zusatz von 6,2 g neutralisierter $CH_3 \cdot CH(Br) \cdot COOH$ die Rk. beendet. Die α -Arson-

propionsäure, $\text{CH}_3\text{CHAsO}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wird über das Pb-Salz isoliert. Ausbeute 50%, F. 134—135° (Gasentw.), ll. in W. u. A., swl. in Ä., Bzl. u. Chlf. Einheitliche Metallsalze konnten nicht hergestellt werden. — *Monomethylester*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_6\text{As}$, mit sd. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (6 Stdn.), sl. in $\text{CH}_3\text{-OH}$ u. W., F. 105—106° nach Erweichung. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 127—28. Univ. Upsala.) MORTENSEN.

A. Recoura, *Einwirkung von Acetanhydrid auf hydratisierte Metallsalze. Acetylierte Salze*. Läßt man einen großen Überschub (ca. 20fach) Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temp. auf krystallwasserhaltige Metallsalze einwirken, so wird das lose gebundene W. entfernt, u. es tritt $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ in das Salz ein. Die Anhydridmoll. werden durch Restaffinitäten des fester gebundenen Krystallwassers gehalten. Dargestellt wurden folgende Salze: *Acetyliertes Kupfersulfat*, $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}, [(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}]$, weiß bis schwach bläulich gefärbt; ist nur in Anhydridatmosphäre beständig; an Luft wird Anhydrid abgegeben, beim Zurückstellen in Anhydridatmosphäre wird die Verb. regeneriert; $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ wird der Verb. auch über CaO entzogen. Der Wassergehalt des Salzes ist wesentlich für die B. des acetylierten Prod.; wasserfreies CuSO_4 , das längere Zeit mit Anhydrid in Berührung war, bildete nur eine Verb. $\text{CuSO}_4, 0,1\text{H}_2\text{O}, 0,05[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}]$. — *Acetyliertes Nickelsulfat*, $\text{NiSO}_4, \text{H}_2\text{O}, 2[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}]$, die Rk. tritt hier viel langsamer ein als bei vorigem; es entsteht schließlich ein citronengelbes Endprod. der eben genannten Zus. Über CaO wird nur ein Mol Anhydrid abgegeben, es entsteht Verb. $\text{NiSO}_4, \text{H}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}]$; diese Verb. geht an Luft über in $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$. — *Acetyliertes Magnesiumsulfat*, $\text{MgSO}_4, 1,3\text{H}_2\text{O} \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}]$, die Verb. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht beim Behandeln mit Anhydrid ihrem Verh. beim Erwärmen auf 120°, wo das 6. Mol H_2O auch schwer abgegeben wird. Die Verb. enthält anfangs 2,3 Mol Anhydrid, geht bei längerem Stehen in Anhydridatmosphäre aber in die Verb. mit genannter Zus. über. Verh. über CaO wie das Ni-Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2217—21.) HAB.

Ralph Winton West, *Die Reaktion zwischen Brom und Malonsäure in wässriger Lösung*. Nach K. H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2864; C. 1912. II. 1869) ist die Bromierungsgeschwindigkeit von *Malonsäure* unabhängig von der Konz. des Br_2 , u. verläuft unimolekular im Sinne langsamer Enolisierung u. darauf folgender schneller Bromierung. In Übereinstimmung damit fand Vf., daß HBr keinen Einfluß auf die Rk. hat u. die Geschwindigkeit der Br-Aufnahme der Malonsäure-Konz. angenähert proportional ist. Änderung der Br_2 -Konz. änderte jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich; sie erwies sich als eine gebrochene Potenz der Br_2 -Konz. Quantitative (colorimetr.) Verfolgung der Rk. u. gute Übereinstimmung der gefundenen mit errechneten Werten — Formeln sind im Original abgeleitet — führte zu dem Schluß, daß die Rk. sich in zwei Studien vollzieht: 1. einer unimolekularen Rk., der B. von Brommalonsäure, 2. einer bimolekularen Rk., der B. von Di- aus Monobrommalonsäure. Daß Rk. 1. unimolekular ist, weist auf die Richtigkeit des Schemas von MEYER hin, doch überlagert sich diesem Prozeß die Rk. 2., die erheblich langsamer verläuft. Sie ist nicht einfach zu interpretieren, am wahrscheinlichsten dürfte schnelle Enolisierung u. darauf langsame Bromierung der Monobrommalonsäure sein. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1277—82. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) HERTER.

Max Bergmann und **Erich Kann**, *Über die Polymerisation der Aldole*. Um die früher (vgl. BERGMANN u. LUDEWIG, LIEBIGS Ann. 436. 173; C. 1924. I. 2094) geschilderte Anschauung bei den Aldolen zu prüfen, bot sich ein einfaches cycl. gebautes Deriv. des gewöhnlichen *Aldols* beim Studium seiner *Acetate*. Eines (I.) aus Adoldimethylacetal durch Acetylieren u. Abspaltung der acetal. CH_3 -Gruppen gewonnen, Kp.₁₁ 76°, hat ein freies CO u. läßt sich durch Orthoameisensäuremethylester leicht in das acetylhaltige Dimethylacetal zurückverwandeln. Ein zweites (IV.), aus Aldol oder Paralldol durch $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$ in Ggw. von Pyridin er-

Vortrag über die neuesten Arbeiten über Stärke. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 81—88. Stockholm.) GÜNTHER.

Karl Kürschner, *Kritische Bemerkung zur Ligninfrage*. Das von FISCHER u. SCHRADER (Brennstoffchemie 2. 37; C. 1921. IV. 63) untersuchte *Lignin* ist sehr verschieden von einem nach WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2637; C. 1922. III. 1288) u. noch mehr von einem nach einem neuen Verf. hergestellten Präparat. Die bedeutende Verschiedenheit des Ausgangsprod. trägt wohl an den widersprechenden Versuchsergebnissen in der Ligninfrage schuld. (Chem.-Ztg. 48. 461—62. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) JUNG.

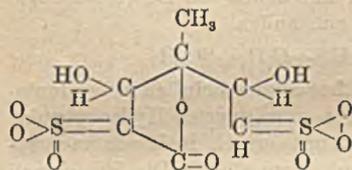
L. Vecchiotti, *Wirkung des Quecksilberacetats auf m-Toluidin und auf p-Chloranilin*. Aus *p-Toluidin* konnte bisher immer nur das Monomercuroacetat (vgl. Gazz. chim. ital. 51. II. 208; C. 1922. I. 88) erhalten werden. — Bzgl. der Prodd. aus *m-Toluidin* werden die Angaben von SCHRAUTH, SCHOELLER u. ROTHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2812; C. 1912. II. 1626) ergänzt. Neben einer harzigen, leicht zers. Substanz wurde eine *Dimercurioacetatverb.* vom F. 191° gewonnen, deren Acetylderiv. mit Br das 4,6-Dibromacetyl-m-toluidin vom F. 168° (NEVILLE u. WINTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 975) gab, also die 1,3,4,6-Verb. sein muß. Es wurden hiervon Hydrat, Chlorid u. Bromid hergestellt. Bei Verwendung von 2 Moll. m-Toluidin auf 1 Mol. Hg-Acetat resultierte einigemal außer der harzigen Substanz eine *Monomercuroverb.* vom F. 176°, sonst eine neue *Dimercurioverb.*, F. 170°, als II. bezeichnet. Jene konnte in 4-Bromacetyl-m-toluidin (NEVILLE u. WINTHER, l. c.) übergeführt werden, diese in 2,5-Dibromacetyl-m-toluidin, womit ihre Konst. festgestellt ist. Von der letzten wurden gleichfalls die OH-, Cl- u. Br-Derivv. hergestellt, ebenso von dem *Monoquecksilberderiv. des p-Chloranilins*. Dieses wurde in üblicher Weise gewonnen u. gab bei Chlorierung seines Acetylderiv. das o,p-Dichloracetanilid vom F. 143° (BEILSTEIN u. KURBATOW, LIEBIGS Ann. 182. 95), hat also die Hg-Gruppe in o-Stellung zum NH₂, wie nach den Erfahrungen bei den Nitranilinen (vgl. JACKSON u. PEAKES, Amer. Chem. Journ. 39. 567; C. 1908. I. 45) zu erwarten war.

Versuchsteil. *Diquecksilber-m-toluidinacetat(1,3,4,6)*, C₁₁H₁₃O₄NHg₂, Schuppen (aus sd. A.), F. 191°, fast unl. in W. u. CH₄O, wl. in A. u. Aceton, l. in Essigsäure u. NH₄OH. *Acetylderiv.*, C₁₃H₁₅O₅NHg₂, Nadelbüschel, F. 250°. — *Diquecksilber-m-toluidinhydroxyd*, C₇H₉O₂NHg₂, Blättchen, an Luft zers., l. in Essigsäure, A., CH₄O u. Aceton. — *Diquecksilber-m-toluidinchlorid*, C₇H₇NCl₂Hg₂, blattförmige Krystalle, F. 195°, wl. auch in w. A. u. in Aceton, unl. in W. u. Lg. — *Diquecksilber-m-toluidinbromid*, C₇H₇NBr₂Hg₂, F. 210°, l. in w. CH₄O u. Essigsäure, wl. in sd. A., Aceton u. Chlf., unl. in W. — *Monoquecksilber-m-toluidinacetat*, C₉H₁₁O₂NHg, Nadeln (aus Essigsäure), F. 176°, l. in W. u. sd. A. *Acetylderiv.*, F. 192°. — *Diquecksilber-m-toluidinacetat II (1,3,2,5)*, Nadeln (aus A.), F. 170°, l. in CH₄O, A., Essigsäure, NH₄OH, unl. in W. *Acetylderiv.*, Nadeln (aus A.), F. 183—184°, l. in sd. A., unl. in W. — Das entsprechende Hydroxyd, Zers. 220°, ist wl. in W., wird in Bzl. u. CH₄O kolloidal; das *Chlorid*, nadelförmig (aus A.), F. 239—240° (Zers.), wl. außer in sd. A.; *Bromid*, Schuppen (aus A.), Zers. 150°. — *Monoquecksilber-p-chloranilinacetat*, C₈H₉O₂NClHg, prismat. Nadeln (aus A.), F. 207°, l. in A., Eg., NH₄OH, unl. in W. u. sonstigen organ. Lösungsmm. *Acetylderiv.*, C₁₀H₁₀O₃NClHg, Nadeln (aus A.), F. 200°, l. in A., CH₄O, Essigsäure, unl. in sonstigen organ. Lösungsmm. — Entsprechendes *Hydroxyd*, C₈H₉ONClHg, F. 250°, unl. in W., l. in A. u. Essigsäure, sonst wl. *Chlorid*, C₈H₉NCl₂Hg, Nadelchen, Zers. 205°. — *2-Quecksilberdi-p-chloranilin*, C₁₂H₁₀N₂Cl₂Ag = [C₆H₄(NH₂)Cl]₂Hg, aus obigem Acetat durch Na₂S₂O₃, reguläre Krystalle (aus w. A.), Zers. 130°. (Gazz. chim. ital. 54. 411—25. Bologna, Univ.) SPIEGEL.

L. Ramberg und E. Hannerz, *Herstellung von α -Phenyläthylamin durch elektrolytische Reduktion von Acetophenonoxim*. Die Zelle besteht aus einem rotierenden Bleizylinder als Kathode u. einem innerhalb der Kathode befindlichen Bleizylinder als Anode, die durch ein Diaphragma (DANIELL-Zylinder) voneinander getrennt sind. Als Katholyt wird ein Gemisch aus 100 ccm A. (60 vol.-%ig.), 17,5 g CH_3COONa u. 28–30 g Oxim verwendet; als Anolyt 25%ige H_2SO_4 . (Red.-Temp. 13–20°). Die Stromstärke beträgt bei Beginn 3–4 Amp. (kathod. Stromdichte $D = 2\text{--}3$ Amp./dm²) u. wird während der Elektrolyse, da die Badspannung sinkt, auf 5,5–6 Amp. ($D = 3,3\text{--}4,3$ Amp./dm²) gesteigert. Gegen Schluß der Red. wird sie wieder auf 3–4 Amp. gesenkt. Die Badspannung beträgt bei Beginn 12–14 V., fällt aber mit fortschreitender Red. bis 6,3 V. ab. Stromausbeute ca. 80%. Durch vorsichtigen Zusatz von Eg. wird die Rk. möglichst neutral gehalten. Ausbeute an *Phenyläthylamin* ca. 90%. Kp. 185–188°. (Svensk Kem. Tidsskr. 36. 125–26. Univ. Upsala.)

MORTENSEN.

F. Raschig, *Über die Einwirkung von Hypochlorit auf Parakresoldisulfosäure*. (Vgl. S. 1093.) Typisch für Aldehyd- u. Ketonbisulfitverb. ist ihr Verh. gegen Jod, bei Ggw. von Jod spalten sich die Verb. in Aldehyd, bezw. Keton u. Na_2SO_3 , das durch J oxydiert wird. Aus *p*-Kresoldisulfosäure, bei welcher die beiden Sulfo-Gruppen in Orthostellung zum Hydroxyl stehen, wurde mit Hypochlorit ein sich so verhaltender Körper hergestellt; zuerst entsteht der einige Zeit beständige Unterchlorigsäureester. Die Hauptmenge des Cl löst sich von der OH-Gruppe, in die es zuerst eingreift, u. tritt in den Kern, u. zwar wirken 4 oder 5 Mol. NaOCl auf 1 Mol. Disulfosäure. Bei einem Gemisch von 4 : 1 läßt sich keine unveränderte *p*-Kresoldisulfosäure mehr durch die FeCl_3 -Rk. nachweisen. Der Benzolring ist gespalten u. eine Kette entstanden; die Sulfo-Gruppen sind nicht abgespalten, sie treten aber beim Kochen mit Sodalg. aus. Daraus geht hervor, daß bei der Rk. die einwertige feste Bindung des S an C in eine lockere zweiwertige übergegangen ist. In diesem Fall verwandeln sich die echten Sulfosäuren zurück in Aldehyd-Bisulfit, doch konnte der entstehende Dialdehyd oder Ketonaldehyd oder das Diketon nicht gefaßt werden, es wurde nur festgestellt, daß der Körper den Charakter einer Oxysäure hat u. ll. in W. ist. Es wird daher angenommen, daß $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_7$ 3 O aufnimmt, der Körper (s. nebenst.) müßte

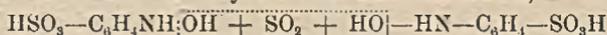


in die Zuckergruppe gehören. Bei Vers., die Lsg. zu konzentrieren, zeigte sich Caramelgeruch. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 250–54. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

F. Raschig, *Einwirkung von Bisulfit und Sulfit auf Nitro- und Nitroverbindungen*. Vf. verfolgte titimetr. die Einw. von NaHSO_3 auf Nitroverb., wobei außer Aminen u. deren Sulfosäuren auch Phenole entstehen, da bei den am N monosulfonylierten organ. Aminen $\text{RN}(\text{H})\text{SO}_3\text{H}$ die Sulfo-Gruppe am N fester haften kann als dieses am C. Unter W.-Aufnahme erfolgt Spaltung am C in ROH u. $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, welche nachgewiesen werden konnte. Als Ausgangsmaterial wurde das Na-Salz der *m*-Nitrobenzolsulfosäure gewählt. 1-n. Lsgg. davon wurden mit wechselnden Mengen 5-n. NaHSO_3 -Lsgg. gemischt u. bei Zimmertemp. aufgehoben; Proben des Rk.-Gemisches wurden nach verschiedenen Zeiten mit Jod u. mit NaOH mit Phenolphthalein als Indicator titriert, u. H_2SO_4 wurde k. mit Benzidin bestimmt. Während der ersten 4 Stdn. verschwindet Bisulfit, ohne daß H_2SO_4 dafür auftritt, es scheint eine Kondensation, keine Red. stattgefunden zu haben. Als erstes Rk.-Prod. wird ein Körper $\text{R}-\text{N}(\text{O})(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ oder $\text{R}-\text{N}(\text{O}-\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ vermutet. Nach 10 Stdn. tritt ein Teil des verschwundenen NaHSO_3 als H_2SO_4 auf. Nach 8 Tagen ist ein Fortschreiten der Rk. nicht mehr zu bemerken, obgleich sie noch nicht

beendet ist. Die Lsg. enthält statt NaHSO_3 freie H_2SO_3 , welche von geringerer Einw. auf Nitroverb. ist. Bei einer 2. Versuchsreihe wurde das NaHSO_3 zu $\frac{2}{5}$ mit NaOH neutralisiert. Die Rk. verläuft unter diesen Bedingungen viel schneller als vorher, sie ist nach 6 Stdn. so weit wie vorher in 2 Tagen, nach 20 Stdn. war sie beendet. Nach 6 Stdn. ist aus dem zuerst entstandenen Disulfonat $\text{RN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ nur wenig Bisulfat abgespalten. Wurde ein noch größerer Teil des Bisulfits neutralisiert, so wurde das Ende der Rk. nicht erreicht. — Durch qualitative Unters. wurde ein Körper $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gefunden, der, wie die Behandlung mit HCl ergab, 2 Sulfogruppen im Kern u. eine am N enthält, u. zwar wird die 2. Sulfogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe stehen. Außer der Amidobenzoldisulfosäure entsteht bei der Rk. auch noch Amidophenolsulfosäure. Bei der *Dinitromesitylensulfosäure* konnte nachgewiesen werden, daß Nitroamidomesitylensulfosäure entsteht, in der Wärme wird auch die 2. Nitrogruppe vom Bisulfit angegriffen u. eine ll. Trisulfosäure, bei der 2 HSO_3 -Gruppen an N gebunden sind, entsteht, daneben bildet sich Oxyamidomesitylensulfosäure.

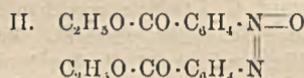
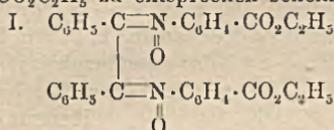
Ferner wurde die Einw. von NaHSO_3 auf *Nitrosobenzolsulfosäure* u. auf *Phenylhydroxylaminsulfosäure* untersucht. Auf 1 Mol. Nitrososalz wurden 2 Mol. NaHSO_3 verbraucht, u. es entstand nach Spaltung mit HCl *Metanilsäure*, es hatte also Kondensation stattgefunden. Zunächst hatte sich ein Körper $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ gebildet, während der Rk. wurde jedoch ein Teil der Sulfogruppen vom N frei, die Fl. wurde saurer u. die Rk. verlief langsamer. — Leitete man in die wss. Lsg. von $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHOH}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ SO_2 , so erwärmte sich die Fl., die orangefarbene Färbung verschwand, nach einiger Zeit schieden sich kleine Krystalle ab. Dann wurde das Einleiten unterbrochen, nach 24 Stdn. wurden die Krystalle abgesaugt, mit wenig W. gewaschen u. bei 100° getrocknet. Das Mol.-Gew. ergab sich zu 173, also gleich dem der *Metanilsäure*, diese war jedoch nicht mit dieser Substanz ident., denn die Farbstoffe des diazotierten Körpers mit den Naphtholen waren von denen der *Metanilsäure* verschieden, sie stimmten vielmehr mit denen der *Benzidindisulfosäure* überein. Es ist also eine *Hydrazosulfosäure* entstanden,



die sich zur *Benzidindisulfosäure* umlagert. H_2SO_3 hat wahrscheinlich in der tautomeren Form $\text{H}_2 - \text{SO}_2 = \text{O}$ gewirkt u. daher 2 Mol. des substituierten Hydroxylamins angegriffen. — Phenylhydroxylaminsulfosaures Na wurde durch Red. von m-nitrobenzolsulfosaurem Na in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub dargestellt. Die Temp. soll während der Rk. zwischen 74 u. 80° sein. Nachdem aller Zn-Staub eingetragen ist, wird zum Kp. erhitzt, dann auf 60° abgekühlt, vom überschüssigen Zn u. ZnO abgesaugt. Beim Abkühlen der Lsg. auf 0° scheidet sich ein gelbrotes Pulver ab, das aus verd. A. unkrystallisiert wird. Phenylhydroxylaminsulfosäure wird von KMnO_4 im Überschuß zu Nitrobenzolsulfosäure, von Luft nur bis zur Nitrososulfosäure oxydiert. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 255—72. Sep. v. Vf.) Jos.

L. Alessandri, *Reaktionen der Nitrosoderivate auf ungesättigte Verbindungen*. II. Mitteilung. *Betrachtungen über die früher untersuchten Reaktionen. Synthesen von α -Ketodinitronen*. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 51. II. 129; C. 1922. III. 259.) Analog wie mit Asaron (l. c.) reagiert Nitrobenzol mit Styrol unter B. eines *Aldonitrons*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{H}) : \text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit Zerbrechen der kurzen Kette; daneben entstehen Azoxybenzol, $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ein ähnliches Verh. hat schon MIESCHER (Diss. Zürich 1918) bei Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ auf das Hydrazon des Benzophenons gefunden. Läßt man die Nitrosoverb. auf ein Aldonitron einwirken, das die gleiche Gruppe $>\text{C} : \text{N} <$, aber mit 5-wertigem u. oxygeniertem N enthält, so wird auch hier die doppelte Bindung zwischen C u. N aufgebrochen, aber das Oxydationsprod. des N-freien Restes gebildet, während der N-haltige wieder Azoxy-

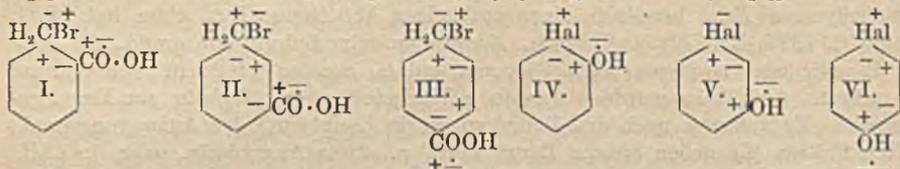
benzol bildet. So gibt *Piperonaloxim* (Piperonyl-N-phenylnitron) neben dem letzten Piperonal. Das Azoxybenzol entspricht dem N_2O , das sich bei Einw. von HNO_2 auf die Oxime entwickelt. — Von Einw. auf Verbb. mit dreifacher Bindung ist diejenige auf *Tolan* bereits in einer vorläufigen Mitteilung (Gazz. chim. ital. 52. I. 193; C. 1922. III. 772) beschrieben. *Acetylen* u. seine Substitutionsprodd., die noch 1 H enthalten, reagieren nach Vorverss. anders, werden vielleicht weitergehend oxydiert. Auf *Tolan* wurde weiterhin *p-Nitrosobenzoessäureäthylester* zur Einw. gebracht. Er liefert je nach den Bedingungen (in Essigsäure) das Anlagerungsprod., *Ketodinitron* (I.) neben Spuren *Benzoessäure* u. etwas *Azoxyderiv.* oder (in Chlf.) hauptsächlich *Benzil* neben dem *Azoxyderiv.* (II.), während mit *Tolan* in beiden Fällen *Ketodinitron* entsteht, mit *Safrol* dagegen nur *Benzil*. Im letzten Falle wurde jetzt aber auch in Ä. neben der *Azoxyverb.* ein orangefarbenes Prod., Zers. 197—198°, gewonnen, das dem *Aldonitron* $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH : N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$ zu entsprechen scheint.



Versuchsteil. *N-Phenyläther des Benzaldoxims*, $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH : N(O) \cdot C_6H_5$, Nadelchen (aus Ä.), F. 112°. Gibt mit Hydrazinsulfat in sd. wss.-alkoh. Lsg. Benzaldehyd u. *p-Aminophenol*. — *N,N-Di-p-carboxyphenyläther des Benzildioxims*, $C_{22}H_{18}O_6N_2$ (I.), schwefelgelbe Krystalle (aus A.), F. 182—183° bei schnellem Erhitzen (Bräunung u. Gasentw.), bei langsamem Erhitzen Zers. schon bei ca. 178°, an direktem Sonnenlicht schnell verharzt. Gibt bei Kochen mit wss.-alkoh. H_2SO_4 *Benzil*, *p,p-Dicarboxyäthylazoxybenzol* u. *p,p-Dicarboxyazobenzol*. — *N-p-Carboxäthylphenyläther des Piperonylacroleinoxims*, $C_{10}H_{17}O_5N$ (?), (vermutete Konst. vgl. oben), aus *Safrol*, wl. in A., an direktem Sonnenlicht schnell verharzt unter Auftreten piperonalähnlichen Geruches. — *N-Carboxäthylphenyläther des Piperonaloxims*, $C_{17}H_{15}O_5N$, aus β -*Hydroxylaminobenzoessäureester* (Lsg. von der Herst.) u. *Piperonal*, strohgelbe flache Krystalle (aus w. Bzl.), F. 146°, an direktem Sonnenlicht wie das vorige. (Gazz. chim. ital. 54. 426—50. Firenze, R. Ist. di Stud. sup.) SPIEGEL.

John Baldwin Shoemith, Arthur Clement Hetherington und Robert Henry Slater, *Polaritätswirkungen in aromatischen Halogenverbindungen*. (Vgl. SHOESMITH, Journ. Chem. Soc. London 123. 2828; C. 1924. F. 1360.) In den *o-Bromtoluylsäuren* hat nur das Br in II. einen induzierten negativen Charakter; die Leichtigkeit mit der Verbb. I.—III. hydrolysiert werden, muß demnach sein $m > p$, die Red. mit HJ $p > m$ (vgl. LAPWORTH u. SHOESMITH, Journ. Chem. Soc. London 121. 1391; C. 1923. I. 60). Diese Annahmen haben Vff. experimentell bestätigen können (Tabelle im Original). $C_6H_5CH_2Br$ alleine wird viel leichter hydrolysiert als I.—III., woraus folgt, daß durch Einführung der $COOH$ -Gruppe das $C_6H_5CH_2Br$ -Mol. stabilisiert wird. Auch Einführung der NO_2 -Gruppe in $C_6H_5CH_2Br$ wirkt stabilisierend; die *m-Verb.* ist hier ebenfalls leichter hydrolysierbar als die *o-* u. *p-Verb.* — *3-Nitro-4-oxybenzylbromid* wird leichter hydrolysiert als *3-Nitro-4-methoxybenzylbromid*. — Bei den *halogenierten Phenolen* (IV.—VI.) liegt das Halogen dem „Schlüsselatom“ (LAPWORTH u. SHOESMITH, l. c.) nun eine Stelle näher als in den entsprechenden *Methoxybenzylbromiden*; die Leichtigkeit, mit der sie reduziert werden, muß sein: $p > o > m$, was auch durch das Experiment bestätigt wird. Die einzelnen Halogenatome werden reduziert in der Reihenfolge $p\text{-Jod} > o\text{-Jod} > p\text{-Brom} > o\text{-Brom} > o\text{-Chlor}$; die *m-Verb.* sind nicht reduzierbar. *4-Jodresorcin* wird schneller reduziert als die *Jodphenole*, was nach der Theorie der induzierten wechselnden Polarität vorauszusuchen war.

Versuche. Darst. der ω -Bromtoluylbromide nach DAVIES u. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 121. 2202; C. 1923. I. 587). ω -Brom-*m*-toluylbromid, F. 23–25°, Kp.₁₄ 160–165°. ω -Brom-*p*-toluylbromid, C₈H₇OBr₂, F. 39–40°, Kp.₁₂ 165–170°.



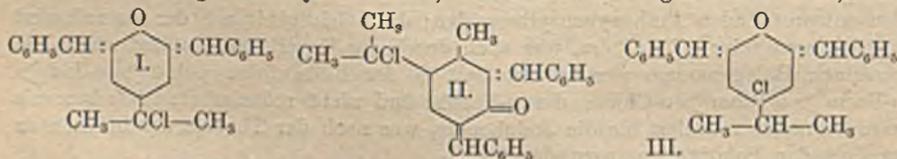
Aus diesen Verbb. wurden durch Erwärmen mit HCOOH (D. 1,2) die Bromtoluylsäuren dargestellt; *o*-Säure, F. 146°, *m*-Verb., F. 150°, *p*-Säure, F. 223°. — *o*-Nitrobenzylbromid, C₇H₆O₂NBr, aus dem Chlorid über Acetat u. Alkohol mittels PBr₅; aus PAe. hellgelbe Platten, F. 45,5°. — *m*-Nitrobenzylbromid aus dem Alkohol + HBr; aus PAe., F. 57°. — *p*-Nitrobenzylbromid aus PAe., F. 98,5°. — 3-Nitro-4-oxylbenzylbromid, C₇H₅O₃NBr, aus dem Alkohol (aus W. gelbe Nadeln, F. 97°) in Bzl. + HBr; aus PAe. gelbe, prismat. Nadeln, F. 82°. — 3-Nitro-4-methoxybenzylbromid, C₈H₉O₃NBr, aus PAe. hellgelbe Nadeln, F. 108°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1312–19. Edinburgh, Univ.)

HABERLAND.

O. Wallach, Zur Geschichte der Siedepunkte stereoisomerer Modifikationen bei alicyclischen Verbindungen. Es wird, gestützt auf eigene Beobachtungen, sowie auf solche von SKITA u. STORMER, die wesentlich auf BAEYERS Erfahrungen fußende Annahme, daß *cis*- u. *trans*-Isomere in der alicyclischen Reihe stets gleichen Kp. haben, einer Revision unterzogen. Die Siedepunktsdifferenz von *cis*- u. *trans*-Terpin (258,5, bzw. 263–265°) ist jetzt wohl nicht mehr anzuzweifeln. Eine größere Differenz als R-Menthylamin (Kp. 207–208°) u. L-Menthylamin (Kp. 209–210°) zeigen die Formylverbb., das bei 102–103° schmelzende *l*-Formylmenthylamin sd. 4–5° höher als die bei 117° schmelzende *d*-Verb. Für *l*-Menthon ergab sich Kp. 210–210,25°, für *i*-Menthon 210,5°. Diese Feststellung der beobachteten Siedepunktsdifferenzen gibt Veranlassung, frühere Schlußfolgerungen auf ihre Zulässigkeit nachzuprüfen, bzw. einzuschränken, so die über die Abhängigkeit der Kpp. cycl. Ketone von der Stellung der Substituenten zum Carbonyl (WALLACH, LIEBIGS Ann. 397. 181; v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 420. 84; C. 1913. I. 1878; 1920. I. 631), über die Annahme chem. Isomerie bei deutlichen Abweichungen in Kp. solcher Ketone. Z. B. ließ sich das Semicarbazon (F. 209°) des Trimethylcyclopentanons aus Trimethyläthylen (LIEBIGS Ann. 408. 203. 207; C. 1915. I. 996) nunmehr durch Krystallisation in eine Fraktion vom F. 178° u. in eine solche vom F. 214° zerlegen. Das niedriger schmelzende Semicarbazon lieferte beim Erwärmen mit Oxalsäure ein Keton vom Kp. 162–168°, dessen Oxim bei 78° schmolz, das höher schmelzende Semicarbazon dagegen ein Keton vom Kp. 167–171°, dessen Oxim bei 110° schmolz. (LIEBIGS Ann. 437. 190–94.)

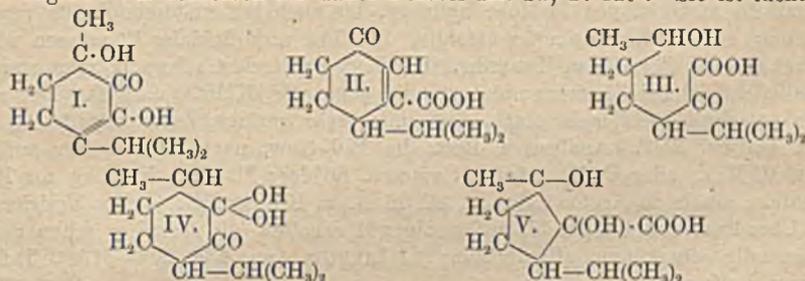
BLOCH.

O. Wallach, Über die Kondensation einiger intracyclischer Ketone mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde. (Vgl. LIEBIGS Ann. 305. 273. 397. 216; C. 99. I. 1079; 1913. I. 1882; WALLACH, Terpene u. Campher, Aufz. II, 110.) Auch cycl. Ketone, in denen nur eine Methylengruppe dem Carbonyl benachbart steht, liefern charakterist., u. zwar chlorhaltige Dibenzylidenverbb., sofern nur die Möglichkeit besteht, daß



infolge Sprengung der intracycl. Bindung durch HCl neben dem Carbonyl eine zweite CH_2 -Gruppe geschaffen wird. Diese Bedingungen sind aber gegeben, wenn man die Kondensation durch Vermittlung von starker wss. HCl einleitet. Die krystallisierte Substanz eignet sich zur Charakterisierung des Sabinaketons sehr gut. — Aus 1 Mol. *Nopinon* u. 2 Mol. Benzaldehyd in A. u. rauchender HCl bildet sich *Verb. C₂₃H₂₆OCl* (I); entsteht auch aus der Monobenzylidenverb. in A. mit 1 Mol. Benzaldehyd u. rauchender HCl; gelbe Nadeln (aus Chlf. u. A.), F. 148—149°. — Aus *Verbanon* mit 2 Mol. Benzaldehyd u. HCl *Verb. C₂₄H₂₆OCl* (II.), wl. Nadeln (aus Eg.), F. 143°; aus *Sabinaketon Verb. C₂₃H₂₅OCl* (III.), wl. harte Krystalle (aus Chlf. + A.), F. 157°. Ein swl. Kondensationsprod. gibt Sabinaketon mit Anisaldehyd, F. 198°. — Kondensation von *Carvenon* mit Benzaldehyd läßt sich auch schon mit Hilfe von rauchender HCl bewerkstelligen. (LIEBIGS Ann. 437. 187—89.) BLOCH.

G. Cusmano und E. Cattini, *Katalytische Oxydationen in Gegenwart von Platinschwarz. Oxydation des Buccocampfers*. II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 158; C. 1924. I. 1921.) Die bei der Oxydation des Buccocampfers in äth. Lsg. mit Pt-Schwarz erhaltene Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ erwies sich, wie früher vermutet, als *Oxybuccocampher* (I), da sie mit HBr in *Monobrombuccocampher* (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 569; C. 1914. I. 976) übergeht. Mit Alkalien liefert I. 2 Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, von denen die eine (Hauptprod.) mit Mineralsäuren sich in II. umlagert. Vff. schreiben ihr daher Formel III. zu, F. 129°. Sie ist ident. mit



der direkt aus dem Reaktionsgemisch von der Oxydation des Buccocampfers erhaltenen Säure der gleichen Zus. Die andere isomere Säure vom F. 53° gibt wie jene mit J u. KOH CHJ_3 , entwickelt aber beim Erhitzen ihres Ba-Salzes einen menthanähnlichen Geruch. Vff. vermuten, daß sie die Konst. V. besitzt, daß sie sich also von I. durch eine Umlagerung vom Typus der Benzilsäureumlagerung ableitet. — Die gleichfalls bei der katalyt. Oxydation des Buccocampfers entstehende neutrale Substanz $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ wird als das *Hydrat des Oxybuccocampfers* (IV.) aufgefaßt, da es leicht unter Verlust von $1\text{H}_2\text{O}$ in I. übergeht. Dagegen regeneriert I. mit W. nicht das Hydrat. (Gazz. chim. ital. 54. 377—88. Parma Pisa, Univ.) OHLE.

Rudolf Pummerer und Albert Koch, *Über einen krystallisierten Kautschuk und über Hydrokautschuk. (2. Mitteilung über Kautschuk.)* (1. vgl. PUMMERER u. BURKARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3458; C. 1923. I. 521.) I. Darstellung von krystallisiertem Kautschuk. Als Kriterium der Reinheit von Kautschuk ist das Verh. gegen Lösungsmm. verwendbar. Er wird mit steigender Reinheit erst in Bzl., dann in Hexahydrotholuo, schließlich in Ä. klar l. Zur Reinigung kann eine fraktionierte Fällung aus Benzollsg. durch A. unter bestimmten Bedingungen dienen, wobei zunächst die O-haltigen Verunreinigungen, mit Kautschuk vermischt, als gelbe ölige Lsg. ausfallen, die fast farblose Mutterlauge mit weiterem A. schon recht reinen, in Bzl. klar l. Kautschuk liefert. Weitere Reinigung durch Umfällen der noch trüben Lsg. in Hexahydrotholuo mit Aceton, dann Behandlung der

Lsg. in PAe. mit mehreren Portionen methylalkoh. KOH in der Wärme, bis nichts mehr aufgenommen wurde, dann 2-tägiges Schütteln der Lsg. in Ä. mit Tierkohle (am 2. Tage erneuert), die Lsg. dann mit A. gefällt (Präparat K III); alle Operationen unter CO_2 . — In der nach Abscheidung der O-haltigen Verb. aus der Benzollsg. mit A. gefällten Hauptfraktion (K I) wurden nach Extraktion mit Aceton beim Erkalten nicht mehr durchscheinende weiße Nester gefunden, die nach Unters. von **Rudolf Gross** mindestens 3 Krystallarten in 6 verschiedenen Ausbildungsformen enthielten (Abb. im Original). Aber erst die benzolalkoh. Mutterlauge von K I sowie die bei Umfällung der mit Aceton extrahierten M. nach Lösen in Bzl. durch 1 Vol. A. erhaltene (F I + F II) gaben restlos krystallisiertes Material, indem beim Stehen noch ausgeschiedene, zunächst ölige Anteile im Laufe von 3 Wochen zu gelblichweißen Sphärolithen krystallisierten, die, in Kautschukgel eingebettet, durch Waschen mit A. davon befreit wurden. Ausbeute ca. 10% vom K I, bei ca. 60° durchscheinend u. plast., erst bei ca. 92° herunterschmelzend. Nach Unkrystallisieren aus Ä. völlig farblos, von relativ geringer Elastizität u. wenig „Nerv“. In einem Nachtrag berichtet **Rudolf Gross** über die *röntgenographische Untersuchung des krystallisierten Kautschuks*, nach der die Krystalle aus einfachen C_3H_8 -Komplexen aufgebaut erscheinen.

II. Hydrokautschuk. Lsg. von K III (vgl. oben) in Hexahydrotoluol wurde bei 18–21° u. $\frac{1}{2}$ at Überdruck in Schüttelbirne unter peinlichem Ausschluß von Luft mit H_2 in Ggw. von Pt-Mohr hydriert, bis auch bei weiterem Zusatz von Pt keine merkliche Aufnahme mehr erfolgte. Pt-Mohr u. kolloidales Pt müssen völlig beseitigt werden (Kieselgur, Tonerde). Die Lsg. opalesciert schwach, zeigt starken Tyndalleffekt, ist bei Zimmertemp. beständig gegen Br, KMnO_4 u. Luft. Der rohe Hydrokautschuk, nicht mehr elast., dest. unter sehr geringer Zers. unter 1–1,5 mm Druck bei ca. 350°. Analyse u. Best. des Mol.-Gew. nach RAST weisen auf die Formel $(\text{C}_5\text{H}_{10})_{10}$ oder $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$, äußerst viscose, farblose M. ohne Neigung zur Krystallisation, zl. in h. Aceton oder A., sl. in Ä. u. KW-stoffen. — Bei Hydrierung ohne Überdruck werden Prodd. mit weniger H erhalten, die trotzdem schon gegen Br beständig sein können (Ringbildung?) (LIEBIGS Ann. 438. 294–313. 2 Tafeln. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

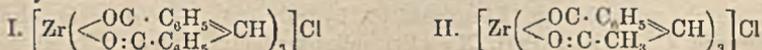
M. Gomberg, *Organische Radikale*. Vf. gibt eine Übersicht über die derzeit bekannten organ. Verb. mit freien Valenzen, die also freie Radikale enthalten, unter besonders eingehender Behandlung der Verhältnisse beim *Triphenylmethyl*. Kurz behandelt sind die Metallketyle, Dehydrophenole, Tetraarylhydrazine, Triarylhydrazyle u. die organ. Verb. von Sn, Pb, As bzw. auch S mit anormalen Valenzen. (Chem. Rev. 1. 91–141. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) BEHRLE.

Henry Bassett und **Douglas James Talbot Bagnall**, *Die Kaliumsalze des Phenolphthaleins*. (Vgl. BASSETT u. HALTON, Journ. Chem. Soc. London 123. 1291; C. 1923. III. 1271.) Ebenso wie früher (l. c.) nur farblose Na-Salze des Phenolphthaleins, konnten jetzt auch nur farblose K-Salze erhalten werden. Das *Mono-kaliumsalz* wurde aus geeigneten Lsgg. (Schütteln im Thermostaten) nach Waschen mit A. u. Trocknen im Vakuum als unregelmäßige, farblose Krystalle erhalten, die W.- u. A.-haltig waren; sie gaben beim Zufügen von W. eine rote Lsg. u. einen Nd. von Phenolphthalein; auf 100° erhitzt schmelzen sie in ihrem Krystallwasser u. bilden eine tiefrote, viscose M. Vorsichtiges Erhitzen im Vakuum auf 130° gibt, ohne daß ein Schmelzen merkbar ist, eine tiefrote Verb. Das *Trikaliumsalz*, das mit wechselndem W. erhalten wird (4–9 H_2O), wird ebenso dargestellt wie das Monosalz; beim Waschen mit A. wird kein Krystallalkohol aufgenommen; es bildet farblose, rhomboed. Krystalle, die an Luft allmählich sich röten; mit W. entsteht eine allmählich dunkler rot werdende Lsg. Krystalle mit 8 H_2O zeigten weder im Vakuum noch bei gewöhnlichem Druck beim Erhitzen Schmelzerscheinungen. Beim

Erhitzen auf 150° (Vakuum) wird das Salz langsam rot u. geht schließlich über violett in ein dunkelbraunes Pulver über, um bei 170° einen metall. Glanz anzunehmen. Das bei 150° bis zur Konstanz getrocknete Salz hatte der Analyse nach 2H₂O. Das dunkelrote, vollständig dehydratisierte Prod. ist vielleicht die chinoide Form des Di- oder Monokaliumsalzes. — Den Dehydratationsverss. nach ist die Möglichkeit, daß ein rotes Phenolphthaleinsalz existiert, nicht von der Hand zu weisen; es existiert wahrscheinlich in Mischung mit den anderen Salzen u. ist von diesen ginstweilen noch nicht zu trennen. Im Original ist eine Tabelle u. ein Diagramm, aus dem die verschiedenen festen Phasen ersichtlich sind, veröffentlicht. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1366—73. Reading, University College.) HAB.

R. H. Clark und J. Alardyce, *Der Einfluß von ultraviolettem und sichtbarem Licht auf das Maß der Bildung von Oximen*. Vf. läßt entsprechende Mengen von NH₂OH, HCl u. Keton in W. u. A. bei 0° im Dunkeln, bei elektr. Glühlampenlicht u. bei Heräus-Lampenlicht aufeinander einwirken. Nach bestimmten Zeiträumen wird zu einer Probe der Lsg. Jod u. Na₂HPO₄ zugesetzt. Durch Titration des durch Hydroxylamin nicht veränderten Jods läßt sich das Maß der Oximierung feststellen. In einer Tabelle gibt Vf. für eine Reihe von Ketonen u. verschiedene Zeitintervalle im Dunkeln, bei sichtbarem u. bei ultraviolettem Licht die entsprechenden Werte. Aceton wird durch Bestrahlung bei der Oximbildung nicht beeinflusst. Acetophenon, Benzophenon, Methyl-p-tolylketon, Benzalacetone werden durch sichtbares u. ultraviolettes Licht in der Oximbildung beschleunigt; Benzaldehyd nur durch letzteres. Acetessigester wird in besonders hohem Maße durch sichtbares Licht beschleunigt, nicht durch ultraviolettes. Die Oximbildung von Diacetyl u. Brenztraubensäure wird mehr durch sichtbares, die von Chinon mehr durch ultraviolettes Licht begünstigt. — Vf. bringt diese verschiedenartige Beeinflussung durch Licht in Zusammenhang mit den Absorptionsspektren der Ketone. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 17. Sekt. III. 167—71. 1923. Brit. Columbia, Univ.) KIELHÖFER.

Gilbert T. Morgan und Arthur Riley Bowen, *Untersuchungen über Reaffinität und Koordination*. Teil 18. Umsetzungen von Zirkoniumsätzen und β-Diketonen. (17. vgl. MORGAN u. DREW, Journ. Chem. Soc. London 125. 372; C. 1924. I. 2343.) In wasserfreien Medien reagiert ZrCl₄ mit β-Diketonen nach der Gleichung ZrCl₄ + 3HAc = [Zr(Ac)₃]Cl + 3HCl (Ac = einwertiger Ketonrest). Ersatz aller 4 Cl findet auch bei längerer Einw. u. Überschuß an Diketon nicht statt. Von so gebildeten Zr-tris-β-Diketonen wurden dargestellt die des Dibenzoylmethans (I), des Benzoylacetons (II) u. des Acetylacetons (III). Von diesen Derivv. ist III. am leichtesten hydrolysierbar; gegen wasserfreie Lösungsm. ist es jedoch ebenso beständig wie I. u. II. Mit wasserhaltigen Mitteln entsteht aus III. die schon früher von BILTZ u. CLINCH (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 40. 218 [1904] dargestellte Verb. Zr(C₆H₇O₂)₃ · 1 OH₂O. III. ist aus I. auch durch Erhitzen mit überschüssigem Acetylacetone zu erhalten. In wasserfreien Lösungsm. verhält sich ZrCl₄ demnach β-Diketonen gegenüber wie SiCl₄ u. TiCl₄ (vgl. DILTHEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1598 [1903]). Die Umsetzungen mit Acetylacetone zeigen eine Zwischenstellung des Zr zwischen den Metallen (Ce, Th) u. Nichtmetallen (Ti, Si) der 4. Gruppe des period. Systems.



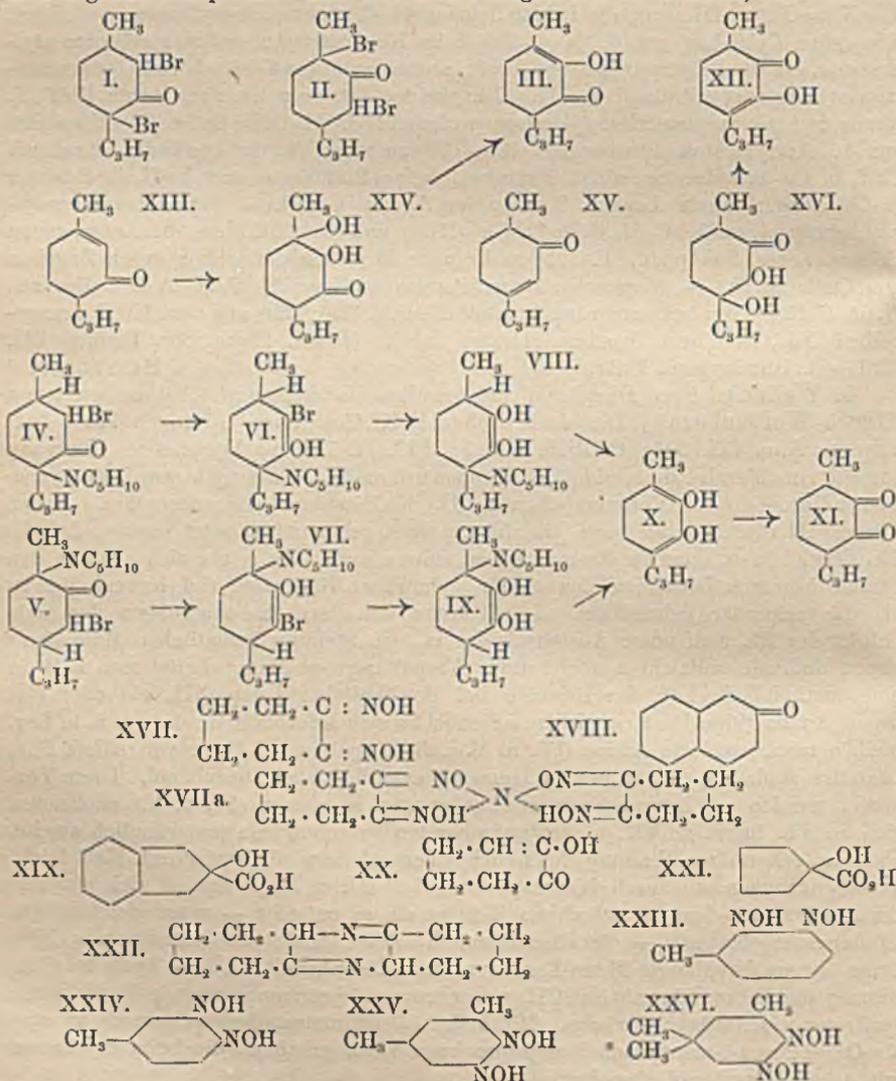
III. $\left[\text{Zr} \left(\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CH} \right]_3 \text{Cl}$ Versuche. Zirkontrisdibenzoylmethanchlorid, C₄₂H₃₈O₆ClZr (I), durch Kochen von ZrCl₄ + CH₂(OC·C₆H₅)₂ in Chlf., mit PAe. gefällt gelbe Pyramiden, F. 258°; aus Chlf. oder Eg. F. 262°; luftbeständig, unl. in Ä. u. PAe., wl. in A., Aceton, Bzl., Chlf., ll. in Eg. Lsgg. in CH₃COOH werden bei längerem Stehen an Luft hydrolysiert. Die Verb. kann auch aus ZrCl₄ + CuCH(OC·C₆H₅)₂

Acetylacetonrest) besteht. Nach 24-std. Stehen ist die blaue Lsg. farblos geworden, ein grünlichweißer Nd. hat sich abgeschieden; wird dieser mit sd. Acetylaceton behandelt, so fällt CuCl aus, das Filtrat gibt beim Erkalten nacheinander folgende Prodd.: a) I, X = Cl, b) *Verb.* $Ge_2(C_5H_7O_2)_6Cl_7Cu_3$, blaue Nadeln; Zers. bei 161 bis 162°, gewöhnlich jedoch F. 137—139°; diese Krystalle gehen unter Chlf. über in II. (X = Cl) u. in nachstehend genaunte Verb.; c) *Verb.* $(C_5H_7O_2)_6Cl_2Cu_2Ge_2$, aus Acetylaceton orangegelbe Prismen, F. 128—129°, wl. in üblichen organ. Mitteln, l. in w. Acetylaceton, hierbei bei längerer Berührung jedoch Zers. in II., Chloracetylaceton, CuCl u. eine Ge-haltige Verb. mit F. 80°. d) *Germaniumtrisacetylacetoncuprochlorid*, $C_{15}H_{21}O_6Cl_2CuGe$ (II.), Prismen, F. 147—148° zu roter Fl., ll. in Chlf., durch Alkali Zers. unter B. von CuOH. — Einw. von 1 Mol. GeBr₄ auf 2 Mol. Cu(C₅H₇O₂)₂ in Chlf. gab einen Nd., der ein Gemisch von CuBr mit II. (X = Br) u. III. war, die beiden letzten wurden mit h. Acetylaceton extrahiert. Die grüne Chlf.-Lsg. gab I. (X = Br), beim Konzentrieren außerdem Bromacetylaceton u. ein dunkelpurpurfarbenedes Prod., anscheinend ein Gemisch von Germaniumtrisacetylacetoncupribromid u. III. Die beiden letzteren trennbar durch Chlf., ll. hierin ist: *Germaniumtrisacetylacetoncuprobromid*, $C_{15}H_{21}O_6Br_2CuGe$ (II. X = Br), aus h. Acetylaceton Prismen, F. 165—166° zu roter Fl., luftbeständig, durch sd. Chlf. u. Cu-Acetylaceton nicht verändert, keine Rotfärbung mit FeCl₃ in feuchter A.-Chlf.-Lsg.; durch Laugen Zers. unter B. von CuOH. — *Germaniumtrisacetylacetoncuprobromid*, $C_{15}H_{21}O_6Br_3Cu_2Ge$ (III.), unl. in Chlf., aus h. Acetylaceton Prismen oder Schuppen, F. 195° zu brauner Fl.; auch darstellbar durch Zugeben von CuBr zu II. — *Germaniumtrisacetylacetoncupribromid*, $C_{15}H_{21}O_6Br_3CuGe$, aus II. in Chlf. + Br; schwarzgrüne krystallin. M. F. 139°; gibt mit wss. KOH orangegelben Nd., der beim Kochen schwarz wird. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1261—69. Birmingham, Univ.)

HABERLAND.

O. Wallach, *Über Diosphenol und homologe Verbindungen.* (Mitbearbeitet von Albert Weißenborn.) Der früher (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 244; LIEBIGS Ann. 414. 296; C. 1916. I. 365; 1918. II. 116) nachgewiesene Übergang sowohl von Menthondibromid (2,4-Dibrommenthon-3, I), als auch von Tetrahydrocarvondibromid (1,3-Dibrommenthon-2, II.) in *Diosphenol* (Buccocampher), dessen Formel III. durch neue Verss. als sichergestellt gelten muß, setzt voraus, daß die Rk. durch ein u. dasselbe Zwischenglied führen muß. Es zeigte sich, daß in den beiden isomeren Bromiden das tertiär gebundene Bromatom viel beweglicher ist als das sekundär gebundene, u. daß unter den Versuchsbedingungen der erste Schritt der Rk. sich unter Austausch des in tert. Stellung befindlichen Bromatoms gegen Radikale vollzieht u. nicht unter Abspaltung von HBr. Leitet man z. B. in eine methylalkoh. Lsg. der Bromide bei gewöhnlicher Temp. NH₃ ein oder läßt organ. Amine (Piperidin) einwirken, so scheidet sich sofort NH₄Br etc. aus u. in Lsg. bleiben monobromierte Amine (IV. u. V.); diese spalten bei Ggw. von Alkali NH₃ oder das Amin ab, u. aus beiden Isomeren entsteht dabei Diosphenol. Diese Vorgänge werden so interpretiert: Die gebromten Ketobasen (IV. u. V.) enolisieren sich zu VI., bezw. zu VII. u. das nunmehr tertiär gebundene (ursprünglich zweite, aber in sekundärer Bindung befindliche) Bromatom wird jetzt durch Kali leicht herausgenommen u. durch Hydroxyl ersetzt (VIII. u. IX.). Spaltet sich nun das Aminradikal mit dem paraständigen H-Atom ab, so entsteht — unter gleichzeitiger Bindungsverschiebung — die Dienolform (X.) des zugehörigen Orthodiketons (XI.), bezw. dessen bevorzugte Mono-Enolform, d. i. Diosphenol (III.). — Auch bei Umsetzung der Dibromide mit NaOCH₃ entstehen zunächst monobromierte Verbb. unter Auftreten eigenartiger Gerüche. Mit inakt. 1,3-Dibrommenthanon-2 wurde so eine als Oxy-1-brom-3-menthanon-2 angesprochene Verb. erhalten, die beim Erwärmen mit Alkali Diosphenol abspaltet.

Die Orthodiketone der cycl. Hexanone sind außerordentlich labil u. zur Enolisierung geneigt. Vom 1,4-Methylisopropylecyclo-o-hexandion sind die beiden möglichen Mono-Enolformen III. (= Diosphenol) u. XII. herstellbar, aber die letztere ist so labil, daß sie sich schnell zu anderen isomerisiert. Das wurde festgestellt auf Grund einer neuen, die angenommene Konfiguration des Diosphenols festlegenden Synthese. Δ^1 -Menthenon-3 (XIII.) liefert bei der Oxydation das Diketone XIV., das bei der Wasserabspaltung leicht in Diosphenol (III.) übergeht (Darstellungsweise desselben). — Aus Carvenon (Δ^3 -Menthon-2, XV.) entsteht bei der Oxydation das Dioxyketone XVI., das bei vorsichtiger Wasserabspaltung unter Ausschluß von Alkali das in Diosphenol isomere, im Gegensatz zu ihm fl. Enol XII. gibt. Bei Ggw. von Alkali der Dest. mit Wasserdampf unterworfen, liefert es aber sogleich Diosphenol. Das läßt sich zwanglos nur so erklären, daß XII. bei



Ggw. von Alkali sich durch das Orthodiketon XI. hindurch in die stabilere Enolform III. verschiebt.

Über die bei Überführung von Cyclohexanon in Cyclopentanone durch Behandlung cycl. Sechsringketone mit Kali als erste faßbare Reaktionsprodd. entstehenden Verb. $C_nH_{2n-4}O_2$ (LIEBIGS Ann. 414. 296) gilt nun Folgendes: Sie sind als Homologe des Diosphenols aufzufassen, u. zwar als Mono-Enolformen der zugehörigen, als solche scheinbar nicht oder nur in besonderen Fällen existenzfähigen cycl. Orthodiketone. Diese ungesätt. 1,2-Monooxyketone werden weiterhin allgemein als *Diosphenole* bezeichnet. Sie wirken reduzierend, färben sich mit Ferriehlorid tiefdunkel u. sind bei Ggw. von überschüssigem Alkali mit Hydroxylamin leicht in die Dioxime der zugehörigen Orthodiketone überführbar. Die gut krystallisierenden Dioxime geben Komplexverb. mit den Metallen der 8. Gruppe des period. Systems, unter denen sich die des Ni durch Schwerlöslichkeit u. intensiv rote oder orange Farbe auszeichnen. Sie, z. B. das des o-Cyclohexandions (XVII.), sind als Ringhomologe des von TSCHUGAEFF (Ztschr. f. angew. Ch. 46. 144 [1905]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2692 [1906]) zur quantitativen Abscheidung des Ni empfohlenen Dimethylglyoxims aufzufassen. Das Dioxim XVII. ist als *Reagens auf Nickel* dem Reagens von TSCHUGAEFF noch wesentlich überlegen.

Auch bicycl. Sechsringketone, wie *Dekahydro-β-naphthon* (XVIII.), lassen sich durch das Dibromid hindurch in ein den Verb. der monocycl. Ketone im physikal. u. chem. Verh. ähnliches Diosphenol umwandeln. Dieses ist über eine α-Oxysäure in Hydrindon überführbar. Der die Ketogruppe tragende Sechsring läßt sich also auch hier zu einem Fünfring abbauen. — *Verb. $C_{15}H_{20}OBrN$* , aus Mentondibromid (2,4-Dibrommenthon-3) in CH_3OH u. 2 Mol. Piperidin, Nadeln oder Prismen (aus CH_3OH oder aus Ä.), F. 127—128°; l. in verd. H_2SO_4 u. wieder mit NH_3 fällbar. — *Verb. $C_{14}H_{22}ONBr$* ; aus Mentondibromid u. 2 Mol. Anilin; Nadeln (aus Aceton); Zers. oberhalb 180° unter Bräunung. — *Verb. $C_{15}H_{20}OBrN$* ; aus akt. Tetrahydrocarvondibromid (1,3-Dibrommenthon-2) u. Piperidin; Krystalle, F. 115—116°. Inakt. Monobrompiperidid, F. ebenfalls 115—116°; ein Gemisch beider zeigte Schmelzpunktsdepression von 10°. — *Oxy-1-brom-3-menthanon-2*, $C_{10}H_{17}O_2Br$; aus 1-Dibromtetrahydrocarvon in CH_3OH mit Na-Methylat; Krystalle (aus CH_3OH); F. 92°; *Acetylverb.*, $C_{19}H_{19}O_3Br$, Nadelchen (aus CH_3OH); F. 155°. — *Diosphenol*; Darst. besonders rasche von kleinen Mengen; aus *l'*-Menthion-3-aceton u. 1—2%ig. Permanganat bei 0°. — *Phenylurethan*, $C_{17}H_{21}O_3N$; Krystalle (aus verd. A. oder aus Aceton); F. 113—114°. — Aus Carvenon entsteht nach dem gleichen Verf. *flüssiges Diosphenol*, $C_{10}H_{16}O_2$; liefert ein *Phenylurethan*, $C_{17}H_{21}O_3N + H_2O$, Krystalle (aus A.) vom F. 165—166° u. stellt wohl *Δ³-Oxy-3-menthanon-2* vor.

Monobenzylidentetrahydro-α-naphthon, $C_{17}H_{19}O$; Krystalle (aus Aceton), F. 206 bis 207°. — *Dekahydro-β-naphthon* (XVIII.); das aus dem krystallisierten Reduktionsprod. erhaltene feste einheitliche Naphthon lieferte eine *Dibenzylidenverb.*; Krystalle (aus h. Aceton), F. 119—120°, wl. in k. A.; aus dem techn. fl. Keton — Gemisch von cis- u. trans-Form — konnte keine krystallisierte Benzylidenverb. erhalten werden. — *Verb. $C_{10}H_{16}O_4$* ; aus Dekahydro-β-naphthon in Eg. mit 2 Mol. Br u. Zers. des Dibromids mit 20%ig. KOH; Blättchen (aus h. W.); F. 165°; daneben entstand eine Säure von etwas niedrigerem F.; beide Säuren sind wohl ident. mit den von HÜCKEL bei der Oxydation der verschiedenen Modifikation des Dekahydro-β-naphthons erhaltenen Dicarbonsäuren. — Aus Dekahydro-β-naphthon u. Kali läßt sich aus den neutralen Prodd. ein festes *Diosphenol* $C_{10}H_{14}O_2$ herausarbeiten; Rhomben (aus A. oder Aceton oder h. Lsg.); F. 88—89°; wl. in W.; reduziert Fehlingsche Lsg.; $FeCl_3$ färbt dunkel; die Dämpfe sind von angenehmem Geruch; verharzt mit zu konz. oder alkoh. Kali, in verd. NaOH l. u. unverändert ausfällbar. — *Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$; Krystallschuppen (aus h. A. oder Aceton mit W.), F. 196

bis 197°; gibt mit wss.-alkoh. Ni-Salzlsgg. hellorange Fällung. — Ein zweites *Diosphenol* fand sich im schwerer l. Anteil; säulen- oder nadelförmige Krystalle (aus Lg.); F. 99—100°; liefert ein schwerer l. u. höher schmelzendes *Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, das mit Ni-Salzen einen swl. tiefroten Nd. gibt, der sich zum Nachweis der Anwesenheit des höher schm. im niedriger schm. *Diosphenol* eignet. Das *Diosphenol* geht mit 4 Teilen KOH (1:2) bei 120—130° über in zwei *Oxysäuren*, $C_{10}H_{16}O_3$, von denen die eine, Nadeln (aus 30 Teilen h. W.), F. 128—129°, Formel (XIX.) hat, denn sie liefert mit PbO_2 u. verd. H_2SO_4 glatt *Hexahydro-β-hydrindon*, $C_6H_{14}O$, Kp. 218°, $d = 0,997$, $n_D^{10} = 1,48285$, $M = 39,52$; Semicarbazon, F. 240°; Oxim, Krystalle (aus Lg. oder CH_3OH), F. 160—161°; die zweite der Konst. nach noch nicht sicher gestellte *Oxysäure*, $C_{10}H_{16}O_3 + H_2O$ — von der ersteren abtrennbar durch die leichtere Löslichkeit ihres NH_4 -Salzes in verd. Aceton — bildet borsäureähnliche glänzende Blättchen (aus W.) vom F. über 100° (102—103—106°), da ein W. abgebendes Hydrat vorliegt.

Oxime. *Diosphenol der Menthoreihe* (III.); *Monoxim*, $C_{10}H_{17}O_2N$; Krystalle (aus W. + CH_3OI); F. 124° (meist etwas niedriger); l. mit gelber Farbe in Alkali. — *Dioxim*, $C_{10}H_{18}O_2N_2$; Kryställchen (aus Methylalkohol + W.); F. 197°; farblos l. in Alkali; gibt mit sd. verd. H_2SO_4 nicht ein Diketon, sondern *Diosphenol* zurück; die Fällungen mit Ni-Salzen sind swl. u. orange. — *Diosphenol*, $C_9H_8O_2$, einfachstes *Diosphenol* (*4'-Oxy-2-cyclohexanon-3*) (XX.), aus Cyclohexanon. Letzteres wird mit Eg. u. 4 Mol. Br bei 0° in *krystallisiertes Dibromcyclohexanon*, $C_9H_8OBr_2$, übergeführt (Krystalle aus Ä. oder Aceton vom F. 106—107°; spaltet darüber HBr ab; entsteht auch neben Adipinsäure aus einer Suspension von Cyclohexanon in W. u. Br), das mit KOH in XX. übergeht; Krystalle (aus PAe.); F. 38—40°; Kp. 193 bis 195°, zll. in W.; reduziert in alkal. Lsg. Cu-Salze; $FeCl_3$ färbt tintenschwarz; liefert beim Kochen mit konz. KOH Cyclopentanon- α -oxycarbonsäure (XXI.), mit Eg. u. Phenylhydrazin ein Osazon, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 152—153°; dieses entsteht auch nach TAKENS aus Oxy-1-cyclohexanon-2 beim Kochen mit Phenylhydrazin. — *Phenylurethan*, Krystalle, F. 124°. — Das *Diosphenol* liefert mit KOH u. $NH_2OH \cdot HCl$ das *Dioxim des Cyclohexandions-1,2*, $C_9H_{10}O_2N_2$, Nadeln oder Prismen (aus W.); F. 189—190°, dabei dunkel werdend; verharzt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 . — *Dibenzoylverb. des Dioxims*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$; zers. sich vor dem Schmelzen gegen 170°. — Die wss. Dioximlsg. gibt mit Ni-Salzlsgg. bei Abstumpfung der Säure mit NH_3 einen flockigen, intensiv roten Nd. von der Zus. $C_{12}H_{16}O_4N_4Ni$ (XVIIa.); Anwendung zum *Nachweis des Ni* in Form von damit getränkten, getrockneten Fließpapierstreifen: roter Fleck; Empfindlichkeit 1:2000000. — Die bräunlich gefärbte Co-Komplexverb. des Dioxims ist viel löslicher als die des Ni u. verhindert bei genügender Verdünnung den Nachweis des Ni nicht. — Die Red. des Dioxims in wss.-alkal. Lsg. mit Zn oder Si ergibt als krystallisiertes Hauptprod. eine oxydable *Base*, wahrscheinlich $(C_9H_9N)_2 = C_{12}H_{18}N_2$ (Phenazin XXII.?), Krystalle (aus PAe.); F. 108—109°, färbt sich an der Luft allmählich gelb; mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimiert, bildet gut krystallis. Salze, ein wl. Pikrat. — *Dibrom-1,3-methyl-1-cyclohexanon-2*; Darst. (vgl. LIEBIGS Ann. 414. 314) aus reinem ortho-Methylcyclohexanon u. 4 Mol. Br; nur festes liefert mit KOH glatt das *Diosphenol*, *4'-Methyl-1-oxy-2-cyclohexanon-3*, $C_7H_{10}O_2$ vom F. 63° (ident. mit der Verb. von HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1176 [1902]; daher muß die Äthylenbindung bei 4' u. nicht bei 4° liegen); das *Diosphenol* entsteht aus dem Dibromid auch über die NH_3 - oder Aminaustauschprodd. z. B. über das *Brompiperidid*, $C_{12}H_{20}ONBr$ (Krystalle aus CH_3OH , F. 110—111°) beim Erwärmen mit Alkali u. liefert mit mehr als 2 Mol. NH_2OH u. Alkali das *Dioxim des Methyl-1-cyclohexandions-2,3* (XXIII.) vom (niedrigen!) F. 165—166°; seine Komplexverb. mit Ni ist hellorange. — *Semicarbazon des Diosphenols*, sahmiaähnliche Krystalle (aus h. A.), die beim Auf-

bewahren porzellanartig u. gelblich werden; F. 174—175°; l. mit gelber Farbe in Alkali; mit großem Überschuß von konz. Semicarbazidls. entsteht daneben ein in A. schwerer l., in Alkali unl. Prod. vom F. 240°. — Diphenylhydrazon aus dem Diosphenol, goldgelbe Nadeln, F. 150—151°. — *Methyl-1-cyclohexandion-3,4-dioxim*, $C_7H_{12}O_2N_2$ (XXIV.); aus dem aus dem Dibromid des p-Methylcyclohexanons (nur fl.) gewonnenen Diosphenol mit Hydroxylamin; Nadeln (aus h. W.); F. 180—181° (Zers.); gibt mit Ni-Salzen eine tief- u. reinrote Komplexverb. von großer Schwerlöslichkeit. — *Dibenzoylverb. des Dioxims*, $C_{21}H_{20}O_4N_2$; Zers. vor dem Schm. gegen 170°. — Aus dem Dibromid des m-Methylcyclohexanons können mit Kali zwei verschiedene o-Diketone u. die entsprechenden Dioxime entstehen. Die Verss. am inakt. (aus m-Kresol katalyt. erhaltenen) ergaben die B. von (XXIV.), welches aus p-Methylcyclohexanon abgeleitet wurde, u. daneben auch wahrscheinlich die B. von XXIII. Der Nd. mit Ni war nicht reinrot, sondern ziegelrot, zuletzt orange. Aus aktivem 1,3-Methylcyclohexanon (aus Pulegon) dargestelltes Dioxim ergab bei Red. in alkal. Lsg. eine kristallisierte, leicht sublimierbare, unter 100° schm. Base. — *Dimethyl-(1,5)-cyclohexandion-(2,3)-dioxim* (XXV.). Das aus dem Dibromid des Dimethyl-(1,3)-cyclohexanons-5 gewonnene Diosphenol, $C_8H_{12}O_2$ vom F. 71—72° (LIEBIGS Ann. 414. 326) wurde nun aus dem Δ' -Dimethyl-1,5-cyclohexanon-3 durch Anlagerung von 2OH u. Abspaltung von W. dargestellt u. ergab obiges Dioxim vom F. 163—164° u. von oranger Nickelkomplexfärbung. — *Diosphenol* $C_6H_{14}O_2$, aus Isophoron (LIEBIGS Ann. 414. 329) entsteht auch aus Isophoron mit verd. Permanganat u. Dest. des angesäuerten Filtrates; es liefert ein Dioxim, *Trimethyl-(1,4,4)-cyclohexandion-(2,3)-dioxim* (XXVI.), Krystalle vom F. 177—178°, dessen Lsg. mit Ni-Salzen einen orangegelben, nicht swl. Nd. gibt. (LIEBIGS Ann. 437. 148 bis 186. Göttingen, Univ.)

BLOCH.

F. Raschig, *Konstitution organischer Schwefligsäure-Derivate*. In den ω -Sulfosäuren, welche aus Aldehyd-Bisulfitverb. entstehen, ist S direkt an C gebunden, z. B. hat die ω -Sulfosäure aus Phenol und Formaldehyd-Bisulfit die Konst. $HO-C_6H_4-CH_2-SO_2-OH$. Die aus Anilin, Methylamin usw. in $Cl_2O-NaHSO_3$ entstehenden, ebenfalls als ω -Sulfosäuren bezeichneten Körper gehören jedoch nicht zu den wahren Sulfosäuren, denn sie spalten sich sehr leicht wieder in organ. Base, Aldehyd u. SO_2 ; mit KCN wird Sulfit abgespalten u. es entstehen die ω -Cyanide. Diese Verb. enthalten den S nur in lockerer Bindung, wie *Formaldehyd-Bisulfit* selbst, das die Konst. $H_2C=SO_2=O$ hat. Durch Red. des exponierten O entsteht ohne Zerstörung der SO_2 -Gruppe (vgl. S. 1069) die Verb. von CH_2O mit Sulfoxylsäure $H_2C=SO_2$, deren Na-Salz, der *Rongalit*, Na direkt an C gebunden enthält. Alle Aldehyd- u. Ketonbisulfitverb. enthalten das Metall direkt an C gebunden, danach ist *Acetonbisulfit* $NaH_2C-C(=O)-SO_2=O$ u. *Benzaldehyd-Bisulfit*

$C_6H_5-CNa=SO_2=O$. Die Fähigkeit der SO_2 -Gruppe, den an benachbarte C-Atome gebundenen H durch Metall ersetzbar zu machen, nimmt mit der Entfernung des C von der SO_2 -Gruppe ab, beim dritten C von S aus gerechnet scheint diese Eigenschaft nicht mehr vorhanden zu sein, Benzophenon gibt daher mit Bisulfit keine Verb. Die Verb. von *Phenanthrenchinon* mit einem Mol. $NaHSO_3$ wird durch die Annahme erklärt, daß das 2. Ketonsauerstoffatom sich mit 1 Mol. W. zu $C(OH)_2$ löst u. ein H der Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt werden kann. Die freien Säuren dieser Salze sind eine gewisse Zeit beständig, beim Aceton läßt sich die freie Säure sogar direkt durch Einleiten von SO_2 in Aceton herstellen. Die Entstehung der wahren ω -Sulfosäuren aus *Phenolen* u. Formaldehyd-Bisulfit wird erklärt durch $HOC_6H_5 + NaHC=SO_2=O \rightarrow HO \cdot C_6H_4-CH_2SO_2-ONa$, dabei muß man sich vorstellen, daß Formaldehyd-Bisulfit für Augenblicke eine innere Aton-

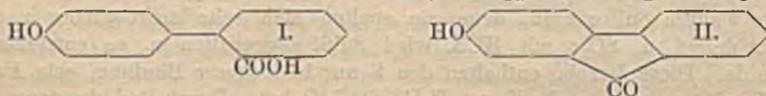
verschiebung zu $\text{—HC—SO}_2\text{—ONa}$ erleidet, u. das C mit den beiden freien Valenzen in das Phenolmolekül eingreift. Andererseits wirkt die Gruppe S=O ähnlich wie C=O u. verbindet sich mit Aminen, wodurch die falschen, unbeständigen ω -Sulfosäuren erklärt werden:



Die Sauerstoffseite der H_2SO_3 spielt auch eine Rolle beim Ersatz der Aminogruppen aromat. Amine durch Hydroxylgruppen bei Ggw. von schwefliger Säure, dabei entsteht z. B. mit *Naphthylamin* der Zwischenkörper $\text{II—SO}_2\text{—NH}_2\text{C}_{10}$, welcher durch intramolekulare Verschiebung in $\text{H—SO}_2\text{—HNHC}_{10}$ übergeht. In alk. Lsg. ist beim Zerfall die Neigung zum Ersatz der Aminogruppe im Kern durch die Hydroxylgruppe größer als die Neigung zur Trennung der Sulfogruppe vom N, in saurer Lsg. ist es umgekehrt. Die Sulfosäure der *Metanilsäure*, $\text{HO}_3\text{S—C}_6\text{H}_4\text{—NHSO}_3\text{H}$ läßt sich mit Alkali in Phenolmetasulfosäure $\text{HO}_3\text{S—C}_6\text{H}_4\text{—OH}$ u. $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ spalten. — Die Entstehung der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ durch Red. von Bisulfit u. H_2SO_3 mit Zn läßt sich in einfacher Weise nur durch die tautomere Form der H_2SO_3 erklären, primär entsteht H_2SO_2 , welche mit einem unveränderten H_2SO_3 -Mol. unter Austritt von W. $\text{H}_2\text{SO}_2\text{=SO}_3$ bildet. Die Doppelbindungen der beiden S-Atome läßt sich leicht spalten z. B. bei Einw. von Aldehyden, dabei entstehen Gemische von Aldehydverb. von H_2SO_2 u. H_2SO_3 . (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 242—49. Sep. v. Vf.)

JOSEPHY.

Ch. Courtot und R. Geoffroy, *Sulfonierung des Fluorens*. Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf *Fluoren* entsteht *Fluoren-2-sulfonsäure*, silberglänzende Blättchen, F. 154—155°, Chlorid F. 164°, Amid F. 211°. Der Nachweis der 2-Stellung der SO_2H -Gruppe in dieser schon früher von HODGKINSON u. MATTHEWS (Journ. Chem. Soc. London 43. 163 [1883]) dargestellten Verb. wurde auf folgendem Wege erbracht: Mit KMnO_4 entstand ein *Sulfofluoren*, K-Salz goldgelb, Sulfochlorid F. 192°, Oxim citronengelb, das in der NaOH-Schmelze bei 300° *Oxydiphenylcarbonsäure* (I) gab, F. 206°; beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 entstand aus I *Oxyfluoren* (II), rot, F. 211°, beim Erhitzen mit CaO *p-Oxydiphenyl*, F. 161°, Acetylderiv. F. 87°; demnach befindet sich die SO_2H -Gruppe auch in p-Stellung zur Di-



phenylbindung. Die Fluorenmonosulfonsäure geht bei Einw. von Chlorsulfonsäure oder konz. H_2SO_4 über in *Fluoren-2,7-disulfonsäure* (vgl. J. SCHMIDT, RETZLAFF u. HAID, LIEBIGS Ann. 390. 210; C. 1912. II. 1212), die durch Oxydation übergeht in *Fluorendisulfonsäure*, Dichlorid F. 321°, Oxim citronengelb; aus diesem Keton entsteht durch Alkalischemelze *Dioxydiphenylcarbonsäure*, F. 280° (korr.), die durch Abspaltung von CO_2 übergeht in *p,p'-Dioxydiphenyl*, F. 274° (korr.), Diacetylderiv., F. 163—164° (korr.). Daß eine Umlagerung der SO_2H -Gruppen bei der Alkalischemelze nicht stattfindet, ergibt sich daraus, daß beim Erhitzen von Fluorendisulfonsäure mit PCl_5 *2,7,9,9-Tetrachlorfluoren* entsteht, das ident. ist mit dem von J. SCHMIDT u. WAGNER (LIEBIGS Ann. 387. 160; C. 1912. I. 1116) über *2,7-Dinitrofluoren* erhaltenen Tetrachlorderiv. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2259 bis 2262.)

HABERLAND.

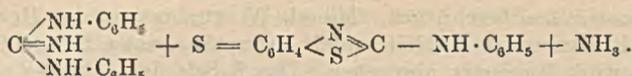
Herbert Joseph Seymour King, *Untersuchungen über Chromammine*. Teil I. *Salze von Nitro- und anderen Farbstoffen*. (Vgl. MORGAN u. RING, Journ. Chem. Soc. London 121. 1723; C. 1923. I. 1276.) Die l. e. in ihrem Verh. gegenüber Kobaltamminsalzen untersuchten Nitrofarbstoffe (*Pikrinsäure*, *Dipikrylamid*, *2,4-Dinitro- α -naphthol* u. seine *7-Sulfonsäure*) verhalten sich gegenüber Chromamin-

salzen ebenso wie l. c. beschrieben. Mit sd. W. werden aus den Hexamminsalzen 3, aus den Pentamminsalzen 2NH_3 rasch abgespalten unter B. von $\text{Cr}(\text{OH})_3$, das übrige NH_3 wird langsamer abgegeben. Das K-Salz des Nitroso- β -naphthols verhält sich gegen Chromamminsalze ebenso, wie früher (vgl. MORGAN u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 119. 704; C. 1921. III. 614) gegen Kobaltamine. Hexamminchromisalz u. Alizarin bilden kein n. Salz, sondern nur Monoderviv.; das 2-Hexamminchromializarinat ist weniger beständig als die entsprechenden Salze der Nitrofarbstoffe, denen das Hexamminchromisalz der Pikraminsäure in seiner Beständigkeit gleicht.

Versuche. Chloropentamminchromisalze der Nitrofarbstoffe: *Pikrat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2$, dargestellt wie die folgenden Salze durch doppelte Umsetzung von Chloropentamminchlorid + NH_4 -Salz der Säure; aus h. W. orangefarbene Nadeln; bei 140° werden nur 0,25-Mol NH_3 abgegeben. — *Dipikrylamid*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_7)_2$, amorphe, karmoisinrote Verb. — 2,4-Dinitro- α -naphtholsalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$, ziegelrot, amorph, 3 Mol W. werden bei 110° abgegeben. — 2,4-Dinitro- α -naphthol-7-sulfonat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_2\text{S})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe Nadeln, bei 100° werden $2\text{H}_2\text{O}$ abgegeben. — Hexamminchromisalze: *Pikrat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2$, gelbe Nadeln, die anfangs $2\frac{1}{2}$ Mol H_2O enthalten, die beim Stehen im Vakuum über P_2O_5 abgegeben werden. — *Dipikrylamid*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_7)_2$, $2\frac{3}{5}\text{H}_2\text{O}$, scharlachrot amorph. — 2,4-Dinitro- α -naphtholsalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2)_2$, $8\text{H}_2\text{O}$, ziegelrot, amorph, $4\text{H}_2\text{O}$ werden bei 100° abgegeben. 2,4-Dinitro- α -naphthol-7-sulfonat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_2\text{S})_2$, $12\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe Nadeln, bei 100° werden $10\text{H}_2\text{O}$ abgegeben; 2std. Kochen mit W. führt zu fast vollständiger Abspaltung von NH_3 unter B. von $\text{Cr}(\text{OH})_3$. — Salze des 2,3,6-Trinitrophenols: *Chloropentamminkobaltisalz*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2$, aus 2,3,6-Trinitrophenolkalium + Chloropentamminkobalttrichlorid, hellscharlachrot, amorph. — *Hexamminchromisalz*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2$, orangefarben; wird bei 100° rot, danach dunkelbraun unter Zers. — *Hexamminchromi-1-nitroso- β -naphthol*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$, grün, amorph; mit sd. W. wird in 45 Min. alles NH_3 abgegeben, wobei das Cr-Salz des Nitroso- β -naphthols entsteht; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wird nicht gebildet. 3std. Erhitzen auf 100° entfernt ebenfalls NH_3 vollständig. — 2-Hexamminchromi-1,2-dioxyanthrachinon, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$, $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus Hexamminchrominitrat + Di-K-Salz des Alizarins; violett, wss. Lsg. rötlichviolett, durch HCl zers. in freies Alizarin. NH_3 wird nur nach langem Kochen mit W. vollständig abgegeben. — *Hexamminchromipikramat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_3)_2$, schokoladenbraun, wss. Lsg. rot, Lsg. in konz. H_2SO_4 braun, in NaOH rot; durch konz. HCl Zers.; mit sd. W. werden leicht 3NH_3 abgespalten unter B. von $\text{Cr}(\text{OH})_3$. — *Hydroxopentamminkobaltisalz der 2,4-Dinitro- α -naphthol-7-sulfonsäure*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_2\text{S})_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, durch Zugeben der aus Aquopentamminkobaltchlorid + feuchtem Ag_2O erhaltenen Hydroxydsg. zur Sulfonsäure; orangefarben; bei 100° wird nur $\frac{1}{3}$ des W. abgegeben. — *Hydroxopentamminchromipikrat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2$, $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gelbe Krystalle; W. wird nach längerem Stehen im Vakuum über P_2O_5 abgegeben, ebenso 2% NH_3 . — *Hydroxopentamminchromisalz des Dipikrylamids*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}](\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_7)_2$, H_2O , hellscharlachrot, amorph. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1329—37. London, Univ.)

HABERLAND.

G. Bruni und T. G. Levi, Reaktionen einiger substituierter Guanidine mit Thioharnstoff. Ebenso wie die als Vulkanisationsbeschleuniger wirksamen substituierten Thioharnstoffe liefern auch die in gleicher Weise verwendbaren phenylierten Guanidine mit S bei 260 — 270° Mercaptobenzothiazol (vgl. BRUNI u. ROMANI, Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 351; C. 1921. IV. 1276). Erhitzt man Diphenylguanidin mit S in sd. Anilin unter Rückfluß, so entsteht Anilinobenzothiazol offenbar nach der Gleichung:

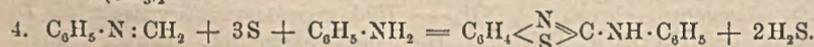
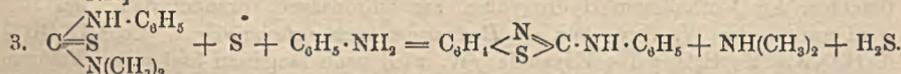
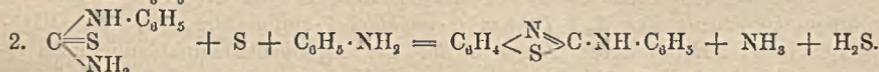
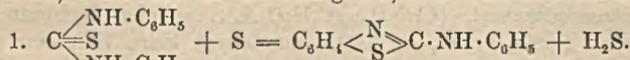


(Gazz. chim. ital. 54. 398—401. Milano, Soc. Ital. PIRELLI.)

SPIEGEL.

G. Bruni und **T. G. Levi**, *Ewige Reaktionen für Synthesen des Benzothiazols und seiner Derivate*. Die Rkk., nach denen sich der Benzothiazolkern bildet, können eingeteilt werden in: I. Vorgänge, bei denen eine aromat. Substanz einfließen, die zum Schlusse eines S-haltigen Ringes führen können, z. B. Oxydationen unterworfen wird (1-Methylbenzothiazol aus Thioacetanilid, 1-Anilinbenzothiazol aus Thiocarbanilid, Mercaptobenzothiazol aus Phenylsenfö u. S). — II. Vorgänge, bei denen freier S auf S-freie N-haltige aromat. Verb. einwirkt (Benzothiazol selbst aus Dimethylanilin, B. des Dehydrothiotoluidins). Eine neue Entw. in II. brachten die gleichzeitigen Entdeckungen von **BRUNI** u. **ROMANI** (vgl. auch vorst. Ref.) u. **BEDFORD** u. **SEBRELL** (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 25; C. 1922. II. 883) betreffs der Bedeutung von Benzothiazolderiv. für die Vulkanisationsbeschleunigung. Mercaptobenzothiazole. *Mercaptobenzothiazol* wird auch aus *Monophenylbiguanid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, durch Erhitzen mit S erhalten. Bei der B. aus den phenylierten Guanidinen entsteht viel NH_3 , weniger H_2S . Es entsteht ferner mit S aus *Phenylecyanamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$. Die früher von **BRUNI** u. **ROMANI** beobachtete Entstehung aus *Methylenanilin* u. S verläuft nicht so einfach, wie früher angenommen. Das Hauptprod. dabei ist zunächst *Thiocarbanilid*, das Mercaptobenzothiazol entsteht dann sekundär aus diesem oder aus Anilinbenzothiazol (vgl. unten).

Anilinbenzothiazole. Das *Anilinbenzothiazol* entsteht analog wie aus Diphenylguanidin (vgl. vorst. Ref.) auch aus *Monophenylbiguanidin* bei Erhitzen mit S in Anilin unter Rückfluß in sehr guter Ausbeute, in gleicher Weise auch aus den aromat. *Thioharnstoffen*, ohne daß hierbei B. von Mercaptobenzothiazol nachgewiesen werden konnte. Bei Verwendung anderer Lösungsm. von nahestehendem Kp. (Naphthalin, Cumol, Cymol) wurde zwar auch H_2S entwickelt, konnte aber kein kristallin. Prod. gewonnen werden. Es erscheint danach zweifelhaft, ob der Vorgang mit Anilin nach Gleichung 1 verläuft. Daß Anilin sich an der Rk. beteiligen kann, geht daraus hervor, daß Anilinbenzothiazol mit guten Ausbeuten auch aus *Monophenyl-* u. *Phenyldimethylthioharnstoff* sowie aus *Methylenanilin* entsteht, wofür nur die Gleichungen 2, 3 u. 4 in Betracht kommen. Im letzten Falle



entsteht auch *Benzothiazol*. Anilinbenzothiazol gibt bei Erwärmen mit S im Rohr auf 300° kleine Mengen *Mercaptobenzothiazol*, größere bei gleichzeitiger Ggw. von Anilin bei 270° . — *Benzothiazol* hatte Kp. $228\text{—}231^\circ$ (230° nach **MÖHLAU** u. **KROHN**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 60) u. gab mit S bei 340° *Mercaptobenzothiazol*. (Gazz. chim. ital. 54. 402—10. Soc. Ital. PIRELLI.)

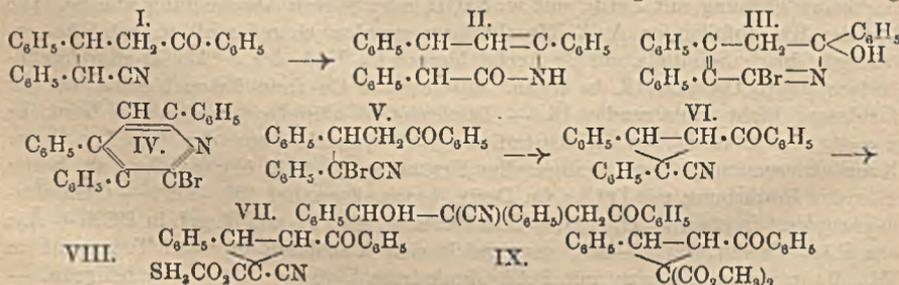
SPIEGEL.

Gilbert T. Morgan und **Charles Raymond Porter**, *Einwirkung von Selen-tetrachlorid auf Di- und Triketone. Selenphenylacetyl- und β -Phenylpropionylacetone*. (Vgl. **MORGAN**, **DREW** u. **BARKER**, Journ. Chem. Soc. London 121. 2432; C. 1923.

β -Phenylpropionylaceton aus β -Phenylpropionsäureäthylester in Bzl. + Na + Aceton, nach 12-std. Stehen Zers. mit Eiswasser, Ausschütteln mit Bzl.; wss. Lsg. mit CH_3COOH neutralisiert u. mit Cu-Acetat geschüttelt; bei überschüssigem Cu-Acetat fällt ein Gemisch der Cu-Salze des genannten Diketons u. der β -Phenylpropionsäure aus; trennbar durch Extraktion mit Bzl., worin letzteres weniger l. Cu-Salz des β -Phenylpropionylacetons, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Cu}$, aus Bzl. hellblaue Krystalle, F. 157 bis 159° ; hieraus β -Phenylpropionylaceton, Kp.₁₀ 164—166°, *p*-Nitrobenzolazoderivat, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, aus Aceton, A. oder Eg. dunkelgelbe Nadeln, F. 131—132°, wl. in PAc. — Aus dem Cu-Salz in Chlf. + SeCl_4 ($\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt) nach Waschen mit Ä. + A. aus der Waschfl. β -Chlor- β -phenylpropionylaceton, farbloses Öl; Cu-Deriv., $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Cu}$, aus Bzl. + CCl_4 hellgrüne Krystalle, Sintern bei 191° , F. 194—196°. Unl. in A. ist Selen- β -phenylpropionylaceton, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Se}_2$ (I., $x = 2$), aus Bzl. hellgelbe Blättchen, Sintern bei 128° , F. 141—142°; keine Färbung mit FeCl_3 . — Diselenbis- β -phenylpropionylaceton (II.; $x = 2$), aus vorigem + HJ, entsteht teilweise auch bei voriger Rk.; Cu-Deriv. F. 152—153°. — Cyanselen- β -phenylpropionylaceton, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NSe}$ (III., $x = 2$), aus PAc. Nadeln, F. 59—61°, ll. in organ. Mitteln; mit FeCl_3 Rotfärbung; Cu-Deriv. grünlichgelb. — 3,5-Dichlor-2,6-dimethylpyron, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{Cl}_2$, durch Schütteln von Bariumdiacetylaceton (4 Mol.) mit SeCl_4 (5 Mol.) in Chlf. (bei -10°), aus Bzl. weiße Nadeln, F. 148—150°, ohne Veränderung destillierbar, ll. in organ. Mitteln außer PAc. Gegen Säuren ziemlich beständig, mit Alkalien u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Zers. — 3-Chlor-5-acetyl-4-oxy-2-methylfuran, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Cl}$ (V.), aus vorigem + h. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, aus PAc. Nadeln, Sintern bei 80° , F. 83—84°, wl. in W., ll. in organ. Mitteln; ll. in w. NaOH, hieraus Na-Salz; mit sd. HNO_3 wird Cl abgespalten; Cu-Deriv., $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{Cl})_2$, l. in Chlf. u. Bzl., wird bei 170° braun, Zers. bei 255—260°. — Trichlordiacetylaceton, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{Cl}_3$, entstand bei dem Vers., V. durch direkte Chlorierung von Ba-Diacetylaceton darzustellen; aus PAc. Nadeln, F. 105—106°, gibt keine Färbung mit FeCl_3 . (Journ. Chem. Soc. London 125. 1269—77. Birmingham, Univ.)

HABERLAND.

E. P. Kohler und Charles F. H. Allen, δ -Ketonitrile und ihre Beziehung zu cyclischen Verbindungen. III. (II. vgl. KOHLER u. SOUTHER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2903; C. 1923. III. 491.) Vff. lagern Benzyleyanid an Benzalacetophenon u. erhalten 2 stereoisomere Verb. der Formel I.; die daraus durch Behandlung mit alkoh. HCl erhaltenen Ester (F. 150° u. F. 139°) geben bei der Verseifung die gleiche Säure, u. zwar die, welche dem Ester vom F. 139° entspricht. Die beiden isomeren Verb. (I.) lassen sich in Chlf.-Lsg. leicht ineinander umwandeln u. gehen in Eg.-Lsg. in das Tetrahydropyridinderiv. (II.) über. Da das niedriger schm. Nitril (I.) u. Verb. (II.) bei der Veresterung mit methylalkoh. HCl dieselben Verb. liefern, müssen sie eine ähnliche Konfiguration haben. Das niedriger schm. Isomere (I.) gibt bei der Behandlung mit Br nur cycl. Verb. (III. u. IV.), während aus dem höher schm. Nitril (I.) fast ausschließlich Bromverb. mit offener Kette entstehen. Verb. (IV.) ist in den meisten Fällen das einzige Prod. der Bromierung

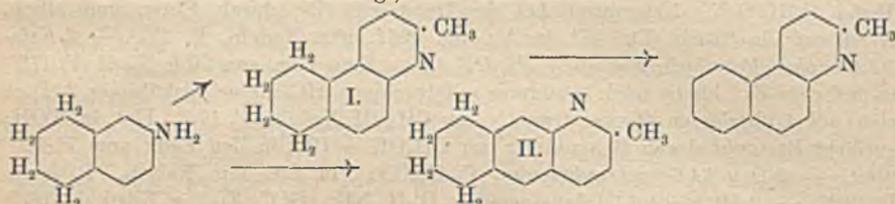


der niedrig schm. Verb. (I.). Aus dem höher schm. Nitril (I.) bildet sich (IV.) gelegentlich in kleinen Mengen; gewöhnlich entstehen 2 stereoisomere α -Bromverbb. der Formel (V.), die bei der Behandlung mit alkal. Reagenzien 3 isomere Cyclopropanverbb., (VI.) liefern. Gegenüber schwachen Basen sind diese beständig; beim Kochen mit K-Acetat werden 2 dieser Verbb. in die dritte umgewandelt; alkoh. KOH verwandelt alle 3 Verbb. unter Ringöffnung in die Oxyverb. (VII.). Zum Vergleich wurde festgestellt, daß die Verbb. (VIII.) u. (IX.) auch gegenüber schwachen Basen sehr empfindlich sind; schon durch $Mg(OCH_3)_2$ wird der Ring gesprengt, während Verb. (VI.) noch unter diesen Umständen nicht angegriffen wird.

Experimentelles. Verb. I., $C_{23}H_{19}ON$. In eine auf den Kp. erwärmte Lsg. von 208 g Benzalacetophenon u. $NaOCH_3$ (1 Mol.) in 750 cem trockenem CH_3OH läßt man unter Rühren 120 g Benzyleyanid im Laufe von 5 Min. aufzieseln, kocht noch 15 Min. u. säuert mit 65 cem Eg. an. Die beim Abkühlen in einer Kältemischung abgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt, mit Ä. gewaschen u. mit 800 cem A. zur Trennung von der trimolekularen Verb. (s. u.) ausgekocht. Durch fraktionierte Krystallisation aus A. u. schließlich aus CH_3OH werden die beiden Stereoisomeren (Prismen) getrennt. Verb. vom F. 118°. Aus wenig CH_3OH auf Zusatz von W. — Verb. vom F. 109°. Die Löslichkeit in h. u. k. CH_3OH ist fast dieselbe. — α, β -Diphenyl- γ -benzoylbuttersäuremethylester, $C_{24}H_{22}O_3$. Aus den Nitrilen in CH_3OH mit HCl. Aus CH_3OH Nadeln vom F. 150° (aus Verb. vom F. 118°) u. F. 139°. — α, β -Diphenyl- γ -benzoylbuttersäure, $C_{28}H_{26}O_3$. Durch Verseifung der Nitrile nicht zu erhalten. Durch Hydrolyse der Ester mit Alkalien. Aus CH_3OH Nadeln, F. 239°. Liefert reesterifiziert den Ester vom F. 150°. — Trimolekulare Verb., $C_{38}H_{31}O_2N$. Nebenprod. bei der Darst. von (I.); durch Einw. von alkoh. KOH auf die Nitrile (I.). Wl. in A.; aus Chlf. mkr. Nadeln, F. 257°. — 2-Keto-3,4,6-triphenyltetrahydropyridin, $C_{23}H_{19}ON$ (II.). Eine Lsg. von 20 g Nitril (F. 118°) in 300 cem Eg. bleibt nach Sättigung mit trockenem HCl unter Eiskühlung 2 Tage sich selbst überlassen (Zimmertemp.). Aus CH_3OH Nadeln, F. 173°. Unl. in KOH; entfärbt Br; gelbt durch Behandlung mit $CH_3OH + HCl$ in den Ester vom F. 139° über. — 2-Oxy-3,4,6-triphenylpyridin, $C_{23}H_{17}ON$. In Eg. mit $NaNO_2$. Prismen, F. 263°. — 2-Brom-3,4,6-triphenylpyridin, $C_{23}H_{16}NBr$ (IV.). Zu 5 g Nitril (F. 109°) in h. Eg. fügt man ein wenig Br u. 5 cem Eg. langsam zu der sd. Lsg. (20 Min.). Aus A. Nadeln, F. 110°. Sll. in Ä., Chlf. u. sd. A., mäßig l. in k. A. u. Eg. — 2-Butoxy-3,4,6-triphenylpyridin, $C_{27}H_{25}ON$. Aus CH_3OH Nadeln, F. 94°. — 2-Brom-3,4,6-triphenyl-6-oxydihydropyridin, $C_{23}H_{16}ONBr$ (III.). Bei der Bromierung des Nitrils (F. 109°) in Chlf. als Nebenprod. — Aus CH_3OH Nadeln, F. 100°. — Benzoat, $C_{30}H_{22}O_2NBr$. Aus CH_3OH Stäbchen, F. 137°. — α -Brom- α, β -Diphenyl- γ -benzoylbutyronitril, $C_{23}H_{18}ONBr$ (V.). 30 g Nitril (F. 118°) in 100 cem Chlf. werden bromiert (s. o.); die Lsg. wird dann noch 20 Min. lang gekocht. Durch CH_3OH wird die niedriger schm. Verb. extrahiert. Aus CH_3OH , F. 131°. F. des Isomeren 172°. Beide krystallisieren in Tafeln. Bei der Behandlung mit Eg. + HCl geht die Verb. vom F. 131° zunächst in das Isomere u. dann in 2-Brompyridin über. — Cyclopropanverb. von den FF. 143, 172 u. 178°, $C_{23}H_{17}ON$ (VI.). Eine Lsg. von 10 g Br-Verb. (V.) u. 20 g geschm. K-Acetat in 50 cem trockenem CH_3OH kocht man 5 Stdn. auf dem Wasserbad. Man schüttelt mit W. durch u. fügt dann Ä. hinzu. An der Grenzschicht scheidet sich nach dem Schütteln die Verb. vom F. 172° ab. Aus Bzl. oder Eg. Prismen. Beim Verdampfen des Ä. bleibt die Verb. vom F. 143° zurück; aus CH_3OH Prismen. — Die Verb. vom F. 178° bildet sich bei längerem Erhitzen mit K-Acetat, auch aus den anderen beiden Isomeren in CH_3OH -Lsg. Aus Essigsäure Nadeln. Dest. bei 275° (29 mm) fast ohne Zers.

über. — Die 3 Cyclopropanderiv. werden mit Zn-Staub u. Eg. leicht zu den Nitrilen (I.) reduziert, u. zwar liefert die Verb. vom F. 172° das Nitril vom F. 109° u. die beiden anderen das Isomere. — β -Cyan- β,γ -diphenyl- γ -oxybutylphenon, $C_{23}H_{19}O_3N$ (VII.). Man erhitzt 5 g Cyclopropanderiv., in 60 ccm CH_3OH suspendiert, mit 1 g KOH in 4 ccm W. (5 Stdn.). Auf Zusatz von W. fällt ein bald erstarrendes dickes Öl. Bei Anwendung der Verb. vom F. 172° liegt der F. bei 156° — aus CH_3OH Nadeln —, während die beiden anderen Isomeren ein Prod. vom F. 218° — aus Eg. Nadeln — liefern. Sie lassen sich leicht ineinander umwandeln. Letztere Verb. ist swl. in Ä., mäßig l. in Aceton u. Essigester, ll. in Eg. — Acetat, $C_{23}H_{21}O_5N \cdot H_2O$. Aus CH_3OH + W. Nadeln, F. 121°. Die wasserfreie Form, durch Erwärmen mit CH_3COCl erhalten — krystallisiert in mkr. Tafeln, F. 142°. α -Phenyl- α -cyan- α,β -dibenzoyläthan, $C_{23}H_{17}O_2N$. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. Aus CH_3OH Prismen, F. 206°. — α -Cyan- β -benzoyl- β -benzalpropionsäuremethylester, $C_8H_5CH=C(CO_2C_2H_5)-CH(CN)COOCH_3=C_{19}H_{15}O_3N$. Man schüttelt 15 g der Verb. (VIII.) mit einer Suspension von $Mg(OCH_3)_2$ aus 6 g Mg u. 100 ccm CH_3OH bei Ggw. einer Spur $HgCl_2$ 20 Min. u. gießt dann in eine Mischung von Eis + HCl. Aus CH_3OH Prismen, F. 104°. Red. in Aceton-Lsg. $KMnO_4$; lagert aber nicht Br an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1522—34. Cambridge [Mass.]) SONN.

J. Lindner, Mara Djulgerowa und Alfred Mayr, Verlauf der Chinaldinsynthese beim β -Aminotetralin. Vff. prüften das Verh. von β -Aminonaphthalintetrahydrid (β -Aminotetralin) bei der Chinaldinsynthese. Sie fanden, in Übereinstimmung mit der theoret. Annahme, daß in diesem Falle, im Gegensatz zu hydrierten Chinolinderiv. (vgl. J. LINDNER, Monatshefte f. Chemie 42. 421; C. 1922. III. 723) die Rk. im zweifachen Sinne erfolgt, nach dem Schema:

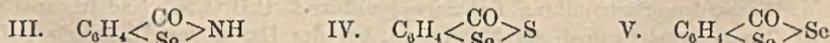
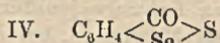
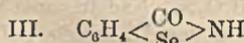
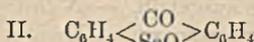
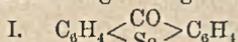


Versuche. Mit β -Aminotetralinchlorhydrat (β -Benzoylamino-tetralin, $C_{17}H_{17}NO$, Nadelchen aus Ä., F. 167°). Chinaldinsynthese mit 2-facher Menge rauchender HCl u. $2\frac{3}{4}$ Mol. Acetaldehyd unter Eiskühlung u. nachherigem Erwärmen auf dem Wasserbad. Aufnahme mit A., dabei Absonderung einer zähen, dunklen in Bzl. l. Harzmasse. Die alkoh. Lsg. neutralisiert. Beim Abdunsten von A. Scheidung der entstandenen Base von der wss. Fl., diese mit Bzl. ausgeschüttelt. Dest. bei 190 bis 220° im CO_2 -Strom u. vermindertem Druck. Destillat rötlich, zähfl., nur zum Teil krystallisiert. — Reinigung der Chinaldinbasen durch Pikratfällung; sie geben auch Fällungen mit $K_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, HJ , H_3PO_4 , K_1FeCy_6 . Das Pikrat wird in salzsaurer oder alkoh. Lsg. gefällt. Hellgelbe Plättchen u. Nadeln aus h. A., dann Lösen in Chlf. u. Fällen mit viel CCl_4 . Trennung der beiden Basen. 1. durch verschiedene Löslichkeit der Pikrate in sd. W.; 2. durch Überführung der Pikrate in Bromide u. wiederholtes Auskochen mit Bzl., worin sich hauptsächlich das Bromid der linearen Base (II.) löst; 3. durch verschiedene Löslichkeit der Halogenide in einem A.-Ä.-Gemisch. — 5,6-Tetramethylenchinaldin, $C_{14}H_{15}N$ (I.). Durch Zers. des Pikrats mit NH_3 . Aus PAe. farblose Krystalle, F. 57°. — Chlorid $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$. F. 240°. Nicht hygroskop. — Bromid, $C_{14}H_{15}N \cdot HBr$. Nicht hygroskop. Feine Nadeln aus A.-Ä., F. 220°. — Chromat. Orangefarbig, später braun. Mit $HgCl_2$ gibt I. eine lichte, käsige Fällung von mkr. Nadeln. — Ferrocyanid, ($C_{14}H_{15}N_2K_3H_2FeCy_6$ (?), sehr feinkrystallin. — Pikrat, auch in sd.

H₂O nur in Spuren l., desgleichen in A. zu 1—2%, F. 190°, lichtgelbe Nadeln. — 6,7-Tetramethylenchinaldin, C₁₄H₁₅N (II), ebenfalls aus dem Pikrat. Weiche Krystallmasse, sl. in organ. Lösungsm., swl. in W. Aus alkoh. Lsg. Abscheidung von Öl bei H₂O-Zusatz, F. 45°. — Chlorid, C₁₄H₁₅N·HCl. Aus h. Bzl. farblose Nadelchen. Hygroskop. F. 209—212° (Dunkelfärbung). — Bromid, C₁₄H₁₅N·HBr, kurze Nadeln, F. 212° (Dunkelfärbung). Nicht hygroskop. — Mit Sublimat gibt II. weiße Fällung. — Ferrocyanid, (C₁₄H₁₅N)₂K₂H₂FeCy₆ (?), schwach grügelber Nd. — Pikrat, in h. W. etwas mehr l. als das der Base I., in h. A. wie das von Base I., F. 206°. Nadeln, im Gegensatz zum Pikrat von I. häufig an den Enden einfache oder doppelte Abschrägung. — Konstitutionsbest. Durch Überführung von I. mittels Dehydrierung in das β-Naphthochinaldin (vgl. von BRAUN u. GRUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1710; C. 1922. III. 554) durch Dest. im CO₂-Strom bei ca. 700° vom F. 81,5—82°. — Pikrat, F. 218°. (Monatshefte f. Chemie 44. 337—48. Graz u. Innsbruck, Univ.)

TENNENBAUM.

R. Lesser und R. Weiß, Über selenhaltige aromatische Verbindungen. VI. (V. vgl. LESSER, SCHÖELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2510; C. 1914. II. 935.) Vom Selenoxanthon (I.) wird ein bequemerer Verf. der Darst. angegeben. In dem Additionsprod. von Chromsäure ist das Selenoxanthon bereits oxydiert, so daß die Additionsverb. eine solche an das Selenoxydxanthon (II.) vorstellt, das Spaltungsprod. des chromsäurehaltigen Körpers aber Selenoxydxanthon selbst war. Vom reaktionsfähigen Chlorselenophenol-o-carbonsäurechlorid, Cl·Se·C₆H₄·CO·Cl, werden eine Anzahl Umsetzungen mitgeteilt.

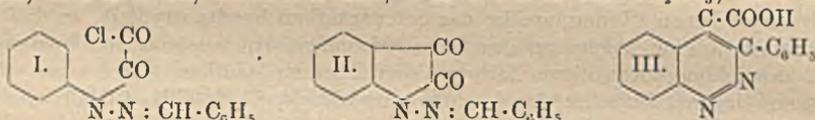


Selenoxanthon (I.), Darst. aus Chlorselenophenol-o-carbonsäurechlorid mit AlCl₃ in Bzl.; Krystalle (aus A.); F. 191—192°; gibt mit Chromsäure Verb. C₁₃H₉O₄Se·CrO₃, daraus mit Ammoniak das Selenoxydxanthon, C₁₃H₉O₄Se (II.), Krystalle (aus A.); Zersetzungspunkt bei 236—237°; enthält lufttrocken wechselnde Mengen W. — Verb. C₁₄H₁₀OSe; aus Chlorselenophenolcarbonsäurechlorid, AlCl₃ u. Toluol; schwach gelbliche Nadelchen (aus Bzn.); F. 112—113°; werden von konz. H₂SO₄ mit orangefarbener Farbe gelöst. Es bleibt dahingestellt, ob Methyl in β¹- oder in β²-Stellung steht. — Benzoylselenimid, C₇H₅ONSe (III.); aus dem Chlorid in Bzl. mit NH₃; Nadeln oder auch Tafeln (aus A.); F. 234—235°; durch Impfen lassen sich beide Formen ineinander überführen, u. beide geben in alkoh. Lsg. mit FeCl₃ Rotfärbung. — Alkalisalze, in überschüssigem Alkali wl. seidenglänzende Nadeln; Chromsäureadditionsverb., C₇H₅ONSe·CrO₃. — Benzoylselenacetylimid, C₉H₇O₂NSe; aus dem Imid mit Essigsäureanhydrid; perlmutterglänzende Tafeln, die sich von etwa 130° an gelb färben u. bei 172—174° schm.; l. in h. Eg. mit gelblicher Farbe, die beim Abkühlen verschwindet. — Benzoylselenmethyylimid, C₈H₇ONSe; aus dem Chlorid in Bzl. mit gasförmigem Methylamin; auch aus dem Ag-Salz des Benzoylenimids mit CH₃J auf dem Wasserbad; diamantglänzende Prismen von schwach gelblichem Schimmer (aus Bzl.); F. 159—160°. — Benzoylselenäthylimid, C₉H₉ONSe; Nadeln (aus Bzn. vom F. 90—100°); F. 102—103°. — Benzoylselenphenylimid, C₁₃H₉ONSe; aus dem Chlorid u. Anilin in Ä.; Nadeln (aus A.); F. 182—183°. — Benzoylselen-o-tolyylimid, C₁₄H₁₁ONSe; Stäbchen (aus A.); F. 187—188°. — N,N'-Methylen-di(benzoylselenimid), C₁₅H₁₀O₂N₂Se₂ = CH₂(C₇H₄ONSe)₂; aus Selenimidkalium in Amylalkohol mit Methylenjodid; Nadeln (aus Nitrobenzol); F. 331—332°. — Benzoylselensulfid, C₇H₄ONSe (IV.); aus dem Chlorid in Aceton mit im Krystallwasser geschmolzenem Schwefelnatrium; orangefarbene Prismen (aus Bzn.); F. 83—84°; konz. H₂SO₄ löst mit gelber Farbe. — Benzoyldiselenid, C₇H₄OS₂ (V.); aus K₂CO₃,

H_2Se u. dem Chlorid in Aceton; rote Krystalle (aus Bzn.); F. 91—92°; konz. H_2SO_4 löst mit gelber Farbe. — *Dibenzylselenid*, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se]_2$; Darst. durch Schütteln von Benzylchlorid mit einer Lsg. von rotem gefällten Se in kristallisiertem Schwefelnatrium; gibt mit HNO_3 (D. 1,4) *benzylselenige Säure*, $C_{12}H_{10}O_2Se = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeO_2H$; Tafeln; F. 122—123°. — $C_{14}H_{14}O_4Se_2 \cdot Ba + 2H_2O$; Stäbchen. — $C_{14}H_{14}O_4Se_2 \cdot Ca + 6H_2O$; Tafeln. Die Säure gibt mit PCl_5 Dibenzylseleniddichlorid, $C_{14}H_{14}Cl_2Se = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot 2SeCl_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1077—82. Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

BLOCH.

R. Stollé und W. Becker, *Über N-Aminoisatin*. (Vgl. NEBER u. KEPPLER, S. 653.) *N^β-Benzal-N^α-phenylhydrazin-N^α-oxalsäurechlorid*, $C_{15}H_{11}O_2N_2Cl$ (I), aus Oxalylchlorid + Benzalphenylhydrazin in h. Ä.; aus Ä.; F. 110°; mäßig l. in Ä., ll. in Bzl. Die alkoh. Lsg. trübt sich mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. langsam in der Kälte, schnell in der Hitze unter Abscheidung von $AgCl$. — *Benzalphenylhydrazinoxalsäureanilid*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$, farblose Prismen, aus A., F. 200°; unl. in W., wl. in Ä., ll. in h. A. — I. gibt bei 150° oder mit $AlCl_3$ in CS_2 *N-Benzylidenaminoisatin*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (II); ziegelrote Nadeln, aus Bzl. oder A., F. 147°; unl. in W., mäßig l. in Ä., zwl. in h. A., leichter in Bzl.; l. in k. NaOH oder Na_2CO_3 , wird durch



Säuren wieder ausgefällt. — *N-Benzyliden-o-hydrazinobenzoesäure*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, aus benzylidenaminoisatinsäurem Na (aus II. + NaOH) mit H_2O_2 . — II. gibt in konz. HCl u. Wasserdampfbehandlung *Indazolcarbonsäure-3*, $C_8H_6O_2N_2$, Nadeln, aus W., F. 258° (Zers.); entsteht auch als Nebenprod. bei der Darst. von II. mittels $AlCl_3$. — *1-Acetylderiv.*, $C_{10}H_8O_3N_2$, aus h. W., F. 188°; wl. in k., l. in h. W., gut l. in Ä., A.; die Acetylgruppe wird in k. wss. Lsg. abgespalten. — II. gibt in natronalkal. Lsg. auf dem Wasserbade *Phenyl-3-cinnolin-carbonsäure-4*, $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (III), gelbe Blättchen, aus A., F. 244° (Zers.); l. in Ä., unl. in W., Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1123—24. Heidelberg, Univ.)

BUSCH.

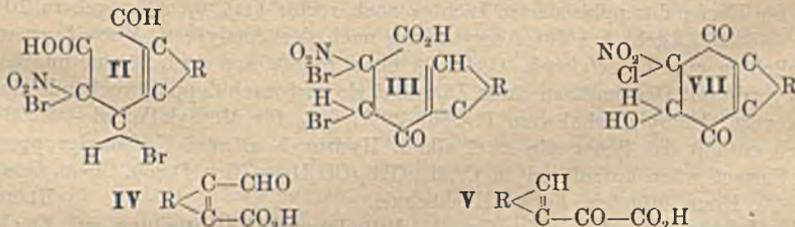
K. Harpuder und H. Erbsen, *Untersuchungen zur „Löslichkeit der Harnsäure“*. I. Verfolgt man die Abhängigkeit der Löslichkeit der Harnsäure von der Rk. experimentell in verschiedenen Puffergemischen systemat., so ergibt sich, daß die ermittelten Übersättigungsgrenzwerte von der Art der Puffersäure nicht vollständig unabhängig sind. Durch Rechnung zeigte sich, daß in Phosphatpuffern Gemische von Harnsäure u. Urat entstehen, in denen die Menge der gel. freien Harnsäure von der $[H^+]$ unabhängig u. annähernd konstant ist u. sich in der Höhe des ersten Löslichkeitswertes hält, während die gebildeten Uratmengen von der konstanten Konz. der freien Harnsäure u. der $[H^+]$ abhängen u. als deren Funktion ohne Rücksicht auf den echten Löslichkeitswert mit steigendem pH zunehmen. Wahrscheinlich ist diese Abhängigkeit prinzipiell allgemeingültig u. gesetzmäßig für das Zustandekommen u. die Konz. übersätt. Uratlsgg. (Biochem. Ztschr. 148. 344—54. Kiel, Med. Klin.)

WOLFF.

Karl Harpuder, *Untersuchungen zur „Löslichkeit der Harnsäure“*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Löslichhaltung einer übersätt. Monouratlsg. hängt von der Ggw. undissoziierter Harnsäure u. Diurat ab, ist daher erst von einem bestimmten pH aufwärts, > 6,7—6,8, möglich. Die Löslichhaltung des Harnsäurekomplexes in sauren Essigsäure- u. Milchsäuregemischen wird auf Übersättigung undissoziierter Harnsäure zurückgeführt, die von den Puffersäuren abhängt. Auch Nichtelektrolyte u. Kolloide vermögen die Löslichhaltung des Harnsäurekomplexes zu begünstigen. (Biochem. Ztschr. 148. 355—69.)

WOLFF.

Hermann Leuchs und Carl Taube, Über die Einwirkung von Halogen auf Kakothelin und verwandte Körper. (Über *Strychnosalkaloide*, XXXXII.) (XXXXI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2472; C. 1924. I. 671.) Die Behandlung von Kakothelin mit Br in W. bei 20° führt zu einer Verb. $C_{21}H_{23}O_8N_3Br_2$ (I), sternförmige Nadeln, die aus KJ in der Kälte J frei macht, mit sd. W. Brompikrin abspaltet u. mit SO_2 die Kakothelinbase nicht regeneriert, sondern das Bromhydrat $C_{21}H_{23}O_8N_3 \cdot HBr \cdot 6H_2O$ liefert, aus n-HBr 3—6-seitige Blättchen, ll. in k. W., daraus jedoch baldige Abscheidung der freien Aminosäure in Nadeln oder Prismen. Die wss. Lsg. gibt in der Kälte mit $AgNO_3$ nur Trübung, erst in Ggw. von HNO_3 fällt $AgBr$; die h. wss. Lsg. mit $AgNO_3$ Abscheidung von Ag. Die Aminosäure gibt ein wl. Chlorhydrat u. Nitrat. Das Bromhydrat wird beim Trocknen bei 100 bezw. 20° im Vakuum, ferner von sd. W. unter Entw. von 1 Mol. CO_2 zu der Verb. $C_{20}H_{23}O_8N_3 \cdot HBr$ abgebaut. Je nachdem man dem Kakothelin o- oder p-chinoide Struktur zuerteilt, wäre in I die Gruppe II oder III anzunehmen. Demnach müßte die Säure von *Hanssen*, $C_{19}H_{22}O_8N_2$, die bei Einw. von 3 Br_2 auf Kakothelin in der Hitze unter Abgabe von CO_2 u. Brompikrin entsteht, als eine γ -Aldehydsäure gemäß IV oder als α -Ketosäure gemäß V aufzufassen sein. Während die 2 $COOH$ -Gruppen bereits nachgewiesen worden sind, konnten bisher keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit einer CO -Gruppe gefunden werden. Analog verhält sich *Methylkakothelin*, das mit k. Br-W. die Verb. $C_{21}H_{23}O_8N_3Br_2 \cdot CH_3Br$ liefert, kleine gelbe Prismen. Daraus mit SO_2 die Verb. $C_{21}H_{23}O_8N_3 \cdot CH_3Br$, Spieße, ll. in h. A., CH_3OH , W., Verh. gegen $AgNO_3$ wie bei der entsprechenden Verb. aus



Kakothelin. Daraus beim Trocknen oder mit sd. W. unter Verlust von CO_2 Verb. $C_{20}H_{23}O_8N_3 \cdot CH_3Br$, aus W. mit Aceton gelbe Blättchen. — Auch das *Nitrochinon der Brucinsulfonsäure I* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 502; C. 1923. I. 952) reagiert mit Br in der Kälte zu der Verb. $C_{21}H_{23}O_{11}N_3SBr_2$, die bereits bei Behandlung mit SO_2 1 Mol. CO_2 abgibt unter B. von $C_{20}H_{23}O_8N_3S$ (VI) (früher als $C_{21}H_{23}O_8N_3S$ beschrieben). Bei stärkerer Red. ($Sn + HCl$) wurde aus dem Bromkörper das salzsaure Amin $C_{20}H_{23}O_8N_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ erhalten, indem gleichzeitig mit dem Übergang $NO_2 \rightarrow NH_2$ 1 Mol. W. verloren geht gemäß:



Die daraus mit Na-Acetat in Freiheit gesetzte Aminosäure krystallisiert aus 200 Tln. h. W. in Prismen. Aus VI entsteht mit Br ein krystallisiertes Prod. $C_{20}H_{23}O_{10}O_3SBr_2$ oder $C_{20}H_{23}O_{10}N_3SBr_2$. — Chlor greift Kakothelin u. Methylkakothelin in ganz anderer Weise an wie Br. Es entstehen zwar formal ähnliche Verbb. $C_{21}H_{23}O_8N_3Cl_2$ u. $C_{22}H_{25}O_8N_3Cl_2$, die indessen viel beständiger als die Br-Körper sind. Die erste bildet gelbe Blättchen, mit 3 Mol. Krystallw., in organ. Lösungsmm. kaum l., wl. in k., zl. in h. W.; mit $AgNO_3$ (auch in Ggw. von HNO_3) in der Kälte keine Fällung, erst in der Hitze $AgCl$ u. Ag. Nitrat aus 3-n. HNO_3 , Krystalle mit $1H_2O$, ll. in W., dann Abscheidung der Base. Die 2. Verb. krystallisiert aus 20 Tln. w. W. in Tafeln oder Prismen mit $5H_2O$. Nitrat aus 3-n. HNO_3 , Nadeln. Beide Substanzen geben erst nach längerem Kochen mit W. Chlorpikrin, regenerieren mit SO_2 nicht die Nitrochinone oder Hydrochinone, lassen sich

damit aber auch nicht in Ggw. von HBr in die aus den Br-Körpern gewonnenen Bromhydrate überführen. Vf. nehmen daher salzartige Bindung des einen Cl u. Anlagerung von HOCl an den Chinonkern gemäß VII an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1092—98. Berlin, Univ.) OHLÉ.

Tomihide Shimizu, *Studien über die teilweise Bromierung des Phlorrhizins*. Durch vorsichtige Eintragen der berechneten Menge Br in gekühlte (Kältemischung) methylalkoh. Lsg. von Phlorrhizin wurde, bei Zusatz von W. ausfallend, kristallisierende Substanz von Zus. eines *Dibromphlorrhizins*, $C_{21}H_{22}O_{10}Br_2$, gewonnen, Nadeln (aus W.), Sintern 130° , F. 180° (Zers.), ll. in CH_4O , A., Essigester, $C_6H_{11}\cdot OH$ u. Pyridin, wl. in h. W., in Ä. u. Chlf., in chem., physikal. u. physiol. Eigenschaften dem Phlorrhizin sehr ähnlich. (Beitr. z. Physiologie 2. 235—38.) SPIEGEL.

E. Wedekind und R. Krecke, *Über das Senegenin (Senegeninsäure), das Endsapogenin aus Radix Senegae*. Aus dem Senegin, dem Saponin aus Radix Senegae, einem gelbweißen Pulver, wurde durch etwa 1-std. Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 das Prosapogenin in Flocken abgeschieden, dieses mit 3%ig. $HClO_4$ aufgeführt u. im Autoklaven 2 Stdn. auf 140° erhitzt u. dieses wiederholt, bis in der Fl. keine Zuckerabspaltung mehr festzustellen war. Der in h. A. gel. trockene Rückstand lieferte mit h. Eg. auf Zusatz von h. W. das Endsapogenin in Form von Nadeln. Für dieses Endsapogenin wird der Name *Senegenin* bezw., da es Säurecharakter hat, *Senegeninsäure* vorgeschlagen. Es ist eine gesätt. Säure von der Zus. $C_{26}H_{44}O_9$, wenn man die Erfahrungstatsache zugrunde legt, daß die meisten Endsapogenine 26 C-Atome enthalten, F. unscharf bei 272° , ll. in A., Aceton u. Ä., unl. in W., dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ($[\alpha]_D$ 0,1568 g gel. in 10 ccm A. = $+38,26^\circ$), geht bei der Acetylierung nach der Analyse u. Verseifung wahrscheinlich in eine *Diacetylverb.*, $C_{30}H_{48}O_8$, über, Spieße aus verd. A. vom unscharfen F. 214° , gibt mit Diazomethan einen *Dimethylester*, schwach doppelbrechende Nadeln aus h. verd. Methylalkohol vom F. $206—208^\circ$; $[\alpha]_D$ für Methylalkohol $+32,09^\circ$. — Danach enthält das Senegenin zwei alkoh. Hydroxyl- u. zwei Carboxylgruppen, u. seine Formel wäre aufzulösen in $C_{24}H_{40}(OH)_2(CO_2H)_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1118—20. Hann.-Münden, Forstl. Hochschule.) BLOCH.

A. Heiduschka, *Über Keratin*. V. Mitteilung. (IV. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 126. 261; C. 1923. III. 312.) Zusammenfassender Vortrag über die Hydrolyse von *Keratin*. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 481—82. Dresden.) JUNG.

E. Biochemie.

G. W. Scarth, *Adhäsion von Protoplasma an der Zellwand und Agenzien, welche dies verursachen*. Vf. beschreibt Fälle von abnormaler Plasmolyse (an Spirogyra), bei welcher das Protoplasma teilweise oder vollständig in Zusammenhang mit den Zellwänden bleibt u. welche verursacht wird von 2- u. 3wertigen Kationen. Von Anionen wirken nur Chromat- u. Bichromat-Ionen. II-Ion beeinflusst die Wrkg. der 3wertigen Ionen. Unterhalb (auf der alkal. Seite) des krit. Punktes (p_H 4—5) bewirken die 3wertigen Ionen Protoplasmaadhäsion proportional ihrer Flockungskraft für negative Kolloide; oberhalb sind sie unwirksam. Waschen mit W. kehrt den Effekt um. *Methylenblau* verhindert bei 3wertigen Ionen die Adhäsion. — Vf. schreibt im Gegensatz zu anderen Autoren (FLURI, Flora 99. 81 [1909]; SZUCS, Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik 52. 269 [1913]) diese abnormale Plasmolyse der Adhäsion zwischen Zellwand u. Protoplasma zu, die auf elektr. Anziehung beruht. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [5] 17. Sekt. V. 137—143. 1923. Montreal, Univ.) KIELHÖFER.

W. A. Crozier, *Eine Mitteilung über die Reaktion des Protoplasmas*. Unter Verwendung von Bromthymolblau, das ungiftig ist u. in viele Zellen (Paramacium usw.) unter diffuser Färbung eindringt, fand Vf. bei p_H des Mediums = 7,3 die Färbung

des Protoplasmas deutlich saurer Rk., $p_{\text{H}} = 6,7$ oder weniger entsprechend, bei *Opalina* sogar = 6,2. Auch bei Nervenzellen von Dipterenlarven u. Epithelzellen vom Mitteldarm der Insekten lag p_{H} auf der sauren Seite. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 58. 1923. New Brunswick, RUTGERS coll.; Ber. ges. Physiol. 25. 283. 1924. Ref. BRESLAU.) SPIEGEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Th. Sabalitschka, *Über die Ernährung von Pflanzen mit Aldehyden*. V. Mitteilung: *Einfluss des Formaldehyds auf die Funktion pflanzlicher Enzyme*. (IV. vgl. Biochem. Ztschr. 145. 373; C. 1924. II. 61.) Auf keimende Erbsen- u. Gossypin-samen wirkt 0,13%ig. HCHO-Lsg. hemmend bis keimungshindernd; Fliederzweige werden selbst durch 4%ig. HCHO-Lsg. nicht am Treiben verhindert, sondern nur etwas verzögert; die Vergärung von *Glucose* durch lebende Hefe wird durch 0,3%ig. HCHO unterbunden, durch Konz. zwischen 0,3 u. 0,005% nur verzögert. HCHO ist also nicht allgemein als Reizmittel für pflanzliche Lebensvorgänge anzusehen. (Biochem. Ztschr. 148. 370—82. Berlin, Univ.) WOLFF.

D. Bach, *Verschiedenheiten der Wasserstoffionenkonzentration im Verlauf der Assimilation der Ammoniaksalze starker Säuren durch Aspergillus repens De Bary*. Im Gegensatz zu *Aspergillus niger*, der starke Säurekonz. verträgt u. NH_4Cl ausgezeichnet ausnutzt, ist dieses für den nicht so säurebeständigen *Asp. repens* nur ein mäßiger Nährstoff. Es ergab sich, daß dies durch den Einfluß der infolge Freiwerdens von HCl gesteigerten $[\text{H}^+]$ bedingt ist. Schaltet man diese Steigerung durch geeignete Mittel aus, indem man von höherem Anfangs- p_{H} des Mediums ausgeht oder diesem Puffersubstanzen zusetzt, so wird die Ausnutzung des NH_4Cl gesteigert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2194—95.) SPIEGEL.

Winifred E. Brenchley, *Die Wirkung von Bor auf das Pflanzenwachstum*. *Leguminosen* (besonders *Vicia faba*) lassen sich nicht immer in Wasserkulturen aufziehen, sie kränkeln nach kurzer Zeit, die Blätter fallen ab, das Innere des Stengels wird schwarz. Alle diese Erscheinungen treten nicht ein, wenn die Nährlsg. eine Spur *Borsäure* enthält. Um n. Wachstum zu erhalten, genügt schon die Zugabe von 1 Teil Borsäure zu 2½ Millionen Teilen Nährlsg. (Brit. Medical Journ. 1924. II. 9—10. Rothamsted Experiment. Station.) HABERLAND.

P. Metzner, *Zur Kenntnis der photodynamischen Erscheinung*. III. Mitteilung: *Über die Bindung der wirksamen Farbstoffe in der Zelle*. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 113. 145; C. 1921. I. 582.) Nach Verss. an *Paramacium caudatum* u. auch bei *Colpidien* gehört *Fluorescein* zu den am wenigsten wirksamen Farbstoffen der Fluoresceingruppe; auch bei Konz. 1 : 4000 ließ sich kein Absterben durch Lichtwrkg. erzielen, aber schöne phototakt. Rkk., die zu einer zeitweiligen Anhäufung im Lichtfeld führen. *Uranin* wirkt noch schwächer. *Eosin* dagegen hat sehr kräftige Wrkg. u. kann je nach Lichtstärke u. O_2 -Zufuhr plötzlich Absterben, negative oder positive Rkk. bewirken. Noch intensiver wirkt *Erythrosin*, am stärksten in dieser Farbstoffgruppe aber *Rose bengale*. *Pyronin* ruft deutliche negative Phototaxis hervor. *Rhodamin B* wirkt wieder stärker; *Colpidien* sterben bei Belichtung in 1 : 4000 sofort, *Paramacien* dagegen nur langsam; später negative Phototaxis. *Safranin T* wirkt nur schwach, ähnlich *Phenosafranin*; *Neutralrot* hat gute photodynam. Wrkg., bei *Methylenblau* sind zum Absterben in der Lichtfalle Konz. von 1 : 10000 erforderlich. *Magdalarot* ist sehr wirksam in 1 : 4000, *Acridinrot* induziert schwächere Sensibilität. Bei *Kresylechtviolett* ist induzierte Photokinesis zu beobachten; die in ihrer Bewegung behinderten Tiere beginnen nach einer bestimmten Zeit der Belichtung (0,5—1 Sek.) plötzlich mit n. Geschwindigkeit u. n. Richtung davonzuschwimmen. *2,7-Antrachinonsulfosaures Na* wirkt erst bei erhöhter Lichtintensität negativ phototakt. *Dichloranthracendisulfosaures Na* wirkt

stark photodynam., die Wrkg. ist aber auf die äußersten blauen u. violetten Strahlen beschränkt. *Phycocerythrin* ist schwach photodynam. akt. Meist treten negative, seltener positive phototakt. Rkk. auf. Der wirksame Anteil der Farbstoffe tritt in allen Fällen in mehr oder weniger reversibler (adsorptiver) Bindung in die Plasmahaut ein u. besitzt dort ein nachweisbar von der Lsg. verschiedenes Spektrum. Sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenzspektrum sind je nach Art des Farbstoffes mehr oder weniger weit nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben. Die Besonderheiten der Absorption u. Fluoreszenz der Farbstoffe im lebenden Organismus machen wahrscheinlich, daß die Bindung hauptsächlich an *Phosphatide*, vielleicht auch an *Tyrosin* oder tyrosinhaltige Proteine erfolgt. Das Wirkungsspektrum ist ebenfalls nach Rot verschoben; die Verlagerung erfolgt also im gleichen Sinne wie die Absorptionsverschiebung. Wirkungs- u. Absorptionsspektrum verlaufen annähernd proportional, decken sich jedoch nicht ganz. Das Wirkungsspektrum weist vielmehr konstant eine noch weitere Verlagerung nach dem roten Ende zu auf. Die Ursache dieser „Wirkungsdifferenz“ ist noch zu diskutieren. Die photodynam. Erscheinung beruht also auf Innenwrkg. u. die hierdurch hervorgerufenen Reizerfolge sind den Lichtwrkgg. auf lichtempfindliche Zellen verwandt. (Biochem. Ztschr. 148. 498—523. Berlin, Univ.) WOLFF.

Walter Strauß, *Über die Verwendbarkeit des Peptonum sicc. Riedel für bakteriologische Zwecke*. Das genannte Präparat ließ gegenüber Pepton WITTE keine Nachteile erkennen bei Wachstum zahlreicher Bakterien, B. von Farbstoff aus *Prodigiosus*- u. *Pyrocyanus*skulturen, B. von Indol durch *Cholera*vibrionen u. *Colibacillen*, von Gas in Traubenzuckerbouillon durch *Colibacillen* u. *Anaerobier*, hämolyt. Wrkg. von *Streptokokken* auf Blutagar, sowie bzgl. antigener Funktionen (Agglutinationsfähigkeit von *Typhus*bacillen u. *Cholera*vibrionen, Komplementbindungsrk. mit diesen). Auch die B. von Toxin bei *Diphtherie*bacillen schien nicht geschwächt zu werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 62. 142—43. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Fritz von Gutfeld, *Die Eignung verschiedener Peptonpräparate für bestimmte bakteriologische Zwecke*. Das nach STEUSING (Wien. klin. Wchschr. 32. 858; C. 1919. III. 723) hergestellte Pepton hat sich als Zusatz zu den gewöhnlichen Nährböden gut bewährt, nur in der Eijkmanschen Lsg. zum Nachweis fäkaler Verunreinigungen in W. nicht. Hierfür zeigte sich von allen geprüften Handelspeptonen nur das Wittesche geeignet. Es ergab sich, daß man auch hierzu brauchbares Pepton aus billigem Material (erstarrtem *Pferdeserum*, *Pferde*- u. *Menschenblutkuchen*) durch trypt. Fermente in schwach alkal. Lsg. gewinnen kann. Als geeignetes Fermentpräparat erwies sich *Pankreatin* der Chemischen Fabrik *Rhenania*. Das in Würfel von ca. 1 cm Seitenlänge zerschnittene, vorher mit etwas W. ca. 20—30 Min. im Autoklaven bei $\frac{1}{5}$ Atm. Überdruck gehaltene Material wird mit Leitungsw. gewaschen, mit 1—2facher Menge W. aufgekocht, nach Abkühlung ohne Zusatz von Alkali mit *Pankreatin* versetzt, nach 24std. Einw. bei 46° die Fl. filtriert u. sterilisiert; die Reste können nach gründlichem Waschen u. neuem Zusatz von *Pankreatin* noch 2—3mal benutzt werden. Das so gewonnene Prod. ist auch für sonstige Herst. von Nährböden als Ersatz des Wittepeptons geeignet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 62. 143—48. Berlin, Hauptgesundheitsamt der Stadt.) SPIEGEL.

Torahiko Ikoma, *Die Bedeutung der Reaktion für Gonokokkennährböden (Citronensäurenährböden)*. Auf den üblichen alkal. Nährböden (*Ascites*- u. namentlich *Serumagar*) gedeihen manche *Gonokokken*stämme schlecht bzw. gar nicht. Durch Zusatz von organ. Säuren, besonders *Citronensäure* (0,4 cem n. Säurelsg. zu 100 cem) zum Nährboden können sie zu üppigem Wachstum gebracht werden.

(Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 62. 61—64. Wien, Staatl. Serotherapeut. Inst.) SPIEGEL.

A. Fernbach und N. Schiller, *Über die Rolle der Reaktion des Mediums bei der elektiven Gärung*. Bei allen untersuchten Hefen fand sich zu Beginn ihrer Einw. auf Invertzucker schnellerer Angriff der Lävulose als der Dextrose, erst nach Erreichung eines gewissen, bei den einzelnen Hefen verschiedenen Gärstadiums Umkehr dieses Verhältnisses. Die Sonderstellung der Sauterneshefen, die nach den Unterss. von GAYON u. DUBOURG vorwiegend Dextrose unvergoren lassen, besteht nur im Fehlen dieses Umschlages. Die elektive Gärung läßt sich aber durch Änderung der [H] modifizieren. Vermindert man in Versuchsreihen mehr u. mehr die Acidität bis zum Neutralpunkt u. weiter bis zur Alkalinität, so zeigt sich, daß bei einer gewissen, für die einzelnen Hefen wechselnden Rk. alle nach dem Sauternesstypus wirken, also Lävulose schneller als Dextrose vergären. Nur die Sauterneshefen selbst scheinen ihre Wirkungsweise nicht mit der Rk. zu ändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2196—97.) SPIEGEL.

B. Issatchenko, *Über die Schwefelwasserstoffgärung im Schwarzen Meer*. Als hauptsächlichster Erreger dieser Gärung erscheint nach den Beobachtungen des Vf. ein kleiner Vibrio, die alle Charaktere der von BELJERINCK u. VAN DELDEN beschriebenen Art *Microspira aestuarii* aufweist. Die B. des H₂S erfolgt im Meere auf Kosten der Sulfate, wenigstens in der Hauptsache, u. erfordert Ggw. einer sehr mäßigen Menge organ. Nährstoffs vom energet. u. plast. Werte der organ. Säuren oder Aminoverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2204—6.) SPIEGEL.

E₆. Tierphysiologie.

E. Hekma, *Die Fibringerinnung als Dehydratations- und Agglutinationsprozess aufgefäßt*. (Chem. Weekblad 21. 325—31.) SPIEGEL.

Alfred Neumann, *Die eosinophile Grundsubstanz des Blutes und ihre Darstellung. Untersuchungen über ihre Beschaffenheit und Eigenschaften. I. Mitteilung: Vorbemerkungen, Technik der Darstellung*. (Vgl. PETRY, Bioch. Ztschr. 38. 92; C. 1912. I. 927.) Die Darstellung erfolgt aus dem bei der Heilserumgewinnung zurückbleibenden Pferdeblutfibrin, das besonders große eosinophile Granula enthält. Das Fibrin wird gewässert, mit NaOH zur Quellung gebracht, mit Wasserdampf eine gleichmäßige Suspension erzeugt; dann wird zentrifugiert, das Sediment in dest. W. aufgenommen, nochmals zentrifugiert; die mittlere Schicht, die sehr starke Peroxydaserk. zeigt, ist stark eosinophil. Soll die Form der Granula erhalten bleiben, so muß die Darst. modifiziert werden. Man erhält eine eigentümlich granuläre, im höchsten Maße gegen Säuren und Laugen resistente, ausgesprochen eosinophile, intensiv peroxydasepositive Substanz. (Biochem. Ztschr. 148. 524—28. Wien, Staatl. serotherapeut. Inst.) WOLFF.

E. Pfibyl, V. Šuk und J. Zlámál, *Studium der Eiweißkörperkoagulation in Tropfen*. V. Mitteilung: *Über den Einfluß der Gattung, des Geschlechts und des Alters von Tieren auf die Fällbarkeit des Bluts erums*. (IV. Vgl. ČIKÁNEK, HAVLÍK u. KUBÁNEK, Biochem. Ztschr. 145. 98; C. 1924. I. 2280.) Die Fällungsbilder des Pferde-, Rinder- u. Schweineserums unterscheiden sich im Umfange u. im Typus der gefüllten Fläche. 2-mol. *Milchsäure*, 1-mol. neutraler *HCHO*, 1,5-mol. *A.*, in der Verdünnung mit dest. W. u. bei physiol. Werten des p_H fällen Pferdeserum nicht, 0,6-mol. *Chloralhydrat* außer bei den jüngsten Tieren auch nicht. Das Alter der Tiere hat einen Einfluß auf die Serumfällbarkeit. Mit zunehmendem Alter der Tiere sinkt beim Pferde die Wrkg. von *CuSO₄*, *FeSO₄*, *Fe₂(SO₄)₃*, *FeCl₃*, *Cd(NO₃)₂*, *Pyrogallol*, *Sulfosalicylsäure* als Fällungsmittel, beim Rinde die von *FeSO₄*, *CuSO₄*, *Cd(NO₃)₂*. Diese Wrkg. wächst beim Pferde bei *Tannin*, *HNO₃*, *Phosphorwolframsäure*, beim Rinde bei *Fe₂(SO₄)₃*, *HgCl₂*, *HNO₃*, *Phosphorwolframsäure*, *Sulfosalicyl-*

säure, *Trichloressigsäure*. Bei kastrierten Tieren ist die Koagulation geringer als bei nicht kastrierten bei *Chromkalialaun*, *Trichloressigsäure*, *Pyrogallol*. (Biochem. Zeitschr. 148. 529—40. Brünn, Tierärztl. Hochsch.) WOLFF.

R. Schnitzer und **E. Rosenberg**, *Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß des Serums auf die antiseptische Wirkung des Rivanols im Reagensglas- und im Tierversuch*. In vitro zeigte Rivanol bei Ggw. von Serum meist erhöhte Wrkg. gegenüber Streptokokken, aber nicht immer erheblich, in einigen Fällen auch herabgesetzt. Bei Behandlung subcutaner Streptokokkenphlegmone zeigte sich hingegen Rivanolserumgemisch fast immer erheblich schwächer wirksam als rein wss. Lsg. In einigen Tierverss. mit in Serum gel. Rivanol traten „Unregelmäßigkeiten“ auf, indem schwächere Konz. sich wirksamer zeigten als stärkere. (Dtsch. Ztschr. f. Chirurg. 177. 325—42. 1923. Berlin, Inst. ROBERT KOCH; Ber. ges. Physiol. 25. 400. 1924. Ref. SCHNITZER.) SPIEGEL.

Richard Prigge, *Über den Toxongehalt des Diphtheriegiftes*. Darlegung, daß die übliche Berechnung der Toxonmenge aus der Ehrlichschen Formel nur bei vollständig gleichmäßiger Zus. des Toxin-Toxoidgebietes exakt ist, sonst nur näherungsweise zutrifft. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 92. 39—40. Frankfurt a. M.) SPIEGEL.

T. E. Woodward, *Faktoren, die den Prozentgehalt des Fettes in der Milch beeinflussen*. Genuß von Feigendisteln erniedrigt den Fettgehalt der Milch von Kühen. Diese Disteln haben hohen Gehalt an W., Ca u. Mg, welche Bestandteile aber auch bei einseitiger Zufuhr den Fettgehalt nicht beeinflussen. Zufuhr von täglich 7—11 Pfund Leinsamen- u. Baumwollsamemehl oder Leinöl erhöhte ihn, Zugabe von Kleber zum Futter nicht. Muskeltätigkeit erhöht, Genuß von h. W. erniedrigt. (Journ. of dairy science 6. 466—78. 1923. Beltsville [Maryland], U. S. Dep. of agric.; Ber. ges. Physiol. 25. 314. 1924. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

J. F. Mc Glendon und **Cecilia Shuck**, *Das Vorhandensein antiophthalmischen Vitamins und das Fehlen von antirachitischem Vitamin im getrockneten Spinat*. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 288. 1923. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 25. 321. 1924. Ref. v. SZILY.) SPIEGEL.

Harry E. Dubin und **Casimir Funk**, *Untersuchungen über die Chemie des Dorschlebertrans. I. Der Einfluß der Hydrierung auf den Vitamingehalt*. Nach katalyt. Hydrierung des Trans bei 55° nach PAAL u. ROTH zeigten die einzelnen Fraktionen in Fütterungsverss. an Vitamin A-frei ernährten Ratten bzgl. Schutz- u. Heilwrkg. folgendes: Gesamtprod. (geruch- u. geschmacklos, F. 55°) in Gaben von 0,1 g täglich schützend u. heilend bei Rachitis, alkoh. Extrakt (90 g aus 95 g gehärtetem Tran) zu 0,25 g täglich unwirksam, Rückstand von dieser Extraktion in der 0,1 g Hartfett entsprechenden Menge wirksam. Wird aus dieser Fraktion (F. 30°) das Cholesterin, das an sich völlig unwirksam ist, entfernt, so wirkt der Rest in der 0,25 g Hartfett entsprechenden Menge. Gegen Xerophthalmie wurden mit den antirachit. wirksamen Fraktionen unbefriedigende Ergebnisse erhalten, doch zweifeln Vf. nicht, daß auch das eigentliche Vitamin A in dem gehärteten Tran enthalten ist (gutes Wachstum). (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 139 bis 141. 1923. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 319. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Boris A. Lawrow, *Stickstoffumsatz bei einseitiger Ernährung*. I. Ausschließliche Haferernährung führt beim Huhn zu Appetitverschlechterung bei fast unverändertem Körpergewicht; N-Bilanz fast 0. Bei ausschließlicher Hirsenahrung wird die N-Bilanz sofort stark positiv bei etwa konstantem Körpergewicht. Enthülste Hirse führt bald zu N-Defizit, das sich täglich unter Absinken von Appetit u. Körpergewicht steigert; später treten die Erscheinungen der alimentären Dystrophie auf. Rückkehr zur nicht enthülsten Hirse bessert den Zustand merklich; nach 3 Tagen

N-Gleichgewicht, aber später doch Tod. (Biochem. Ztschr. 148. 482—97. Iwanowo-Wosnessensk [Rußland], Polytechn.) WOLFF.

J. F. Mc Clendon und Jos. C. Hathaway, *Jodstoffwechsel bei normaler Diät in Beziehung zur Verhütung des Kropfes*. (Vgl. MC CLENDON, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 351; C. 1924. I. 1982.) Es wird gezeigt, daß das W. allein die zur Aufspeicherung des n. J-Bestandes der Schilddrüse erforderliche Menge J nicht liefern kann, daß auch die Nahrungsmittel daran beteiligt sein müssen. Die gebräuchlichen Nahrungsmittel aus kropffreier Gegend hatten weniger J als solche aus kropfärmeren. Am meisten wurde in Milch von Herbivoren u. in den Körnerfrüchten gefunden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 129. 1923. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 25. 318. 1924. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

John Olow, *Studien über die Umsetzungsgeschwindigkeit des Äthylalkohols beim Kaninchen*. Der Abfall der A.-Konz. im Blute verläuft geradlinig. (Biochem. Ztschr. 148. 433—55. Lund, Med.-chem. Inst.) WOLFF.

A. Rémond, H. Colombiès und J. Bernardbeig, *Untersuchungen über das Cholesterin*. (Vgl. S. 492. 688.) Es wird über Verss. berichtet, nach denen die erhöhte Verdauungscholesterinämie auch ohne Mitwrkg. der Milz zustandekommen kann, dieses Organ also, wenn es selbst n. an der Erscheinung beteiligt sein sollte, darin jedenfalls leicht vertreten werden kann. (C. r. soc. de biologie 90. 1455 bis 1456.) SPIEGEL.

Friedrich Thielmann, *Ein Fäulnisversuch mit Trigonellin*. Trigonellin wird weder im Säugetierkörper (KOHLEBRAUSCH, Ztschr. f. Biologie 57. 273; C. 1912. I. 275) noch durch faulendes Pankreasgewebe zu *N-Methylpyridin* abgebaut. (Ztschr. f. Biologie 81. 208—10. Würzburg, Univ.) WOLFF.

Kurt Oppenheimer, *Die Ausscheidung von Scharlachrot durch die Leber*. Nach Verfütterung von Scharlachrot in Fett oder Öl läßt sich in nichtgeschädigten Lebertteilen, nicht aber in geschädigten, der Farbstoff in den kleinsten u. mittleren Gallengängen nachweisen, früher u. reichlicher nach vorheriger Verfütterung von Cholesterin, am reichlichsten, wenn dieses oder Desoxycholsäure dem verfütterten Scharlachrotöl beigegeben war. Diese Zusätze erhöhen auch die Löslichkeit des Farbstoffs im Olivenöl. Da nur verestertes Cholesterin sich mit Fettfarbstoffen färbt, bestehen die beobachteten roten Gallengangsausfüllungen im wesentlichen aus solchen, die vital gefärbt sind. (Frankfurt. Ztschr. f. Pathol. 29. 342—56. 1923. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 334. 1924. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

Walter Mevius, *Zur Chemonastie von Drosera rotundifolia*. I. Untersucht wird die Einw. von Salzen auf die Tentakeln, d. h. ob Einbiegung erfolgt oder nicht. Die Na-Haloide wirken etwa gleichartig ein; bei schwacher Lsg. erfolgt Einkrümmung. Für die K- u. Na-Salze gilt bzgl. der Stärke der Reizung: $\text{NO}_3 > \text{J}$, Br , $\text{Cl} > \text{SO}_4$. In starken CaCl_2 -Lsgg. halten sich die Blättchen > 14 Tage am Leben. (Biochem. Ztschr. 148. 548—65. Münster i. W., Univ.) WOLFF.

D. v. Deseö, *Quellungsuntersuchungen am Dünndarm*. An Wachs befestigte Stücke des Hundedünndarm quellen in $\frac{1}{40}$ -n. Lsgg. von Salzen stärker als in isoton. Lsgg., in $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. ist die Quellung fast gleich wie in isoton. Lsgg. — Im allgemeinen nimmt die Geschwindigkeit der Quellung mit steigender Konz. der Salze ab. (Biochem. Ztschr. 146. 328—35. Budapest.) MÜLLER.

Paul Schulze, *Versuche zur Frage der Erregbarkeitssteigerung durch Rohrzucker*. Nach Verss. am Froschmuskel fehlt der Lähmung durch isoton. Rohrzuckerlsg. eine vorangehende Erregbarkeitssteigerung. Entgegengesetzte Beobachtungen sind nicht auf eine Wrkg. des Zuckers auf Zellmembranen zurückzuführen, sondern hängen mit seiner Natur als Analektrolyt zusammen. (Ztschr. f. Biologie 81. 175—83. Würzburg, Physiol. Inst.) WOLFF.

A. Gradinescu, *Wirkung des Extraktes von Bryonia alba auf das Herz und den Blutkreislauf*. Mit Pb-Acetat gereinigtes alkoh. Extrakt der Wurzeln, in großen Dosen tödlich, bewirkt am Herzen Extrasystolen, fibrinöse Reizungen u. Tonusabnahmen, hat vasokonstriktive Wrkg., macht am künstlich durchströmten isolierten Froschherzen vorübergehende Verringerung des Schlagvol. kardiomuskulären Ursprungs. Der Blutdruck wird vermindert, steigt aber sofort wieder. (Bull. de la sect. scient. de l'Acad. Roumaine 6. Nr. 7—9. 1923. Bukarest, Pharmakol. Inst.; Ber. ges. Physiol. 25. 399. 1924. Ref. KAUFFMANN-LOSLA.) SPIEGEL.

M. Eisler und L. Portheim, *Über insulinartige Stoffe aus Bohnen und deren Wirkung auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. Bohnensamen werden mit 65%ig. A. ausgezogen, das Filtrat im Vakuum vom A. befreit („Gesamtextrakt“), mit 8 bis 10 fachem Vol. A. versetzt, wobei ein weißer Nd. auftritt, der in physiol. NaCl-Lsg. gel. wird („Nd.“), das Filtrat abgedampft u. auch in NaCl-Lsg. aufgenommen („alkoh. Rückstand“). Gesamtextrakt wie Rückstand hemmen die Wrkg. von Speichel u. von Takadiastase. Der Kohlenhydratstoffwechsel der Pflanzen scheint analog dem der Tiere beeinflußt zu werden. Der „Nd.“ scheint am Kaninchen am wirksamsten zu sein. (Biochem. Ztschr. 148. 566—72. Wien, Staatl. serotherapeut. Inst.) Wf.

C. Serono, E. Trocello und A. Cruto, *Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Insulins*. III. Mitteilung. (II. vgl. S. 77.) Es wurden verschiedene Organextrakte auf antagonist. Wrkg. gegenüber Insulin geprüft. *Schilddrüse* wirkt bei vorheriger u. nachheriger Darreichung antagonist. bzgl. Veränderung des Blutzuckergehaltes. Sie steigert diesen etwas, verlangsamt u. verlängert die Wrkg. des Insulins u. läßt ohne Auftreten von Krämpfen sonst tödliche Gaben desselben ertragen. *Hoden, Ovarien u. Milz* sind auch antagonist., aber weniger stark als Schilddrüse, der sie in Verlängerung der Insulinwrkg. überlegen sind. *Leberpülpe* begünstigt die Krampfwrkg. des Insulins, deren Eintritt beschleunigend u. ihre Dauer verlängernd. Zwischen der Krampfwrkg. des Insulins u. derjenigen auf den Blutzucker besteht kein direkter Zusammenhang. — Vff. ist es gelungen, das *Insulin in festem Zustande* von hoher Reinheit u. stärkster Wirksamkeit (1 mg = 3 klin. Einheiten) herzustellen. In diesem Zustande ist es sehr beständig. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 23. 119—22. Roma, Ist. naz. med.-farmacol.) SPIEGEL.

H. Penau und H. Simonnet, *Experimenteller Pankreasdiabetes und Insulin*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 385; C. 1924. I. 815.) Durch geeignete Ernährung u. Insulinbehandlung ist es Vff. gelungen, eine völlig pankreaslose Hündin bisher 140 Tage am Leben zu erhalten. Aus den Ergebnissen der hier vorgenommenen Unterss. ist vor allem die Bedeutung direkt assimilierbarer Kohlenhydrate in der Nahrung hervorzuheben, ohne welche das Gewicht ständig sank. Bei kohlenhydratreicher Nahrung wurde das Tier mit täglich 1 physiol. Einheit Insulin pro kg im alimentären Gleichgewicht gehalten, bei reiner Fleischkost ist im allgemeinen nur $\frac{1}{2}$ Einheit angemessen. Unter sonst gleichen Bedingungen reagiert das Tier stets fast ganz gleichmäßig auf dieselbe Insulingabe. Der hohe Zuckergehalt, der außer in wenigen Stdn. des Tages bestand, schien an sich nicht störend. Beim diabet. Tiere findet wie bei Tauben unter des Vitamins B ermangelnder Nahrung keine Verbrennung der Kohlenhydrate u. keine Erhöhung des respirator. Quotienten nach parenteraler Zufuhr von Glucose statt. Die tetaniformen Krisen der Vogelpolyneuritis u. der Insulinhypoglykämie scheinen auf gleichen Ursachen zu beruhen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2208 bis 2211.) SPIEGEL.

Oscar Riddle, Hannah Elizabeth Honeywell und Walter S. Fisher, *Nebennierenvergrößerung durch starke Insulindosen*. N. Tauben ertragen auffallend große Insulinmengen. Die Nebennieren vergrößern sich nach hohen Einzeldosen oder wiederholten geringeren Mengen. — Die Blutzuckersenkung durch hohe Dosen

wird allmählich immer geringer u. auf den Fall folgt oft Hyperglykämie. — Es scheint, daß dies zur gleichen Zeit eintritt, wenn die Nebennieren an Gewicht zugenommen haben. — Die Rinde ist hyperplastisch geworden. — Man sollte daher auch beim Menschen übergroße Insulindosen vermeiden. (Amer. Journ. Phys. 68. 461—76. Cold Spring Harbor.)
MÜLLER.

Ernst Friedrich Müller, *Die Bedeutung der Haut für die Insulinwirkung.* Bei intracutaner statt subcutaner Injektion hält die Wrkg. des Insulins auf den Blutzucker des Kaninchens 4—6 Stdn. an. Die tödl. Dosis geht dabei in die Höhe, ebenso die, welche Hypoglykämie mit Krämpfen erzeugt. (Münch. med. Wchschr. 71. 813—16. Hamburg.)
MÜLLER.

S. Peskind, J. M. Rogoff und G. N. Stewart, *Resorption von Insulin vom Mastdarm aus.* Bei Kaninchen bewirkt Insulinzufuhr vom Mastdarm aus in Blut, Serum oder W. die übl. Symptome, doch schwächer als subcutan. Beim Hund wird es aber nicht vom Mastdarm aus resorbiert. (Amer. Journ. Physiol. 68. 530 bis 541. Western Res. Univ.)
MÜLLER.

H. U. Hartmann, *Über das Verhalten der Blutlipide unmittelbar nach Fettzufuhr bei normalen und zuckerkranken Menschen, mit und ohne Anwendung von Insulin.* Nach Einnahme von Traubenzucker erfolgt keine Änderung des Blutlipidgehalts, nach 50 g Butter u. 20 g Hafermehl in der ersten Stde. geringer Anstieg; nach 4 Stdn. ist die Norm wieder erreicht. Diabetiker verhalten sich ebenso. — Vorherige Injektion von 50 Einheiten *Insulin* ändert daran nichts. — In 3 von 4 Fällen senkte Insulin den Gesamtlipidgehalt in geringem Grade. (Biochem. Ztschr. 146. 307—17. Zürich.)
MÜLLER.

A. J. Copeland, *Eine vorläufige Mitteilung über Cocain, Butyn, Tutocain und andere Lokalanästhetica.* Die Ergebnisse vergleichender Verss. führen zu folgenden Schlüssen: Für das Auge sind Cocain u. Butyn die besten Anästhetica, Tutocain auch verwendbar, *Tropacocain, Novocain* u. *Eucaïn* für tiefe Anästhesie nicht ausreichend. Für die Nase sind Cocain u. Tutocain verwendbar, für subcutane Injektion ist Novocain am geeignetsten. Außer Cocain scheinen Butyn u. Cocain für Verwendung in Gemischen geeignet. (Brit. Medical Journal 1924. II. 41—44. Cambridge, Pharmacol. Lab.)
SPIEGEL.

M. J. Mannheim, *Die Scopolaminwirkung in der Selbstbeobachtung.* Nach 1 mg Scopolamin subcutan Hemmung der Drüsensekretion, Trockenheitsgefühl im Rachen, Erschwerung von Sprache u. Muskelbewegungen, taumelnder, atakt. Gang, sensible Mißempfindungen, Akkomodationsstörungen, Verschlechterung der intellektuellen Leistungsfähigkeit, geringe Halluzinationen, massenhafte Illusionen, besonders Gesichts- u. Gehörstäuschungen usw. bei erhaltenem Persönlichkeitsbewußtsein. (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 89. 8—14. Köln, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 396. Ref. SCHÜBEL.)
SPIEGEL.

Erik M. P. Widmark und Nils V. Bildsten, *Die Elimination des Methylalkohols und die Bedingungen für die Akkumulation desselben.* (Vgl. WIDMARK u. TANDBERG, Biochem. Ztschr. 147. 358; C. 1924. II. 711.) CH_3OH wird nach Verss. an Kaninchen äußerst langsam eliminiert. Man kann daher ohne merklichen Fehler mit Diffusionsgleichgewicht rechnen, das wahrscheinlich etwa 1 Stde. nach intravenöser Injektion eintritt. Die Ausscheidung erfolgt bei wiederholter Injektion unabhängig von der vorhandenen Konz. u. mit einer konstanten Menge pro Zeiteinheit. Bei Einzelinjektionen wird der nach einigen Stdn. wieder eintretende Abfall der Kurve durch eine vorübergehende Erhöhung gestört, die wahrscheinlich auf einer durch den CH_3OH verursachten Auslag. irgendeiner flüchtigen, reduzierenden Substanz beruht. Die Akkumulationsgröße läßt sich berechnen. (Biochem. Ztschr. 148. 325—35. Lund, Med.-chem. Inst.)
WOLFF.

D. Maestrini, *Die Wirkung des Äthylalkohols auf die Herztätigkeit*. An isolierten Herzen von Fröschen u. Kröten (I) u. Schildkröten (II) fand Vf. bei schwachem Gehalte der Durchspülungsfl. an A. (1:4000—1:8000 für I, 1:1000—1:3000 für II) verstärkte Aktion der Prä systole u. Systole mit Erhöhung des Schlagvol., in höheren Konz. (1:1000—1:3500 für I, 1:500—1:1000 für II) herabgesetzte Tätigkeit des Vorhofs bis zu vollkommener Lähmung ohne Beeinflussung der Ventrikeltätigkeit. Absterbende Herzen konnten durch anregende Gaben zu erneuter Tätigkeit, schon geschwächte zu kontinuierlicher rhythm. Arbeit selbst bei Erhöhung des venösen Druckes gebracht werden. (Riv. di biol. 5. 168—77. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 352. 1924. Ref. JASTROWITZ.) SPIEGEL.

Masataka Ohno, *Erfahrungen über die Wirkung von „Schilddrüsenextrakten“ auf Herz und Darm des Kaltblüters*. Ringer- u. Tyrodeextrakte aus Thyradenknoll fördern am Froseh- u. Krötenherzen in schwacher Konz. u. hemmen in höherer. Am Rectum ist die Wrkg. umgekehrt. Mit fortschreitender Jahreszeit wird die Erregbarkeit der Organe für die wirksamen Extraktstoffe geringer. (Ztschr. f. Biologie 81. 113—24. Marburg, Physiol. Inst.) WOLFF.

C. Heymans, *Der Einfluß der Ionen und einiger pharmakodynamischer Substanzen auf das Herz von Aplysia limacina*. Ca-Mangel erzeugte an dem isolierten Herzen dieses Tieres sofortige Kontraktur, Frequenzhalbierung, systol. Stillstand, Überschub daran nach kurzdauernder Vergrößerung der Amplitude Abnahme dieser bis zu systol. Stillstand. Von K führte Mangel zu langsam abnehmender Kontraktionshöhe u. diastol. Erschlaffung, Überschub je nach Grad derselben zu geringer Steigerung von Frequenz u. Tonus oder zu diastol. oder schließlich zu systol. Stillstand, von Na Überschub zu Tonussteigerung ohne Änderung der Frequenz, bei Benutzung reiner meeresisoton. NaCl-Lsg. zu systol. Stillstand. Antagonismus zwischen Na u. Mg u. zwischen Ca u. Na, nie gegenüber K. Ersatz von K durch U bewirkte systol. Stillstand, Sr u. Na₂SO₄ machten Tonussteigerung, Li Störungen des Rhythmus, Muscarin, Acetylcholin, Nicotin, Curare diastol. Stillstand, durch Atropin nicht aufhebbar, Histamin, Adrenalin, Strophanthin Tonussteigerung u. Frequenzvermehrung, Strychnin nur jene. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 28. 337—47. 1923. Neapel, Zool. Station; Ber. ges. Physiol. 25. 352—53. 1924. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

E. Toenniessen, *Die spezifische Erkennung und Behandlung der Tuberkulose mit einem aus Tuberkelbacillen gewonnenen Eiweißkörper (Tebeptotin)*. III. Die therapeutische Wirkung des Tebeptotins. (Vgl. S. 716.) Klin. Bericht über gute Erfolge mit Tebeptotin in nicht zu weit vorgeschrittenen Tuberkulosefällen. (Dtsch. Med. Wehschr. 50. 708—11. Erlangen, Univ.) FRANK.

M. Blanchard und J. Laigret, *Weitere Ergebnisse der Behandlung der Schlafkrankheit mit hohen Atoxygaben*. Heilverfahren und prophylaktische Atoxylierung. (Ann. Inst. Pasteur 38. 460—69. Brazzaville, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

A. Wollny, *Über Erfahrungen mit Tetrophan*. Hydroatophan wirkt bei multipler Sklerose höchstens vorübergehend u. symptomat., bei Myasthenien ungleich. Bisweilen sah Vf. subjektive Schmerzgliederung. (Münch. med. Wehschr. 71. 833 bis 835. München.) MÜLLER.

Lührig, *Arsenhaltiges Kaliumcarbonat (Pottasche)*. Vf. berichtet über einen Befund von As in K₂CO₃, der nach Genuß von Backwerk, das mit der Pottasche gebacken war, zu Erkrankungen führte. (Chem.-Ztg. 48. 461. Breslau.) JUNG.

W. Heubner, *Über Calciumvergiftung*. Die Zufuhr größerer Ca-Mengen in Form von CaCl₂ oder Acetat (z. B. 60—90 mg/kg intravenös) bewirkt bei Katzen u. Hunden ein charakterist. Vergiftungsbild mit zentralem Angriffspunkt. Der Ca-Gehalt der Gewebe ist bei n. Katzen stark wechselnd. Während der Ca-Vergiftung liegt weder im Blut noch in den wichtigsten Geweben der Ca-Gehalt

außerhalb n. Grenzen. Phosphat steigert die Ca-Vergiftung; unter Umständen ist feinverteiltes $Ca_3(PO_4)_2$ intravenös wesentlich giftiger als die äquivalente Menge $CaCl_2$; fein verteiltes $FeSO_4$ u. kolloidale SiO_2 können sämtliche Symptome der Ca-Vergiftung, auch Hemmung der Senfölechemosis, bewirken. Es gibt Gründe gegen die Lehre, daß nur die Ca-Ionen wirksam seien. *Zuckerphosphorsaures Ca* scheint eine besondere Bedeutung zu besitzen. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1924. 43 bis 57.) WOLFF.

Paul Würz, *Vergiftungen mit Bariumpräparaten bei Röntgenuntersuchungen*. Eine tödliche Vergiftung wurde durch Verabreichung von Barium sulfuraturn (BaS) statt sulfuricum (BaSO₄) verursacht. Die Abhandlung enthält Angaben über die Vergiftungssymptome, sowie über chem. u. mkr. Unters. der einzelnen Organe, von Blut, Harn u. Darminhalt. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 4. 173—87. Basel, Gerichtl.-med. Inst.) SPIEGEL.

Jean Effront, *Über die Giftigkeit der Kupfersalze*. Vf. führt einige Fälle an, in denen Cu-Mengen, die, während einer Mahlzeit aufgenommen, unschädlich waren, bei nüchternem Magen tox. wirkten. Die Erklärung liegt darin, daß unter den Nahrungsmitteln sich solche mit erheblichem Absorptionsvermögen für Cu-Salze befinden, das Vf. für einige bestimmte. Seine Größe wechselt mit der Konz. des Cu-Salzes, u. der Absorptionsvorgang ist unter Umständen umkehrbar, wobei saure Rk., Ggw. von Ca-Salzen u. von Peptonen eine Rolle spielen. — *Pb-Salze* verhalten sich ähnlich, werden noch kräftiger von pflanzlichen Nahrungsmitteln absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2152—55.) SPIEGEL.

Frieda Erzer, *Selbstmord durch Cocain, sowie über histologische Befunde bei experimenteller Cocainvergiftung*. Schilderung der Befunde in einem tödlich verlaufenen Falle beim Menschen u. derjenigen bei experimenteller akuter oder subakuter Vergiftung von Mäusen, Meerschweinchen u. Kaninchen. Die Ergebnisse entsprechen einander, so weit es sich um rasch eintretenden Tod handelt. Im Vordergrund stehen allgemeine Blutüberfüllung sämtlicher Organe u. Flüssigbleiben des dunklen Blutes, histolog. sind Veränderungen der Leberzellen (Nekrotisierung, Aufhellung u. Vakuolisierung) in geringem Grade ausgebildet, daneben Hyperämie u. Verfettung, in den Nieren geringe Parenchymdegenerationen (bei langsamer Vergiftung am Tiere sind die Leberdegenerationen stärker). Bei einzelnen subcutan mit Cocain behandelten Mäusen fanden sich auffallende Veränderungen der Milz, die auf Speicherung von Fett u. Amyloid durch dieses Organ schließen lassen. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 4. 40—55. Basel, Gerichtl.-Med. Inst.) Sp.

W. Heubner, *Vergiftung durch Teerdämpfe unter dem Bilde der perniziösen Anämie?* Auszug aus einem Gutachten über das Auftreten der Krankheit bei einem Manne, der 7½ Stdn. bei Asphaltierung von Boden u. Wandteilen von Schiffsräumen den Dämpfen von Toluol, Xylol, Naphthalin u. anderen Benzolderiv., wahrscheinlich auch kleiner Mengen Bzl. ausgesetzt war. Vf. gelangt zu dem Schlusse, daß dieser Umstand mit an Gewißheit grenzender Wahrscheinlichkeit einen wesentlichen u. entscheidenden Anteil an dem raschen Verlauf der eingetretenen Erkrankung u. an der Abkürzung des Lebens gehabt habe, daß darüber hinaus die Möglichkeit eines ausschließlichen Entstehens der Erkrankung infolge Einatmung der Teerdämpfe nicht ausgeschlossen werden könne. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 4. 29—39. Göttingen.) SPIEGEL.

Paul M. Gilmer, *Das Gift und der Giftapparat der weißgezeichneten Büschelmotte (Hemerocampa leucostigma Smith und Abbot)*. In den Haaren der Larven ist eine giftige Substanz, die sofort oder erst nach Tagen Schwellung der Haut, Jucken u. Entzündungserscheinungen, bei sehr empfindlichen Personen (einzelne sind völlig resistent) auch Schlaflosigkeit u. Allgemeinsymptome hervorruft. Sie ist in keinem der gewöhnlichen Lösungsm. l., ihre Wrkg. wird durch verd. Säuren verstärkt,

durch Alkalien geschwächt oder zerstört, durch Oxydationsmittel (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) zerstört. Sie ist hitzebeständig. Der Bau des Giftapp. (Giftdrüsen am Grunde der Haare) ist eingehend beschrieben. (Journ. of parasitol. 10. 80—86. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 399—400. 1924. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Schlee, *Die Konzentration des Silberions in Lösungen von kolloiden und komplexen Silberpräparaten mit besonderer Berücksichtigung ihrer medizinischen Anwendung.* Die Best. der Ag-Ionen erfolgte mit Hilfe einer galvan. Konzentrationskette, bei der eine Ag-Elektrode in die zu prüfende Ag-haltige Fl. taugt, welche durch indifferente Zwischenfl. mit einer HgCl-Normalelektrode verbunden ist. Aus dem beobachteten Potential wurde nach NERNST die Ag-Ion-Konz. berechnet. — Durch überschüssiges NaCl wird die dem Löslichkeitsprod. des AgCl ($1,0 \cdot 10^{-4}$) entsprechende Ag-Ion-Konz. in rein wss. Lsg. von AgCl ($1,0 \cdot 10^{-2}$ mg-Ion in 1 Liter) stark vermindert. Da ein großer Teil der Ag-Präparate das Metall in komplexer Form gebunden enthält, wurde die Ag-Ion-Konz. in Lsgg. komplexer Ag-Verbb. bei Ggw. von Hühnereiweiß bestimmt. Überschüssiges Eiweiß allein bewirkt in wss. Lsgg. von AgNO_3 eine stärkere Verminderung der Ag-Ionen als überschüssiges NaCl; wird das Hühnereiweiß durch Dialyse von dem n. in ihm enthaltenen NaCl befreit, so nimmt der Gehalt an Ag-Ionen in der Lsg. etwas zu, erreicht aber nicht den Wert der gleich konz. Ag-Lsgg. in überschüssigem NaCl. In Gemischen von AgNO_3 -Lsgg. mit überschüssigem Blutserum ist die Ag-Ion-Konz. noch geringer als in den Lsgg. mit Hühnereiweiß. Nach ihrem Verh. in wss. Lsg. können die medicin. Ag-Präparate eingeteilt werden in solche, deren Ag-Ion-Konz. mit zunehmender Verd. abnimmt (*Argoplex*, *Argochrom*, *Argoflavin*, *Protargol*), annähernd konstant bleibt (*Choleval*, *Elektrocollargol*, *Argoproton*) oder zunimmt (*Collargol*, *Silbersalvarsan*). Aus der festgestellten Konz. der Ag-Ionen der genannten Ag-Präparate in wss. Lsg. bei steigender Verdünnung kann man weitgehende Schlüsse auf ihre chem. Konst. ziehen u. innerhalb gewisser Grenzen feststellen, ob einfache oder komplexe Salze, ob Kolloide oder Gemische der drei Formen vorliegen. — Auch die gleichmäßige Beschaffenheit eines Präparates kann durch Best. der Ag-Ion-Konz. geprüft werden. (Biochem. Ztschr. 148. 383—432. München, Univ.) WOLFF.

R. Bruynoghe und A. Baiivy, *Formolserum.* Zusatz von Formol hebt bei manchen Seren die Hitze-koagulierbarkeit auf, die Menge des hierzu erforderlichen Zusatzes ist individuell verschieden. Andere Sera, besonders solche, die bei der Probe von GATÉ u. PAPACOSTAS (C. r. soc. de biologie 83. 1432; C. 1922. II. 892) mit Formol bei Zimmertemp. gelatinieren, werden auch nach diesem Zusatze durch Hitze koaguliert. (C. r. soc. de biologie 91. 381—84. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

Lothar am Ende, *Sterilisation von Gummihandschuhen durch Natriumhypochlorit.* NaOCl-Lsg. mit 0,4% Cl vernichtet an Gummihandschuhen Milzbrandbacillen nach 30, Sporen nach 45 Min. Nach 1 Stde. ist sichere Sterilität erreichbar. — Es schädigt den Gummi nicht, reizt die Haut in so dünner Lsg. nicht, ist billig. (Münch. med. Wehschr. 71. 835—36. Leipzig.) MÜLLER.

G. Analyse. Laboratorium.

H. Cardot, H. Laugier und R. Legendre, *Serienblock von konstanten Temperaturen.* Ein prismat. Aluminiumbarren, in der Mitte gerade, an den Enden rechtwinklig gebogen, hat im mittleren Teil an der Oberfläche 10 Höhlungen, deren jede gestattet, 3 Proberöhrchen oder eine kleine Flasche in ein Ölbad zu tauchen. Die

Seiten sind mit Asbest verkleidet, u. die gebogenen Enden tauchen in je ein fl. Bad. Erhält man zwischen diesen beiden Bädern einen konstanten Unterschied der Temp., so geben die 10 Höhlungen 10 konstante Zwischentemp., um so niedriger, je weiter sie von dem wärmeren Bade abstehen. (C. r. soc. de biologie 91-331—32.) SPIEGEL.

Julius Obermiller, *Ein Siedestab gegen Siedeverzug*. Bei exakten Arbeiten wendet man besser an Stelle der Siedesteinchen einen „Siedestab“ an. Man schmilzt an einem Ende eine Glasröhre etwa 1 cm vom Ende zusammen u. verengt das Lumen am Ende ein wenig, sodaß eine Glocke entsteht. Den längeren Teil des Glasrohrs schmilzt man ganz zu. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 510.) JUNG.

H. Bechhold und **L. Gutlohn**, *Neue Ultrafiltergeräte*. Vf. beschreiben die Ultrafiltergeräte nach BECHHOLD-KÖNIG (Herstellerin: Staatl. Porzellanmanufaktur, Berlin NW 23, Wegelystr.), Tiegel, Schalen, Nutschen, Ballonfilter aus poröser, teilweise glasierter Porzellanmasse, die durch Übergießen mit einer Membran (Lieferant der Imprägnationslsg.: Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. SCHERING, Berlin N 39, Müllerstr. 170/171) versehen werden, u. geben Beispiele für ihre Anwendung. Ballon-Ultrafiltergeräte vermögen große Mengen Fl. zu bewältigen. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 494—97. Frankfurt a. M.) JUNG.

v. Heygendorff, *Drehbrenner für konstante Temperatur*. In dem Drehbrenner (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 359; C. 1921. IV. 766) wird die Gasregulierung durch eine drehbare Scheibe mit Löchern unterhalb der Scheibe zur Aufnahme der Brenner reguliert; die Scheibe wird mittels eines Hebels durch ein Kontaktthermometer elektromagnet. verschoben. Vertrieb F. KÖHLER, Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 509.) JUNG.

v. Heygendorff, *Heizvorrichtung zur schnellen Erreichung konstanter Temperaturen*. Aus einem Bassin mit geringem Zufluß läuft W. durch eine Kegelheizspirale, an deren Brenner die Temp. grob reguliert wird. Die Feineinstellung erfolgt durch Verschiebung eines Wasserstandrohres, die den Druck u. damit die Strömungsgeschwindigkeit ändert. Heizung der Spirale kann elektr. u. die Regulierung durch Verschieben des Heizrohrs gegenüber den Windungen des Widerstandes erfolgen. Lieferant: F. KÖHLER, Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 509—10.) JUNG.

Ludwig Ramberg, *Thermostate und Thermoregulatoren für elektrische Beheizung*. Vortrag. (Svensk. Kem. Tidskr. 36. 101—19.) MORTENSEN.

G. A. Collinson, *Ein neues Heißluftbad*. Vf. beschreibt einen App., der in Verb. mit einem Bunsenbrenner Erhitzung wertvoller Präparate durch h. Luft ermöglicht u. so gebaut ist, daß Bruch eines Gefäßes keinen Verlust an Material herbeiführt. (Chemistry and Ind. 43. 643. Leeds, Univ.) FRANKENBURGER.

Raphael Ed. Liesegang, *Die Auswertung gefärbter Präparate*. Vermittlungsverss. in einem Streit zwischen W. v. MOELLENDORFF und P. G. UNNA wegen der kolloidchem. u. rein chem. Deutung der Färbung histolog. Präparate. (Dermatol. Wechschr. 78. 340—42. Sep. v. Vf. Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

J. Lorrain Smith und **Theodore Rettie**, *Eine Aldehydbeize für Fette und Lipide*. 25 ccm Paraldehyd u. ebensoviel HCl, mit gleicher Menge W. verd., im Brutschrank bei 37° ca. 15 Stdn. unter häufigem Schütteln belassen, Verd. mit W., Neutralisieren mit Na₂CO₃, Auffüllen auf 1000 ccm, mit Essigsäure auf p_H = 6 einstellen. — Gefrierschnitte, 24—48 Stdn. in Formalin gehärtet, werden mit dieser Beize 24—48 Stdn. bei 37° in geschlossenen Gefäßen behandelt, nach Waschen mit W. 6—18 Stdn. in 1%ig. Lsg. von Hämatoxylin in 0,5%ig. Essigsäure gefärbt, in in Lsg. von 1% Borax u. 0,5% K₃Fe(CN)₆ differenziert. Nur Fette u. Lipide bleiben dunkelbraun, die „degenerativen“ Lipide sollen sich schneller u. intensiver färben als Neutralfette. (Journ. of pathol. and bacteriol. 27. 115—16. Edinburgh, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 281. Ref. E. K. WOLFF.) SPIEGEL.

J. J. Manley, *Modifizierte Vakuumröhren*. Durch eine neue Anordnung, die an Hand von Abbildungen beschrieben wird, sollen die bei der spektroskop. Unters. kleiner Gasmengen bei sehr niedrigen Drucken auftretenden Fehlerquellen, nämlich das ungenügende Leuchten der schwächeren Spektrallinien u. die Verunreinigung des zu untersuchenden Gases durch von den Elektroden emittierte Gase ausgeschaltet werden. (Philos. Magazine [6] 48. 110—12. Oxford.) K. WOLF.

Manne Siegbahn, *Ein registrierendes Mikrophotometer für genaue Messungen*. Vf. beschreibt eine von ihm herrührende Vorr., die die Entfernung spektroskop. Linien mit einer Genauigkeit von ca. 0,002 mm zu messen gestattet. (Philos. Magazine [6] 48. 217—24. Upsala, Univ.) K. WOLF.

Erich Müller, *Die elektrometrische Maßanalyse*. Vortrag über ihre Theorie u. Praxis. (Metall u. Erz 12. 265—69.) JUNG.

A. Kling und **A. Lassieur**, *Die Basen in der volumetrischen Analyse*. Zur Titration alkal. Lsgg. wird *saures Kaliumphthalat* empfohlen, das von der Fabrik POULENC mit Prüfungsschein in den Verkehr gebracht wird. (Chimie et Industrie 1924. Mai-Sondernummer 110—11.) KIELHÖFER.

Mich. Dimitroff, *Jodometrische Untersuchungen*. Nach theoret. Betrachtungen u. prakt. Verss. über die Best. des Titors von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach den bekannten Methoden gibt Vf. folgende abgeänderte Methode an: Zur bestimmten Menge der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. wird nur ein kleiner Krystall KJ u. nicht viel mehr als die stöchiometr. nötige Menge KJO₃ zugesetzt. Diese nicht mit W. verd. Lsg. wird unter Rühren tropfenweise mit HCl versetzt. Erst nach kräftigem Umschütteln darf mit dem langsamen tropfenweisen Zusatz fortgefahren werden. Zum Schluß wird als Indicator Stärkelsg. verwandt. Nach dem vollständigen Verbrauch des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erscheint die blaue Färbung. Aus der verbrauchten HCl wird der unbekante Titer ermittelt. Durch die allmähliche Ausscheidung von J, das nie in der Lsg. verbleibt, wird der Verbrauch an KJ wesentlich herabgesetzt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 189—92. Sofia, Univ.) HORST.

J. Pepin-Lehalleur, *Eichmaße für Titrierflüssigkeiten*. Vf. schlägt zur Kontrolle der im Laboratorium benötigten Titrierlsgg. vor, Standardlsgg. hauptsächlich von $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, in zylindr. Ampullen von 20—25 ccm Inhalt eingeschlossen, in den Handel zu bringen; solche gebrauchsfertige Lsgg. seien den erst zu bereitlebenden „Fixanol“-Lsg. von DE HAEN vorzuziehen. (Chimie et Industrie 1924. Mai-Sondernummer 108—9.) KIELHÖFER.

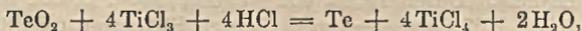
K. F. Thomp, *Ein selbsttätiger Gasverschluß*. Die Einrichtung dient dazu, bei *Calorimetern* die Gaszufuhr zu unterbrechen, wenn (z. B. bei Plätzen des Wasserrohres) ungenügende Zufuhr von W. stattfindet. Es wird dann die obere Öffnung eines mit Paraffinöl oder verd. Glycerin (D. 1,175) gefüllten Gefäßes frei, wodurch die Fl. von hier in ein Durchgangsgefäß für das Gas fließt u. hier den Gasauslaß absperert. Die Vorr. kann auch bei *Dest. von W.* zur Absperrung des Gases dienen, wenn die Vorratsflasche gefüllt ist. Verschiedene Ausführungsformen sind beschrieben u. abgebildet. Bezugsquelle MARIUS in Utrecht. (Chem. Weekblad 21. 331—32.) SPIEGEL.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Ludwig Moser und **Rudolf Miksch**, *Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen*. IV. Mitteilung. *Die maßanalytische Bestimmung des Tellurs und seine gravimetrische Trennung vom Selen*. *Maßanalyse der tellurigen Säure*. (III. vgl. MOSER, Monatshefte f. Chemie 44. 91; C. 1924. I. 76.) Vf. erhielten nach der Zinnchlorürmethode (vgl. BRAUNER, Monatshefte f. Chemie 11. 326 [1890]) brauchbare Resultate, nachdem sie die Methode im Sinne einer vollständigen Verdrängung des Luftsauerstoffs aus dem Reaktionsgemisch mittels Einleitung von CO_2 modifiziert haben. — Eine Nachprüfung des Kaliumbichromatverf. ergab, daß

die Oxydation des TeO_2 mit der Zunahme der Konz. des $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, der Einwirkungs-
dauer u. der Acidität der Fl. vollständiger wird (Einzelheiten s. Dissertation von
R. MKSCH); die Ergebnisse blieben auch hier noch schwankend. Durch Arbeiten
bei einer Wasserbadtemp. wurde die Reaktionszeit verkürzt. Vff. fanden hierbei
ein Zuviel von 2% an TeO_2 , was sich vor allem durch die Einw. der HCl auf die
gebildete H_2TeO_4 , unter Rückbildung von TeO_2 erklären ließ, nach dem Schema
 $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$. Auch mußte mit der Oxydation von
 HCl durch Bichromat bei dieser Temp. gerechnet werden. Aus diesen Gründen
wurde im weiteren Verlauf in neutraler Lsg. gearbeitet. Die Resultate fielen be-
friedigend aus. — Mit KMnO_4 . Das Arbeiten in saurer Lsg. führte nicht zum
Ziel; die dabei in Frage kommende H_2SO_4 (Salzsäure darf wegen eines Mehr-
verbrauchs an Permanganat nicht benutzt werden) muß eine hohe $[\text{H}^+]$ besitzen,
um die H_2TeO_3 in Lsg. zu halten. Dieses u. zugleich Anwendung höherer Temp.
bedingt aber einen Zerfall von Permanganat u. dadurch einen positiven Analysen-
fehler. In alkal. Lsg. erhalten Vff. gute Ergebnisse dadurch, daß sie nach er-
folgtem Zusatz von KMnO_4 stark kühlen (8–10°). Die abgekühlte Fl. wird vor-
sichtig mit verd. H_2SO_4 angesäuert, hierauf mit $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure übersättigt u.
schließlich mit KMnO_4 zu Ende titriert. Der einzige Nachteil des Verf. ist ein
großer Verbrauch an KMn_4 .

In Nachprüfung der Angabe von GOOCH u. PETERS (vgl. Ztschr. f. anorg. u.
allg. Ch. 21. 405 [1899]) konnten Vff. feststellen, daß man bei der Oxydation der
 H_2TeO_3 mit KMnO_4 in alkal. Lsg. bei Ggw. von Haloidsalzen auch von einer salz-
sauren TeO_2 -Lsg. ausgehen kann, die mit NaOH bis zur Wiederauflösung des zu-
nächst ausfallenden TeO_2 beim Auftreten alkal. Rk. versetzt wird. Die Menge des
 NaCl konnte ohne Nachteil bis zu 5 g betragen. — Titration mit KBrO_3 in salz-
saurer Lsg. war ohne Erfolg, desgleichen mit NaJO_3 bezw. mit alkal. H_2O_2 -Lsg.
Ergebnislos blieb auch der Vers. einer reduzierenden Titration mit Titanchlorid nach
dem Schema:



da das sich ausscheidende Te auf das TiCl_3 einwirkt, wahrscheinlich unter teil-
weiser Red. zu H_2Te .

Maßanalyse der Tellursäure nach der HBr -Methode. Vff. benutzten
an Stelle des ziemlich umständlichen App. von GOOCH u. HOWLAND (Ztschr. f.
anorg. u. allg. Ch. 7. 132 [1894]) eine vereinfachte Anordnung, wobei eine völlige Ver-
drängung des Luft- O_2 durch CO_2 erreicht wird. Die Resultate waren gut. In dem-
selben App. (Abb. im Original) wurde auch HCl an Stelle von HBr als Reduktions-
mittel mit Erfolg angewandt. Auch hier wurde in CO_2 -Strom gearbeitet u. prakt.
alles Chlor in die Vorlage übergetrieben. — Die Trennung des Te vom Se .
Als besonders geeignet bezeichnen Vff. die Hydrolyse mit Essigsäure nach BROWNING
u. FLINT (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 64. 104; C. 1909. II. 1694). Nach Vff. kann
statt Essigsäure Ameisensäure benutzt werden. — Vff. geben schließlich eine neue
gravimetr. Trennungsmethode an, die auf dem verschiedenen Verh. der H_2SeO_3
u. H_2TeO_3 gegenüber HJ beruht. (Monatshefte f. Chemie 44. 349–363. Wien,
Techn. Hchschr.)

TENNENBAUM.

Richard Lorenz, E. Grau und E. Berghheimer, *Über eine empfindliche Brom-
probe*. Anlässlich der Verss. zur Trennung der Isotopen des Chlors erwies es
sich als notwendig, Spuren von Br nachzuweisen, die noch unterhalb des Isotopen-
trennungseffekts durch Diffusion liegen. Die Chloroformprobe genügte diesen
Forderungen nicht, wohl aber *Athylfluorescein*. Auch ein 2mal aus A . umkrystalli-
siertes *Fluorescein* erwies sich als sehr brauchbar. Der Farbstoff wird in einem
Gemisch aus 35 Gewichtsteilen Eg . u. 65 Gewichtsteilen W . in fein gepulvertem
Zustand eine Stde. lang unter Rühren kalt gelöst, abfiltriert u. das Farbbad auf

Filtrierpapier SCHLEICHER & Schüll Nr. 604 K („sehr weich“) oder auf gebleichte Seide ausgefärbt. Andere Papiere u. Stoffe sind ungeeignet. Mit denen im Dunkeln aufbewahrten getrockneten Papierstückchen wird die Probe wie folgt ausgeführt: Ein etwa 0,5 cm im Quadrat großes Reagenspapier wird mit 1 Tropfen dest. W. in der Glaskappe des eigens hierfür hergestellten Rundkölbehens befestigt u. die Glaskappe auf die fast gefüllte Flasche, die jene zu untersuchende Lsg. nebst 5 ccm KMnO_4 (konz.) u. 0,02 ccm konz. H_2SO_4 enthält, aufgesetzt. Man läßt bei Zimmertemp. unter Vermeidung von Bestrahlung stehen. Nach etwa 15 Minuten sind auf diese Weise Spuren von Brom (Br-Ionen bei Ggw. von viel Cl-Ionen) an der Rotfärbung des Papiers zu erkennen. Es gelang mit dieser Methode, noch 0,00001 g KBr ($0,67 \cdot 10^{-6}$ g Br) in 50 ccm einer NaCl-Lsg. beliebiger Konz. nachzuweisen. Zur Best. des Gehalts empfiehlt sich die Anlegung einer Skala.

Mit Hilfe dieser genauen Methode haben Vf. zeigen können, daß „reines“ NaCl im allgemeinen ziemlich viel Br enthält (meist 0,001% Br auf das anwesende NaCl berechnet). Reinstes NaCl von MERCK erwies sich meist als bromfrei. Aus reinsten Soda u. reiner HCl haben Vf. NaCl dargestellt, das sich als vollkommen bromfrei erwies, wie es für die Isotopenverss. gewünscht war. Ferner zeigte sich, daß bei der Diffusion von HCl Spuren von HBr von den Diaphragmen zurückgehalten werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 90—94. Frankfurt a. M., Univ.)

HORST.

Richard Lorenz und E. Bergheimer, *Über eine empfindliche Probe zum Nachweis von Kieselsäure*. Da sich die bekannte Erkennung von SiO_2 an Skelett der Phosphorsalzperle oder die Fällung durch Leimlsg. nicht als sehr empfindlich erwies, wurde die Rk. von JOLLES u. NEURATH (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 11. 315 [1898]), die auf der B. eines grünen *Kaliumsilikomolybdats* beruht, dessen Stärke auf colorimetr. Weg beurteilt wird, einer näheren Unters. unterzogen u. als brauchbar gefunden, besonders auch dann, wenn die Probe in Ggw. größerer Menge NaCl ausgeführt werden muß. Durch Herst. von Vergleichslsgg. konnte eine Skala aufgestellt werden, mit Hilfe welcher noch Spuren SiO_2 von 0,0012% festgestellt werden konnten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 95—96. Frankfurt a. M., Univ.)

HORST.

Ernst Wilke-Dörfert, *Über die Fällung des Magnesiums mit Phosphat aus tartrathaltiger Lösung in Gegenwart von Aluminium*. Vf. wendet sich gegen die Einwendungen, die gegen seine Methode (vgl. Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 1. 84; C. 1921. IV. 937), Mg in einer Zn-Al-Mg-Legierung mit sehr wenig Mg zu bestimmen, erhoben worden sind. Das Verf. bestand darin, Zn u. Al in weinsaurer Lsg. komplex in Lsg. zu halten u. dann das Mg mit Phosphat zu fällen u. als Pyrophosphat zu wägen. Wenn auch manche Einwendungen zu Recht bestehen, denn bei Mischungen mit überwiegendem Al-Gehalt werden durch Mitfällen von Al zu hohe Werte gefunden, so ist die Genauigkeit der Trennung doch hinreichend genau, wenn kalt gefällt wird u. es vor allem nur auf die prakt. Best. des Mg als Mischungskleinbestandteil ankommt. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 3. Nr. 2. 9—11.)

HORST.

Bruno Felkenheuer und Arthur Konarsky, *Über die Bestimmung von Magnesium in Aluminium-, Zink- und Bleilegierungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. fanden bei Nachprüfung der bekannten Verff. zur Best. von Mg in sehr kleinen Mengen in Legierungen, daß die Methoden mit Weinsäure zu zeitraubend u. kostspielig sind, andererseits aber das Verf., Mg mit so viel KOH zu fällen, daß Al in Lsg. bleibt, am einfachsten u. doch zuverlässig ausführbar ist. Die Al-Legierungen wurden direkt in so viel 50% KOH gel. als zur B. von Al(OK)_3 notwendig war. Dann wurde auf das 5fache Vol. verd., worauf die Aluminat- bzw. Zinkat- u.

Plumbat-Lsgg. gut durch Blaubandfilter filtriert werden konnten, ohne daß, wie WILKE-DÖRFURT angewendet hatte, die Filtrate durch Einw. der CO_2 der Luft getrübt wurden. Der Nd. von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wurde nach dem Lösen in HCl mit Schwefelammon unter Zusatz von 3 g NH_4Cl auf je 0,05 g Mg in 100 ccm umgefällt. Für Pb-Legierungen empfehlen Vf. jedoch die Trennung mit H_2SO_4 , da das Bleiplumbat keine große Löslichkeit in W. hat u. man daher gezwungen wäre, in unvorteilhaft großen Mengen von Fl. zu arbeiten. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 3. Nr. 2 19—21. Siemensstadt.) HORST.

N. A. Tananaeff, *Zur Frage über die Gewichtsbestimmung des Eisens und über die schnelle Auflösung des geglühten Eisenoxyds.* Die Best. des Fe als Fe_2O_3 durch Fällung mit NH_3 liefert bekanntlich infolge adsorbierter Hydratwassers zu hohe Werte. Vf. zeigte, daß man bessere Resultate erhält, wenn man die Fällung mit NH_3 umgeht u. lediglich die HNO_3 - oder H_2SO_4 -saure Lsg. bis zur Trockne eindampft u. dann bis zur Gewichtskonstanz glüht. Mit Nitraten wurden die besten Werte erzielt. Die Best. dauert etwa 3 Stdn. Um geglühtes Eisenoxyd in Lsg. zu bringen, empfiehlt Vf. eine Lsg. von Zinnchlorür in HCl . Man versetzt eine gewogene Menge Fe_2O_3 mit HCl (1 : 1) u. gibt in kleinen Portionen so lange SnCl_2 -Lsg. zu, bis das ganze Oxyd aufgelöst ist. Auch zur Reinigung von Platingefäßen, in denen Fe_2O_3 geglüht wurde, wird dieses Verf. empfohlen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 184 bis 188. Kiew, Polytechn.) HORST.

E. Maurer und F. Hartmann, *Über die quantitative Bestimmung des Eisencarbids im gewöhnlichen Kohlenstoffstahl.* Die Methoden zur quantitativen Best. des Eisencarbids bezw. der Härtungskohle im Stahl liegen nach den bisher veröffentlichten Arbeiten in ihren Bedingungen noch nicht fest. Vf. prüften die verschiedenen analyt. Verff., besonders das von KEUNE verbesserte MARSSCHE Verf., das im wesentlichen darin besteht, daß die Stahlspäne in verd. Säuren unter Luftabschluß gel. werden. Das umständliche Filtrieren, Auswaschen u. Trocknen unter Luftabschluß wird aber dadurch umgangen, daß der Rückstand mit einer Cu-Salzlsg. zers. wird, wobei sich der Kohlenstoff des Eisencarbids quantitativ in elementarer Form abscheid. Auch das Chromschwefelsäureverf. von ABEL wurde zu Parallelvers. herangezogen. Um eigene Erfahrungen über die Beständigkeit des Eisencarbids gegenüber der Lösungssäure zu erhalten, wurde es in größeren Mengen präparativ dargestellt. Zum Filtrieren u. Auswaschen wurde ein im Original im Bild wiedergegebener App. mit Vorteil benutzt. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen wird folgende Arbeitsweise zur Best. des Eisencarbids empfohlen: Die vom gel. O_2 befreite Lösungssäure wird zu 2 g feinsten Späne, die in einer Ente in CO_2 -Atmosphäre eingefüllt sind, gegossen. Die Zers. dauert 1 bis 3 Tage, während welcher Zeit ein CO_2 -Strom durch die Apparatur streicht. Wenn die H_2 -Entw. aufgehört hat, wird der Rückstand auf ein Filter gebracht u. etwa 4-mal mit H_2SO_4 -haltigem W. ausgewaschen, darauf im CO_2 -Strom trocken gesaugt. Das Filter samt Rückstand wird in einem 200 ccm-Kolben mit HCl u. KClO_3 zers. u. das überschüssige Cl vertrieben. Das Eisen wird in der Lsg. nach Red. mit Zinnchlorür durch Titration mit Permanganat bestimmt.

Es wurden ferner Verss. mit Material unternommen, das in verschiedenem Maße der Wärmebehandlung unterworfen war, um die Frage zu beantworten, inwieweit das Gefüge auf die Best. des Eisencarbids Einfluß hat. Einige bestanden aus streifigem, andere aus kugeligem Perlit. Bei im Betrieb nachgeglühten Stäben war das Gefüge dem der übereutektoiden Proben prakt. gleich geworden. Im weichen Zustand des Stahls bei Scheidung des Gefüges in Ferrit u. Zementit werden quantitative Carbidgehalten erhalten. Alle Methoden mit Ausnahme der Abelschen Chromschwefelsäuremethode erwiesen sich als gleichwertig. Die Genauigkeit der Methode hängt von der Perlitform ab. Nur wenn die gebundene

Kohle in Form von Zementit oder körnigem Perlit vorliegt, werden richtige Ergebnisse erzielt. Zwar konnte der Beweis erbracht werden, daß beide Perlitformen dasselbe Eisencarbid enthalten. Der Unterschied in der Angreifbarkeit liegt in der verschiedenen Oberfläche. Die körnige Perlitform mit der kleinsten Oberfläche als Kugel genießt daher vor der streifigen Form den Vorzug. Die Richtigkeit der Bestst. ist daher weniger eine Frage der chem. Methoden, als vielmehr der therm. Behandlung. Die Abweichungen der bisherigen Ergebnisse in der Literatur erklären sich demnach dadurch, daß das Material in ungleichem Gefügestand zur Unters. verwandt war. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 75—89. Düsseldorf, Kaiser WILHELM-Inst. für Eisenforsch. u. Essen, Versuchsanst. der FR. KRUPP Akt.-Ges.)

HORST.

James B. Stetser, *Askarit*. Ein zur Bestimmung des Kohlegehalts im Stahl mittels der direkten Verbrennungsmethode verwendbares Adsorbens. Vf. beschreibt die Mängel der bisherigen Methoden zur Best. des C-Gehaltes von Stählen, nämlich die geringe Zuverlässigkeit der Eggertzschen Methode, welche einen Vergleich der Farbtöne bezweckt, die beim Lösen des betreffenden Stahls in verd. HNO_3 infolge der ungelöst bleibenden Kohleteilchen entstehen, u. die große Langsamkeit der bisher gebräuchlichen exakteren Verbrennungsmethode. Der eigentliche Verbrennungsprozeß geht rasch vor sich; dagegen erfordert die Aufnahme des entstandenen CO_2 durch die üblichen Absorptionsmittel zu lange Zeit. Vf. stellt Präparate von kaust. Ätzkali u. Ätznatron in bestimmter Weise auf Asbest her; sie absorbieren CO_2 momentan u. besitzen außerdem den Vorteil, nach vollzogener Sättigung mit CO_2 ihre Farbe zu ändern. (Chemistry and Ind. **43**. 637 bis 638.)

FRANKENBURGER.

J. W. Springer, *Alkalimetrie des Zinkammoniumphosphats*. Zur Best. des Zn eignet sich das Ammoniumphosphat (vgl. DAKIN, Ztschr. f. anal. Ch. **39**. 273; C. **1900**. II. 496). Man kann den Nd. entsprechend der Alkalimetrie des MgHPO_4 nach HUNDESHAGEN (Ztschr. f. öffentl. Ch. **17**. 283; C. **1911**. II. 1485.) mit Säure titrieren. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 482—83. Außg a. E.)

JUNG.

E. A. Owen und Bertha Naylor, *Über die Messung des Radiumgehalts verschlossener Metallröhrchen*. Oft u. besonders für medizin. Zwecke werden Ra-Salze in verschlossenen Platin- oder Silberröhrchen verwandt. Zur Best. des wahren Ra-Gehalts muß man dann auf die Absorption der γ -Strahlen in dem betreffenden Metall korrigieren. Vff. geben nun die Korrekturen für verschiedene Röhrchendurchmesser u. Wandstärken an u. zwar jedes Mal für die beiden Grenzfälle, daß das Ra-Präparat das Röhrchen völlig ausfüllt oder aber in stark konzentrierter Form nur den unteren Teil bedeckt. Im letzteren Fall bedeckt der die γ -Strahlen aussendende akt. Nd. nur die Wände des sonst fast leeren Gefäßes. Die Korrekturen werden für Pt-, Ag- u. Glasröhrchen berechnet. Die Brauchbarkeit dieser Werte wird durch eine experimentelle Prüfung nachgewiesen. (Proc. Physical Soc. London **34**. 92—97. 1921. National Phys. Lab. Teddington. Sep.)

PHILIPP.

Frank E. E. Germann, *Die Emanationsmethode für Radium*. Vf. teilt eine Vereinfachung an der Apparatur zur Best. von Ra nach dem Emanationsverf. mit (vgl. LIND, Journ. and Engin. Chem. **7**. 1027; C. **1916**. I. 489); um das Eindringen von Glassplittern, beim Abbrechen der Glasspitze der mit Emanation gefüllten Flasche, in den Absperrhahn zu vermeiden, wird die Zuführungsröhre im spitzen Winkel abgelenkt, sodaß die Splitter an den Röhrenwänden zurückprallen. (Science **59**. 340—41. Colorado, Univ.)

KIRLHÖFER.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Karl Schiebl, *Die Arca-Regelung, ein Mittel zur Verbesserung der Betriebswirtschaft.* Bei dem Arca-Regler findet die Übertragung der Zustandsänderung (Druck, Temp. usw.) mittels eines Membranventils durch eine Fl. auf einen Steuerschieber statt; dieser betätigt durch einen Druckzylinder das Regelorgan. Die vielseitige Anwendungsmöglichkeit wird erörtert. (Chem.-Ztg. 48. 453—55. Magdeburg.) JUNG.

Otto Ruff, *Die Temperaturgrenzen technischer und wissenschaftlicher Arbeit (die feuerbeständigen Stoffe).* Vf. erörtert die feuerbeständigen Stoffe u. ihr Verh., die Öfen zur Erzielung hoher Temp. u. die Formgebung der Gefäße aus temperaturbeständigen Oxyden. Durch die Behandlung der Oxyde mit Säuren kann die Plastizität beliebig gesteigert werden. Beim Al_2O_3 erzielt man einen dichten Scherben, wenn die Brenntemp. ohne Zusatz auf 1900° getrieben wird. Bei ZrO_2 wird bei Benutzung bis 2000° ein Zusatz von 1% Al_2O_3 , bis 2200° von 3% ToO_2 u. bis 2400° ein Zusatz von 3% Y_2O_3 empfohlen. Zum Fertigbrennen kann man bis 1900° Öfen mit Kohlenrohrwiderständen benutzen. In Gasgebläseöfen mit ZrO_2 -Futter kann man Temp. über 2250° bis 2400° erzeugen, wenn man in allmählicher Entw. der aus ZnO_2 gefertigten Ofenteile von niederen zu höheren Temp. emporgestiegen ist. Höher als bis etwa 2800° können auch Öfen mit W-Heizkörpern nicht beansprucht werden. (Metall u. Erz 12. 272—77. Breslau.) JUNG.

D. Kolb, *Die Sharples Überschleuder.* Beschreibung der Einrichtung u. Wirkungsweise einer neuen Schleuder der Firma „SHARPLES SPECIALTY Co.“, die sich hauptsächlich durch lange Trommel auszeichnet. (Chem. Apparatur 11. 74—76. 82—84.) NEIDHARDT.

S. G. Ure, *Industrielles Filtrieren.* II. Teil. (Chemistry and Ind. 43. 136; C. 1924. I. 1843.) Sandfilter, poröse Plattenfilter, Sackfilter, Rahmenfilter, kontinuierliche Filter, wie sie in England u. Amerika üblich sind, werden beschrieben. (Chemistry and Ind. 43. 678—86.) MORTENSEN.

Else Knüpfner, Helsingfors, *Betreiben einer Trennschleuder mit Schraubenleitblechen an der vollen Innenwand der Schleudertrommel*, dad. gek., daß die Trommel nach dem Drehen im Sinne des Hineinschraubens in den oben überlaufenden Strom der abgeschleuderten Fl. zeitweilig im Sinne des Herausschraubens gedreht wird. — Auf diese Weise werden die abgeschiedenen Ndd. entfernt. (D. R. P. 396 092 Kl. 82b vom 3/6. 1922, ausg. 24/5. 1924.) OELKER.

Eulampin Slatineau, Schweiz, *Durchführung chemischer Reaktionen.* Man führt Gas zwischen zwei oder mehrere Elektroden, durch die elektr. Entladungen herbeigeführt werden, u. zwar in der Weise, daß er eine Ionisierungszone passiert, in der die Kathodenstrahlen wirken, die von einer der Elektroden ausgesendet werden, u. gegen Rohre geleitet wird, die die sogenannte Vielrohre-Elektrode bilden. (F. P. 566 707 vom 25/5. 1923, ausg. 19/2. 1924. Schw. Prior. 19/4. 1923.) KAUSCH.

August Buhl, Oberdollendorf, Rhld., und **H. Lehmann**, Bonn, *Trockentrommel*, bei der die Heizgase erst außen am Mantel entlang u. dann durch ein Innenrohr geführt werden, dad. gek., daß am Ende des Innenrohrs ein Umschaltglied eingebaut ist, mit dessen Hilfe die Heizgase entweder in den Abzug abgeführt oder in den mit dem zu trocknenden, dörrenden u. s. w. Gut gefüllten Innenraum der Trommel geleitet werden, den sie dann, gemischt mit der am Einfüllende eingesaugten Warmluft durchstreichen, wobei auch bei einer Mittelstellung des Umschalters beide Möglichkeiten gleichzeitig vorhanden sind. Das Verf. ermöglicht

einmal solche Stoffe zu behandeln, welche nur mit vorgewärmter Luft in Berührung kommen dürfen, das andere Mal aber solche, die auch noch von Heizgasen durchstrichen werden sollen. (D. R. P. 396500 Kl. 82a vom 8/4. 1922, ausg. 2/6. 1924.)
 OELKER.

III. Elektrotechnik.

S. Skowronski, *Fortschritte der elektrolytischen Raffination während des letzten Jahrzehnts*. Entw. u. heutiger Stand der elektrolyt. Gewinnung u. Raffination von Metallen werden erörtert, unter besonderer Berücksichtigung der Rentabilität bei den einzelnen Metallen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 12 Seiten. Perth Amboy [New York]. Sep.)
 HERTER.

J. C. Woodson, *Wärmeisoliermaterialien für elektrisch beheizte Apparate*. Vf. gibt einen Überblick über die erforderlichen Eigenschaften von Wärmeisolatoren u. stellt die verschiedenen Materialien tabellar. zusammen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 43. 127—47. 1923. Pittsburg.)
 LÜDER.

—, *Untersuchungsvorschriften für Gummimischungen*. Vorschrift für die Unters. von Gummimischungen für Normalleitungsdrähte. (Chem.-Ztg. 47. 419—21. 1923.) JU.

A. E. R. Westman, *Die Beziehung zwischen Stromstärke, Spannung und der Länge von Kohlenlichtbogen*. Vf. berichtet über Verss., die die Beziehungen zwischen Spannung, Stromstärke u. der Länge des Lichtbogens zwischen Kohlelektroden messen. Die Messungen erstrecken sich bis zu einer Spannung von 55 Volt u. einer Stromstärke von 770 Amp. (Trans. Amer. Electr. Soc. 43. 171—89. 1923. Toronto [Ont.], Univ.)
 LÜDER.

T. B. L. Cain, *Das Schwarzwerden von Silberblechanoden*. Vf. nimmt den als Verunreinigung im Cyanid vorhandenen S als die größte, wenn nicht alleinige Ursache, dieser Störung an. Jedenfalls ist die Entschwefelung des käuflichen Cyanids von besonderer Wichtigkeit, da rund 1% Ag gespart werden kann. Als leicht auch im großen ausführbare u. nicht teure Reinigung wird die Fällung des Sulfid-S durch Zufügung von pulverförmigem Bleicarbonat zur Cyanidlg. empfohlen. Nach einigen Min. hat sich das Fällungsm. mit dem gefällten PbS abgesetzt, u. die überstehende Lsg. ist nun brauchbar. (Metal Ind. [London] 24. 593—94.)
 WILKE.

Maurice Albert Ternant, Frankreich, *Poliermittel für elektrische Leitungen*. An Stelle von Bitumen, Paraffin, Bakelit, Gummilack u. Harzen wird, besonders für radioelektr. Leitungsdrähte Collodium verwendet. Dieses bietet gegenüber den genannten bekannten Mitteln die Vorteile geringeren Stoffverbrauchs, rascher zu trocknen u. die Farben der Wicklungen nicht zu verändern. (F. P. 569780 vom 16/8. 1923, ausg. 17/4. 1924.)
 KÜHLING.

„Osa“ **Participations Industrielles Soc. an.**, Schweiz, *Herstellung von Wolframpulver*. Wolframpulver wird in üblicher Weise zu Barren gepreßt u. auf Temp. von etwa 1300° erhitzt, um zusammenhängende feinkristallin. MM. zu gewinnen. Diese werden in einer Atm. eines reduzierenden Gases, besonders H₂, mittels durchgeleiteter Elektrizität bis nahe zum F. erhitzt. Hierbei verwandelt sich die M. in einen oder mehrere große Krystalle. Die Zahl der entstehenden Krystalle ist von der Reinheit des reduzierenden Gases abhängig. In einer Atm. von völlig reinem H₂ kann sich eine größere Anzahl von Krystallen bilden als innerhalb von H₂, welcher mäßige Mengen O₂ enthaltender Gase, besonders Wasserdampf, enthält. Die entstandenen Krystalle werden getrennt u. gezogen, gehämmert o. dgl. (F. P. 569501 vom 6/8. 1923, ausg. 14/4. 1924. D. Prior. 17/8. 1922.)
 KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

Reichle und Weldert, *Bericht über die versuchsweise Anwendung von Chlorgas in der Kläranlage von Köpenick*. Verss. ergaben, daß es durch Zusatz von geringen Cl-Mengen zum Rohabwasser von Köpenick auch in h. Jahreszeit möglich war, die Klärteiche ohne Geruchsbelästigungen u. ohne prakt. Beeinflussung des Kläreffekts eine Reihe von Tagen hindurch zu betreiben. Bei einer Übertragung dieser Ergebnisse auf andere Fälle ist die Eigenart der Köpenicker Abwässer (viel Farb- u. Waschwässer) zu berücksichtigen. (Gesundheitsingenieur 47. 237—43. Berlin-Dahlem.)

BORINSKI.

Henry Leffmann, *Weitere Bemerkungen über Rodillons Probe auf Nitrite*. (Vgl. Amer. Journ. Pharm. 95. 110; C. 1923. IV. 78.) Das von HELLER (Chem.-Ztg. 47. 701; C. 1924. I. 1434) verbesserte Reagens kann durch Zusatz von 1 Tropfen W. noch nicht fl. gemacht werden; selbst mehrere Tropfen genügen oft nicht. Die Probe läßt sich dadurch vereinfachen, daß man das Resorcin in W. auflöst u. die Lsg. auf H₂SO₄ schichtet. Nitrithaltiges W. gibt nach wenigen Sekunden einen braunen Ring an der Schichtstelle u. darüber eine gelbe Fl. (Amer. Journ. Pharm. 96. 295—96. Philadelphia, Coll. of Pharm.)

DIETZE.

Karl Morawe, Berlin, *Regenerieren von basenaustauschenden Stoffen*, insbesondere bei der Enthärtung von W., gek. durch die Verwendung von Salzlgg. von etwa 4—6% Salzgehalt, derart daß insgesamt für die Regeneration auf je einen ausgeschiedenen Kalkteil eine etwa dreifach äquivalente Kochsalzmenge entfällt. — 2. dad. gek., daß die bei einer vorhergehenden Regeneration gebrauchte Salzlgg. bei der nachfolgenden Regeneration erneut durch das Filtermaterial geleitet wird, bevor frische Salzlgg. eingeführt wird. — Man erzielt bei geringerem Salzbedarf eine schnellere Regeneration als mit den bisher üblichen Verf. (D. R. P. 397 848 Kl. 85b vom 15/5. 1920, ausg. 2/7. 1924.)

OELKER.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Vollständige oder teilweise Beseitigung von Salzen aus Wasser auf elektroosmotischem Wege* nach Pat. 383 666 in Anwendung bei neben Carbonaten noch andere Kalksalze enthaltenden Wässern, dad. gek., daß man diese Wässer zur Entcarbonisierung zunächst dem Kathodenraum zuführt, dann zwecks Absetzung der Carbonatflocken in ein Sammelgefäß leitet u. hierauf der elektroosmot. Behandlung im Mittelraum des Dreizellenapparates unterwirft. — Die im Hauptpat. erwähnte besondere Entcarbonisierung durch Zusatz von Kalkwasser wird vermieden. (D. R. P. 395 752 Kl. 85a vom 9/3. 1922, ausg. 22/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 383 666; C. 1924. I. 228.)

OELKER.

„**Reinzucker**“ **Ges. f. Patentverwertung m. b. H.**, Berlin, *Trennung des beim Behandeln von Abwässern der Zuckerfabrikation mit schwefliger Säure o. dgl. entstehenden Niederschlages*. Das Verf. des D. R. P. 358 687 (C. 1923. II. 39) wird auf die Abwässer der Zuckerfabrikation, vorzugsweise Schnitzelpreßwässer, anstatt auf Rohsaft angewendet. (D. R. P. 386 293 Kl. 89c vom 14/4. 1917, ausg. 30/5. 1924.)

OELKER.

Deutsche Babcock & Wilcox Dampfkessel-Werke Akt.-Ges., Oberhausen, Rhld., *Einrichtung zum Anzeigen der Unreinigkeiten in Flüssigkeiten durch in diese eintauchende Elektroden, die einen Meßstromkreis schließen*, gek. durch eine neben den Elektroden angeordnete Skala, die bei gleichbleibendem Stromfluß durch Anzeigen der Eintauchtiefe den Grad der Verunreinigung erkennen läßt. — Die Einrichtung soll in erster Linie dazu dienen, das Vorhandensein von Salzen, Alkalien oder säurehaltigen Verunreinigungen im Speisewasser von Dampfkesseln anzuzeigen. (D. R. P. 396 653 Kl. 13b vom 21/2. 1922, ausg. 19/6. 1924.)

OELKER.

Wolf Olszewski und Oskar Sperling, Dresden, *Kontrollapparat zur Feststellung geringster Mengen freien Chlors in mit Chlor behandeltem Wasser*, bei welchem Ventile die Indicatorflüssigkeit u. das zu untersuchende W. einem Schauzylinder zuführen, dad. gek., daß das mit Cl behandelte W. u. die Indicatorfl. gleichzeitig u. in einem auch während des Zuführens ganz bestimmten Verhältnis dem Schauzylinder u. das zu untersuchende W. außerdem einem Vergleichszylinder zugeführt werden, wobei durch die Färbung des mit der Indicatorfl. versetzten u. mit Cl-Gas behandelten W. u. durch Vergleich mit dem nur mit Cl-Gas behandelten W. auf die richtige Menge freien Cl im W. geschlossen werden kann. — Als Indicatorfl. dient eine Lsg. von Benzidin mit Spuren von o-Tolidin in HCl, wobei die HCl-Konz. jeweils der Carbonathärte des zu behandelnden W. angepaßt werden muß. Die Indicatorfl. weist bei richtiger Wahl der Konz. noch 0,02 mg freies Cl im Liter W. durch deutlich erkennbare Blaugrünfärbung nach. (D. R. P. 396 093 Kl. 85b vom 11/2. 1923, ausg. 26/5. 1924.) OELKER.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Albert C. Gerber, *Anwendung von Gelatine zum Glasieren*. Eine Reihe von Erfahrungen u. Regeln werden mitgeteilt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 494—7. Trenton [N. J.], Electric Porcelain and Mfg. Co.) MARCKWALD.

Robert H. Armstrong, *Einige unvermeidliche Wärmeverluste im Betrieb periodischer Systeme*. Behandelt werden die Verluste 1. durch Abkühlung der bei höherer Temp. getrockneten Waren vor dem Wiedererhitzen im Brennofen, 2. die Verdampfung der bei dieser Abkühlung aufgenommenen Feuchtigkeit, 3. die Verluste in dem durch Abwärme betriebenen Trockensystem. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 423—5. Watsontown [Pa.], Fiske u. Co. Inc.) MARCKWALD.

W. K. Brownlee, *Isolierung von Glastanks*. Verss. des Vf., die durch Photographien belegt sind, zeigen, daß die Corrosion von Glastanks vorzugsweise durch die Strömungen in geschmolzenen Glase veranlaßt werden, die durch die Abkühlung an den Wänden veranlaßt, an diesen abwärts streichen. Demgemäß sollen diese Wände durch Isolation geschützt werden. In der Diskussion werden entgegengesetzte Betriebserfahrungen entgegengehalten. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 457—59. Toledo [Oh.], Buckey Clay Pot Co.) MARCKWALD.

Edward R. Berry, *Klar geschmolzener Quarz*. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 715—17. — C. 1924. II. 746.) JUNG.

Hans Kühl und Heinrich Thuring, *Wasserlöslichkeit und Hydratation der Calciumaluminat*. (Vgl. S. 391.) Die Ergebnisse der Verss. mit den drei Aluminaten Monocalcium-, Pentacalciumtri- u. Tricalciumaluminat sind kurz folgende: die 3 Aluminate lösen sich erheblich in W., zunehmend weniger in Kalk-W. mit zunehmender Kalkkonzentration. Die gel. Aluminate reagieren mit dem Lösungsm. u. bilden freies Tonerdehydrat u. Calciumhydroaluminat. Die Form der Neubildungen ist von der Art der verwendeten Aluminate unabhängig u. nur durch die Gesamtkonz. der reagierenden Bestandteile bedingt. (Zement 13. 243—46.) WECKE.

Nitzsche, *Siccofix-Zemente*. Bemerkung zu GRIMMS Ausführungen. (Zement 12. 301; C. 1924. I. 2733 u. S. 391.) (Zement 13. 180—81.) WECKE.

Davis Brown, *Bekämpfung des Schieferigwerdens und Verbesserung der Struktur von Ziegeln*. Zur Vermeidung des Fehlers schlägt Vf. vor, den Ton in einen durch 3 endlose Riemen gebildeten Trog zu füllen, welche mit gleicher Geschwindigkeit laufen. Am Ende arbeitet gegen den unteren Riemen eine Walze, welche ebenfalls mit gleicher Geschwindigkeit läuft. Ungleichmäßigkeiten in der Formung der Ziegel u. damit Schichtungen können dadurch vermieden werden, wenn nur durch eine automat. Zuführungsvorr. stets die gerade der Kapazität der Vorr. entsprechende

Tonmenge zugeführt würde. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 274—6. Bucyrus [Oh.], Hadfield-Penfield Steel Co.) MARCKWALD.

Edward Schramm, *Die Bestimmung der Porosität von Porzellan durch Tränken mit Wasser*. Verss. des Vf. zeigen, daß die Best. der Porosität beim Einlegen in k. W. für 36 Stdn. höhere Porositätswerte ergibt als 2- bzw. 6std. Kochen u. darauf folgendes schnelles Abkühlen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 444—6. Syracuse [N. Y.], Onondaga Pottery Co.) MARCKWALD.

E. E. Pressler, *Vergleichende Prüfung von Porosität und spezifischem Gewicht verschiedener Typen feuerfester Steine*. Die Porosität wurde durch Wasserabsorption einerseits u. mit dem Porosimeter (vgl. Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 154; C. 1924. I. 2467) andererseits bestimmt. Das wahre spezif. Gew. wurde im Pyknometer unter Toluol bestimmt. Geprüft wurden *Silicasteine*, *Magnesitsteine* sowie feuerfeste Steine aus magerem u. fettem Ton. Die durch Porosimeter bestimmte Porosität stimmte erheblich besser mit der durch das spezif. Gew. berechneten überein. Die Porositätsbest. von Silica- u. Magnesitsteinen erwiesen sich weniger geeignet zur Beurteilung des Brandes als das spezif. Gew. Verschiedene Typen solcher Steine zeigen erhebliche Differenzen der sogen. verschlossenen Poren; daher ist das spezif. Gew. nicht zur Beurteilung des Brandes geeignet, wohl aber zur Berechnung der „totalen Porosität“. Porosimeterbest. erreichen die totale Porosität bei Steinen von feuerfestem Ton nur in einigen Fällen, Silica u. Magnesitsteine zeigen keine „verschlossenen Poren.“ (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 447—51. Columbus [O.], Univ.) MARCKWALD.

L. J. Trostel, *Notiz über eine vergleichende Prüfung von gebranntem Kalk für Silicasteinfabrikation*. Es wird nachgewiesen, daß bei der Verwendung von gebranntem Kalk für Silicasteine nicht der sogenannte „wirksame Kalk“ nach den American Standard Test Methods (A. S. T. M.) zugrunde zu legen ist sondern der Gesamtgehalt an CaO, abzüglich der bei dem Ablösen der Kalkmilch durch Sieb zurückgehaltenen nicht zerfallenden Teile. Während beim Arbeiten nach A. S. T. M. bei berechnetem 2,25% Kalkgehalt in den Steinen bis 3% wirklich vorgefunden wurden, beschranken sich die Schwankungen beim Zugrundelegen des wirklichen Gehaltes an CaO auf $\pm 0,2\%$. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 452—4. Joliet [Ill.], General Refractories Co.) MARCKWALD.

Fred A. Harvey, *Notiz über sekundäre Ausdehnung von magerem feuerfesten Ton*. Vf. zeigt, daß die A. S. T. M. (vgl. vorst. Ref.) für feuerfeste Schamottesteine insofern zu bemängeln ist, als sie eine Ausdehnung von nicht mehr als 1% beim 5std. Erhitzen auf 1400° vorschreiben. An der Hand von Diagrammen wird gezeigt, daß gewisse feuerfeste Tone zwischen 1200° u. 1400° eine Ausdehnung zeigen, die keineswegs als Überfeuerung bezeichnet werden kann. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 455—6. Mount Union [Pa.], U. S. Refractories Corp.) MARCKWALD.

T. M. Stocker, St. Austell, England, *Behandlung von Ton*. Ton wird unter Zusatz geringer Mengen von Wasserglas in W. emulgiert. Die Mischung bleibt stehen, bis wenigstens die Hälfte des Tons zu Boden gesunken ist, worauf die überstehende Fl. gefiltert u. der Filterrückstand gewaschen u. getrocknet wird. (E. P. 214062 vom 17/3. 1923, ausg. 8/5. 1924.) KÜHLING.

Sigbert Gerzabeck, Frankreich, *Künstlicher Marmor*. Abfälle von natürlichem Marmor werden fein gepulvert, mit Portlandzement, W. u. einem geeigneten Erdfarbstoff vermahlen, in Formen gegossen u. nach mehrtägigem Erhärten abgeschliffen. (F. P. 569918 vom 20/8. 1923, ausg. 19/4. 1924.) KÜHLING.

Dorr Company, Inc., V. St. A., *Vorrichtung zur Bereitung und zum Mischen von Zementschlamm*. In der Mitte des Behälters für die Mischung von Zement u. W. ist ein hohles Rohr angeordnet, an dessen unteren Teilen Rührflügel angebracht

sind, während oberhalb des Gefäßinhalts an der Unterseite gelochte Arme an ihm befestigt sind. Innerhalb dieses Rohres befindet sich ein weiteres Rohr, welches Preßluft zuführt. Die Preßluft durchsetzt einerseits die Rührflügel u. gelangt durch in diesen vorhandene Löcher in den Schlamm, andererseits führt sie Schlamm durch das erste Rohr in die oberhalb des Gefäßinhalts angebrachten Arme, durch deren Öffnungen der Schlamm in das Gefäß zurückfließt. (F. P. 569947 vom 20/8. 1923, ausg. 19/4. 1924.) KÜHLING.

B. Bakewell, London, *Magnesiament*. 100 Teile MgO werden mit wenigstens 30 Teilen krystallisiertem FeCl₃ in fester Form oder in konz., nicht mehr als 70 Teile W. enthaltender Lsg. u. gegebenenfalls Asbest, Sand oder Kork gemischt. Der Zement greift, wenn größere als die angegebenen Mengen W. vermieden werden, Fe nicht an. (E. P. 214369 vom 6/2. 1923, ausg. 15/5. 1924.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

C. J. Christensen, *Verschiedene Düngungsversuche auf Moorboden*. Auf Niederungsmoor wurden die besten Wrkgg. mit P₂O₅ u. Kainit erzielt. Wesentliche Unterschiede der Wrkg. der verschiedenen P₂O₅- u. K₂O-Düngemittel wurden nicht beobachtet. Die Wrkg. eines in Bornholm vorkommenden Rohphosphates mit 14% P₂O₅ verhielt sich zu der des Superphosphates wie 98 : 100. Auf Hochmoor waren Salpetergaben bis 600 kg pro ha besonders bei Kartoffeln rentabel. (Tidsskrift for Planteaal 29. 462. 1923; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 167—70.) BERJU.

Ladislav Smolik, *Einfluß der Wärme auf die von den Bodenelementen gebildete Gesamtoberfläche*. Die Veränderungen, die der Boden unter verschiedenen Temp. erleidet, wurden durch Messung der Hygroskopizität bestimmt. Vergleich der nach Erhitzen auf 50, 100 u. 150° erhaltenen Werte mit der Hygroskopizität des frischen Bodens ergab, daß, besonders bei 50°, die Gesamtoberflächenverminderung sehr bedeutend ist; es tritt eine bemerkenswerte Abnahme der Hygroskopizität ein (bei einer Probe von 100 auf 83,8 [50°]). Lufttrockene Erdproben, die der Novembekälte (0 bis -10,5°) ausgesetzt u. danach zur Hälfte angefeuchtet u. 45 Min. bei -25° belassen wurden, zeigten, daß die nicht angefeuchtete Erde ihre Hygroskopizität unter der Einw. der Kälte nahezu beibehalten hatte, während die angefeuchtete Probe eine deutliche Zunahme der Hygroskopizität zeigte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2266—69.) HABERLAND.

G. Truffaut und **N. Bezssonoff**, *Teilweise Sterilisation oder Desinfektion des Bodens. Ihre Wirkungen und deren Ursachen*. Vff. folgern aus den Ergebnissen ihrer Unterss., daß Behandlung gewisser Böden mit antisept. Mitteln wie CaS₂, CaS₂ verstärkt mit CaCO₃, o- u. m. Chlorkresol eine genügende N-Ernährung der Pflanzen durch eine vermehrte N-Düngung der Pflanzen aus der Atmosphäre ohne N-Düngung sichert. Durch teilweise Sterilisation der Böden mit einem Antisepticum, dessen Hauptbestandteil CaS₂ war, wurde die Anzahl von Clostridium pastorianum 3mal so groß als in den unbehandelten Böden u. die N-Bindung durch C. pastorianum hierdurch gesteigert. Die Entw. von Azobacter chronococum war intensiver u. die Bakterienflora reicher an ammonifizierenden Organismen. (Soc. Sol. (Truffaut) 1. 61. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 166—67.) BERJU.

W. Kotte, *Zur Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln im Laboratoriumsversuch*. (Vgl. E. W. SCHMIDT, S. 534.) Die Giftwrkg. muß an dem Schädling geprüft werden, gegen den ein Mittel in der Praxis verwendet werden soll. *Kupferkalkbrühe* ist zwar gegen Sporen von Botrytis cinerea wenig giftig, aber von enormer Giftwrkg. gegen Peronospera, so daß ihre Wrkg. nicht hauptsächlich auf der guten Haftfähigkeit beruht. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 508—509. Freiburg i. Br.) JUNG.

—, *Kalialszösungen als Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen*. Bericht

über erfolgreiche Bekämpfungsverss. mit 15%ig. Kalirohsalz-Lösungen u. Angaben über verschiedene Bekämpfungsverff. (Ernährung d. Pflanze 20. 100.) BERJU.

O. Lemmermann und L. Fresenius, *Über die Reaktion der Böden Deutschlands und ihre Bedeutung*. Erörterungen über das Wesen, die Entstehung u. den Einfluß der Bodenacidität auf das Gedeihen der verschiedenen Kulturpflanzen u. die chem. u. physikal. Bodenbeschaffenheit. Bei den Verss. der Vff. wurde das Kalkbedürfnis des Bodens genauer durch die Best. der Titrationsacidität als durch die p_{H} -Zahlen zum Ausdruck gebracht. Vff. befürworten die Einführung einer einheitlichen Untersuchungsmethode zur Best. der Kalkbedürftigkeit der Böden u. eine einheitliche Bezeichnung der hierbei gewonnenen Ergebnisse. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. B. 233—47. Berlin.) BERJU.

Densch, Hunnius und Pfaff, *Ein Beitrag zur Bodensäurefrage*. Von 114 nach der von KAPPEN vereinfachten DAIKUCHARASchen Methode untersuchten Böden waren über die Hälfte noch sicher in einem Zustande, bei dem eine Schädigung durch das Auftreten von Säure nicht eintreten kann. Deutlich sauer waren nur 25,4%. Da jedoch die Proben zum größten Teil nur von säureverdächtigen Feldern eingesandt wurden, schätzen Vff., daß höchstens 10—15% der Böden der Gegenden von welchen die Proben herrührten, zur Säurebildung neigen. Auf Grund theoret. Erwägungen u. Beobachtung über Säureschäden in Böden, die unter den höchsten im Boden vorkommenden Konz. der Säuren eintreten können, folgern Vff., daß in sehr zahlreichen Fällen die beobachteten scheinbaren „Säureschäden“ auf eine Kalkbedürftigkeit dieser Böden zurückgeführt werden müssen, zu deren Best. das oben angegebene Verf. evt. in Verb. mit CHRISTENSENS Azotobakterprobe empfohlen wird. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. B. 248—61.) BERJU.

Baptistin Bodrero, Frankreich, *Düngemittel*. Organ. Abfallstoffe, wie Leder-, Häute-, Fleisch- u. dgl. -abfälle, werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Rohphosphat u. Kaliumverbb. mittels H_2SO_4 aufgeschlossen, etwas verd. u. dann mit soviel Kalkstickstoff vermischt, daß ein körniges Pulver entsteht. (F. P. 569899 vom 17/8. 1923, ausg. 18/4. 1924.) KÜHLING.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Mittel zur Bekämpfung pflanzlicher und tierischer Schädlinge*, nach D. R. PP. 364848 u. 364849 [Zus-Pat.], 1. darin bestehend, daß an Stelle der aus Phenolen u. S-Chloriden erhältlichen Harze hier die amorphen Prodd. Verwendung finden, die durch Schwefelung von Oxyarylen aller Art erhalten werden. — 2. darin bestehend, daß an Stelle der Phenol-S₂Cl₂-Harze u. an Stelle der amorphen Prodd., welche durch Schwefelung von Oxyarylen aller Art erhältlich sind, oder an Stelle deren Salzen hier Mischungen dieser Prodd. bzw. deren Salze in Mischung mit Cu-haltigen Stoffen bzw. Cu-Verbb. Verwendung finden. — 3. darin bestehend, daß an Stelle der Phenol-S₂Cl₂-Harze u. an Stelle der Prodd. nach 1. u. 2. hier diese Prodd. oder deren Gemische in Mischung mit As-haltigen Stoffen bzw. As-Verbb. Verwendung finden. — Die durch Verschmelzen von Phenol, Chlorphenol, Rohkresol, Kreosot, chloriertem Rohkresol, Urteerphenolen, nitrierten Urteerphenolen mit NaOH, S u. Na₂S erhältlichen hochmolekularen amorphen Prodd. können wie die Phenol-S₂Cl₂-Harze als solche oder als Metallphenolate in Pulverform, in Lsg. oder Suspension, gegebenenfalls unter Zusatz von Streckungsmitteln indifferenten Art, verwendet werden. Beispiele sind angegeben für die Herst. einer wss. Spritzbrühe aus dem durch Sulfidierung von *p*-Chlorphenol erhältlichen u. mit CaCl₂ versetzten Prod. —, sowie eines als Streumittel gegen Meltauarten dienenden Pulvers, das durch Sulfidierung von rohem Urteerphenolgemisch, Fällung mit HCl, Mahlen, Trocknen u. Verkugeln mit Chinaclay, CaO u. dem Ca-Na-Salz der Naphtholpechschwefelsäure gewonnen wird. — Mischungen der S-haltigen Prodd. der D. R. PP. 364848, 364849 u. 396158 mit

Cu-haltigen Stoffen oder *Cu-Verbb.* lassen sich zur *Schädlingbekämpfung* verwenden, ohne daß beim Aufbringen in Pulverform oder als Spritzbrühe auf Pflanzenteile Verbrennungserscheinungen hervorgerufen werden. Der S aus den geschwefelten Harzen wirkt chem. nicht wie freier S, unter B. von schädlichem CuS , sondern gelangt infolge allmählicher Abspaltung zur vollen Wrkg. als Fungicid u. schützt die Pflanzen lange Zeit gegen die Pilzinfektion. Den *Cu*-haltigen Gemischen lassen sich indifferente Stoffe, wie Kieselgur oder Ton, zur Streckung, sowie besondere als Haftmittel dienende Stoffe einverleiben. — Beim Vermischen der S-haltigen Prodd. der D. R. PP. 364848, 364849, 396158, sowie deren Mischungen mit *Cu*-haltigen Verbb. nach D. R. P. 369199 mit *As*-haltigen Stoffen erhält man Kombinationspräparate von gleichzeitig fungicider u. insekticider Wrkg., trotz des auffallend geringen *As*-Gehaltes. Sie sind verhältnismäßig wenig giftig u. rufen keine Verbrennungserscheinungen auf Pflanzenteilen hervor. So ist es z. B. möglich, mit einem Gemisch eines *Kresol-S₂Cl₂-Harzes* u. von $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ oder $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ durch Aufstäuben *Reben* einerseits gegen *Oidium* u. andererseits gegen Beschädigung durch den *Heusauerwurm* wirksam zu schützen. Setzt man dem Mittel außerdem noch *Cu*-haltige Stoffe zu, so läßt es sich gleichzeitig noch zur Bekämpfung der *Peronospora* benutzen. — Bestäubt man *brandhaltiges Getreide* mit geringen Mengen einer Mischung eines *Phenol-S₂Cl₂-Harzes* mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$ oder eines *Arsenobenzolderiv.*, so erhält das Saatgut einen guten Schutz gegen den Befall durch *Tilletia*-sporen. Auch diesen Mitteln lassen sich indifferente Stoffe als Streckungsmittel einverleiben. (D. R. PP. 396158 Kl. 451 vom 25/6. 1921, ausg. 26/5. 1924, 369199 Kl. 451 vom 6/8. 1921, ausg. 20/6. 1924 u. 367311 [Erfinder: Adolf Steindorff u. Otto Weickert, Höchst a. M., u. Kaspar Pfaff, Frankfurt a. M.] Kl. 451 vom 11/9. 1921, ausg. 28/6. 1924. Zuss. zu D. R. P. 364848; C. 1923. II. 244.) SCHOTTL.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Illies, Die Entwicklung der Winderhitzer-Apparate beim Hochofen. Eine geschichtliche Studie. (Feuerungstechnik 12. 133—36. 144—45.) NEIDHARDT.

C. S. Vadner, Auslaugen von Kupfererz mittels Salzwasser und Schwefeldioxyd. Bei der Behandlung von *Cu*-Erz mit SO_2 in wss. Lsg. bildet sich stets, besonders bei etwas erhöhten Temp., $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das ausfällt u. durch SO_2 nicht wieder in Lsg. zu bringen ist. Auch *Au* u. *Ag* werden nur unvollkommen ausgelaugt. Durch Zusatz von *NaCl* zu der wss. SO_2 -Lsg. wird die B. des unl. *Cu*-Salzes verhindert u. *Cu* (bis 99%), *Au* u. *Ag* vollkommen ausgelaugt. *Fe* geht bei diesem Prozeß ebenfalls in Lsg. als FeSO_3 u. wird im weiteren Verlauf der Rk. zu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oxydiert. Dieses Salz zerfällt durch leichtes Erhitzen in Fe_2O_3 u. SO_2 . Das SO_2 wird dem Prozeß wieder zugeführt und das ausgefallene Fe_2O_3 eignet sich besonders für die Herst. von Eisenschwamm zur Ausfällung des nach diesem Verfahren ausgelaugten *Cu*. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 1039—40.) MORTENSEN.

Alfons Wagner, Die Abmessungen der Kuppelöfen, ihr Verhältnis zur Größe der Koks- und Eisensätze und ihr Einfluß auf Schmelzgang und Koksverbrauch. Die Zusammenstellung der Versuchs-Bedingungen u. -Ergebnisse siehe im Original. Bei dem hohen Roheisenpreise sind folgende Einflüsse des Vorherdes beachtlich: Der Vorherd verringert den Schmelzverlust um 1,2%, er wirkt ausgleichend auf die *Fe*-Temp. u. der Wärmeverlust ist 60—80°, der Ofengang ist gleichmäßiger, das Verbrennungsverhältnis infolge stetigen Abfließens von *Fe* u. Schlacke aus dem Ofenherd besser. — Mit zunehmender Größe des Kuppelofens verschlechtern sich Brennstoffausnutzung u. Wärmebilanz. Größere Querschnittsfläche vor den Formen bedingt größere Windpressung. Der spezif. Windverbrauch je kg Rohkoks ist Maßstab für die Brennstoffausnutzung u. wurde bei vollständiger Verbrennung zu CO_2 ohne Luftüberschuß zu 6,4 m³ ermittelt. — Größe von Koks- u. Eisensatz be-

einflussen den Schmelzvorgang um so günstiger, je leichter der Satz ist. Für die günstigste Satzkoksmenge (S_k in kg) u. den Kuppelofendurchmesser (d in m) gilt: $S_k = 55 d^2$. Die Größe des Einsatzes ergibt sich dann aus der empir. festgestellten spezif. Koksverbrauchszahl. — Die meisten Kuppelöfen sind zu niedrig, ihre Gichttemp. daher zu hoch. Richtig gebaute u. betriebene sollen mit höchstens 300° an der Gicht arbeiten. — Die nutzbare Schachthöhe zwischen Düsenebene u. Unterkante Beschickungsöffnung soll proportional mit dem Durchmesser steigen. Als günstig wurde bei Satzkok von 10% gefunden: Nutzbare Schachthöhe : lichter Ofenweite = 6,4 : 1. — Bei zu geringem Düsenquerschnitt u. deshalb unzureichender Luftzufuhr ist in bestimmten Fällen die zweite Düsenreihe zur Steigerung der Brennstoffausnutzung vorteilhaft. (Stahl u. Eisen 44. 617—22.) NEUFELD.

Eduard Maurer, *Über den Osmondit*. Nach einem Überblick über die Anschauungen von E. HEYN u. O. BAUER vom Osmondit, als den sie denjenigen Troostit bezeichneten, der sich beim Anlassen eines Stahles mit 0,95% C auf 400° ausbildet, folgert Vf. auf Grund seiner eigenen u. der mit F. Hartmann gefundenen Ergebnisse: Es ist keinerlei Grund mehr vorhanden, den Osmondit als eine besondere metastabile Zwischenphase oder als einen besonderen Troostit anzusprechen. Da HEYN durch Schaffung der Bezeichnung Osmondit den Namen von OSMOND mit dem Gefügebau des Stahles für immer verknüpfen wollte, ist ihre Streichung nicht erwünscht. Für den Härtings-Troostit soll der Name Troostit, für den Anlaß-Troostit der Name Osmondit vorbehalten bleiben. Für den Osmondit ergibt sich dann folgende Kennzeichnung: Schwachnadelliger bis strukturloser Anlaßtroostit. Existenzbereich gegeben durch die Anlaßtemp. zwischen $A c_1$ u. $A c_1 - t_x$, wobei t_x bei reinen C-Stählen etwa 250—280° beträgt. Vom Härtings-troostit dadurch unterschieden, daß dieser durch Anlassen auf 400° in helleren Sorbit übergeht, während dieser Übergang bei Osmondit, falls er eintritt, was vom C-Gehalt bezw. sonstigen Legierungszusätzen abhängt, höhere Anlaßtemp. benötigt. (Stahl u. Eisen 44. 622—24.) NEUFELD.

—, *Nicht rostender Stahldraht*. Bei Extensionen von Knochenbrüchen wird von der Chirurg. Univ.-Klinik, Berlin, die Verwendung von *nicht rostendem Stahldraht* V 2 A von KRUPP empfohlen, der genügende Festigkeit aufwies, während Al-Bronzedraht in dieser Beziehung nicht genügte. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlen 41. 51. 1923.) RÜHLE.

J. R. Stack, *Elektrolytische Zinnraffination*. Kurze Darstellung der in Perth Amboy plant, American Smelting and Refining Co. zur elektrolyt. Raffination von Sn angewandten Apparatur u. Bäder, sowie der Aufarbeitung des Anodenschlammes. Das erhaltene Sn hat einen Reinheitsgrad von 99,9% oder mehr u. stellt sich 0,5—1,5 Cent pro Pfund teurer als die gewöhnliche 99%ige Ware. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 8 Seiten. Perth Amboy plant, American Smelting and Refining Co. Sep.) HERTER.

C. W. Eichrodt, *Das Elektrolysierhaus der Chile Exploration Company, Chuquicamata, Chile*. Ausführliche Beschreibung der Anlagen u. Verff. zur elektrolyt. Gewinnung von Cu in der genannten Firma. Skizzen u. Tabellen erhöhen die Deutlichkeit der Darstellung. Besondere Erwähnung verdient die Verwendung der *Chilex-Anode*, einer Legierung aus Cu, Si, Fe u. Pb mit wenig Sn u. eventuell Mn. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 22 Seiten. Chuquicamata [Chile], Chile Exploration Co. Sep.) HERTER.

Charles P. Madsen, *Mechanisch vollkommenes elektrolytisches Nickel*. Die hauptsächlichsten Fehler, die elektrolyt. Ni aufweisen kann, sind 1. Mangel an Duktilität, 2. Auftreten von „Karbunkeln“, 3. nach dem Glühen auftretende Fehler, insbesondere Sprödigkeit. 4. Ggw. von Löchern. 1. rührt meist von l. organ. Verunreinigungen her, 2. von durch den Strom mit abgeschiedenen Partikeln von etwas

über kolloidaler Größe, insbesondere $\text{Fe}(\text{OH})_3$, die durch Filtration nur schwer entfernt werden können u. sich auch im Verlauf der Elektrolyse neu bilden, 3. von wahren Kolloiden, die sich an den Krystallzwischenflächen abscheiden u. 4. von H_2 , der sich an Stellen entwickelt, wo sich andere Metalle kathod. niedergeschlagen haben. Ni guter Qualität erhält man bei Verwendung reiner Ni-Anoden u. Elektrolyte. Techn. ist dies nicht zu erreichen, doch wird im diesem Fall ein einwandfreies Prod. erhalten, wenn die Anoden außer geringen Mengen Fe keine Verunreinigungen enthalten u. dem von anderen Metallen u. organ. Substanzen durch Cl_2 in Ggw. von Ni_2O_3 weitgehend gereinigten Elektrolyten H_2O_2 zugesetzt wird. Genaue Kontrolle von pH ist dann nur bei Anwesenheit größerer Mengen Fe im Elektrolyten notwendig. Man arbeitet vorteilhaft bei ca. 55° u. erhält ein Ni, dessen Duktilität der von reinem Au nahekommt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 8 Seiten. New York. Sep.)

HERTER.

M. R. Thompson, *Die Wirkung von Eisen auf die elektrolytische Fällung von Nickel*. Vf. erzeugt elektrolyt. Ni-Ndd. Der Elektrolyt bestand aus 140 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 16 g H_3BO_3 u. 14 g NH_4Cl in 1 l W.; ihm wurden in der ersten Versuchsreihe 35 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, bzw. 25 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zugegeben. Die Stromdichte wurde zu 1,2 Amp/qdm gewählt, u. die Anoden bestanden aus Gußnickel mit 94% Ni. Vf. erhielt gute Ndd. aus reinem u. Fe^{++} -haltigen Bad; diese waren heller als reines Elektrolyt-Ni. Das Fe^{+++} -haltige Bad lieferte dunkle Ndd. — In einer zweiten Versuchsreihe wurden Elektrolyt-Ni-Anoden u. Messingblechkathoden verwendet, die Stromdichte zu 1 Amp/qdm gewählt u. die $[\text{H}^+]$ durch Zusatz von NH_3 konstant niedrig gehalten, wodurch sich teilweise $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ausschied, welches abfiltriert werden mußte, da es anderenfalls teilweise an der Kathode haftete u. den Nd. porös u. inhomogen machte. Ein Zusatz von Kolloiden erwies sich als schädlich. Der bei Beachtung dieser Bedingungen erzeugte Fe-haltige Nd. zeigte im Anschluß u. Mk. eine feinere Struktur als reines Elektrolyt-Ni u. war infolgedessen härter, aber auch brüchiger. — Bei der Herst. der Anschlüsse wurde eine Mischung von 50 Vol % HNO_3 , 25 Vol % CH_3COOH u. 25% W. als *Ätzmittel* verwendet. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 359—96. Washington.)

LÜDER.

P. Dumanois, *Zur Frage des Gebrauchs leichter Legierungen für die Kolben der Explosionsmotore*. Vf. bespricht von therm. Gesichtspunkten aus die Verwendung von Al-Legierungen für die Kolben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1957 bis 1958.)

GOTTFRIED.

Kei Iokibe, *Die Kupfer-Zink-Legierungen die sich beim Erstarren ausdehnen*. (Journ. Inst. Metals 31. 225—56. — C. 1924. I. 2738.)

LÜDER.

J. Newton Friend und **R. H. Vallance**, *Bestimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten einiger Handelsmetalle und Legierungen*. (Journ. Inst. Metals 31. 75—79. — C. 1924. I. 2735.)

LÜDER.

Richard Mailänder, *Ermüdungserscheinungen und Dauerversuche. Zusammenfassender Bericht über das bis Ende 1923 bekannt gewordene Schrifttum*. Berichte der Fachausschüsse des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Werkstoffauschuß. (Stahl u. Eisen 44. 585—89, 624—29, 657—61, 684—91, 719—25.)

SACHS.

O. Spengler, *Das Löten von Aluminium*. Das Ergebnis des Preissauschreibens der „Deutschen Gesellschaft für Metallkunde“ ist, daß es beim Löten von Al in erster Linie auf das geeignete Flußmittel ankommt. Der Preis wurde dem Sudal 21 der Anilin-Fabrikation Wolfen bei Bitterfeld zuerkannt. Bei großer mechan. u. keinerlei chem. Beanspruchung wird man Zn als Lot wählen, für Haushaltsgegenstände Al-Zn-Legierungen. (Umschau 28. 548—50.)

JUNG.

A. Kenneth Graham, *Die elektrolytische Abscheidung von Nickel auf Zink*. Vf. versetzte in galvan. NiSO_4 -Bad mit ZnSO_4 in Verhältnissen Zn : Ni = 1 : 30 bis Zn : Ni = 2 : 3 u. versuchte auf Zn elektrolyt. Ni niederzuschlagen. Der Zn-

haltige Elektrolyt lieferte jedoch schlechte Ndd. — Ferner wurden die Potentiale des Zn in NiSO₄-Lsg. bei verschiedenen Stromdichten gemessen u. gezeigt, daß die Anwendung hoher Stromdichte beim Vernickeln von Zn notwendig ist. Eine Stromdichte von 5 Amp/qdm gab die besten Resultate. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 347—58. Univ. of Pennsylvania.)

LÜDER.

J. Newton Friend und J. S. Tidmus, *Die relative Korrosion von Zink und Blei in Lösungen anorganischer Salze*. Vff. haben Bleche von Zn u. Pb einige Monate lang der Einw. von dest. W. einerseits u. von Salzlsgg. verschiedener Konz. andererseits ausgesetzt. — 98,5% ig. Zn wurde mit NaCl-, KCl-, Na₂SO₄-, K₂SO₄- u. KNO₃-Lsg. behandelt u. die bei den verschiedenen Proben beobachteten Gewichtsverminderungen mit der Gewichtsverminderung in dest. W. in Beziehung gesetzt. Diese *Korrosionsfaktoren*, ausgedrückt in %, sind von den Konz. der verwendeten Lsgg. stark abhängig, u. zwar haben die Korrosionsfaktoren von NaCl- u. KCl-Lsg. bei 0,09 u. 0,07 Mol, die von Na₂SO₄- u. K₂SO₄-Lsg. bei 0,02 u. 0,03 Mol ein Maximum, um mit steigender Konz. stark abzufallen. Die Korrosion in KNO₃-Lsg. zeigt kein solches Maximum. — 99,9% ig. Pb wurde mit den gleichen Lsgg. behandelt; die Änderung der Korrosionsfaktoren erfolgte in gleicher Weise wie bei Zn; die Maxima lagen bei 0,17 Mol NaCl, 0,107 Mol KCl, 0,15 Mol KNO₃, 0,031 Mol Na₂SO₄, 0,086 Mol K₂SO₄. (Journ. Inst. Metals 31. 177—92. Birmingham.)

LÜDER.

Otto Haehnel, *Korrosion der eisernen Telegraphen- und Fernsprechstützen*. (Vgl. S. 540.) Die Ursache des Durchrostens stählerner Stützen unterhalb des inneren Glockenrandes ist durch das Zusammentreffen verschiedener Gründe zu erklären. Stahl bedingt schnelleres Rosten als Schmiedeeisen. Der Schutzanstrich direkt unterhalb der Einschraubstelle ist nur schwierig einwandfrei auszuführen. An dieser Stelle bildet sich leicht ein Feuchtigkeits-Nd., der von Luftbewegung u. Sonne nicht erfaßt wird u. der schädliche Verunreinigungen der Luft auflöst. Zwischen dem Durchrosten u. dem Klima besteht ein Zusammenhang; im Hinterland der Ostsee tritt Korrosion seltener ein als an der Nordseeküste u. an der schleswig-holsteinischen Ostseeküste. — Über Ersatz des Stahls durch Schmiedeeisen sind anlässlich der Normierung Unters. angestellt worden. Eine Grundierung mit Bleifarbe in besonders gefährdeten Gegenden anstatt mit Zinkfarbe ist zu erwägen. Feuerverzinkte u. nach dem Schoopverf. verzinkte Stützen haben sich gut bewährt. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 478—81. Berlin.)

JUNG.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Erwärmung von Schwimmflüssigkeiten bei Schwimmverfahren*. Die Erwärmung erfolgt mittels Elektroden aus Nichtmetallen, die gegebenenfalls in an sich bekannter Weise bewegt werden. In Fällen, in denen die Anwesenheit bestimmter Metalle, z. B. Cu, erwünscht ist oder nicht störend wirkt, kann auch die der Zers. nicht unterworfenen Elektrode aus Metall gefertigt sein. Zweckmäßig werden die Elektroden ferner gitterförmig ausgebildet. — Es wird eine gleichmäßige Erwärmung u. Durchsetzung des Schwimmbades mit Gasbläschen erzielt. (D. R. P. 398 058 Kl. 1a vom 1/3. 1921, ausg. 1/7. 1924.)

OELKER.

Martial Maguet, Frankreich, *Körnen von Schlacken*. Der aus einer Rinne fließende Strahl der fl. Schlacke wird von einer Anzahl von Strahlen von Preßgas oder Preßl. getroffen, welche aus Öffnungen eines hohlen Ringes so herausgeschleudert werden, daß sie sich an dem Punkt vereinigen, an dem sie mit dem Schlackenstrahl zusammentreffen. (F. P. 569 484 vom 26/10. 1922, ausg. 12/4. 1924.)

KÜHLING.

Jules Alfred Lepiney, Frankreich, *Eisengewinnung aus Erzen*. Ein Gemisch von Eisenerz u. Reduktionsmittel — Kohle — wird in einem Drehrohrofen erhitzt,

an den sich ein zweiter, weiterer Ofen anschließt, der drehbar oder feststehend sein kann. In diesen Ofen mündet ein Brenner, welcher eine CO enthaltende Flamme erzeugt, in welcher (innerhalb des Ofens) fein gepulverte Kohle suspendiert ist, so daß das Schmelzen der im Drehrohrföfen entstandenen Eisenschwämme in einer reduzierenden bezw. nichtoxydierenden Atm. erfolgt. (F. P. 569365 vom 19/10. 1922, ausg. 11/4. 1924.) KÜHLING.

Compagnie de Produits Chimiques et Électro-Métallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Gewinnung von sauerstoffreiem Stahl und anderen Legierungen*. Al-Pulver wird mit Kryolith, künstlich hergestelltem Natriumaluminiumfluorid oder Kieselfluornatrium, gegebenenfalls unter Zusatz von Ur, W, Mo, Cr o. dgl. zu Briketts gepreßt u. diese in das von O₂ zu befreiende Stahl- o. dgl.-bad eingeführt oder auf den Boden eines leeren Behälters gelegt u. der geschmolzene Stahl o. dgl. darüber gegossen. Die Mitverwendung der Fluorverb. bewirkt die B. einer leichtflüssigen Schlacke, so daß das Al im Gegensatz zu seiner bekannten alleinigen Verwendung als Desoxydationsmittel leicht entfernt werden kann. Die gegebenenfalls zugesetzten Schwermetalle legieren sich mit dem Stahl usw. (F. P. 569462 vom 20/10. 1922, ausg. 12/4. 1924.) KÜHLING.

Société anonyme des Brevets Berthet, Frankreich, *Gewinnung hochschmelzender Metalle*. Um hochschmelzende Metalle wie W, Mo u. dgl. in geschmolzenem Zustande zu erhalten, werden sie selbst oder ihre reduzierbaren Verb., z. B. ihre Säuren, Sulfide o. dgl. in einer reduzierenden Atm. der Einw. eines Lichtbogens ausgesetzt, der zwischen Elektroden aus dem gleichen Metall gebildet wird. Zweckmäßig werden die Elektroden übereinander angeordnet, die untere positive Elektrode plattenförmig erweitert u. die obere durchbohrt. Durch die Bohrung wird das zu schmelzende u. gegebenenfalls zu reduzierende Pulver in kleinen Anteilen auf die untere Elektrode gestreut, wo es mit dem vorhandenen Metall zusammenschmilzt. In dem Maße, wie diese Elektrode hierbei vorrückt, wird sie von der oberen Elektrode entfernt. Das Erzeugnis wird in üblicher Weise mechan. bearbeitet. (F. P. 569186 vom 3/10. 1922, ausg. 8/4. 1924.) KÜHLING.

Compagnie de Produits Chimiques et Electro-Métallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Metalle und Legierungen*. Ag, Cu u. Legierungen dieser Metalle nehmen bekanntlich beim Schmelzen O₂ auf u. scheiden ihn beim Erstarren wieder ab, so daß die Metalle porig werden. Diesem Übelstand wird gemäß der Erfindung dadurch begegnet, daß das geschmolzene Metall mit mindestens 1 1/2% eines Alkalifluorids, besonders NaF verührt wird. Neben dem dann in geringerer Menge zu verwendenden Fluorid können auch Al, Si, P, B oder andere desoxydierend wirkende Stoffe benutzt werden. Beeinträchtigung der elektr. Leitfähigkeit u. ähnlicher Eigenschaften, wie bei alleiniger Verwendung der letztgenannten Stoffe erfolgt nicht. (F. P. 569461 vom 20/10. 1922, ausg. 12/4. 1924.) KÜ.

Vouret Frères & Fils Aîné, Frankreich, *Legierung*. Etwa 72,4 Teile Elektrolytkupfer u. etwa 0,25 Teile Co werden zusammengesmolzen, zu der Schmelze etwa 26,7 Teile vorher geschmolzenes Ni gegeben, die Mischung gut verührt, mit etwa 0,65 Teilen Al gemengt u. in Formen gegossen. Das Erzeugnis zeichnet sich durch besonders weiße Farbe u. Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Einflüsse aus. (F. P. 569344 vom 17/10. 1922, ausg. 10/4. 1924.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A. G., Deutschland, *Aluminiumlegierungen*. Al wird bei erhöhten Temp. mit Siliciden, Carbiden oder Boriden der Erdalkalimetalle oder seltenen Erden in solchem Verhältnis gemischt, daß die Zusätze von dem Al gel. werden. Die erkalteten Mischungen werden von neuem auf Temp. erhitzt, bei denen das Al die Zusätze löst, u. dann rasch abgekühlt. Es entsteht hierbei eine übersättigte Lsg. der Zusätze im Al, welche beim Liegen die Zusätze in äußerst feiner Verteilung abscheidet. Es können auch noch Metalle oder Legierungen ein-

geführt werden, welche, wie Cu, Zn oder Messing mit dem Al Mischkrystalle bilden, sowie geringe Mengen hochschmelzender Metalle, wie Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Th, Ta, Mo, W u. B. Die Erzeugnisse zeichnen sich vor dem reinen Al durch Härte u. Festigkeit aus. (F. P. 570 077 vom 24/8. 1923, ausg. 23/4. 1924.) KÜHLING.

A. Sabouret, Frankreich, *Galvanoplastisches Verfahren*. Die galvanoplast. mit Metall zu überziehenden Teile eines Gegenstandes aus Galalith, Porzellan o. dgl. werden mittels Pinsels mit einer Mischung von Silber, Terpentin u. anderen organ. Stoffen überzogen, dann auf hohe Temp. erhitzt u. in üblicher Weise galvanisiert. (F. P. 569 110 vom 9/7. 1923, ausg. 7/4. 1924.) KÜHLING.

„Osa“ **Participations Industrielles Soc. an.**, Schweiz, *Aus einem Krystall bestehende metallische Fäden, Bänder usw.* Auf einem in bekannter Weise hergestellten, aus einem Krystall bestehenden Faden, Band o. dgl. eines Metalls werden bei hoher Temp. Schichten desselben oder eines anderen Metalls niedergeschlagen, welches dieselbe Krystallform besitzt, wie das Metall des Fadens usw. Das geschieht z. B. in der Weise, daß ein dünner Wolframfaden in einer Atm. von H_2 u. WCl_6 mittels durchgeleiteten elektr. Stromes zum Glühen erhitzt wird. Das niedergeschlagene Metall vereinigt sich mit dem ursprünglich vorhandenen zu einer einheitlichen M., wobei der Durchmesser des Fadens sich innerhalb von 5 bis 10 Min. auf das 3—4fache vergrößert. Um dem Erzeugnis die ursprüngliche Biegsamkeit wiederzugeben, muß es einer Nacherhitzung bis in die Nähe des F. des Metalls unterzogen werden. Man kann den Faden durch Ziehen, Hämmern, Walzen u. dgl. verlängern u. die hierbei entstehenden Erzeugnisse von neuem dem beschriebenen Verf. unterwerfen. (F. P. 569 090 vom 27/7. 1923, ausg. 7/4. 1924. D. Prior. 7/8. 1922.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Sächsisches Serumwerk Akt.-Ges., Dresden, *Herstellung eines Salzes der Methylarsinsäure*, dad. gek., daß man 2 Mol. Methylarsinsäure auf 1 Mol. $CaCO_3$ in wss. Lsg. einwirken läßt. — Die filtrierte Lsg. wird mit einem geringen Überschuß von $CH_3 \cdot AsO_3H_2$ im Vakuum zur Trockne eingedampft oder das Salz durch Fällung abgeschieden. Das saure Ca-Salz der Monomethylarsinsäure mit 12,6% Ca u. 47,13% As von der Zus. $[CH_3 \cdot AsO \cdot (OH) \cdot O]_2Ca$ ist in W. ll., in A., Ä. u. Bzl. unl. u. fällt beim Kochen der sterilisierbaren wss. Lsg. im Gegensatz zum neutralen Salz $CH_3 \cdot AsO \cdot O_2 \cdot Ca$ nicht aus. Trotz der sauren Natur der Lsg. ist die Injektion reizlos. Gegenüber dem Na-Salz ist die Ausscheidung des As nach der Injektion wesentlich verzögert, worauf die bessere Heilwrg. des Prod. zu beruhen scheint. (D. R. P. 394 851 Kl. 12o vom 17/2. 1921, ausg. 12/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Deutsch** und **Martin Mugdan**), München, *Darstellung von Säureanhydriden aus Fettsäuren u. $SiCl_4$* , 1. dad. gek., daß man die freien Fettsäuren u. $SiCl_4$ in der Hitze auf einander einwirken läßt, die aus der Mischung entweichenden chloridhaltigen Dämpfe im Gegenstrom der zu anhydrisierenden h. Fettsäure entgegenführt, u. die mit dem Abgas entweichenden Dämpfe durch einen Kühler kondensiert u. zurückfließen läßt derart, daß das Abgas prakt. frei von Chloriden ist. — 2. dad. gek., daß man kontinuierlich das $SiCl_4$ oberhalb der Heizblase in den mit der Fettsäure herieselten Dampfraum eintreten läßt u. das fast entchlorte Reaktionsprod. entsprechend seiner B. aus der Heizblase ausfließen läßt. — 3. dad. gek., daß man $SiCl_4$ verwendet, das durch indifferente Gase verd. ist. — Als Endprod. verbleibt im Reaktionskessel ein nur mit Spuren von Chlorid u. Fettsäure verunreinigtes Anhydrid, das die dem $SiCl_4$ entsprechende Kieselsäure enthält. Durch Dest., zweckmäßig im Vakuum, läßt sich das Säureanhydrid von der Kieselsäure trennen u. durch Fraktionierung reinigen. Als Verdünnungsmittel für das $SiCl_4$ eignet sich

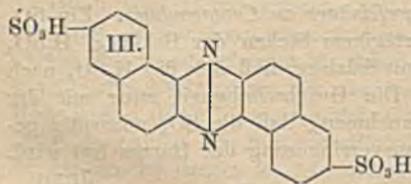
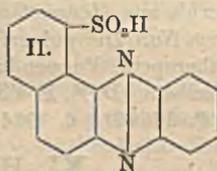
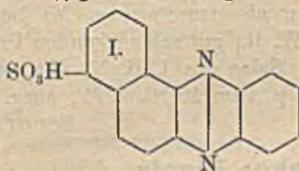
z. B. CO. Beispiele für die Herst. von *Essigsäureanhydrid*, — *Propionsäureanhydrid*, — sowie *Buttersäureanhydrid* aus den entsprechenden Säuren sind angegeben. (D. R. P. 394730 Kl. 12o vom 27/3. 1921, ausg. 9/5. 1924.) SCHOTTLANDER.

Ludwig Schmidt, Arth, Schweiz, *Herstellung von Bornylchlorid*, dad. gek., daß *Pinen* oder pinenhaltige Öle mit Thionylchlorid u. einer organ. Säure behandelt werden. — An Stelle von Thionylchlorid kann man auch Sulfurylchlorid anwenden. Bei der Einw. von Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid auf die organ. Säure entsteht neben gasförmigen oder fl. Nebenprodd. HCl, der mit Pinen das Bornylchlorid in einer Ausbeute von mehr als 80% der Theorie liefert, während fertiger HCl nur 55% der Theorie ergibt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Ameisensäure, Oxalsäure u. Essigsäure; letztere gibt mit Terpentinöl u. Thionylchlorid nach dem Erwärmen bis 90° neben Bornylchlorid Essigsäureanhydrid. (D. R. P. 397314 Kl. 12o vom 24/5. 1921, ausg. 21/6. 1924.) MAI.

Carl Albert Bigot und August Christian Ehlers, Hamburg-Billbrook, *Erhitzen von organischen Stoffen, insbesondere Campher*, dad. gek., daß ein Sandbad benutzt wird, das eine Beimischung von Borax enthält. — Bei einem Zusatz von 20% Borax erglüht das Sandbad nach Mischung mit Campher erst bei 380°; bei einer Mischung von 30% Borax mit 70% Kieselgur findet ein Erglühen erst bei 500° statt. (D. R. P. 397528 Kl. 12o vom 14/6. 1922, ausg. 21/6. 1924.) MAI.

Ludwig Claisen, Godesberg a. Rh., *Darstellung von Chromanen*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 374142 an Stelle der Butadien-KW-stoffe hier β,γ -ungesätt. sekundäre oder tertiäre Alkohole bzw. Pinakone mit Phenolen in Ggw. saurer Kondensationsmm. behandelt. — Bei der Chromansynthese ist man nicht mehr auf die Butadiene allein angewiesen, sondern kann auch die beim Erhitzen mit geeigneten Katalysatoren in W. u. Butadiene zerfallenden β,γ -ungesätt. sekundären u. tertiären Alkohole, wie $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ oder $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$, die man aus ungesätt. Aldehyden oder Ketonen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd, Äthylidenaceton, Benzalaceton, oder aus Estern β,γ -ungesätt. Säuren, wie Acrylsäure oder Zimtsäureester, nach GRIGNARD erhalten kann, sowie die ditertiären, diskundären u. gemischt sekundär-tertiären Glykole vom Typus des Pinakons verwenden. Als Zwischenprodd. treten beim Verf. o-Alkenylphenole auf, die sich aber mittels der gleichen Katalysatoren bei derselben oder höherer Temp. zu den Chromanen isomerisieren. Man erhitzt z. B. p-Kresol mit dem aus Acrylsäureäthylester u. 2 Mol. Methylmagnesiumjodid erhältlichen α,α -Dimethylallylalkohol, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$, Kp. 98—99°, u. absol. HCO_2H mehrere Stdn. bis zum Sieden u. erhält so das 2,2,6-Trimethylchroman, angenehm riechendes Öl, Kp. 242—245°. — Die Kondensation desselben Alkohols mit a. m-Xylenol unter gleichen Bedingungen liefert das 2,2,6,8-Tetramethylchroman, Kp. 250 bis 253°. — Der aus Methylacrylsäureester u. Methylmagnesiumjodid erhältliche α,α,β -Trimethylallylalkohol, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$, Kp. 118—119°, gibt mit p-Kresol kondensiert das 2,2,3,6-Tetramethylchroman, Kp. 256—258°, das auch beim Erhitzen von p-Kresol mit Pinakon, absol. HCO_2H , KHSO_4 u. K_2SO_4 entsteht. — a. m-Xylenol u. Pinakon geben in analoger Weise das 2,2,3,6,8-Pentamethylchroman, Kp. 260—264°. — Der aus Crotonaldehyd u. Methylmagnesiumjodid erhältliche α,γ -Dimethylallylalkohol, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$, Kp. 120—122°, gibt bei der Kondensation mit a. m-Xylenol u. absol. HCO_2H zunächst das o-Pentenylxylenol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{OH})^1\cdot(\text{CH}[\text{CH}_3]\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3)^2\cdot(\text{CH}_3)_2^4$, Kp. 262—264°, das beim 2-std. Kochen über K_2SO_4 in 2,4,6,8-Tetramethylchroman, Kp. 247—248°, übergeht. — Analog entsteht aus p-Kresol u. α,γ -Dimethylallylalkohol das o-Pentenyl-p-kresol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{OH})^1\cdot(\text{CH}[\text{CH}_3]\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3)^2\cdot(\text{CH}_3)_4$, Kp. 252—257°, das durch Erhitzen über KHSO_4 in 2,4,6-Trimethylchroman verwandelt wird. (D. R. P. 394797 Kl. 12q vom 28/6. 1922, ausg. 13/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 374142; C. 1923. IV. 725.) SCHOTTL.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Wilhelm Herzberg**, Berlin-Wilmersdorf, **Walter Bruck**, Berlin-Südende, **Gerhard Hoppe**, Berlin-Treptow, und **Heinrich Ohlendorf**, Berlin-Friedenau), *Darstellung von Azinderivaten*, dad. gek., daß man Naphthophenazin- oder Dinaphthoazinsulfosäuren der Alkalischmelze unterwirft. — Bei der Schmelze werden die SO₃H-Gruppen ohne Aufspaltung des Azinringes durch OH-Gruppen ersetzt. Nehmen die OH-Gruppen eine dem Azinstickstoff benachbarte Stellung ein, so tritt in der Alkalischmelze gleichzeitig eine Kondensation ein. Die Verb. finden bei der Darst. von Farbstoffen Verwendung. Folgende Beispiele sind angegeben: Die aus 1,2-Naphthochinon-5-sulfosäure u. 1,2-Diaminobenzol erhaltliche *1,2-Naphthophenazin-5-sulfosäure* (I), gelbes Pulver, in Alkalien mit gelber, in konz. H₂SO₄ mit gelbroter Farbe l., wird mit 30%ig. NaOH einige Stdn. unter Druck auf 210–220° erhitzt. Beim



Erkalten scheidet sich das Na-Salz des *5-Oxy-1,2-naphthophenazins* krystallin. ab. Das freie *Oxyazin*, aus A. u. anderen organ. Lösungsm. gelbe, bei ca. 250° schm. Nadeln, ist in verd. NaOH mit kirschroter, in konz. H₂SO₄ mit grünblauer Farbe l. — Die aus 1,2-Diaminobenzol u. 1,2-Naphthochinon-6-sulfosäure

erhaltliche *1,2-Naphthophenazin-6-sulfosäure*, gelbes, in Alkalien mit schwach gelber, in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe l. Pulver gibt beim Schmelzen mit KOH bei 250° ein *Oxy-naphthophenazin*, aus A., Bzl. u. anderen organ. Lösungsm. hellgelbe Nadeln, F. ca. 280°, in konz. H₂SO₄ mit blavioletter, in verd. NaOH mit rotgelber Farbe l.; aus überschüssiger NaOH fällt das Na-Salz in rötlichen Nadeln aus. — Die aus 1,2-Naphthochinon-8-sulfosäure u. 1,2-Diaminobenzol erhaltliche *1,2-Naphthophenazin-8-sulfosäure* (II) gibt beim Erhitzen mit KOH auf 200° ein *Prod.*, das aus Nitrobenzol krystallisiert, grünlichgelbe Nadeln, F. 210°, bildet. Die Verb. ist in konz. H₂SO₄ mit tiefblauer Farbe l., in Alkalien unl., in alk. Na₂S₂O₄-Lsg. mit gelber Farbe l. — 1,2,1',2'-Dinaphthazin-6,6'-disulfosäure (III.) (vgl. MEIGEN u. NORMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2717; C. 1900. II. 949) gibt beim Erhitzen mit KOH auf 260° bis zur fast vollständigen Löslichkeit in W. u. Verdünnen mit diesem ein gelbes *Prod.*, vermutlich das *K-Salz* der *6-Oxy-1,2,1',2'-dinaphthazin-6-sulfosäure*, in h. W. wl. mit orangegelber, in konz. H₂SO₄ mit violetter Farbe l. Aus der wss. Lsg. der KOH-Schmelze fällt CH₃CO₂H das *6,6'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin* in braungelben Flocken, die beim Erwärmen krystallin. werden. Die Verb. ist zwl. in organ. Lösungsm., ll. in Alkalien mit orangegelber, in konz. H₂SO₄ mit reinblauer Farbe. — Erhitzt man die durch Kondensation von 2-Oxy-1,4-naphthochinon mit 1,2-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure erhaltliche *4-Oxy-1,2,1',2'-dinaphthazin-4-sulfosäure*, orangerotes, in Alkalien mit orangeroter, in konz. H₂SO₄ mit blauer Farbe l. Pulver, mit KOH auf 240°, so erhält man nach dem Verdünnen mit W. ein K-Salz, rotbraune Krystalle, aus dessen braunroter wss. Lsg. CH₃CO₂H das *4,4'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin*, gelbe, in konz. H₂SO₄ mit blauer Farbe l. Flocken, fällt. Aus dem Filtrat des K-Salzes wird durch NaHCO₃ das rote krystallin. Salz eines *isomeren Dioxy-naphthazins* gefällt. Das freie Dioxyazin ist in k.

W. wl., in Alkalien, auch in Überschuß, ll. mit orangeroter Farbe; aus der Lsg. fällt $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ die Verb. in roten Flocken, die in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l. sind. — Erhitzt man die aus 2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure durch Oxydation mit NaOCl erhaltliche 1,2,1',2'-Dinaphthazin-8,8'-disulfosäure, bildet ein gelbes, in konz. H_2SO_4 rot l. Na-Salz, mit KOH auf 240° , so geht es in eine aus Nitrobenzol in filzigen, orange gelben, über 300° schm. Nadeln krystallisierende Verb. über, die in Alkalien unl., in konz. H_2SO_4 mit blauer, in alk. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. mit gelber Farbe l. ist. (D. R. P. 394195 Kl. 12 p vom 5/10. 1922, ausg. 14/4. 1924.) SCHOTTL.

Gehe & Co. Akt.-Ges. und Hermann Runne, Dresden, Herstellung von Derivaten des Hexamethylentetramins, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 386691 die Alkalisalze der Aryloxyessigsäuren nach den üblichen Methoden in Doppelverb. mit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ überführt. — Beispiele sind angegeben für die Herst. der Doppelverb. aus Hexamethylentetramin u. phenoxacetsaurem Na bzw. salicyloxyessigsäurem Na. Die pulverförmigen, in W. ll., gut schmeckenden Prodd. finden die gleiche therapeut. Verwendung wie die Salze des $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ mit den Aryloxyessigsäuren selbst. (D. R. P. 395638 Kl. 12 p vom 15/10. 1921, ausg. 21/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 386691; C. 1924. I 2612.) SCHOTTLÄNDER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Hans Wolff, Über die Bindung von Schwefelsäure an Cumaronharz. Ein SO_3 enthaltendes Cumaronharz gab erst nach mehrtägigem Stehen der Bzl.-Lsg. H_2SO_4 an W. beim Schütteln ab. Durch Schütteln mit Salzlsg. ließ sich die H_2SO_4 nach wenigen Min. der Lsg. in Bzl. entziehen. Die Geschwindigkeit stieg mit der Wertigkeit des Kations. Man muß daher annehmen, daß die SO_3 adsorptiv gebunden ist u. durch Alterung bzw. Dispersionsverringerng des Harzes frei wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 502—4. Berlin.) JUNG.

Fritz Pollak und Kurt Ripper, Über Pollopas, ein neues synthetisches Kolloid. Vortrag über die Kondensationsprodd. „Schellan“ u. „Pollopas“ aus Carbamid u. Formaldehyd. Schellan ist das Sol, u. kann als wasserklarer Lack u. Klebemittel verwendet werden. Pollopas ist ein aschefreies Kolloid, verwendbar in der Drechselwarenindustrie u. der Optik. Die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht übertrifft die des Glases. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 96.) JUNG.

Hanns John, Prag, Herstellung von Kunststoffen, 1. dad. gek., daß man $\text{CN}\cdot\text{N}:\text{Ca}$, vorzugsweise bei mäßiger Wärme mit W. auslaugt u. die Lsgg. mit CH_2O in Gw. von Säure bis zur B. eines in W. unl. Kondensationsprod. erhitzt. — 2. dad. gek., daß entweder die zum Auslaugen des $\text{CN}\cdot\text{N}:\text{Ca}$ dienenden oder die zur Kondensation bestimmten Fl. mit verd. Säuren behandelt werden. — Techn. $\text{CN}\cdot\text{N}:\text{Ca}$ wird unter Erwärmen auf $30\text{--}50^\circ$ mit, gegebenenfalls schwach CO_2 -haltigen, W. ausgelaut oder unter Rühren digeriert u. die Fl. unter Nachwaschen von dem unl. Rückstand getrennt. Die $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$, Diacyandiamid, Harnstoff, Ca-Carbamat u. Guanidin enthaltenden Lsgg. werden nach geringer Konzentrierung durch Eindampfen sofort in üblicher Weise mit CH_2O kondensiert, wobei erst leimartige, später gallertartige bis hornartige MM., ganz ähnlich wie bei der Kondensation von Harnstoff mit CH_2O , entstehen. Laugt man das $\text{CN}\cdot\text{N}:\text{Ca}$ mit stark verd. Säuren aus oder setzt der zur Kondensation bestimmten Fl. geringe Mengen einer Säure, wie H_2SO_4 oder Oxalsäure, zu, so werden größere Mengen in Lsg. gegangener Ca-Salze als CaSO_4 oder Ca-Oxalat gefällt u. können aus der Lsg. entfernt werden. Bisweilen kann jedoch von der Entfernung verunreinigender Salze noch vor der Kondensation abgesehen werden, da ihre Ggw. für den Verlauf der Rk. sogar förderlich sein kann. Die Kondensation der konz., von Ca-Salzen befreiten Lsg. mit CH_2O -Lsg. erfolgt z. B. derart, daß durch tropfenweise Zugabe

von HCl stets schwach saure Rk. vorhanden ist. Das dickfl. *Kondensationsprod.* ist nach dem Ausgießen in eine Form glasklar. Soll es gefärbt werden, so wird der Farbstoff erst kurz vor dem Ausgießen zugesetzt, da er bei längerem Kochen mit CH_2O leicht verändert wird. Das Verf. bietet den Vorteil, daß an Stelle des teuren Harnstoffs das leicht u. billig zu gewinnende $\text{CN}\cdot\text{N}:\text{Ca}$ verwendet werden kann. (D. R. P. 394488 Kl. 39b vom 21/8. 1919, ausg. 17/4. 1924.) SCHOTTI..

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Veredelung synthetischer und natürlicher Harze*. Man verschmilzt natürliche oder synthet. Harze mit organ. Oxyssäuren oder deren Derivv., wie Dioxystearinsäure, Ricinolsäure, Dioxyabietinsäure, Salicylsäure oder Ricinusöl. — Bei Verwendung synthet. Harze, wie der Aldehydharze, kann man die Oxyssäuren bereits während der Herst. aus den Aldehyden zusetzen. — Beim Arbeiten unter Druck oder in Ggw. von Lösungsmm. läßt sich das Verf. beschleunigen. — Die Prodd. können einem besonderen Reinigungsverf. oder einem Mahlprozeß auf feuchtem Wege unterworfen u. dann wieder ausgefällt werden. Ferner lassen sie sich, vor oder nach Zusatz der Oxyssäuren, durch Veresterung, durch Zusatz von Metallverbb. oder durch längeres Erhitzen bezw. durch Behandeln mit Oxydationsmm. härten. — Durch den Zusatz der Oxyssäuren wird die Elastizität, Löslichkeit u. Schmelzbarkeit der Harze wesentlich gesteigert. Folgende Beispiele sind angegeben: Durch Kondensation oder Polymerisation von CH_3CHO mit 20%ig. NaOH erhältliches Harz wird mit *Ricinolsäure* verschmolzen u. kurze Zeit auf 150° erhitzt. Durch Auswalzen der geschmolzenen M. erhält man dem Naturschellack ähnliche Blättchen, von hellerer Färbung als der des Ausgangsstoffes, die zur Herst. von Polituren u. Modellacken dienen. — *Acetaldehydharz* wird in einer Kugelmühle mit 3%ig. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ vermahlen, die fein verteilten Harzteilehen abfiltriert u. auf ca. 200° erhitzt. Zu der geschmolzenen M. gibt man *Ricinusöl* u. härtet sie nach Zusatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch längeres Erhitzen. Das Prod. ist elastischer, härter u. heller als das ohne Ricinusöl in sonst analoger Weise behandelte Acetaldehydharz. — Braunes *Cumaronharz* wird mit *Dioxystearinsäure* verschmolzen u. ist so leichter l. in Bzl. — Mit *Dioxyabietinsäure* verschmolzenes *Kolophonium* wird in ein härteres Harz umgewandelt. — *Schellack*, der bei längerem Lagern seine Löslichkeit in A. zum Teil eingebüßt hat, erhält sie nach dem Verschmelzen mit 20 Gewichtsteilen *Ricinusöl* vollkommen wieder. — Das durch längere Druckerhitzung von *Crotonaldehyd* erhältliche Harz gibt nach dem Verschmelzen mit *Ricinusöl* eine bei ca. 60° schm., bereits bei gelindem Erwärmen formbare, als *Wachersatz* dienende M. — *Acetaldehydharz* wird in Eg. gel., in die Lsg. bis zur fast vollständigen Entfärbung ozonisierter O_2 eingeleitet, das Harz durch W. ausgefällt u. mit *Ricinusöl* verschmolzen, wodurch der F. erniedrigt wird. — Mit *Ricinusöl* verschmolzenes *Kolophonium* gibt ein elastisches Harz. — CH_3CHO wird mit verd. NaOH unter Rückflußkühlung bis zur B. eines plast., bei 15° viscosen *Harzes* erhitzt, mit *Salicylsäure* versetzt, weiter unter Rückfluß erhitzt, durch Dest. getrennt, der Rückstand in einer Kugelmühle mit 3%ig. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ vermahlen u. das gewaschene Harzpulver einige Zeit auf 200° erhitzt. Das unter Zusatz von Salicylsäure gewonnene, als *Schellackersatz* dienende Prod. ist elastischer, leichter l., heller u. leichter schm. als das in analoger Weise ohne Salicylsäure hergestellte Harz. — Ein Prod. von ähnlich wertvollen Eigenschaften erhält man durch Verseifung von *Ricinusöl* mit 2-n. NaOH, Zusatz von CH_3CHO , Verharzung u. weitere Behandlung wie vorher. — Ebenso durch Verharzung von *Crotonaldehyd* mit einer Lsg. von *Dioxystearinsäure* in 2-n. NaOH u. weitere Verarbeitung mit verd. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ wie oben. — Man erhitzt ein Gemisch aus *Butylaldehyd*, *Ricinolsäure*, wss. NaOH u. A. unter Druck einige Stdn. auf 180° , dest. den A. ab, vermahlt das Harz mit verd. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, wäscht das pulverförmige Prod. mit W. aus u. erhitzt es einige Zeit auf 200° . —

Das durch Kondensation von CH_3CHO mit einer Lsg. von verseiftem *Ricinusöl*, Vermahlen mit 3%ig. CH_3CO_2H u. Erhitzen auf 200° erhaltene *Harz*, wird in Eg. gel. u. in die Lsg. solange ozonisierter O_2 eingeleitet, bis eine Probe in $Na_2B_4O_7$ l. ist. Das mit W. gefüllte *Harz*, wird gewaschen, geschmolzen u. in Blättchenform ausgewalzt. Das in schwachen Alkalien l., helle, sehr elast. Prod. vermag Naturschellack selbst bei der Herst. von *Appreturmitteln* zu ersetzen. (F. P. 569517 vom 6/8. 1923, ausg. 14/4. 1924. D. Prior. 7/8. u. 9/8. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Deutsch und Willy O. Herrmann**), München, *Verfahren zur Veredelung von Aldehydharzen*, dad. gek., daß man die bei der Kondensation bezw. Polymerisation von CH_3CHO erhaltenen Harze durch Nachbehandlung mit Metallverb. härtet. — Z. B. wird durch Kondensation bezw. Polymerisation von CH_3CHO mit Alkali erhaltenes *Hartharz*, Erweichungspunkt 110° (nach KRAEMER-SARNOW) geschmolzen u. bei ca. 200° mit etwas $Al(OH)_3$ gut verrührt. Das Harz besitzt dann einen Erweichungspunkt von 150° . Das Verf. ist auch auf durch Kondensation oder Polymerisation von *Aldol* oder *Crotonaldehyd* erhaltliche Harze, ferner auf durch fortgesetzte Einw. von Alkali auf Aldehyde unter weitgehender Zerteilung oder durch therm. Behandlung von Aldehyden bezw. deren Kondensationsprodd., mit oder ohne Alkalizusatz, gewonnene Prodd., sowie auf durch Unfällen von Aldehydharzen aus einem Lösungsm. erhaltliche veredelte Harze anwendbar. Die in Öl, A., Bzl. u. anderen üblichen Harzlösungsmm. l. *Harze* lassen sich wie Schellack, Kopal oder Bernstein verwenden, z. B. auch durch Auswalzen in die für Schellack übliche Blättchenform liegen. (D. R. P. 394946 Kl. 22h vom 16/8. 1921, ausg. 14/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Deutsch und Willy O. Herrmann**), München, *Als Ersatz für Naturschellack, Kopal, Bernstein usw., sowie zur Herstellung von Appreturmitteln, Kaltpoliertinten u. dgl. geeignetes Harz*. Zu den Ref. nach E. P. 185107; C. 1923. II. 754, F. P. 554555; C. 1923. IV. 601 u. Schwz. P. 100944; C. 1924. I. 1716 ist folgendes nachzutragen: Geeignete Katalysatoren bei der Oxydation von Aldehydharzen sind z. B. die Verb. des Mn, Cr, Fe, Pb u. Cu, ferner organ. Superoxyde, wie Acetyl- u. Benzoylsuperoxyd. Die oxydierten Aldehydharze sind geruchlos u. dunkeln an der Luft nicht nach. Durch Veresterung mit Alkoholaten oder durch Umsetzung mit Metallbasen oder Metallsalzen lassen sie sich ebenfalls noch weiter härten. (D. R. P. 395053 Kl. 22h vom 28/8. 1921, ausg. 14/5. 1924. Oe. P. 96819 vom 21/7. 1922, ausg. 10/5. 1924. D. Prior. 27/8. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

R. Saar, *Über die Zahlengrundlagen der Nahrungsmitteluntersuchung*. Besprechung der zahlenmäßigen Wiedergabe analyt. Bestst. u. der Anwendung zweckmäßiger Rechenhilfsmittel. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 47. 169—76. März. Halle a. d. S.) MANZ.

J. Gerum und Chr. Metzger, *Die Beeinflussung des Weizenklebers durch indifferente Stoffe*. (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 46. 74; C. 1924. I. 453.) Indifferente neutrale in W. unl. Stoffe wirken auf die B. u. Zus. des Weizenklebers nach ihrem Feinheitsgrade ein. Durch Beimengung von grob dispersen Stoffen wird die ursprüngliche Phosphorsäuremenge im Trockenkleber auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ vermindert. Durch fein disperse Stoffe wird die P_2O_5 zunächst vermindert, bis bei 40% Zusatz die ursprüngliche Menge wieder erreicht wird, während höchst disperse Stoffe schon bei Zusätzen von 10% jeden Verlust an P_2O_5 verhindern. Vermutlich gehen Mineralstoffe in höchst disperser Form mit der ursprünglich organ. gebundenen P_2O_5 Adsorptionsverb. ein; Zusammenhang dieser Erscheinungen

mit der Wirkungsweise des Zusatzes von Roggenmehl zu Weizenmehl ist nicht gegeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 47. 198—205. Erlangen, Unters.-Anst.)

MANZ.

Friedrich Auerbach und **Georg Borries**, *Direkte und indirekte Bestimmung der Trockenmasse von Kunsthonig* (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 43. 297; C. 1922. IV. 596.) Die Vff. beschreiben ein handliches Gerät, mittels dessen die Trockensubstanz der Kunsthonige durch direktes Eindunsten in Trockenröhren in Glasschiffchen auf Tontellerstückchen bestimmt werden kann. Nach den im Original wiedergegebenen vergleichenden Verss. ist es in den meisten Fällen völlig ausreichend, die Trockenmasse T aus der Messung des Brechungsvermögens n des unverdünnten Kunsthonigs bei 40° nach der Formel $T = 78 + 378(n - 1,4756)$ zu berechnen. Ferner bestehen zwischen der D . einer wss. Lsg. von 20 g Kunsthonig in 100 ccm bei 20° bezogen auf W . von 4° u. korrigiert für den Luftauftrieb, der wahren Trockenmasse T u. dem Brechungsvermögen n eines Kunsthonigs folgende Beziehungen: $T = \frac{d_{40}^{20} - 0,99823}{0,0007629}$

$$d_{40}^{20} = 0,99823 + 0,0007629 T = 0,63222 + 0,28837 n.$$

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 47. 177—84. Berlin, Reichsgesundheitsamt.)

MANZ.

E. Elser, *Maltose im Bienenhonig*. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 92 bis 96. — C. 1924. I. 1945.)

MANZ.

—, *Erkennung und Bestimmung von Saccharin und Benzoesäure in Gemüßmitteln*. Zur gleichzeitigen Ermittlung von Saccharin u. Benzoesäure behandelt man den Rückstand der äth. Ausschüttelung mit w. CCl_4 , der nur Benzoesäure löst, verd. mit neutralem A., titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. kontrolliert die Reinheit der Benzoesäure nach **MOHLER-GROSSFELD**, wobei sich die Färbungen zweckmäßig mit einer Skala von Eisenrhodanidlsgg. vergleichen lassen. (Zeitschr. f. ges. Kohlensäure-Ind. 30. 145—46. 159—60.)

MANZ.

F. Härtel und **A. Maranis**, *Über die Untersuchung von Schokoladen, insbesondere über den Nachweis von Cocosfett darin*. (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 291; C. 1923. IV. 65.) Der Zusatz kleiner Mengen von Cocosfett zu Schokolade ist erkennbar, wenn die bei der Best. der RMZ. erhaltene Lsg. der flüchtigen Fettsäuren nach Ansäuern mit $\frac{1}{4}$ -n. H_2SO_4 einer wiederholten Dest. u. Titration des Destillats unterworfen wird. Die aus der ersten u. zweiten Dest. berechneten Mengen der übergegangenen flüchtigen Fettsäuren, die erste u. zweite „Übergangszahl“, hat nach den Feststellungen der Vff. für reine Schokolade den Wert 50, für n. Butter 76—80; bei Zusatz geringer Mengen Cocosfett steigt diese auf 80—90, wobei Zusätze von 5%, die an der Erhöhung der **POLENSKE-Zahl** nicht sicher erkennbar sind, eine Erhöhung der Übergangszahl auf 85 bewirken. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 47. 205—9. Leipzig, Staatl. Unters.-Anstalt.)

MANZ.

A. W. Knapp und **R. V. Wadsworth**, *Die Verteilung des Theobromins während der Fermentation des Kakaos*. Die frischen Kakaobohnen enthalten Theobromin ausschließlich in den Kotleledonen, während die Schalen prakt. davon frei sind. Im Verlaufe der Fermentation geht das Theobromin in der ablaufenden sauren Fl. um so vollständiger in Lsg. je länger der Fermentationsprozeß durchgeführt wird u. je höher die Temp. im Innern der Bohnen steigt. Ein Teil des Theobromins verbleibt in den Schalen, deren Gehalt an Theobromin von 0,03% in $1\frac{1}{2}$ Tagen auf 0,46%, nach $4\frac{1}{2}$ Tagen auf 1,53% anstieg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 124—26.)

MANZ.

Wilhelm Müller, *Anwendung der Bangschen Mikro-Chlorbestimmungsmethode auf Milch*. Das von **BANG** angegebene mikrochem. Verf. zur Ermittlung des

Chloridgehalt im Blut ist auch auf Milch mit befriedigender Genauigkeit anwendbar. Man saugt 0,1 ccm Milch in einem vorbehandelten Papierstreifen auf, läßt 5 Stdn. mit 92⁰/₁₀₀ig. A. stehen u. titriert das Filtrat in üblicher Weise mit ¹/₁₀₀-n. AgNO₃-Lsg. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 89—92. Eidgenöss. Gesundheitsamt.)

MANZ.

F. Scholler, *Kombinierte Milchfälschung und deren Errechnung*. Bei der Berechnung des Wasserzusatzes zu Milch muß bei gleichzeitigem Fettentzug die Veränderung der fettfreien Trockensubstanz berücksichtigt werden. In diesem Falle sind an Stelle der Herzschen Formeln folgende Beziehungen zu verwenden, in denen h_1 den Wassergehalt der Stallprobemilch, h_2 den Wassergehalt der gewässerten Milch, r_1 die fettfreie Trockensubstanz der Stallprobe, r_2 dgl. der gewässerten Milch, w den Fremdwassergehalt in 100 g, f_1 den Fettgehalt der Stallprobe, f_2 den Fettgehalt der entrahmten Milch vor der Wässerung, f_3 den Fettgehalt der untersuchten Milch, f_4 den Fettgehalt des abgeschöpften Teils (für Butter = 80), φ die aus 100 g Milch entzogene Menge Fett bedeuten:

Die in 100 Teilen Milch enthaltene Menge zugesetzten Wassers:

$$w = h_2 - \frac{h_1}{r_1} \cdot r_2 f$$

Der Fettgehalt der ungewässerten Milch $f_2 = \frac{100 f_3}{100 - w}$. Der Fettentzug,

die aus 100 g Milch entnommene Menge Fett $\varphi = \frac{f_4 (f_1 - f_2)}{f_4 - f_2}$. (Ztschr. f.

Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 47. 215—18. Erfurt, Chem. Unters.-Amt.) MANZ.

Reuben L. Hill, *Eine Probe zur Bestimmung des Charakters des Quarkes aus Kuhmilch und ihre Anwendung zum Studium der Verschiedenheit des Quarkes als Hinweis auf den Nährwert von Säuglingsmilch*. Ein Messer mit 10 sternförmig um ein Zentrum angeordneten Schneiden wird in die Milch gebracht, die dann durch Pepsin u. CaCl₂ bei 35° zur Gerinnung gebracht wird. Nach 10 Min. wird ein an dem Stern befestigter, oben hakenförmig gebogener Stab in eine besonders konstruierte Federwaage eingehakt u. mit dieser unter Ablesung des Federausschlages herausgezogen. Der so ermittelte Widerstand des Quarkes, die „Härte“, schwankte zwischen verschiedenen Tierrassen, aber auch individuell innerhalb derselben Zucht. In der 1. Hälfte der Laktationsperiode sind die Werte im allgemeinen höher. Der Fettgehalt der Milch übt nur geringen (herabsetzenden) Einfluß. Möglicherweise bedingen Änderungen im Mineralgehalt der Milch die Schwankungen. Vf. ist der Ansicht, daß Milch mit geringer „Quarktension“ zur Ernährung schwacher Säuglinge u. Kinder besonders geeignet sei. (Journ. of dairy science 6. 509—26. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 314. 1924. Ref. BEHRENDT.)

SPIEGEL.

Robert Gilmour, *Die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Kali und Phosphorsäure in Körnern und Futterstoffen*. Die Substanz wird in Ggw. einer bestimmten Menge Mg(NO₃)₂ verascht; die zugesetzte Menge Nitrat muß ausreichend sein, um die Phosphorsäure ganz zu binden. Aus der salzsauren Lsg. der Asche wird das Ca als Oxalat gefällt u. mit Permanganat titriert. Im Filtrat wird durch Zusatz von NH₃ das MgNH₄PO₄ gefällt u. Mg u. H₃PO₄ volumetr. bestimmt. Zusatz von Ammoniumphosphat zu dem zweiten Filtrat fällt den Rest von Mg aus. Die erste Fällung gibt die Menge Phosphorsäure an, die in der Asche vorhanden war. Die Differenz zwischen dem zugesetzten Mg u. dem gefundenen Mg der beiden Filtrate gibt die Menge Mg, das in der Asche vorhanden war. Aus dem letzten Filtrat wird mit BaCl₂ u. (NH₄)₂CO₃ der Überschuß von Phosphat u. Oxalat entfernt, das Filtrat eingeeengt, die Ammonsalze vertrieben u. das K mit Kobaltnitrit bestimmt. Genauigkeit der Best. etwa 1%. (Chem. News 128. 373—75. Belfast.) GOTTFRIED.

Arnold Fritschi, Stuttgart, *Trocknen von Futtermitteln und Getreide*. Das Gut wird auf die Innenfläche einer in bekannter Weise mit Kratzern besetzten, in einem Schacht umlaufenden Förderkette gebracht u. auf ihr mittels Gabeln verteilt u. mitgenommen, alsdann durch sein Eigengewicht mit Unterstützung strömender Luft aus der Kette herausgeschafft, gemischt u. wieder auf die Förderkette zurückgebracht. Es durchläuft dann den einen Schachtteil abwärts, den anderen aufwärts u. wird dabei von vorgewärmter Luft bespült. Dieser Vorgang wird bis zur völligen Trocknung wiederholt, worauf das Gut selbsttätig über eine schiefe Ebene die Trockenanlage verläßt. (D. R. P. 395202 Kl. 82a vom 31/10. 1922, ausg. 16/5. 1924.) OELKER.

Deutsche Celluloidfabrik, Eilenburg, Prov. Sachsen, *Sowohl Antikörper, als auch Antigene enthaltende Tuberkuloseimmunmilch*. (D. R. P. 395034 Kl. 30h vom 5/10. 1919, ausg. 12/5. 1924. — C. 1924. I. 1877 [Schwed. P. 54975].) SCHOTTLE.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. Leimdörfer, *Gekörnte harte Seifen*. Vf. erläutert den Charakter von *Kornschmierseifen*, die aus einem transparenten gallertartigen Gebilde u. einem zweiten Lösungssystem aus makroskop. sichtbaren, opaken, harten Körnern besteht. In diesem System überwiegt das fettsaure Salz als Lösungsm., welches eine gewisse Menge W. aufgenommen hat. Das Korn reagiert gegen Indikatoren neutral. Die Fettsäuren des Kornes besitzen eine kleinere J-Zahl u. einen höheren F. als die der Grundmasse.

Bei Na-Kernseifen ist durch geeignetes Aussalzen u. noch so langsames Abkühlen die B. makroskop. Körner nicht zu erreichen. Vf. stellt harte transparente Na-Seifen nach Art der Glycerinseifen her. Nach 2—3 Wochen beginnt Kornbildung wie in den Schmierseifen. Die durch vorsichtiges Schmelzen der Seifen isolierten Körner haben die gleichen Eigenschaften wie die Körner der Schmierseife. — Vf. vergleicht die Kornbildung in Seifen mit der Arteriosklerose im Tierleib, deren Ursache ebenfalls der Übergang einer Gallerte in ein wasserarmes Hydrat ist. (Seifensieder-Ztg. 51. 425—26.) K. LINDNER.

Gustav Peters, *Über Parfümierung kalt gerührter und pilierter Seifen*. Die Bedingungen für das Gelingen gut parfümierter Seifen sind Herstellungstemp. von 15—20°, richtiger Feuchtigkeitsgehalt u. gute Ablagerung der Grundstoffe. (Seifensieder-Ztg. 51. 447. Augsburg.) K. LINDNER.

A. Leitner, *Silberschmierseife*. Als Rohstoffe kommen hell verseifbares Cottonöl oder Gemische desselben mit hellem Talg bezw. mit hellem Wurstfett + etwas Palmkernöl in Frage. Die KOH-Lauge muß besonders kräftig mit K_2CO_3 reduziert werden, wenn stearinreiche Fette verwendet werden. Vf. empfiehlt Sieden mit direktem Dampf u. macht Angaben über die Zus. für Sommer u. Winter insbesondere über die Abrichtung. (Seifensieder-Ztg. 51. 445—46.) K. LINDNER.

Schlüter, *Über Gewichtsschwund bei Seifenpulvern*. Vf. stellt die Gewichtsverluste durch Austrocknung fest, die verschiedene Seifenpulver in verschlossenen Paketen im Laufe eines Jahres erleiden. Nach 9—11 Wochen tritt meist Konstanz ein. Die Gewichtseinbußen liegen zwischen 25 u. 33%. Eine Wertverminderung tritt nicht ein, da der Gehalt an Fettsäure bezw. Seife entsprechend steigt. Ein Seifenpulver, welches Na-Perborat enthielt, verlor bei trockener Lagerung in einem Jahre nicht ganz die Hälfte des akt. O. (Seifensieder-Ztg. 51. 446.) K. LINDNER.

Richard Feibelman, *Zauberin, ein neues Wasch- und Bleichmittel*. (Vgl. S. 408.) Die *Festigkeitsabnahme der Leinenfaser* ist bei Verwendung von Chlorkalk um 200%, bei Verwendung von Persil um 400% größer als bei dem Bleichmittel Aktivin, welches dem Waschmittel Zauberin zu Grunde liegt. (Seifensieder-Ztg. 51. 427.) K. LINDNER.

American Cotton Oil Company, New York, *Vorrichtung zum Formen und Kühlen geschmolzener Seife* mit die Preßformen nebst ihren von einer verstellbaren Hubbahn beeinflussten Kolben enthaltendem, um eine senkrechte Achse sich drehendem Tragkörper, dad. gek., daß die mittels des Tragkörpers bewegten Formen erst unter einer Kühlpfanne entlang geführt werden, u. daß dann weiter durch über u. unter ihnen angeordnete Spritzvorr. eine Abkühlung durch Besprengen mit Kühlfüssigkeit stattfindet. — Es wird ein möglichst rasches Abkühlen u. Hartwerden der in den Formen befindlichen Seifenstücke erzielt. (D. R. P. 395378 Kl. 23f vom 4/6. 1921, ausg. 16/5. 1924. A. Prior. 5/6. 1920.) OELKER.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, (Erfinder: **Kuno Wolf**, Charlottenburg, und **Alexander Jenny**, Berlin), *Diaphragmenkombination für die elektroosmotische Reinigung von Glycerin*, dad. gek., daß als anod. Diaphragma Linoxyn u. als kathod. Diaphragma dicht gewebtes Segeltuch den Elektroden vorgeschaltet werden. — Es wird ein von reduzierenden Substanzen freies, nicht verd. Glycerin erhalten. (D. R. P. 397480 Kl. 23e vom 19/4. 1923, ausg. 21/6. 1924.) OELKER.

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

Emil Krieger, Österreich, *Herstellung feuersicherer, leichter Gegenstände*. Faserige Stoffe, wie Baumwolle, Torf u. dgl. werden zu Platten, Ziegeln o. dgl. geformt u. dann mit Sorelzement überzogen, indem sie entweder mit W. oder einer Lsg. von MgCl₂ befeuchtet u. dann mit einer aus MgO, gepulvertem Asbest, Infusorienerde u. MgCl₂ bestehenden Mischung eingestäubt, oder in ein diese Bestandteile enthaltendes Bad getaucht werden. Um sie auch wasserfest zu machen, können die Gegenstände nach dem Erhärten mit Teer, Asphalt, Lack u. dgl. bestrichen werden. (F. P. 569159 vom 30/7. 1923, ausg. 8/4. 1924.) KÜHLING.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg (Erfinder: **Rudolf Lorenz**, Tharandt b. Dresden, und **Hermann Plauson**, Hamburg), *Mahlen, Leimen, Färben und Füllen von Papierstoff usw.* gemäß Pat. 381632, dad. gek., daß die Papiermasse in Kolloidmühlen oder ähnlich wirkenden Maschinen so lange bearbeitet wird, bis ein Teil der Papiermasse in die Gelform übergeführt ist, so daß eine Leimung ohne jeglichen Zusatz von Klebstoffen allein durch die fein verteilte Papiermasse bewirkt wird. — 2. dad. gek., daß zwecks Energieeersparnis die Mahlung in Anwesenheit kleiner Mengen Ätzalkalien oder Erdalkalihydrate oder Carbonate durchgeführt wird. — 3. dad. gek., daß während der Mahlung der Papiermasse in der Kolloid- u. dgl. Mühle ein Gas, z. B. Luft oder CO₂ durch die Papiermasse gepreßt oder geleitet wird. — Es wird eine äußerst feine u. dichte Verklebung erreicht, u. es lassen sich die dünnsten Papiere herstellen, welche eine große Reißfestigkeit besitzen. (D. R. P. 396676 Kl. 55c vom 17/7. 1923, ausg. 6/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 381632; C. 1923. IV. 959.) OELKER.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg (Erfinder: **Rudolf Lorenz**, Tharandt b. Dresden, und **Hermann Plauson**, Hamburg), *Mahlen, Leimen, Färben und Füllen von Papierstoff usw.* nach Pat. 381632, dad. gek., daß Tränkungsmitel direkt oder in Lsg., z. B. Öle, Paraffine, Riechstoffe, Chemikalien u. Stoffe, die das Material feuerfest, wasserdicht u. luftdicht machen oder ihm sonstige erwünschte Sondereigenschaften erteilen sollen, mittels Kolloidmühlen oder ähnlich wirkenden schnelllaufenden Dispergiermaschinen in einem Arbeitsgang durch die Schlagwrkg. allein oder bei gleichzeitiger Einw. chem. Fällungsreagentien der zu zerkleinernden Fasermasse einverleibt werden. — Die Stoffe werden in kürzester Zeit (nach 1 bis 2 Minuten) aus den Lsgg. oder Emulsionen ausgeschieden u. auf der Papiermasse

niedergeschlagen. (D. R. P. 396677 Kl. 55c vom 17/7. 1923, ausg. 7/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 381632; C. 1923. IV. 959.)

OELKER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Kuno Franz**, Frankfurt a. M.), *Herstellung von lichtechten Effektpapieren*, dad. gek., daß zur Färbung oder Musterung des Papiers Lsgg. von Leukokörpern verwendet werden. — Es werden nach der Oxydation an der Luft hervorrangend echte Färbungen erhalten, u. zwar ohne Schädigung des Papiers. (D. R. P. 397434 Kl. 55f vom 16/4. 1922, ausg. 24/6. 1924.)

OELKER.

Friedrich Sauer, Gotha, *Herstellung eines chemisch wirkenden Papiers*, dad. gek., daß man Lsgg. von Salzen, z. B. von überschwefligsaurem Kali, Salpeter usw., mit Gummi- oder Leimlsgg. oder Mischungen von diesen versetzt, damit aufsaugungsfähiges Papier tränkt u. trocknet. — Die Salze werden von dem Papier besser festgehalten, so daß dieses stets die gleiche Wrkg. zeigt. (D. R. P. 397364 Kl. 55f vom 5/9. 1923, ausg. 20/6. 1924.)

OELKER.

Hugo Gräfe, Leipzig-Sellerhausen, und **Martin Wadewitz**, Leipzig, *Herstellung von fälschungssicherem Wertzeichenpapier* für Papiergeld, Aktien u. dgl., dad. gek., daß man während des Herstellungsganges des Papiers dem Papierstoff solche Farbstoffe, z. B. Schwefelfarbstoffe, Küpenfarbstoffe usw. beifügt, welche durch Behandlung mit Alkalien oder mit Reduktionsmitteln oder mit beiden einen charakterist. Farbumschlag geben, welcher durch die Einw. der Luft wieder verschwindet, so daß der ursprüngliche Farbstoff regeneriert wird. (D. R. P. 397363 Kl. 55f vom 30/3. 1923, ausg. 20/6. 1924.)

OELKER.

Subox Akt.-Ges., Zürich, *Bildsame Massen*. Papier, Papierbrei, geformte Körper aus pflanzlichen Stoffen o. dgl. werden mit Pb₂O u. einem trocknenden Öl oder einem Stoff bedeckt oder damit getränkt, welcher das Pb₂O zu Pb zu reduzieren vermag. Andere Metallverb., sowie Leim, Harz u. dgl. können mitverwendet werden. (E. P. 213545 vom 4/3. 1924, Auszug veröff. 21/5. 1924. Prior. 26/3. 1923.)

KÜHLING.

Hans Rinderknecht, Düsseldorf, *Herstellung von Papierstoff aus Holz und sonstigen Faserstoffen*, dad. gek., daß der zerkleinerte Rohstoff durch Kochen chem. zum Teil aufgeschlossen, dann mit den erforderlichen Zusätzen, wie z. B. Kaolin, gegebenenfalls auch mit rohen Holzstückechen o. dgl. gemeinsam in einer Stoffmühle mechan. aufgeschlossen u. gemischt wird. — Das Verf. zeichnet sich vor den bisher üblichen durch Einfachheit u. geringeren Kraftaufwand aus, da ein Schleifen des Holzes sich erübrigt. Die M. verläßt die Stoffmühle in einem Zustand, der die unmittelbare Überführung auf die Papiermaschine gestattet. (D. R. P. 389265 Kl. 55b vom 16/7. 1922, ausg. 17/5. 1924.)

OELKER.

Antoine Regnouf de Vains, Miribel, Frankr., *Chlorierung von Ligno- und Pektocellulose* zwecks *Herstellung von reinem Zellstoff*. (D. R. P. 397360 Kl. 55b vom 23/12. 1922, ausg. 20/6. 1924. — C. 1923. IV. 808.)

OELKER.

Antoine Regnouf de Vains, Miribel, Frankr., *Reinigung mit Chlor behandelter Ligno- oder Pektocellulose mit Alkalilösungen* nach Pat. 382518, dad. gek., daß man das in den gebrauchten Laugen enthaltene Na durch die Einw. von CO₂ oder SO₂ oder alkal. oder erdalkal. Bisulfitlösungen in Na₂CO₃ oder Na₂SO₃ überführt u. die entstehende Lsg. filtriert. — 2. gek. durch die Verwendung gebrauchter organ. Laugen in beliebigem Konzentrationsgrade, die von der Waschung mit Alkalien gelaugter, beliebiger organ. Stoffe herrühren. — 3. dad. gek., daß die gebrauchte organ. Lauge zur Neutralisation des im Laufe der Chlorierungsaktion gebildeten Cl u. HCl verwendet wird. — 4. dad. gek., daß die Lauge zur Lsg. der durch die Einw. des Cl auf die Ligno- oder Pektocellulose oder auf eine halbbreiige Cellulose gebildeten chlorierten oder oxydierten organ. Stoffe verwendet wird. (D. R. P.

398040 Kl. 55b vom 23/12. 1922, ausg. 30/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 382518; C. 1923. IV. 1017.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. M. Chance, *Anwendung der Sandflotation für die Aufbereitung bituminöser Kohle.* (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. No. 1352. 1—10. — C. 1924. I. 1292.) K. WOLF.

P. Rosin, *Die Kohlenstaubversuchsanlage der staatl. Halsbrückner Hüttenwerke.* Vf. beschreibt die Versuchsanlage zur Nutzbarmachung von Steinkohlenstaub, Braunkohle u. Brikettspänen für metallurg. Prozesse durch Anwendung der Kohlenstaubfeuerung u. berichtet über Verss. (Metall u. Erz 12. 277—300. Dresden.) JUNG.

Chas. F. Wade, *Der Einfluß von Asche auf den wirklichen Wert von Kohlen.* Es werden kurz die ökonom. Nachteile besprochen, die eine Verfeuerung asche-reicher Kohle mit sich bringt. (Fuel 3. 261—62. Sheffield.) HABERLAND.

Gordon M. Peltz, *Eine graphische Karte zur Bestimmung der überschüssigen Luft beim Verbrennen von Generatargas.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 437—43. Corning [N. Y.], Corning Glass Works.) MARCKWALD.

Rudolf Koetschau, *Kieselsäure-Gel als Adsorptionsmittel unter besonderer Berücksichtigung der Petroleumraffination.* Vf. bespricht die Theorie der Adsorption durch SiO₂ u. beschreibt das amerikan. Verf. u. seine Anwendung. Das Verf. der Firma FRANZ HERRMANN, G. m. b. H., Köln-Bayenthal, das dem amerikan. teilweise überlegen ist, arbeitet mit Filtern aus gekörntem SiO₂-Gel, während das amerikan. Verf. pulvriges Material in Agitatoren u. Absatzkesseln anwendet. (Chem.-Ztg. 48. 497 bis 500. 518—21. Hamburg.) JUNG.

M. A. Rakusin, *Weiteres über die festen Paraffine des Erdöls.* (Vgl. Petroleum 18. 5; C. 1922. II. 1003.) Ergänzende Mitteilungen zu der l. e. gegebenen Darst. unter Berücksichtigung der Veröffentlichungen anderer Autoren. (Petroleum 20. 951—53. Moskau.) HABERLAND.

Hans von der Heyden und Kurt Typke, *Erhitzung von Transformatorölen mit verschiedenen Salzen.* (Vgl. S. 782 u. Petroleum 20. 320; C. 1924. I. 2322.) In Fortsetzung der früheren Verss. wurden 150 g Öl mit verschiedenen Salzen bei An- oder Abwesenheit von blankem Cu u. Fe 70 Stdn. auf 120° erhitzt. Ergebnisse der Verss. tabellar. im Original. Günstig wirkten auf die Eigenschaften des Öls ein Oxyde u. Carbonate schwach bas. Natur: MgO, MgCO₃, Al₂O₃, ZnO; diese, sowie Wasserglas, wirkten auch in Ggw. der Metalle am günstigsten. Bei Ggw. von Cu + KOH, NaOH u. Na₂CO₃ wurden die SZ. u. Teerzahl ebenfalls herabgesetzt. K₂CO₃ u. (NH₄)₂CO₃ wirken nur bei Ggw. von oxydiertem Cu günstig; mit blankem Cu beeinflussen sie die Eigenschaften ungünstig. PbO, Pb₂O₄ u. Talkum wirken ungünstig. (Petroleum 20. 953—55. Berlin-Oberschöneweide, A. E. G.) HABERLAND.

E. Myhrvang, *Siedepunktserniedrigung einiger Gemische von Lacklösungs- und Motorbetriebsmitteln.* Vf. stellt fest, daß die Kpp. verschiedener Lösungsmittel-gemische tiefer als die der Komponenten liegen. CH₃OH u. A. geben mit Bzl. u. CCl₄ konstant sd. Gemische. 50 Vol.-% CH₃OH + 50% Bzl.; Kp. 58—60°. 40% CH₃OH + 60% CCl₄; Kp. 67—69°. 25% A. + 75% CCl₄; Kp. 62—64°. Überwiegt eine Komponente, so dest. erst das konstant sd. Gemenge, dann der überschüssige Teil. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 126.) K. LINDNER.

C. S. W. Grice und W. Payman, *Der Bone-Wheelersche Apparat zur Gasanalyse.* Der von BONE u. WHEELER konstruierte App. zur Gasanalyse wird ausführlich beschrieben u. die Arbeitsweise mit ihm dargelegt. (Fuel 3. 236—49. Sheffield, Mines Res. Lab.) HABERLAND.

Franz Fischer und Carl Zerbe, *Die Bestimmung organischer Dämpfe in Gasgemischen mittels aktiver Kohle, insbesondere die Benzolbestimmung in Leucht- und Kokereigas*. Bei Wiederholung ihrer Verss. (vgl. Brennstoffchemie 4. 353; C. 1924. I. 2939) erhielten Vf. bei Austreiben des Bzl. im Al-Schwelapp. wieder schwankende, dagegen beim Ausblasen im Absorptionsrohr gute u. mit BERL u. WACHENDORF (S. 783) übereinstimmende Werte. Vf. erklären das Ergebnis mit Verlusten beim Umfüllen u. dadurch, daß die Kohle in flach ausgebreiteter Schicht weniger gut vom Dampf durchspült wurde. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 483.) JUNG.

Eug. Mertens, *Über die Bestimmung der Schmelzbarkeit der Aschen*. Vf. beschreibt eine Vorr. für eine einfache u. schnelle Best. der Schmelzbarkeit der Aschen. Die fein vermahlene Asche wird zu kleinen Tetraedern, gegebenenfalls unter Zusatz von Stärke, geformt, u. diese befinden sich auf einer kleinen Eisenplatte in einem Magnesiumrohr, das an einem Ende verschlossen ist. Dieses Rohr wird in einen elektr. Ofen gebracht, dessen Heizkörper ein Graphitrohr ist, das mit einem Strom von 10 Volt u. 350 Amp. beheizt wird. Die Temp. des Tetraeders wird mit einem Pyrometer gemessen. Beobachtet wird die Art des Schmelzens, Temp. u. die Form der Asche nach dem Erkalten auf der Eisenplatte. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1924. 292—301. Univ. Löwen.) MORTENSEN.

Hermann Pläuson, Hamburg, *Erzeugung eines flüssigen Heizstoffes durch Vermahlen von Kohle oder kohlehaltigen Stoffen im Gemisch mit einer Flüssigkeit*, dad. gek., daß die Kohle mit der ganzen Menge der zur Erzielung der Dünnpfl. des Heizstoffes erforderlichen Fl., z. B. W., Öl o. dgl., unter hohem Druck oder mit hoher Geschwindigkeit so lange zerrieben wird, bis eine stabile Dispersion der Kohle in der Fl. erreicht wird. — 2. dad. gek., daß die kolloidale Kohledispersion durch Zusatz von Schutzkolloiden, z. B. wss. Seifen- oder Gummilösung u. dgl. noch weiter stabilisiert wird. (D. R. P. 398155 Kl. 10b vom 7/1. 1921, ausg. 2/7. 1924. E. Prior. 1/8. 1913.) OELKER.

Wilhelm Bunge, Datteln i. W., *Verhütung von Gasexplosionen in Gasverteilungsleitungen zur Beheizung von Koksöfen u. Gaskesseln mit Kokereitüberschußgas*, dad. gek., daß beim Stillstand des Sangers selbsttätig eine Verb. zwischen Rohgasleitung u. Heizgasleitung unter Ausschaltung der Nebengewinnungsanlage hergestellt wird. — Durch die Zufuhr von Rohgas wird so der durch den Schornsteinzug entstehende Unterdruck u. das Eindringen von Frischluft in die Heizgasleitung verhindert. Um die Abscheidung von Teer in der Verbindungsleitung zu verhüten, ist in der Verschlussklappe eine feine Öffnung vorgesehen, durch die fortwährend Heizgas zur Verdrängung des Rohgases einströmt. (D. R. P. 392795 Kl. 10a vom 7/8. 1923, ausg. 25/3. 1924.) MAL.

Gustav de Grahl, Berlin-Schöneberg, *Erzeugung eines leicht mahlbaren Halbkokes*, dad. gek., daß die Kohle in an sich bekannter Weise in dem Schwelraum von unten nach oben gefördert u. dann unmittelbar in einen den Schwelraum anschließenden Mantelraum gestürzt wird, in dem sie über Prellflächen niederfällt. — Wird der obere Teil der Retorte drehbar gelagert u. mittels eines Vorgeleges von der Förderschnecke aus in Umdrehung versetzt, so wird neben einem stärkeren Durchmischen der Kohlemasse während des Hebens durch die schraubenförmig angebrachten Prellbleche das Aufbrechen u. Zerkleinern auch harter Koks-kuchen in dem ringförmigen Schachtraum erleichtert. (D. R. P. 392668 Kl. 10a vom 6/3. 1923, ausg. 22/3. 1924.) MAL.

Karl Burkhart, Augsburg, *Apparat zur kontinuierlichen Destillation von Teer*, welcher aus einem aufrechtstehenden, im Querschnitt ovalen Behälter besteht, der in seinem Innern auf den größten Teil seiner Höhe zu einem Destillationsraum u. darunter, auf den kleineren Teil seiner Höhe als Pechraum ausgebildet ist, wobei

letzterer noch von dem oberen Raum durch eine Querwand getrennt ist, während darüber im Innern des Behälters ringsum eine schraubengangartig verlaufende Rinne angeordnet ist. Letztere ist aus einem an der unteren Längsseite mit der Heizwandung des Behälters verbundenen, nach oben schräg einwärts gerichteten Band hergestellt, auf das oben zugeführter Teer infolge der ziemlichen Länge der Rinne verdampft u. dadurch rasch in seine Bestandteile zerlegt wird, während die verbleibenden Rückstände (das Pech) vom unteren Rinnende aus noch über eine erhitzte Pechhaube geleitet u. dadurch von dem Rest der Teeröle befreit werden. — Die Vorr. gewährleistet bei sicherster Wrkg. eine einfache u. rasche Gewinnung der Teerbestandteile, u. zwar auch bei Anwendung stark emulsierender u. wasserreicher Teere. (D. R. P. 395900 Kl. 12r vom 18/5. 1923, ausg. 24/5. 1924.) OELKER.

Carl Still, Recklinghausen in W., *Kontinuierliches und fraktioniertes Abtreiben von benzolhaltigem Waschöl* mittels einer Destillierkolonne, 1. dad. gek., daß dem unteren, zum eigentlichen Abtreiben bestimmten Kolonnenteil das im Ölerhitzer erwärmte Waschöl u. dem oberen, als Rektifizator ausgebildeten Kolonnenteil die im Ölerhitzer, gegebenenfalls unter direkter Zufuhr von Wasserdampf, aus dem Waschöl entwickelten Dämpfe zugeführt werden, während die dampfartigen Destillate der beiden Kolonnenteile getrennten Kühlvorrichtungen zugeleitet werden. — 2. dad. gek., daß das Rückflußkondensat des oberen Kolonnenteils nach Durchlaufen dieser Kolonne der darunter angeordneten Abtreibekolonne zugeführt wird. — Durch das Verf. wird ermöglicht, einen Teil des Destillats getrennt von der übrigen Hauptmenge, in rektifizierter, direkt verkaufsfähiger Beschaffenheit zu gewinnen. (D. R. P. 396545 Kl. 12r vom 15/12. 1921, ausg. 7/6. 1924.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Simmat**, Mannheim), *Gewinnung absorptionsfähiger Stoffe aus Gasen*, insbesondere von S aus Industriegasen durch Absorption, Extraktion u. Ausdämpfen, dad. gek., daß bei der Extraktion die Extraktionsflüssigkeit durch die einzelnen turmförmig übereinander angeordneten Behälter, welche die Absorptionsmasse enthalten, von oben nach unten unter beliebiger, von einer Stelle aus zu bedienender Ein- u. Ausschaltung der einzelnen Behälter fließt. (D. R. P. 397634 Kl. 26d vom 1/10. 1922, ausg. 27/6. 1924.) OELKER.

W. Schwarzenauer, Hannover, *Verfahren zum Herstellen von Heiz- und Kraftgas* mittels Reduktion von CO₂ zu CO durch glühenden C, dad. gek., daß die CO₂ aus kohlenstoffhaltigen Gasen mit Hilfe hydraul. Verdichter abgeschieden u. in den Generator gefördert wird. — Die kohlenstoffhaltigen Gase werden von N befreit, wodurch eine Ersparnis an Brennstoff erreicht wird. Ferner wird nach der Red. ein fast gänzlich kohlenstofffreies, heizkräftiges Gas erhalten, welches in einem um die CO₂-Menge (z. B. um 18—20%) verminderten Vol., also durch engere Rohrleitungen dieselbe Heizwertmenge fortleitet. (D. R. P. 397334 Kl. 24c vom 13/1. 1920, ausg. 24/6. 1924.) OELKER.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, *Poröse Masse für Behälter zur Aufspeicherung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen, z. B. Acetylen*. Die gemäß dem Hauptpat. der M. zugesetzten aufquellbaren Stoffe werden in gekörntem, trockenem Zustand, ehe sie zur Verwendung in den Behältern gelangen, einer Pressung unterworfen, um ihre Quellfähigkeit zu vergrößern. (D. R. P. 397225 Kl. 26b vom 17/8. 1923, ausg. 17/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 291141; C. 1916 I. 816.) OELKER.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln-Kalk, *Herstellung gasförmiger und flüssiger Olefine*, dad. gek., daß man die Schwelgase fester Brennstoffe, wie Rohbraunkohlen, unmittelbar ohne vorherige Abscheidung der als Teer kondensierbaren Bestandteile zwecks Vermeidung weitgehender Umwandlung, im besonderen der B. arom. KW-stoffe, bei möglichst niedriger Temp. der pyrogenen Zers. unterwirft u. gegebenenfalls die den verschiedenen Schweltemp. entsprechenden Zersetzungs-

produkte getrennt auffängt. — Die Schwelgase aus 500 kg rhein. Rohbraunkohle liefern durch pyrogene Zers. unterhalb 300° 30—40 cbm Gas, das 60% CO₂ u. 5—6% Olefine, nach Entfernung der CO₂ 12—15% Olefine, enthält; bei Schweltemp. oberhalb 300° nimmt der CO₂-Gehalt der Gase stark ab. (D. R. P. 397860 Kl. 12 o vom 28/12. 1919, ausg. 30/6. 1924.) MAI.

Christian Christians, Berlin-Wilmersdorf, *Fraktionierte Destillation von Brennstoffen*, bei der die Brennstoffe zunächst durch innere Beheizung mittels h. Gase oder Dämpfe, sodann bei höherer Temp. durch äußere Beheizung behandelt werden, dad. gek., daß für die Innenbeheizung die Abwärme der Außenbeheizung nutzbar gemacht wird. — Die Abgase können dabei selbst über die Brennstoffe geleitet werden, oder es kann ihre Wärme auf einen anderen Stoff übertragen werden, der über den Brennstoff geleitet wird. (D. R. P. 397591 Kl. 10 a vom 24/2. 1920, ausg. 27/6. 1924.) OELKER.

Richard Lepsius, Berlin, *Heizmittel*, welches aus mit einem fl. Brennstoff getränktem Cupren besteht. — Außer einem hohen Aufsaugungsvermögen besitzt das Cupren auch einen sehr großen Heizwert, so daß der Gesamtheizwert des Heizmittels nicht, wie bisher, durch die Aufsaugungsmasse herabgedrückt, sondern im Gegenteil noch erhöht wird. (D. R. P. 396289 Kl. 10 b vom 22/10. 1921, ausg. 30/5. 1924.) OELKER.

Building Accessories & Flooring Co. Ltd., **H. Goodwin** und **H. Smith**, Burnley, England, *Gefärbter Asphalt*. Natürlicher oder künstlicher Asphalt wird mit fein verteiltem Eisenrot, gelbem Ocker, Mennige, Cr₂O₃, PbCrO₄, Litholrot o. dgl. vermischt. (E. P. 212106 vom 3/3. 1923, ausg. 27/3. 1924.) KÜHLING.

Ernest Gallaudet Draper, New York, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Tränkung von Holz*, wobei die Oberfläche des zu tränkenden Holzteiles mit Konservierungsmittel befeuchtet u. das ganze Holz unter Druck gesetzt wird, 1. dad. gek., daß nur der zu konservierende Teil des Holzes mit dem Imprägnierungsmittel befeuchtet u. die Einw. des Mittels auf den restlichen Teil des Holzes verhindert wird, während das ganze Holz dem Druck unterworfen wird. — 2. dad. gek., daß die Befuchtung mehrmals wiederholt u. das ganze Holz Druckwechseln unterworfen wird. — Das ganze Holz wird hierbei in eine auf weniger als atmosphär. Druck ausgepumpte Retorte eingebracht, alsdann die Oberfläche des zu tränkenden Holzteiles mit dem Tränkmittel befeuchtet, in der Retorte Überdruck erzeugt u. die Unterdruckbefuchtung u. die Überdruckbehandlung bis zum gewünschten Grade örtlicher Tränkung wiederholt. In der Nähe des zu tränkenden Teiles spritzt man ein Gemisch von Luft u. Tränkmittel in fein verteilter Form auf, während an Retortenstellen in der Nähe des zu tränkenden Holzteiles Tränkmittel u. Luft abgezogen werden. Einführung u. Auslaß von Luft u. Tränkmittel werden so geregelt, daß der Retortendruck period. steigt u. fällt. — In der Retorte sind je ein gelochtes Spritzrohr zur Befuchtung des Holzes u. ein gelochtes Auslaßrohr für das Tränkmittel angeordnet, die in geeigneten Abständen derart mit Ventilen versehen sind, daß das Einspritzen u. Abziehen des Tränkmittels auf jeden beliebigen ausgewählten Teil der Retorte beschränkt werden kann. — Das Verf. findet besonders in solchen Fällen Anwendung, bei denen nur ein verhältnismäßig kleiner Teil von Langhölzern zu tränken ist, z. B. bei *Spundbohlen*, bei denen nur der obere, nicht in den Schlamm oder Grund getriebene Teil, oder bei *Telegraphenmasten*, bei denen nur der in den Boden zu treibende Fuß u. noch etwa 30 cm darüber zu tränken sind. Es ist auch möglich, einen Teil des Holzes ganz oder nahezu ganz zu durchtränken u. dem Rest nur eine leichte Oberflächentränkung zu geben. (D. R. P. 393588 Kl. 38 h vom 27/2. 1923, ausg. 4/4. 1924. E. Prior. 12/12. 1922. F. P. 563615 vom 12/12. 1922, ausg. 10/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Guy Paul Olivier, London, *Gasbrenner*, welche hohen Temp. ausgesetzt

werden können, ohne unter der gemeinschaftlichen Einw. von Hitze u. Luft zerstört zu werden, werden aus *Legierungen des Al* oder seiner „leichten“ Legierungen mit $2\frac{1}{2}$ –5% Si hergestellt. (E. P. 213841 vom 14/5. 1923, ausg. 1/5. 1924.) KÜHLING.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

E. O. Rasser, *Leim und Gelatine*. Besprechung der Herstellung u. Eigenschaften von Leim u. Gelatine. (Kunststoffe 14. 81–83.) GERNGROSS.

S. R. Trotman und **B. W. Sutton**, *Die Bestimmung anorganischer Verunreinigungen in Gelatine*. Das Nahrungsmittelgesetz in den Ver. St. erlaubt als zulässigen Minimalgehalt in einer Million Teilen Gelatine: As₂O₃ 1,4; SO₂ 350; Pb 50; Cu 30; Zn 100 Teile. Al, Fe, Cr unterliegen keiner Regelung. Es werden die verschiedenen Methoden zur Ermittlung der betreffenden Verunreinigungen besprochen. Für SO₂ kommt nur Dampf-Dest. in Br-W. u. Wägung als BaSO₄ in Betracht. (CHAPMAN, Analyst 47. 204; C. 1922. IV. 595). Bei der Best. der Metalle darf man nicht veraschen. Man muß 30–50 g der Gelatine in W. quellen u. mit ca. 25 cem starker HCl 2 Stdn. auf dem W.-Bade hydrolysieren, abkühlen, mit NH₃ alkal. machen u. mit Na₂S oder H₂S die Metallsulfide fällen u. in ihnen nach dem Auflösen in HNO₃ die Kationen bestimmen. (Analyst 49. 271–274.) GERNGROSS.

E. Cattelain, *Analyse von Gelatineaschen*. Untersucht wurden besonders reine Handelsgelatinen von maximal ca. 1,5% Asche. Die mittlere Zus. dieser Asche in % ist 53,46 CaO; Spuren MgO; 1,22 Fe₂O₃; 5,4 P₂O₅; 36,36 SO₃; 3,36 SiO₂. Fe ist immer vorhanden, Mn stets in konstanter Menge, Spuren von Cu sind sehr häufig. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 414–17.) GERNGROSS.

E. Cattelain, *Untersuchung der für pharmazeutische und bakteriologische Zwecke bestimmten Gelatine*. (Vgl. vorst. Ref.) Alle untersuchten Gelatinen waren deutlich lackmussauer; 10 g Gelatine in 200 cem W. bei 50° sollen gegen Phenolphthalein nicht mehr als 4,2 cem n-Na₂CO₃ verbrauchen. Das Maximum zulässiger weißer Asche ist 1,5%. Sie darf nicht mehr als 2% Fe₂O₃ enthalten u. das Filtrat des als FePO₄ gefällten Fe darf sich nicht mit 1–2 Tropfen K₄FeCy₆ (Probe auf Cu) färben. Die Probe nach MARSHALL-BERTRAND auf Mn mit AgNO₃ u. K₂S₂O₈ darf in 0,1 g der Asche keine rosa oder violette Färbung ergeben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 444–47.) GERNGROSS.

Ernst Stern, Charlottenburg, *Gewinnung von Leim* aus leimgebender Substanz, dad. gek., daß die aus verd. Leimbrühen mit Lsgg. der Formaldehydkondensationsprodukte aromatischer Verbb. erhaltenen Fällungen durch so geringe Mengen schwacher Alkalien oder alkal. reagierender Verbb. in den Solzustand übergeführt werden, daß die Leimsubstanz nicht angegriffen wird. — Der bisher zur Herst. von Leim erforderliche kostspielige Eindampf- u. Trockenprozeß wird vermieden. (D. R. P. 396048 Kl. 22i vom 10/11. 1921, ausg. 26/5. 1924.) OELKER.

Quaker Oats Co., übert. von: **C. S. Miner**, Chicago, *Erhaltung von Leim, Stärke, Salben u. dgl.* durch Vermischen mit etwa 1% Brenzschleimsture, zweckmäßig in alkoh. Lsg. (E. P. 214573 vom 4/9. 1923, Auszug veröff. 12/6. 1924. Prior. 16/4. 1923.) KÜHLING.

Emil Trutzer, München, *Herstellung von Bindemitteln aus Casein*. Einem Gemenge von gepulvertem Trockencasein u. einem Oxyde oder Hydroxyde der Erdalkalien wird Caseinammonium zugesetzt. — Es wird ein haltbares, durch bloßes Vermischen mit W. gebrauchsfähig zu machendes Bindemittel erhalten. (D. R. P. 395422 Kl. 22i vom 27/1. 1922, ausg. 17/5. 1924.) OELKER.