

# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 10.

3. September.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Wilh. Palmaer**, *Eine Aufstellung des periodischen Systems*. Das System wird in eine „sehr kurze“, zwei kurze, zwei lange u. zwei „sehr lange“ Perioden eingeteilt, die aus  $2 \cdot 1^2$ ,  $2 \cdot 2^2$ ,  $2 \cdot 3^2$  u.  $2 \cdot 4^2$  Elementen bestehen; die zweite sehr lange Periode enthält nur 5 erste Elemente, weil die folgenden zu kurzlebig sind. Die Elemente der seltenen Erden werden in den Hauptuntergruppen der III. (Y, La, Pr, 61, Eu, Tb, Ho, Tu, Cp) u. der IV. Gruppe (Zr, Ce, Nd, Sm, Gd, Ds, Er, Yb, Hf) verteilt, so daß sie 9 „Zwillingspaare“ bilden, womit in Übereinstimmung ihre Atomvolumina u. wahrscheinlich ihre Normalpotentiale stehen. As, Sb u. B werden als Nebengruppe der V. Gruppe betrachtet, V, Nb, Ta u. Pa als Hauptgruppe. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 685—704. Stockholm, Techn. Hochsch.) BIK.

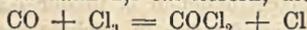
**Karl Jellinek** und **Johannes Czerwinski**, *Über Gleichgewichte zwischen Natrium, Erdalkalimetallen und ihren Chloriden im schmelzflüssigen Zustand*. Eine binäre Salzschnmelze ( $\text{NaCl}$  u.  $\text{KCl}$  bezw.  $\text{CaCl}_2$  bezw.  $\text{SrCl}_2$  bezw.  $\text{BaCl}_2$ ) wird zwischen einer fl. Pb-Kathode u. einer Kohleanode elektrolysiert (220 V., 15 bis 20 Amp.); die vom Strom abgeschiedenen u. in der Kathode gel. Metalle reagieren mit der Schmelze, die die freien Metalle in nachweisbarer Menge nicht enthält; die Analyse der Schmelze u. der Pb-Legierung nach dem Abkühlen gestattet das Gleichgewicht  $2\text{Na} + \text{ECl}_2 \rightleftharpoons \text{E} + 2\text{NaCl}$  (E ein Erdalkalimetall bezw. K) zu bestimmen, weil die (hypothet.) Konz. der Metalle in der Schmelze durch ihre Konz. im Pb gegeben ist. Die für das Gleichgewicht  $\text{NaCl} + \text{K} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{Na}$  errechnete „Konstante“  $[\text{Na}][\text{KCl}]/[\text{K}][\text{NaCl}]$  (die Konz. der Metalle — im Pb, die der Salze — in der Schmelze) wächst, wenn  $[\text{Na}]$  wächst; im Mittel beträgt sie 11,1, so daß eine Schmelze aus  $1\text{KCl} + 1\text{NaCl}$  11mal mehr Na als K enthalten muß. Die Normalpotentiale von Na u. K in wss. Lsgg. zeigen, daß die  $[\text{Na}]$  ca.  $10^7$  größer als  $[\text{K}]$  sein sollte, um die Potentiale von Na- u. K-Elektroden auszugleichen; in Schmelzelektrolyten, bei  $1000^\circ$ , ist also der Unterschied der Lösungstensionen viel geringer. In Rkk. mit Erdalkalimetallen ist der Ausdruck  $[\text{Na}]^2 \cdot [\text{ECl}_2]/[\text{E}][\text{NaCl}]^2$  keine Konstante; auch der Ausdruck  $[\text{Na}][\text{ECl}_2]/[\text{E}][\text{NaCl}] = K_1$ , welcher konstant wäre, wenn Na im Pb u. NaCl in der Schmelze in Form von Doppelmoll. Na, bezw.  $\text{Na}_2\text{Cl}$ , vorläge, nimmt mit  $[\text{Na}]$  zu; diese, wie auch die Zunahme der „Konstante“ des Gleichgewichtes mit K wird durch die Unberücksichtigung des Dissoziationsgrades der Schmelze usw. erklärt. Für Ba ist  $K_1 = 0,38-0,26$ , im Mittel 0,33; für Sr im Mittel 0,21, für Ca im Mittel 0,21. Auch die Erdalkalimetalle sind dem Na bei  $1000^\circ$  viel näher, als sie — nach der Spannungsreihe zu urteilen — bei Zimmertemp. sind. Daraus folgt, daß die Wärmetönungen der Verdrängungs rkk. bei  $1000^\circ$  nur klein sind; damit stimmt der verschwindend kleine Temperaturkoeffizient der  $K_1$  zwischen  $800$  u.  $1000^\circ$ . — Um sich zu überzeugen, daß der elektr. Strom das Gleichgewicht nicht entstellt, wurde das K-Na-Gleichgewicht mit dem auf rein chem. Wege von JELLINEK u. TOMOFF ermittelten (durch Einbringen von K- u. Na-Legierungen des Pb in die Bleiphase) verglichen u. ident. gefunden. — Das von LORENZ, FRAENKEL u. SILBERSTEIN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 247; C. 1924. I. 469) untersuchte Gleichgewicht  $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$

gehört dem Massenwirkungsgesetz; die Konstante  $[Pb][CdCl_2]/[Cd][PbCl_2] = 50$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 192—236. Danzig, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

**Max Bodenstein und Heinrich Plaut, Bildung und Zerfall von Phosgen in der Wärme.** Das Fortschreiten der Dunkelrk.  $CO + Cl_2 = COCl_2$  wurde bei 370—450° manometr. verfolgt; das Gleichgewicht stellte sich bei 370° höchstens in 72, bei 450° in 8 Stdn. ein. Die Konstante  $K_p = [COCl_2]/[CO] \cdot [Cl_2]$  ist, wenn die Konz. in mm Hg angegeben sind, 17,4 bei 373,3°, 33,6 bei 394,6°, 60,3 bei 413,5°, 182,8 bei 451,3°; für dieselbe Konstante, wenn die Konz. in Mol/l ausgedrückt sind, gilt  $\log K_c = -5710/T + 5,46$ . Die Bildungsgeschwindigkeit:

$$d[COCl_2]/dt = k_1 \cdot \sqrt{[Cl_2]} \cdot ([CO] \cdot [Cl_2] - K_p [COCl_2])$$

in Übereinstimmung mit CHRISTIANSEN (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 99; C. 1923. III. 878.)  $k_1$ , auf Mol/l umgerechnet, ändert sich mit Temp. laut der Gleichung  $\log k_0 = -5741/T + 9,801$ . Der Zerfall von  $COCl_2$  wurde nur bei 451,3° gemessen;  $-d[COCl_2]/dt = k_2 \cdot \sqrt{[Cl_2]} \cdot ([COCl_2] - 1/K_p \cdot [CO] \cdot [Cl_2])$ ;  $k_2 = 1,43 \cdot 10^{-3}$ , während  $k_1 = 8,0 \cdot 10^{-6}$  gefunden wurde, so daß die Beziehung  $K = k_2/k_1$  befriedigt wird. — Der katalyt. der  $\sqrt{[Cl_2]}$  proportionalen Wirksamkeit des Cl wird durch die Annahme Rechnung getragen, daß die Rk. sich in 3 Stufen vollzieht:  $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$  (a),  $Cl + Cl_2 \rightleftharpoons Cl_3$  (b),  $Cl_3 + CO \rightleftharpoons COCl_2 + Cl$  (c), wobei (c) der bestimmende Vorgang ist, (a) u. (b) ständig eingestellte Gleichgewichte sind, so daß  $[Cl]$  der  $\sqrt{[Cl_2]}$  u.  $[Cl_3]$  der  $[Cl_2]^{3/2}$  proportional ist. Unter der Voraussetzung, daß jeder Zusammenstoß von  $Cl_2$  mit CO zur Rk. führt u. daß die Beschleunigung der B. von  $COCl_2$  bei Temperaturerhöhung im wesentlichen von der Zunahme der  $[Cl_3]$  herrührt, wird die Bildungswärme von  $Cl_3$  aus  $1,5 Cl_2$  zu  $-25,7$  cal berechnet; die Rk.  $Cl_2 + Cl = Cl_3$  wird dann  $2,5$  cal liefern, die Rk.:



23,5 cal. Nach dem Nernstschen Wärmesatz kann aus der Wärmetönung die Konstante  $K_3 = [Cl_3]^2/[Cl_2]^3$  ermittelt werden;  $\log K_3 = -24,7$  bei 395°; der Druck von  $Cl_3$ , wenn der Druck von  $Cl_2$  0,5 at beträgt, ist  $1,6 \cdot 10^{-13}$  at gleich. Die durch diese  $Cl_3$ -Konz. gegebene Anzahl von wirksamen Zusammenstößen ergibt eine Reaktionsgeschwindigkeit derselben Größenordnung, wie die beobachtete. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 399—416. Berlin, Univ.) BIKERMAN.

**Arthur E. Hill und Rudolf Macy, Ternäre Systeme. II. Silberperchlorat, Anilin und Wasser.** (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1163; C. 1922. III. 717.) Die gegenseitigen Löslichkeiten von Anilin u. W. bei 25° wurden neu bestimmt, in der wss. Phase wurden 3,66% Anilin, in der Anilinphase 5,22% W. gefunden. Anilin hat in W. sein n. Mol.-Gew., während W. in Anilin polymerisiert ist, u. zwar steigt der Grad der Polymerisation mit der Konz. Das Eutekticum wird bei  $-11,7^\circ$  gefunden. Das binäre System  $AgClO_4$ -Anilin wurde vom Eutekticum  $-6,6^\circ$  bis zu  $70^\circ$  untersucht. Bei letzterer Temp. findet bereits Zers. statt. Die 4 neuen Verbb.  $AgClO_4 \cdot 6C_6H_5NH_2$ ,  $AgClO_4 \cdot 3C_6H_5NH_2$ ,  $AgClO_4 \cdot 2C_6H_5NH_2$  u.  $AgClO_4 \cdot C_6H_5NH_2$  werden näher beschrieben, nur die erste ist bei gewöhnlicher Temp. in Berührung mit der Lsg. beständig, F.  $60,52^\circ$ , bei  $48,3^\circ$  hat sie einen Umwandlungspunkt. Die andern 3 Verbb. wurden nicht ganz rein isoliert. Der Umwandlungspunkt von  $AgClO_4 \cdot 3C_6H_5NH_2$  liegt bei  $66,6^\circ$ . Das ternäre System  $AgClO_4$ -W.-Anilin hat ein Eutekticum bei  $-58,8^\circ$  u. bis zu  $66,6^\circ$  wurden 9 invariante Gleichgewichte mit einer Dampfphase u. 4 festen u. fl. Phasen bestimmt, die Quintupel-punkte liegen der Reihe nach bei  $-58,8$ ,  $-57,8$ ,  $-51,7$ ,  $-12,0$ ,  $-0,67$ ,  $-0,08$ ,  $+35,3$ ,  $+42,0$ ,  $+48,7$ . Bei jedem dieser Punkte wurde die Zus. der Phasen ermittelt. Aus den 9 invarianten Gleichgewichten ergeben sich 28 monovariante. Für das angegebene Temp.-Intervall sind die Isothermen schemat. dargestellt, Einzelheiten müssen in den zahlreichen Zeichnungen u. Tabellen im Original

nachgesehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1132—50. New York [N. Y.], Univ.) JOSEPHY.

**F. Pollitzer und E. Strebel**, *Über den Einfluß indifferenten Gase auf die Sättigungs-Dampfkonzentration von Flüssigkeiten*. Die Ggw. eines Gases über der Oberfläche einer Fl. beeinflusst die Konz. der Fl. in der Dampfphase auf zweifache Weise (wenn man die Auflösung des Gases in der Fl. vernachlässigt): 1. die Dampftension der Fl. wird erhöht, wie es jeder auf die Fl. wirkende Druck zur Folge hat; diese Erhöhung ist nur vom Gasdruck abhängig, die Beschaffenheit desselben ist belanglos; 2. die der gegebenen Dampftension entsprechende Gewichtskonz. des Dampfes wird erhöht: die lösende Wrkg. der Gase, die für ein jedes eine individuelle Größe hat. Experimentell wird die resultierende Dampfkonz. durch Durchleiten eines komprimierten Gases durch die Fl. u. das Auffangen des mitgerissenen Dampfes derselben in einem passenden Behälter bestimmt. Die Verss. wurden mit W. (50 u. 70,2) u. H<sub>2</sub>, Luft, CO<sub>2</sub> einerseits, mit fl. CO<sub>2</sub> (0° u. —51,5°) u. N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> andererseits durchgeführt; der Überdruck der Gase erreichte 200 at. Die Dampfkonz. sind in allen Fällen größer, als es die Pressung allein bewirkt hätte; die Abweichung, die als Maß des Lösungsvermögens des Gases dient, ist im Falle des W. bei CO<sub>2</sub> am größten, bei H<sub>2</sub> am geringsten. Die Clausius-Clapeyronsche Formel liefert die Verdampfungswärmen des W. in Abwesenheit u. bei Ggw. des fremden Gases; die Differenz ergibt die Lösungswärme des W. im Gase; im Falle des CO<sub>2</sub>-Gases ist sie ca. 2000 cal gleich. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 768—85. Höllriegelskreuth u. Sürth a. Rh., Ges. f. LINDES Eisinaschinen A.-G.) BIKERMAN.

**Hans v. Euler und Erik Rudberg**, *Reaktionsvermittelnde Moleküle bei einer Licht- und Dunkelreaktion*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 16. 54; C. 1924. I. 1138.) Das Verhältnis der Reaktionskonstante zur Konz. des die Rk. vermittelnden Ions, das für eine monomolekulare Rk. zu ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  berechnet war (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 244; C. 1923. III. 1534), ist für Rkk. 2. Ordnung  $5 \cdot 10^{-2}$  (wenn die Katalysatorkonz. 0,1-n. ist). Diese Beziehung erlaubt die Konz. des reaktionsvermittelnden Ions ( $rv$ ) für die Rk.  $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH} + \text{HCl}$  zu finden; die Rk. ist lichtempfindlich u. gehorcht dem Äquivalentgesetz, so daß die Anzahl der in der Zeiteinheit entstehenden  $rv$  gegeben ist; durch Dividieren erhält man die mittlere Lebensdauer von  $rv$ , die sich gleich 0,12 Sek. herausstellt. — Die Wärmetönung der Rk. kann auch auf zweifache Weise bestimmt werden: aus dem Temperaturkoeffizienten im Dunkeln nach ARRHENIUS u. aus der absorbierten Lichtenergie; sie ergibt sich zu 23000 bzw. 112000 cal. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 243—50. Stockholm, Univ.) BIKERMAN.

**Kristian Höjendahl**, *Über isotherme Reaktionsgeschwindigkeit in homo-heterogenen Systemen in Abwesenheit von Lösungsmitteln; mit besonderer Berücksichtigung der Umwandlung geschmolzener Maleinsäure in Fumarsäure und Äpfelsäure*. Es wird mathemat. abgeleitet, daß homo-heterogene Rkk. ersten Grades sind, auch wenn die wahre Rk. multimolekular ist. Eine kurze Wiedergabe ist nicht möglich. Ferner wird eine Formel zur Berechnung der Leitfähigkeit von Gemischen aus Maleinsäure, Fumarsäure u. Äpfelsäure entwickelt u. auf Messung der Leitfähigkeit verbunden mit Titration der Säure eine analyt. Methode zur Best. der 3 Säuren nebeneinander begründet. — Beim Erhitzen von Maleinsäure können folgende Rkk. eintreten: I. Maleinsäure  $\rightarrow$  Fumarsäure; II. 2 Maleinsäure  $\rightarrow$  Äpfelsäure + Maleinsäureanhydrid; III. Maleinsäure  $\rightleftharpoons$  Anhydrid + W.; IV. Maleinsäure + W.  $\rightarrow$  Äpfelsäure. Das Gleichgewicht III. liegt so weit auf der linken Seite der Gleichung, daß die Rkk. III. u. IV. vernachlässigt werden können. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei 130 u. 150° ergaben in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Rkk. I. u. II. ersten Grades sind. Für Rk. I. wurde die Lage der ultraroten Absorptionsbande berechnet u. gemessen. Die Werte zeigten gute Über-

einstimmung. Das krit. Inkrement der Rk. I. wurde berechnet u. ferner die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten mit den nach Formeln verschiedener Autoren berechneten verglichen. (Journ. Physical Chem. 28. 758—68. Liverpool, Univ.) He.

**Alexander Findlay und William Thomas**, *Einfluß von Kolloiden auf die Geschwindigkeit von Reaktionen, bei denen Gase entwickelt werden*. 2. Teil. *Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd und Nitrosotriacetamin*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 170; C. 1921. I. 825.) Vff. prüfen den Einfluß von *Gelatine, Stärke, Dextrin, Albumin* u. *Pepton* auf die Zers. von  $H_2O_2$  durch Fullererde bzw. durch Jodionen u. den Zerfall von *Nitrosotriacetamin* in *Phoron* u.  $N_2$  in alkal. Lsg. Bei titrimetr. Best. der umgesetzten Menge erscheint der Geschwindigkeitskoeffizient *K* bei Ggw. genannter Kolloide mit Ausnahme von *Pepton* unverändert, bei volumetr. Best. des entwickelten Gases dagegen verringert u. anfangs wahrscheinlich infolge Veränderung des Kolloids durch das Reaktionsgemisch inkonstant. Vff. schließen daraus, daß Kolloide in homogenen Systemen die primäre chem. Rk. nicht beeinflussen, aber die B. übersätt. Lsgg. der Gase erleichtern, indem sie vermöge ihrer elektr. Ladung die ebenfalls geladenen Gasblasen adsorbieren; auch die Wirksamkeit fester Katalysatoren (Fullererde) wird durch Adsorption seitens der kolloidalen Teilehen geschwächt. Die größte Schutzwirkg. übt *Pepton* aus, das in 0,4% ig. Lsg. die Zers. von Nitrosotriacetamin zum Stillstand bringt. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der anderen Kolloide hängt von deren Konz. u. der untersuchten Rk. ab. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1244—52. Aberdeen, Univ.)

KRÜGER.

**A. Jouniaux**, *Über die Änderung des Molekulargewichtes von Zink, Cadmium, Blei, Wismut und Thallium mit der Temperatur*. (Vgl. S. 451.) Das Mol.-Gew. des *Zn* berechnet sich aus den gemessenen DD. bei 1650° (BILTZ) zu 76,5; bei 1400° (MEUSCHING, MEYER) zu 68,9. Die molekulare Verdampfungswärme (*ML*) errechnet sich zu 26,8; die atomare (*AL*) zu 30,475 (HEYCOCK, LAMPLOUGH), 26,8 (EGERTON), 23,912 (WEHNELT, MUSCELEANU). — Aus ebullioskop. Bestst. in Hg (BECKMANN, LIESCHE) errechnet sich das Mol.-Gew. zu 66,33. — Für *Cd* findet man aus der D. bei 1650° das Mol.-Gew. zu 126,3. *ML* beim Kp. des *Cd* (778°) zu 23,57 u. *AL* zu 25,597; beim F. des *Cd* (594°) *ML* zu 13,121 u. *AL* zu 11,782. — Für *Pb* errechnet sich aus *ML* = 43,290 bei 1828° u. *AL* = 32,789 das Mol.-Gew. zu 273,8 bei 1555°; aus der Siedepunktsbest. in Hg zu 260,0 u. bei 324° nach HILDEBRAND FORSTER, BEEBE zu 281,3. — Analog errechnet sich für *Bi* das Mol.-Gew. zwischen 1600 u. 1700° aus der D. zu 320,2; aus *AL* = 33,592 u. *ML* = 39,488 beim Kp. des *Bi* zu 244,5; nach BECKMANN, LIESCHE bei 357° zu 243,0; bei 321° zu 252,2; bei der Temp. des sd. J zu 362,4. — Für *Tl* findet man zwischen 1728 u. 1636° das Mol.-Gew. zu 412,7—466,8. Beim Kp. des *Tl* errechnet sich *ML* zu 36,435. Beim Kp. des Hg ist das Mol.-Gew. = 173 u. beim F. = 222,6. — Zusammenfassend ergibt sich, daß die 5 Metalle: *Zn, Cd, Pb, Bi* u. *Tl* bei ihren Schmelzpunkten einatomig sind, mit Ausnahme von *Pb* u. *Bi*. — Im einzelnen ist also *Zn* einatomig zwischen 360 u. 925°, *Cd* zwischen 778 u. 1054°. *Pb* zeigt zwischen 324 u. 1555° ein konstantes mittleres Mol.-Gew. von 280, das ein Gemisch von ein- u. zweiatomigen Molekülen ist. Analog zum *Pb* zeigt *Bi* zwischen seinem Kp. u. F. ein mittleres At.-Gew. von 245 u. ist demnach im fl. Zustande auch ein Gemisch von ein- u. zweiatomigen Molekülen. Unterhalb des Kp. nimmt das Mol.-Gew. rasch zu. *Tl* ist bei 1600° zweiatomig, während es bei seinem Kp. einatomig ist. — Trägt man das Mol.-Gew. als Ordinate u. die Temp. als Abszisse auf, so erhält man im allgemeinen eine Kurve, die bei einer Temp. *t* beginnt u. bis *τ* sinkt (z. B. bei *Bi, Sb*), dann bis *θ* konstantes Mol.-Gew. bei steigender Temp. zeigt (diesen Teil zeigen alle bisher untersuchten Metalle) u. schließlich wieder steigt (*Zn, Cd, Bi, Tl, Au*). Die drei Kurventeile zeigen Polymerisation, Depolymerisation

u. falsche Gleichgewichte zwischen den Atomen an, u. es scheint, daß die Änderung des Mol.-Gew. der Metalle mit der Temp. mit dem Gleichgewichtsphänomen der homogenen Systeme verglichen werden kann. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 35. 696—705. Lille, Fac. des sciences.)  
BEHRENDT.

**H. Braune** (nach Verss. von **H. Hellweg**), *Über Diffusion in Mischkrystallen*. Der Bruchteil der Atome im Gitter, der pro Zeiteinheit seinen Platz mit einem Nachbaratome vertauscht,  $a$  hängt mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  zusammen nach der Gleichung  $D = a x^2/6$ , wo  $x$  die Gitterkonstante ist. Um seinen Platz zu verlassen, braucht das Atom eine gewisse Schwingungsamplitude  $r_0$  erlangt zu haben; der Verteilungssatz ergibt dann für  $a$  u. somit für  $D$  die Temperaturabhängigkeit der Form  $D = C \cdot e^{-E/kT}$ , worin  $E$  die krit. Energie bedeutet. Nach LINDEMANN tritt die Schmelzung ein, wenn die Schwingungsamplitude eine gewisse Größe  $r_c$  erreicht hat; es folgt für  $l_n D/D_n = 3b^2(1 - T_n/T)$ , wo  $D_n$  der Diffusionskoeffizient dicht unterhalb des F. ( $T_n$ ),  $b = r_0/r_c$ . — Die Verss. wurden an Au-Ag-Legierungen ausgeführt, indem man die geschmolzene Legierung auf einen Ag-Stab aufgoß, die solcherweise erhaltenen Säulen 2—5 Monate lang erhitzte u. die Au-Verteilung analyt. bestimmte. Bei 1189° ist  $D = 2,5 \cdot 10^{-4}$  qcm/Tag, 1120°  $2,2 \cdot 10^{-4}$ , 1040°  $1,1 \cdot 10^{-4}$  — GROH u. HEVESY (Ann. der Physik [4] 65. 216; C. 1921. III. 856) vermuten, daß Mischkrystallbildung von einer Auflockerung des Krystallgefüges begleitet ist. Es wurde die Prüfung dieser Annahme vorgenommen: man ließ Cu aus einer Cu-Au-Ag-Legierung in die Au-Ag-Legierung entsprechender Zus. diffundieren.  $D$  nimmt stetig ab, wenn der Au-Gehalt der Legierung von 0 auf 100% wächst; die Mischkrystalle nehmen also keine besondere Stellung ein. — Die für die Diffusion von Au gefundenen Werte liefern, auf  $T_n$  extrapoliert, für  $a$  den Wert  $2 \cdot 10^{-5}$ ; bei Zimmertemp. bleibt das Atom ca. 1000 Tage an seinem Platz. Für  $b$  ergibt sich der Wert 1,9. — Die aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten  $b$  liegen, mit Ausnahme von AgJ, sämtlich zwischen 1,96 u. 3,0, sind also derselben Größenordnung. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 147—65. Hannover, Techn. Hochsch.)  
BIKERMAN.

**Theodore William Richards**, *Kompressibilität, Innendruck und Wechsel des Atomvolumens*. (Vgl. RICHARDS u. SAERENS, S. 423.) Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Ergebnisse seiner Arbeiten der letzten 20 Jahre über Kompressibilität von Elementen u. Salzen u. deren Parallelität zu anderen physikal. Eigenschaften, wie Bildungswärme, Atomvolumen, Volumverminderung der Metalle bei der Salzbildung u. vergleicht die aus der Kompressibilität berechneten Atomradien mit den röntgenograph. direkt bestimmten Werten, welche durchwegs eine gute Übereinstimmung zeigen. (Journ. Franklin Inst. 198. 1—27. Harvard Univ.) BE.

**Rudolf Ruer**, *Über das Le Chateliersche Prinzip und seine Anwendung auf die Krystallisationsvorgänge in binären Systemen*. Erklärung der typ. Zustandsdiagramme auf Grund des Le Chatelierschen Prinzips. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 60—64. Aachen, Techn. Hochsch.)  
BIKERMAN.

**Angus F. Core**, *Einige Bemerkungen über die Theorie der Lösungen*. (Vgl. CAVANAGH, Philos. Magazine [6] 43. 606; C. 1922. I. 1266.) In Ermangelung der Möglichkeit, das Verh. der verd. Lsgg. völlig auf der Grundlage der statist. Mechanik darzustellen, läuft ihre Behandlung gewöhnlich auf Schlüsse vom Gaszustande hinaus, ev. unter Berücksichtigung der gegenseitigen Einw. der gelösten Moleküle, aber ohne Rücksicht auf die Einw. der Molekeln des gelösten Stoffes. Aus dem Gasdruck dieses fiktiven Gases wird auf den osmot. Druck der Lsg. geschlossen. Vf. sucht diese Methode mit aller gebotenen Reserve gegen CAVANAGH zu verteidigen u. überhaupt die Frage zu beantworten nach der Eignung der Betrachtung von Gesamtenergie u. Vol. als Bindeglied zwischen Theorie u. Experiment. Im Gegensatz zu

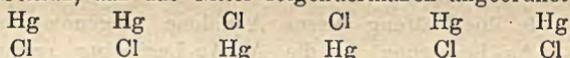
CAVANAGH stellt Vf. die „Aktivität“ der Komponenten als Grundlage in den Vordergrund. Die „Aktivität“ hat hierbei eine von der gebräuchlichen etwas abweichende Definition, indem sie bezogen wird auf Lsgg., die mit dem reinen Lösungsm. bei konstantem Druck im Gleichgewicht sind. An Beispielen wird die Vereinfachung der Betrachtung der Eigenschaften der Lsgg. mittels der Aktivitäts- oder Virialmethode gezeigt. (Philos. Magazine [6] 47. 977—91. Manchester, Univ.) KYR.

I. D. Götz und G. P. Pamfil, *Diffusion von Molekülen und Ionen in der Lösung einer anderen Substanz und die bewegungshemmende Wirkung dieser Lösung.* (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 8. 266—80. 1923. — C. 1924. II. 578.) BEHRLE.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hawksworth Collins, *Die Struktur des Selen.* Vf. nimmt in längerer theoret. Betrachtung an, daß Se aus NaNaS zusammengesetzt ist, da  $78 = 2 \times 23 + 32$  ist. (Chem. News 128. 408—11.) BEHRENDT.

Ch. Mauguin, *Die Anordnung der Atome in den Calomelkristallen.* Die Unters. von Calomel mit Röntgenstrahlen ergab als Baustein ein rechtwinkliges Prisma mit quadrat. Grundfläche mit  $a = 6,30 \cdot 10^{-8}$  u.  $c = 10,90 \cdot 10^{-8}$  cm. Unter Berücksichtigung der D. (7,14) enthält dieser Baustein 8 Atome Hg u. ebensoviele Cl. Vf. kommt zu dem Schluß, daß das Gitter folgendermaßen angeordnet ist:



Der Abstand zwischen einem Hg- u. einem Cl-Atom beträgt in der Vertikalreihe  $2,72 \cdot 10^{-8}$  cm, in der Horizontalreihe  $3,15 \cdot 10^{-8}$  cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1913—16.) ENSZLIN.

W. A. Jenkins, *Über die Emission positiver Ionen von erhitztem Wolfram.* Gelegentlich einer Unters. über die Widerstandsänderung von W bei der Elektronenemission beobachtete Vf., daß von einer gewissen Temp. an einer weiteren Steigerung der Temp. Abnahme des Elektronenstroms erfolgte. Das bekannte Vorhandensein eines Sättigungsstromes kann zwar durch die Raumladung (Selbstverzögerung durch Elektronenanreicherung) erklärt werden, nicht aber die Stromabnahme. Es zeigte sich weiter, daß von der Temp. an, wo das Maximum des Elektronenstroms eintrat, Emission positiver Ionen einsetzte, die zur Beobachtung gelangte bei Umkehrung der Stromrichtung, unter der die Elektronenemission beobachtet wurde. Beobachtet u. untersucht wurde die Erscheinung an Coolidge-Röhren, deren Spirale mit ca. 24 Volt geheizt, u. denen ein Anodenpotential bis zu 220 Volt angelegt werden konnte. Der Raum zwischen Kathode (Glühdraht) u. Anode konnte in ein starkes Magnetfeld bis zu 400 Gauss gebracht werden, bei welcher Feldstärke Elektronenströme unter weniger als 10 Volt selbst bei  $3 \times 10^{-4}$  Amp. u.  $3000^\circ$  völlig abgebremst werden konnten. Die Temp.-Best. erfolgte indirekt durch Widerstandsmessung des Glühdrahts u. Benutzung der Langmuirschen Daten. Die Erscheinung wurde unter verschiedenen Bedingungen des angelegten Potentials, der Versuchsdauer u. Vorbehandlung der Röhre (speziell Dauer der vorherigen Emission von Elektronen) untersucht u. vor allem ihre Begünstigung durch vorherige reichliche Elektronenemission festgestellt. Möglichkeit von Gasgehalt u. Photoeffekt werden ausführlich diskutiert u. verworfen. Vf. nimmt als Erklärungsmöglichkeit an, daß die reichliche Elektronenemission positive W-Ionen hinterläßt, die bei den angewandten hohen Temp. emittiert werden können. (Philos. Magazine [6] 47. 1025—47. Dacca (Ind.), Univ.) KYROPOULOS.

Gerhard Kirsch und Hans Pettersson, *Über die Verwandlung der Elemente durch Atomzertrümmerung.* I. Vf. geben nach einem geschichtl. Rückblick auf die Atomzertrümmerungsverss. von WILLIAM RAMSAY, E. RUTHERFORD u. E. RUTHERFORD u. J. CHADWICK einen ausführlichen Bericht über die in letzter Zeit im

Wiener Institut für Radiumforschung auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten (vgl. S. 427—28). (Naturwissenschaften 12. 495—500. Wien.) PHILIPP.

**Irène Curie und C. Chamié**, *Über die Halbwertszeit der Radiumemanation*. Da der von BOTHE u. LECHNER (Ztschr. f. Physik 5. 335; C. 1922. I. 392) mit einer Genauigkeit von  $1\%$  bestimmte Wert der Halbwertszeit ( $T = 3,810$  Tage) um ca.  $1\%$  höher als der bis dahin geltende Curie-Rutherford'sche Wert ( $T = 3,85$  Tage) ist, führen Vff. zur genaueren Festlegung dieser wichtigen Konstante noch auf eine andere Weise eine neue Best. durch. Sie benutzen 2 mit möglichst gleichen Mengen Ra-Emanation gefüllte Glasröhrchen u. messen einmal die Zeit  $t_1$ , nach der das eine Röhrchen in einer Ionisationskammer gerade einen Strom hervorruft, der einen konstanten Strom  $a$  entgegengesetzter Richtung kompensiert, dann die Zeit  $t_2$  u.  $t'$ , nach der derselbe Strom  $a$  durch einen Strom kompensiert wird, der von dem anderen, bezw. von beiden Röhrchen zusammen herrührt. Dann gilt mit einer um so größeren Genauigkeit  $T = t' - (t_1 + t_2)/2$ , je mehr die Gleichheit der Emanationsmengen beider Röhrchen erreicht ist. Aus vier Bestst. ergab sich die Halbwertszeit  $T = 3,823$  Tage mit einer Genauigkeit von mindestens 1:2000. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1808—10.) PHILIPP.

**K. Philipp**,  *$\alpha$ -Teilchen großer Reichweite beim Thorium*. (Vgl. D. PETERSSON, S. 428.) Die beim Thorium angestellten Verss. ergaben ebenfalls, daß die Anzahl der  $\alpha$ -Teilchen mit einer Reichweite größer als 11,5 cm nur wenige Prozente der von BATES u. ROGERS (Nature 112. 938; C. 1924. I. 1001) angegebenen Zahl beträgt. (Naturwissenschaften 12. 511. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie, Berlin-Dahlem.) PHILIPP.

**Fritz Kirchner**, *Ein einfacher Demonstrationsversuch der direkten Messung der Geschwindigkeit von Kathodenstrahlen*. (Physikal. Ztschr. 25. 302—3. München, Univ.) ULMANN.

**D. Yovanovitch und J. d'Espine**, *Über das magnetische Spektrum der  $\beta$ -Strahlen von Mesothor 2*. Vff. haben die Verss. von VON BAYER, HAHN u. MEITNER (Physikal. Ztschr. 13. 264; C. 1912. I. 1609) mit der gleichen bekannten Anordnung, aber mit stärkeren Präparaten u. engerem Strahlenbündel (sehr engen Spalt u. äußerst linearen Strahler) wiederholt. Außer einigen neuen Linien erhielten sie zwischen  $\beta = 0,657$  u.  $0,968$  (wo  $\beta$  gleich Verhältnis der Geschwindigkeit der  $\beta$ -Strahlen zur Lichtgeschwindigkeit) einen deutlich begrenzten kontinuierlichen Untergrund, der selbst noch mehrere Streifen u. Maxima zeigte, außerdem sehr schwache Streifen von außerordentlich geschwinden  $\beta$ -Strahlen ( $\beta$  zwischen  $0,995$  u.  $0,998$ ) u. im übrigen völlige Übereinstimmung mit dem alten Spektrum. Um jedoch zu entscheiden, aus welchen Elektronenringen die  $\beta$ -Strahlen stammen u. welcher Gruppe von erregenden  $\gamma$ -Strahlen sie zuzuordnen sind, halten die Vff. Unterss. mit noch stärkeren Präparaten u. größeren Aufspaltungen als bisher für notwendig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1811—13.) PHILIPP.

**Arthur H. Compton**, *Die Zerstreung von X-Strahlen*. Vff. gibt eine zusammenfassende Übersicht der experimentellen Ergebnisse, welche sowohl mit Ionisationsmessungen (S. 153) als auch mit photograph. Spektralaufnahme (Ross, Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 246; C. 1924. I. 1150) Änderungen in der Wellenlänge bei der Streuung von Röntgenstrahlen gezeigt hatten. Es wird weiter die vom Vf. entwickelte Quantentheorie der Zerstreung von Röntgenstrahlen besprochen (S. 278, 581) u. diese auch auf die Versuchsergebnisse von WILSON (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 104. 1. 192; C. 1924. I. 1148. 1149) angewendet, welcher nach der Nebelmethode neuartige sekundäre  $\beta$ -Teilchen nachwies, die er als Rückstoßelektronen deutete. COMPTON u. HUBBARD (S. 152) hatten gezeigt, daß das relative Verhältnis der langen u. kurzen  $\beta$ -Strahlenspuren bei WILSON im Einklang mit der Annahme ist, daß die langspurigen Teilchen durch die Fluoreszenz-

absorption eines Quantums u. die kurzspurigen Teilchen durch die Streuung eines Quantums des einfallenden primären Strahls entstehen. (Journ. Franklin Inst. 198. 57—72. Chicago, Univ.) BECKER.

**G. Breit**, *Die Polarisation der Resonanzstrahlung*. Vf. berechnet die theoret. unter verschiedenen Bedingungen zu erwartenden prozentualen Polarisationsbeträge der Resonanzstrahlung von Na- u. Hg-Dampf bei angelegten starken u. schwachen Magnetfeldern, ohne Magnetfeld u. unter verschiedenen Anregungsbedingungen. Unter Berücksichtigung der Störungsmöglichkeiten im Experiment u. Vereinfachungen im theoret. Ansatz stimmen die Ergebnisse befriedigend überein mit den Versuchsergebnissen von WOOD und ELLETT (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 396; C. 1923. III. 885) an Na in starken Magnetfeldern u. ohne Magnetfeld. Bei Hg fallen die Werte theoret. zu klein aus gegenüber den gemessenen. Unter der Annahme, daß die Lebensdauer des Anregungszustandes des Hg-Atoms ca.  $10^{-6}$  statt  $10^{-8}$  sec. beträgt, wofür Vf. verschiedene Argumente anführt, läßt sich Übereinstimmung erzielen. (Philos. Magazine [6] 47. 832—42. Univ. Minneapolis.) KYR.

**Georg Joos**, *Nachtrag zu meiner Arbeit über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Polarisation des Resonanzlichts*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 25. 130; C. 1924. I. 2862.) (Physikal. Ztschr. 25. 298. München, Techn. Hochsch.) ULMANN.

**L. S. Ornstein** und **H. C. Burger**, *Die Polarisation des Resonanzlichts*. Bemerkung zu einer Arbeit von Joos. (Vgl. Physikal. Ztschr. 25. 130; C. 1924. I. 2862.) (Physikal. Ztschr. 25. 298—99. Utrecht, Univ.) ULMANN.

**Felix Joachim v. Wiśniewski**, *Über die K-Anregungsgrenze der leichten Elemente*. Anschließend an eine Arbeit von HOLTSMARK (vgl. Physikal. Ztschr. 24. 225; C. 1923. III. 979) u. im Gegensatz zu ihm sucht Vf. zu beweisen, daß das K-Anregungspotential von He, Li, Be<sup>++</sup>, B<sup>+++</sup> u. C<sup>++++</sup> gleich ist dem Ionisationspotential dieser Elemente, wenn im Anfangszustande die beiden Elektronen nicht auf einer einquantigen, sondern auf einer zweiquantigen Bahn kreisen. Dabei wird mit BOHR angenommen, daß beide Elektronen den Kern diametral zueinander umkreisen, in gleichem Abstand u. in gleicher Kreisbahn. Weiter folgert Vf., daß die K<sub>α</sub>-Linie nur dann von Li, Be<sup>+</sup>, B<sup>+++</sup> u. C<sup>++++</sup> emittiert werden kann, wenn diese Elemente vollständig ionisiert sind. (Physikal. Ztschr. 25. 297 bis 298.) ULMANN.

**Otto Laporte**, *Über die Seriensysteme des Sauerstoff-Bogenspektrums*. Aus Messungen von HOPFIELD u. BIRGE (Nature 112. 790; C. 1924. I. 1003) der Spektralserien in der Sauerstoffgruppe u. der von diesen Vff. gegebenen Deutung derselben wird geschlossen, daß das Triplettssystem (*s, p, d...*) des O<sub>2</sub> ein Quintettsystem, das Dublettsystem (*S, P, D...*) ein Triplettssystem ist. Das dem O<sub>2</sub> analoge Cr besitzt außerdem noch ein Septettsystem. Wahrscheinlich treten bei den Elementen der kleinen Periode des period. Systems die möglichen Seriensysteme höchster Vielfachheit nicht oder nur mit sehr geringer Intensität auf. Unter der Annahme, daß das 1P<sub>2</sub>-Niveau des O-Atoms dessen Grundniveau ist, berechnet Vf. nach SOMMERFELD die spektroskop. Magnetonzahl zu  $\mu = 3$ . Mit diesem hohen Wert hängt wahrscheinlich die Bildungsfähigkeit paramagnet. Moll., wie O<sub>2</sub>, NO, zusammen. (Naturwissenschaften 12. 598—99. München, Inst. f. theoret. Physik.) BECKER.

**M. O. Saltmarsh**, *Das Bogenspektrum des Phosphors*. Vf. untersuchte das Bogenspektrum des P, indem er P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einen Kohle- oder Kupferbogen brachte oder die Entladungen einer Induktionsspule durch ein Geißlerrohr mit gelbem P u. H<sub>2</sub> unter niedrigem Druck leitete. Das Spektrum wurde vom sichtbaren Gebiet bis  $\lambda$  1671 untersucht. Das ganze Spektrum liegt im Ultraviolett jenseits  $\lambda$  2555 u. besteht wahrscheinlich aus 35 Linien. Eine gesonderte Gruppe von fünf Linien wurde gefunden, die ihrer Wellenlänge nach der Anregungsspannung entsprechen

können. Wahrscheinlich folgt das Bogenspektrum des P dem Sommerfeld-Kossel-schen Verschiebungsgesetz. Die Frequenzen von 15 der stärksten Linien können durch neun Terme dargestellt werden, einige derselben lassen sich als Multidubletts ordnen. — Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Philos. Magazine [6] 47. 874—82. South Kensington.)

KYROPOULOS.

**K. T. Compton und H. N. Russell**, *Eine mögliche Erklärung des Verhaltens der Wasserstofflinien in großen Sternen*. Die Tatsache, daß die Linien der Balmer-serie des  $H_\alpha$  im Spektrum großer Sterne in Vergleich zum Spektrum anderer Elemente außerordentlich stark auftreten u. daß sie in großen Sternen stärker sind als in kleinen Sternen derselben Spektralklasse, führen Vf. darauf zurück, daß ein der beiden zweiquantigen Zustände des H-Atoms metastabil mit einer sehr langen Lebensdauer ist. Es wird die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen in einem Gas von 0,1 mm Druck u. 5000° berechnet. Für den Zusammenstoß eines angeregten H-Atoms mit einem  $H_2$ -Mol. beträgt sie  $1.8 \cdot 10^{-4}$  Sek., für den Stoß des angeregten H-Atoms mit einem Elektron  $9 \cdot 10^{-6}$  Sek. Da in großen Sternen der Gasdruck 10 bis 100mal kleiner ist, nimmt dementsprechend die Stoßzeit zu. Die große Konz. metastabiler Atome kann nicht in einem Gas auftreten, welches sich im thermodynam. Gleichgewicht befindet. Es wurden manchmal in Vakuumladungsröhren analoge Verhältnisse beobachtet. Zum Vergleich berechnen Vf. den Anteil der Atome im zweiquantigen Zustand bei  $Mg^+$  u.  $He$ . (Nature 114. 86—87. Princeton Univ.)

BECKER.

**E. F. Nichols und J. D. Tear**, *Langwellige Strahlung von Quarz-Quecksilber-Bogen und von angebohrten Kohlebogen*. (Vgl. NICHOLS u. HOWES, S. 157. 588.) Vf. messen das ultrarote Spektrum einer Quarzquecksilberlampe mit Hilfe eines Radiometers nach dem Filtrieren der Strahlung durch eine Papier- u. Quarzschicht, deren Dicke aber keinen Einfluß auf die Lage und Schärfe des Maximums hatte, welches bei  $420 \mu$  lag. Steinsalz, Flußspat, Quarz u. Glas zeigten bei  $420 \mu$  eine größere Durchlässigkeit als bei  $324 \mu$ . Analoge Verss. mit Kohle- u. Metallbogen, (Cu, Fe, Ta, Mo, Zn, Pb, Sn, Bi, Pb, Ca) ergeben nur sehr schwache Ausschläge des Radiometers, so daß keine Wellenlängenmessungen vorgenommen werden konnten. Beim Zn-Bogen war die Intensität mit  $\frac{1}{3}$  von jener des Hg-Bogens am stärksten. Wurde Hg zu dem Kohlebogen zugesetzt, dann wurden Intensitäten in der Größenordnung der Quarzquecksilberlampe erreicht. (Journ. Franklin Inst. 198. 103—04.)

BECKER.

**H. Sponer**, *Über Spektren elektrisch zerstäubter Drähte*. Vf. nimmt das Absorptionsspektrum elektr. zerstäubter Al- u. Bi-Drähte auf, indem eine Kondensatorbatterie von  $\frac{1}{4}$  MF u. einer Aufladung von 20000 V über einen Draht von 0,05—0,15 mm entladen wird. Verss. an Al zeigten, daß bei 10 cm Druck beide Nebenserien in Emission vorhanden sind. Mit zunehmendem Druck tritt dann allmählich die 1. Nebenserie in Absorption auf, u. bei 30 cm Druck ist das Absorptionsspektrum beider Nebenserien deutlich wahrnehmbar. Analoge Verss. an Bi ergeben bei diesem eine Reihe neuer Absorptionslinien, die sich in einzelne Gruppen zerlegen ließen. Daraus erörtert Vf. die Möglichkeit, das Bi-Schema in einer neuen Weise anzuordnen. (Naturwissenschaften 12. 619—20. Göttingen, Univ.)

BECKER.

**E. Q. Adams**, *Lichtausbeute beim Leuchten des Phosphors*. Vf. bestimmt die Lichtausbeute beim Leuchten des P, indem er einen mit P-Dampf gesätt.  $N_2$ -Strom in die Luft strömen ließ, so daß sich nach Art eines Bunsenbrenners eine innere Lichtzone bildete. Es wurde die Breite u. Lichtstärke dieser „Flamme“ berechnet u. daraus die Lichtentwicklung festgestellt. Aus der Strömungsgeschwindigkeit des  $N_2$ , der Verbrennungswärme des P, sowie aus dessen Dampfdruck bei verschiedenen Temp. wurde die zugeführte Energie ermittelt. Daraus ergab sich das

Verhältnis zwischen Helligkeit zur Energie mit ein Lumen pro Kilowatt. Zwischen Verss. bei 25° u. 40° war kein Unterschied in der Ausbeute zu bemerken. (Journ. Franklin Inst. 198. 104.) BECKER.

Edmund John Bowen, *Die Photochemie der Halogenwasserstoffe*. Vf. versucht die wichtigsten experimentellen Ergebnisse über die photochem. B. u. Zers. der Halogenwasserstoffe aus einheitlichen Gesichtspunkten theoret. zu deuten. Als primäre Rk. wird eine Dissoziation der Halogene bzw. ihrer Wasserstoffverb. in Atome angesehen u. nach der Gleichung  $Q = N \cdot h\nu$  aus den Dissoziationswärmern der Rkk.  $X_2 \rightarrow X + X$ ;  $HX \rightarrow H + X$  ( $X = Cl, Br, J$ ) die Grenzwellenlängen berechnet, deren Lage zusammen mit dem Verlauf der Absorptionskurven die Möglichkeit der Molekülpaltung durch das absorbierte Energiequantum bestimmt; der Umfang sekundärer Rkk. hängt von den Wärmetönungen der Rkk. I.  $HX = H + X$ , II.  $X + H_2 = HX + H$ , III.  $X_2 + H = HX + X$  ab. Vf. bespricht seine Theorie bei den einzelnen Halogenen. Dissoziation des  $Cl_2$  ist bei Wellenlängen kürzer als  $522 \mu\mu$  möglich, u. wegen der positiven Wärmetönung der Rkk. II u. III ist die Ausbeute an  $HCl$  wesentlich höher, als dem Äquivalentgesetz entspricht. Unterhalb  $308 \mu\mu$  beginnt die Zers. von  $HCl$ , kann aber erst bei viel kürzeren Wellenlängen merklichen Betrag erreichen.  $Br_2$  dissoziiert bei Wellenlängen kürzer als  $610 \mu\mu$ . Wegen der negativen Wärmetönung der Rk. II. ist die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner, als dem Äquivalentgesetz entspricht; die Ausbeute an  $HBr$  kann aber durch Temperaturerhöhung bis auf 2 gesteigert werden. Unterhalb  $363 \mu\mu$  ist ein photochem. Gleichgewicht u. bei sehr kurzen Wellenlängen vollkommene Zers. des  $HBr$  zu erwarten. B. von  $HJ$  tritt wegen der stark negativen Wärmetönung erst bei sehr kurzen Wellenlängen ein. Vf. konnte bei tagelanger Bestrahlung eines Gemisches von  $H_2$  u.  $J_2$  mit Sonnenlicht hinter Rot-, Orange- u. Grünfiltern nur Spuren von  $HJ$  nachweisen. Daß  $HJ$  durch Licht, das langwelliger ist als  $461 \mu\mu$ , nicht mehr zersetzt wird, wird experimentell bestätigt. Vf. zeigt, daß die Dissoziationstheorie auch den Einfluß, den geringe Mengen W. oder anderer Verunreinigungen ausüben, zu erklären vermag. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1233—39. Oxford, Univ.) KRÜGER.

Alfred Coehn und Gerhard Jung, *Der Einfluß des Wasserdampfdruckes und der Wellenlänge auf die photochemische Chlorwasserstoffbildung*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 696; C. 1924. I. 12.) Nach TRAMM (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 356; C. 1923. III. 1131) reagieren gut getrocknete  $H_2$  u.  $Cl_2$  im sichtbaren Lichte nicht, nach BODENSTEIN u. DUX (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 297; C. 1914. I. 9) bleibt die Geschwindigkeit der B. von  $HCl$  unverändert, wenn der Druck des anwesenden Wasserdampfes von 2,3 mm bis auf 0,004 mm herabgesetzt wird. Vf. maßen die Geschwindigkeit der Chlorknallgasrk., wenn der Druck des W. ca.  $7 \cdot 10^{-7}$  mm (der gesätt. Dampf des Eises bei  $-112^\circ$ ) u. ca.  $4 \cdot 10^{-6}$  mm (Dampfdruck des Eises bei  $-92,6^\circ$ ) betrug. Im ersten Falle war das sichtbare Licht (50kerzige Osramlampe, 20 cm Entfernung, 2 Stdn.) ohne Wrkg., im zweiten haben sich 88% umgesetzt. Der Druck des Chlorknallgases war 400—500 mm (an einer elast. Glasspirale gemessen), der Druck des Wasserdampfes war mittels eines Quarzfadenmonometers nachgeprüft.  $Cl_2$  wurde aus  $AuCl_3$  durch Erhitzung gewonnen u. unmittelbar ins Reaktionsgefäß destilliert; die Ggw. von  $O_2$  war somit ausgeschlossen, so daß der Einwand fällt, daß das Ausbleiben der Rk. bei Trocknung der negativen Kontaktwrkg. des  $O_2$  zuzuschreiben ist. — Das trockene  $Cl_2 + H_2$ -Gemisch reagiert unter Einw. von kürzeren ultravioletten Strahlen ( $< 300 \mu\mu$ ); macht man die Annahme, daß die Energie dieser Strahlung, die zuerst von  $Cl_2$  aufgenommen wird, größer als die Dissoziationswärme des  $H_2$  sein muß, so ergibt sich als der untere Grenzwert für dieselbe 94500 cal., während WOHL (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 49; C. 1924. I. 2415) 95000 findet. — 8 Röhren mit feuchtem

Chlorknallgas wurden in 8 Gebieten des sichtbaren Spektrums belichtet. In 40 Min. sind bei  $\lambda = 540 \mu\mu$  5,2% HCl gebildet worden, bei  $515 \mu\mu$  schon 85,6%, bei  $560 \mu\mu$  0%.  $540 \mu\mu$  ist also die größte noch wirksame Wellenlänge; das ergibt für die Dissoziationswärme des  $Cl_2$  52500 cal. in Übereinstimmung mit vorhandenen Daten. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 705—24. Göttingen, Univ.) BIKERMAN.

G. Bredig und A. v. Goldberger, *Ein Beispiel photochemischer Reaktionskoppelung ( $COCl_2 + H_2$ ) und die photochemische Zersetzung des Formaldehyds.* Es wurde versucht, Formaldehyd nach der Rk.  $COCl_2 + 2H_2 = COH_2 + 2HCl$  zu gewinnen, weil dieser Vorgang im Gegensatz zum  $CO + H_2 = HCOH$  mit dem Freiwerden der freien Energie begleitet wird. Die Wechselwrkg. zwischen  $COCl_2$  u.  $H_2$  geht aber bei Bestrahlung mittels einer Hg-Quarzlampe hauptsächlich nach der Gleichung  $COCl_2 + H_2 = CO + 2HCl$ ; bei 11—13° konnten HCOH-Spuren nachgewiesen werden, bei 80° gelang auch das nicht. Die Begünstigung der B. von HCOH durch Kälte wird wahrscheinlich durch seine stärkere Polymerisation in der Kälte bedingt, weil der polymerisierte HCOH sich der photochem. Zers. entzieht. In 2 Stdn. wird ca. 97%  $COCl_2$  zersetzt. Um den wirksamen Strahlenbereich zu finden, untersuchten Vf. das Absorptionsspektrum des  $COCl_2$ ; 5 mm dicke Schicht von fl. Phosgen adsorbiert alle Wellenlängen  $< 294 \mu\mu$ , 20 mm dicke Dampfschicht (1,5 at) absorbiert unterhalb  $265 \mu\mu$  vollständig, zwischen  $265—280 \mu\mu$  schwächer,  $> 280 \mu\mu$  nicht. — Die Zers. des Formaldehyds im ultravioletten Lichte ergibt bei 80° CO u.  $H_2$ , in geringen, nicht reproduzierbaren Mengen auch  $CO_2$  u.  $CH_4$ , bei 195° außerdem ein festes, nach dem gebrannten Zucker riechendes Prod. In Anfangsstadien der Zers. verläuft sie monomolekular, wenn die HCOH-Konz. so schwach ist, daß das wirksame Licht nicht voll absorbiert wird; bei größeren HCOH-Konz. ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Lichtmenge proportional, von der HCOH-Konz. unabhängig. Die De- u. Polymerisationserscheinungen im Dampfe erschweren die manometr. Verfolgung der Rk. Der HCOH-Dampf absorbiert bei 200° in 20 cm Schichtdicke alle Hg-Linien zwischen 335 u.  $253 \mu\mu$ , ausgenommen jene von 334 u.  $280 \mu\mu$ . Bei 100° ist die Absorption unterhalb  $313 \mu\mu$  viel schwächer. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 521—46. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) B.

Edmund John Bowen, Harold Hartley, William Donald Scott und Harold Garfit Watts, *Geschwindigkeit der photochemischen Umwandlung in festen Körpern.* Vf. prüfen die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei dem Übergang des *o*-Nitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoesäure u. der Polymerisation der *Cinnamylidenmalonsäure* in violetterm Licht. Beide Substanzen werden in dünner Schicht dem Licht einer „Pointolite“-Lampe u. einer Kohlenbogenlampe, das Lsgg. von  $CuSO_4$  u. Krystallviolett passiert, einige Min. ausgesetzt; der untersuchte Wellenlängenbereich beträgt  $395—440 \mu\mu$  bzw.  $400—455 \mu\mu$ . Die umgesetzte Menge wird durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt; sie wird in den Grenzen gehalten, wo das Reaktionsprod. eine feste Lsg. in den ursprünglichen Krystallen bildet. In beiden Fällen ist die Ausbeute  $Q/h\nu$  annähernd eins. Die mittlere Lebensdauer des Elektrons in dem höheren Quantenkreis, in den es nach Aufnahme eines Energiequantums übergeht, scheint demnach groß zu sein gegenüber der Zeit, in der sich weitere interatomare Verschiebungen von Elektronen u. sekundäre molekulare Umlagerungen vollziehen. Bei der Unters. regelloscr Krystalle beider Substanzen in geradlinig polarisiertem Licht liegt die Ausbeute zwischen 1 u. 2; wahrscheinlich sind zwar sowohl der ordinäre wie der extraordinäre Strahl photochem. wirksam, beide werden aber in verschiedenem Maße absorbiert. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1218—21. Oxford, Univ.) KRÜGER.

O. W. Richardson, *Photoelektrische und photochemische Aktivität.* Hinweis auf die enge Beziehung einer früher vom Vf. abgeleiteten Formel mit Formeln von MILNE (Philos. Magazine [6] 47. 209; C. 1924. I. 2496) u. KRAMERS (Philos.

Magazine [6] 46. 836; C. 1924. I. 1003) betr. die Wahrscheinlichkeit der Herausschleuderung eines Elektrons von einem Atom in einem stationären Zustand durch Strahlung von einer gewissen Frequenzbreite. Genaue Ausführungen im Original. (Philos. Magazine [6] 47. 975—76. London.)

KYROPOULOS.

Fritz Kirchner, *Zur Theorie des lichtelektrischen Effekts*. Vf. zeigt, daß sich die langwellige Erregungsgrenze des Photoeffekts, die Maximalenergie der ausgelösten Elektronen, sowie die Lage des Maximums des selektiven Photoeffekts zahlenmäßig durch aus der Spektroskopie bekannte Energiewerte des Atoms deuten lassen, wenn man die Annahme macht, daß es an der äußersten Oberfläche des Metalls Atome gibt, die elektr. frei sind. (Physikal. Ztschr. 25. 303—6. München, Univ.)

ULMANN.

#### A<sub>3</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

W. Schottky, *Diffusionsvorgänge in der positiven Säule*. Verss. von J. v. Issendorff hatten ergeben, daß die Elektronen in einer Hg-Bogenentladung nach dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetz verteilt sind u. eine von der Dampftemp. verschiedene „Temp.“ besitzen, deren Voltäquivalent zwischen 1 bis 2 Volt liegt. Weiter konnte durch Messung der unipolaren Sättigungsströme ein Ausbeutefaktor bestimmt werden, welcher angibt, wieviel von der in der positiven Säule verbrauchten Stromleitung zur Ionisierung verwendet wird. Nach den Verss. des Vfs. beträgt dieser Faktor 13%. Aus diesen Ergebnissen entwickelt Vf. eine Diffusionstheorie der positiven Säule. Für den Potentialgradienten in einer zylindr. Röhre

vom Radius  $R$  ergibt sich daraus 
$$\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{2,405}{R} \sqrt{\frac{V_i}{x}} \sqrt{\frac{k^+}{k^-}} \cdot \sqrt{\mathfrak{B}^+ + \mathfrak{B}^-}$$

( $V_i$  = Ionisierungsspannung,  $\mathfrak{B}^+$  = Potentialäquivalent der positiven Ionen,  $\mathfrak{B}^-$  der negativen Elektronen,  $k^+$  u.  $k^-$  die Beweglichkeit der Ionen u. Elektronen,  $x$  = Ausbeutefaktor.) Dieser Theorie liegen folgende Vorstellungen zugrunde: 1. Die Zahl der positiven u. negativen Teilchen ist in allen Entladungen bei mehr als  $10^{-4}$  Amp./cm<sup>2</sup> (außer in unmittelbarer Nähe der Wände u. Elektroden) überall gleich. 2. Diese Zahl nimmt von der Achse des Entladungsrohres zur Wand ab. An der Wand ist die Dichte Null. 3. Die seitliche Diffusionsgeschwindigkeit unter der Wrkg. des Konzentrationsgefälles ist die der „ambipolaren Diffusion“, wo sowohl die spontane Diffusion als auch die Wrkg. des Feldes in Betracht kommt. 4. Die Zahl der durch Ionisierung neu gebildeten Ionen ist der Stromdichte proportional. Mit Hilfe dieser Theorie lassen sich auch die Wandströme bestimmen u. der Einfluß der Wanddiffusion auf diese feststellen. (Naturwissenschaften 12. 599—600. Rostock.)

BECKER.

Robert Kremann und Rudolf Gruber v. Rehenburg, *Über die Elektrolyse von Kalium-Natriumlegierungen*. Eine 1 mm breite u. ca. 19 cm lange Glascapillare wird mit einer K-Na-Legierung (63—75% K) gefüllt u. bei ca. 100—110° ca. 4 Stdn. lang elektrolysiert. Nach dem Erkalten wird die Capillare in mehrere Stücke geschnitten u. die Zus. der Legierung in jedem bestimmt. Der Gehalt der Legierung an K nimmt an der Kathode zu, an der Anode ab, der „Elektrolyseeffekt“, d. h. der prozentuelle Unterschied in der Zus. der Legierung am Anoden- u. Kathodenteil wächst mit der Stromdichte von 10% bei 1,4 Amp./qmm auf 32,5% bei 7,17 Amp./qmm; die Anoden- u. Kathodenteile sind ca. 2 mm lang. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 559—71. Graz, Univ.)

BIKERMAN.

L. Michaelis und A. Fujita, *Über Phasengrenzpotentiale*. Messungen der EKK. der aus wss., benzylalkoh. u. wss. Lsgg. gebauten Ketten, wobei die Diffusionspotentiale nach Biochem. Ztschr. 142. 398 (C. 1924. I. 1004) ausgeschaltet wurden. Die Konzentrationsketten, wie 0,1-n. KCl in W. | C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH | 0,01-n. KCl in W., ergaben geringe EKK. (< 22 milliv.); die vorherige Sättigung des Alkohols mit der

schwächeren von den beiden wss. Lsgg. war fast ohne Wrkg. Die Anwesenheit der — auch so geringen — Potentialdifferenz beweist, daß die Verteilung von Ionen zwischen W. u.  $C_6H_5CH_2OH$  von der Konz. abhängig ist. — Chem. Ketten (mit gleich konzentrierten verschiedenen Elektrolyten) liefern größere EKK., wenn gegen KCl-Lsgg. HCl, KOH, KCNS oder KJ gemessen wird. Ein reichlicher Zusatz von KCl zur HCl-Lsg. setzt die EK. der Kette 0,1-n. KCl | Benzylalkohol | 0,01-n. HCl fast auf 0 herab. — Verss. mit Toluol, als Zwischenphase (vgl. HABER u. KLEMENSIEWICZ, Ztschr. f. physik. Ch. 67. 427; C. 1909. II. 1191), erwiesen seine Unbrauchbarkeit: die EKK. sind vom Metall der Elektrode, die im Toluol eingetaucht ist, abhängig, wobei die mit Pt erhaltenen Werte auch ohne Toluol gefunden wurden. Jedenfalls wurde weder am Benzylalkohol noch am Toluol die ausschließliche Abhängigkeit der EK. von der  $[H]$  beobachtet. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 266—84. Nagoya, Univ.)

BIKERMAN.

E. Abel, *Zur Theorie der thermodynamischen Phasengrenzpotentiale*. Für die so verd. Lsgg., daß der Verteilungskoeffizient eines Ions von der Ggw. anderer Ionen unabhängig ist, wird gezeigt, daß das thermodynam. Potential an der Grenze zweier beschränkt mischbaren Lösungsm. von der Art u. der Konz. des Gelösten unabhängig bzw. daß die spezif. Ionenverteilungskoeffizienten für alle gleichwertige, gleichsinnige Ionen gleich sein sollen. Vf. postuliert noch, daß dieses konstante Potential stets u. überall Null ist, woraus folgt, daß relative Lösungsdrucke der Metalle (auf irgend ein Metall bezogen) sich mit dem Lösungsm. nicht ändern. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 587—98. Wien, Techn. Hochsch.)

BIKERMAN.

E. Liebreich und W. Wiederholt, *Passivitätserscheinungen und kathodische Überspannung*. Zwischen Passivität u. Überspannung besteht ein bestimmter Zusammenhang, welcher nach Vf. seinen Grund in der chem. Natur beider Erscheinungen findet. Die Bedingungen für das Auftreten des passiven Zustandes sind bei verschiedenen Metallen verschiedene. Unbedingt nötig ist die Kenntnis des elektrochem. Zustandes des Metalles u. zwar im Zusammenhang mit der ganzen Stromspannungskurve, sowohl nach der anod. wie kathod. Seite hin. Außerdem ist die genaue Best. des Elektrolyten erforderlich. Zu den, vorerst an Cr u. Fe, ausgeführten Unterss. verwandten Vf. für Cr: Cr GOLDSCHMIDT, Elektrolytchrom aus Chromalaunlg. u. aus Chromsäurelg. (auf dünnen Pt-Drähten); für Fe: Blumen draht, eiserne Nägel u. Elektrolyteisen. Ein Teil der aufgenommenen Stromspannungskurven werden wiedergegeben. Beim Cr ergibt sich, daß dieses offenbar dann passiv ist, wenn die chem. Bedingungen in seiner Umgebung derart sind, daß beim In-Lösung-gehen dreiwertige Oxyde des Cr entstehen können, auf deren Unlöslichkeit vermutlich die Passivität des Cr beruht. — Die Passivität des Fe unterscheidet sich von der des Cr prinzipiell dadurch, daß sie erst bei der höchsten Oxydationsstufe des Fe entsteht. Cr u. Fe werden schon bei geringer kathod. Polarisation unter Hydroxydbildung aktiviert. Diese Aktivierungsperiode ist auf die Anreicherung der Umgebung der Kathode mit  $OH^-$  zurückzuführen, die vermutlich dadurch verursacht wird, daß der erste elektrolyt. entstehende atomare Wasserstoff teils zur Red. gelösten  $O_2$  zu W., teils infolge von Absorption durch das Kathodenmaterial verbraucht wird. Erst nach Red. der Metallhydroxyde vermag der Wasserstoff in Erscheinung zu treten. — Zahlreiche Aufnahmen von Hg-Stromspannungskurven ergaben, daß ähnliche Vorgänge auch an der Oberfläche dieses Metalles stattfinden. Auch hier muß der Wasserstoff Red.-Arbeit leisten, ehe er entweichen kann; doch ist hier vermutlich die Ursache die Adsorption des Wasserstoffes. Die kathod. Überspannung am Hg findet hierdurch eine ausreichende Erklärung. Es erscheint möglich, daß die Überspannung für die kathod. Abscheidung auch von Metallen in ähnlicher Weise ihre Erklärung findet, in Folge der

Legierbarkeit der Metalle mit dem Kathodenmaterial statt des Wasserstoffes. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 263—79. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.) ULMANN.

J. E. P. Wagstaff, *Die Einwirkung eines elektrischen Stromes auf die Bewegung von Quecksilberteilchen in verdünnter Schwefelsäure und ihre Bedeutung für das Problem der elektrolytischen Doppelschicht.* Läßt man Hg-Tröpfchen durch einen seitlichen Stutzen in ein gegen die Horizontale geneigtes Glasrohr mit verd. Schwefelsäure fallen u. leitet einen elektr. Strom hindurch, so daß sich der positive Pol am unteren, der negative am oberen Röhrende befindet, so wandern die Tröpfchen der Schwere entgegen nach oben. Vf. untersucht diese Erscheinung, indem er das Rohr ständig von frischer  $H_2SO_4$  durchströmen ließ u. Neigungswinkel sowie Potentialdifferenz variierte. Die Geschwindigkeit der Tropfen ist hierbei bei konstantem Potentialgefälle konstant u. variiert mit dem Tropfenradius im Einklang mit dem Stokes-Ladenburgschen Viscositätsgesetz. Sie ist eine lineare Funktion der Potentialdifferenz an den Röhrenden. Unter Wechselstrom erfolgt keine Bewegung; bei Ersatz der  $H_2SO_4$  durch eine nichtleitende Fl. erfolgt gleichfalls keine Aufwärtsbewegung, so daß mechan. Kräfte durch elektrostat. Kraftwrkkg. für die Deutung der Erscheinung außer Betracht bleiben können. Diese wird vom Vf. auf Grund der Nernstschen osmot. Theorie der Stromerzeugung gegeben. Von den rechner. Ergebnissen der Verwertung der Versuchsdaten, bzgl. derer aufs Original zu verweisen ist, ist die Berechnung der Dicke der elektr. Doppelschicht u. das Verhältnis der Zahl der angelagerten Ionen an der Peripherie zur Zahl der Hg-Atome an der Tropfenoberfläche im Gleichgewicht hervorzuheben, das seinerseits vom Tropfenradius abhängt. Vf. zeigt weiter, daß die Ausbildung der Doppelschicht mit abnehmender Teilchengröße immer schwerer wird u. daß diese von einem gewissen Tropfenradius ( $40 \mu\mu$ ) an überhaupt nicht mehr zustande kommt. In die Betrachtungen des Vfs. ordnet sich die Deutung der Wirkungsweise des Lippmannschen Capillarelektrometers ein u. wird im Anhang entwickelt. (Philos. Magazine [6] 47. 802—15. Univ. Leeds.) KYROPOULOS.

V. Rothmund, *Über den Einfluß der Anionen auf die Passivierbarkeit der Metalle.* Mit F. Eisenkolb sind die Stromspannungskurven des Ni aufgenommen. Als Merkmal der Passivität diente der jähe Abfall der Stromstärke bei einer Erhöhung der anod. Polarisation. In Sauerstoffsäuren ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $HNO_3$ , Eg.,  $H_3PO_4$ , Citronen-, Oxal-, Wein- u. Borsäure) u. in  $H_2SiF_6$  lag das Passivierungspotential bei ca. 0,34 V (gegen  $H_2$ -Elektrode), in verd. Halogensäuren tritt die Passivität nicht auf, in n. Säuren würden dagegen für das Passivierungspotential folgende Werte gefunden: HF 1,08, HCl 0,82, HBr 1,09, HJ 0,65 V. — Das Verh. des Sn ist mit STEINHERZ untersucht; vgl. S. 917. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 384—93.) BIKERMAN.

Kurt Arndt und Georg Ploetz, *Die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Ätznatron.* (Vgl. ARNDT u. KALASZ, Ztschr. f. Elektrochem. 30. 12; C. 1924. I. 1157.) NaOH befand sich in einem Ag-Tiegel, in welchem eine Ag-Scheibe als zweite Elektrode aufgehängt war. Da das techn. Prod. oft NaCl u. immer  $Na_2CO_3$  enthält, ist der Einfluß der Beimengung dieser Verbb. untersucht u. die spezif. Leitfähigkeit des reinen NaOH durch Extrapolation ermittelt. Sie beträgt bei  $320^\circ$  2,12;  $350^\circ$  2,38;  $400^\circ$  2,82;  $450^\circ$  3,27 mho. cm. —  $Na_2CO_3$  (2—25%) u. NaCl (0—15%) verringern die Leitfähigkeit des NaOH (Kurven im Original). Durch Best. der D. von NaOH ( $320^\circ$  1,789;  $350^\circ$  1,768;  $400^\circ$  1,742;  $450^\circ$  1,719) wird die Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit ermöglicht: sie steigt von 48,8 ( $320^\circ$ ) auf 77,2 ( $450^\circ$ ). (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 237—42.) BIKERMAN.

Theodor Paul, *Die Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren, insbesondere der Weinsäure.* Es wurde die zweite Dissoziationskonstante  $K_2$  der Weinsäure aus den Zuckerverweilungsverh. in  $C_4H_5O_4K$ - u.  $C_4H_5O_4Na$ -Lsgg. bei

76° u. aus der Leitfähigkeit derselben Salze bei 18° berechnet. Mit steigender Verd. nimmt die nach der ersten Methode erhaltene  $K_0$  ab, die nach der zweiten Methode gewonnene zu; bei Verd. 1000 l/Mol ergeben die beiden Methoden  $K_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$ .  $K_1$  wird erneut zu  $9,7 \cdot 10^{-4}$  bestimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 417—38. München, Univ.)

BIKERMAN.

**P. Walden** und **H. Ulich**, *Der heutige Stand unserer Kenntnisse von den Dielektrizitätskonstanten der wässerigen und nichtwässerigen Elektrolytlösungen*. Vf. erörtern die vorliegenden Meßergebnisse u. kommen zum Schluß, daß die DE. verd. wss. Lsgg. wahrscheinlich niedriger ist, als die des W., so daß die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze durch die Veränderung der DE. des Mediums nicht erklärt werden können. Die DE. schwach dissozierender Lösungsm. nimmt dagegen beim Auflösen eines Elektrolyten zu. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 43—56. Rostock, Univ.)

BIKERMAN.

**G. L. Addenbrooke**, *Die nichtmetallischen Elemente. Beziehungen zwischen ihren dielektrischen und anderen physikalischen Eigenschaften*. Vf. diskutiert die Gleichung  $A_1/A_2 = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ , die der einen von BOLTZMANN angewandten Methode der Messung von DEE. zugrunde liegt, u. in der  $A_1$  bzw.  $A_2$  die Anziehungskräfte sind, die eine Kugel aus dem zu untersuchenden Dielektricum bzw. aus Metall von einer elektr. geladenen Metallkugel erfährt u.  $\epsilon$  die DE. des Dielektriums. Die Aufladung des Dielektriums u. die darauf ausgeübte Anziehung im elektr. Felde werden getrennt betrachtet u. molekulare Relativwerte für die Elemente H, N, O, Cl, Br, (fl.); J, P, S, Se, C, (fest) untereinander u. mit anderen reduzierten physikal. Größen verglichen, wie F., Kp., Verdampfungswärme, Oberflächenspannung. Die zahlreichen auffallenden zahlenmäßigen Gesetzmäßigkeiten ermöglichen noch keine prägnante Zusammenfassung u. müssen im Original nachgesehen werden. (Philos. Magazine [6] 47. 945—65.)

KYROPOULOS.

**J. R. Ashworth**, *Die anhysteretischen Eigenschaften von Eisen und Nickel und die Energieänderung bei der kritischen Temperatur*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die gesetzmäßigen Beziehungen, die die Feldstärke des aufgeprägten magnet. Feldes  $H$  mit der Magnetisierungsintensität  $I$  u. der Temp.  $T$  verbinden unter Berücksichtigung der Existenz einer maximalen Magnetisierungsintensität, des Ferromagnetismus u. der Hysteresiserscheinungen. Hieraus läßt sich die Energiebeziehung aufstellen, die die magnet. mit therm. Größen verbindet; hierbei entspricht die Berücksichtigung von Ferromagnetismus u. Hysteresis der Einführung eines inneren Kraftfeldes, von dem Vf. früher gezeigt hat, daß es nur zum kleinsten Teile magnet. Natur ist. Aus der Energiebeziehung läßt sich wiederum eine Gleichung abspalten, die nur magnet. Größen enthält u. bei Unterdrückung der Hysteresis für den ferromagnet. Zustand eine Beziehung darstellt, die vollkommen analog ist derjenigen für den paramagnet. Zustand u. sich von dieser nur durch den Proportionalitätsfaktor der absol. Temp. unterscheidet. Diese Gleichung

$$H \left( \frac{1}{I} + \frac{1}{I_{\max}} \right) = R_1 T$$

stellt demnach die anhysteret. Isotherme dar u. den Schlüssel zur Ermittlung der Konstanten des inneren Feldes sowie der Konstanten  $R_1$ , die die einzige Unbekannte der Gleichung ist. Zwecks Unterdrückung der Hysteresis wurde im Prinzip der Versuchskörper (Fe-Draht 18,9 cm lang, 0,056 cm dick, analog Ni-Draht), bei gegebener Feldstärke über seine krit. Temp. erhitzt u. auf die gewünschte Isotherme abkühlen gelassen. Hieraus ergab sich im Mittel bei Fe für  $R_1$ :  $0,6 \times 10^{-6}$ . Die paramagnet. Konstante  $R'$  beträgt 3,56, als magnet. Moment der Vol.-Einheit, woraus  $R'/R_1 = 5,9 \times 10^6$ , während die kinet. Energie zweier Freiheitsgrade pro Vol.- u. Temp.-Einheit für Fe (At.-Gew. 55,85; D. 7,86)  $R = 11,7 \times 10^6$  beträgt, so daß numerisch  $R'/R_1 = R/2$ . Für

den magnet. Teil der Konstanten des inneren Feldes,  $a_1$  ergibt sich der Wert  $a_1 = 1,2 \times 10^{-6}$  u.  $a'/a_1 = R/2$  (Gesamtkonst./magnet. Anteil). In analoger Weise ergibt sich für Ni  $R'/R_1 = 6,5 \times 10^6$ , während hier  $R/2 = 6,3 \times 10^6$  ist, u.  $a_1 = 12,7 \times 10^{-6}$ . — Die Gleichungen für Fe u. Ni sind formal gleich u. unterscheiden sich nur durch den verschiedenen Wert der Konstanten. Vf. konstruiert für Fe u. Ni „reduzierte“ Gleichungen, indem er  $I$  in Bruchteilen von  $I_{T=0}$  bei einer Feldstärke von 20 Einheiten als Ordinaten u. beobachtete Feldstärken als Abszissen aufträgt. Durch Red. der Temp. auf Bruchteile der krit. kommen die beobachteten Punkte für die beiden Metalle für jeweils gleiche reduzierte Temp. auf gleiche Kurven zu liegen. — Da, wie Vf. früher zeigte,  $R = R' \cdot I_{\max}^2$  u. gleich dem Energieinhalt oberhalb der krit. Temp., während  $R_1$  gegen  $R'$  u. mithin  $R_1 I_{\max}^2$  gegen  $R' I_{\max}^2$  zu vernachlässigen ist, so ergibt sich für Fe die Energieänderung im Umwandlungspunkt zu  $R$  u. für Ni zu  $R/2$ , wo  $R/2 = R' \cdot I_{\max}^2$ . Dies entspricht 2 Freiheitsgraden, wenn man die Mol.-Geww. von Fe u. Ni zu 55,85 bzw.  $2 \times 58,68$  oberhalb des Umwandlungspunktes annimmt. (Philos. Magazine [6] 47. 848—59.)

KYROPOULOS.

**Rudolf Wendlandt**, *Experimentelle Untersuchungen zur Detonationsgrenze gasförmiger Gemische*. Ein 21 mm breites u. mehrere m langes Glasrohr wurde an ein 1,3 m langes Stahlrohr angeschlossen; im letzteren befand sich ein Knallgas, im Glasrohr das zu untersuchende Gemisch. Das Knallgasgemisch wurde am entgegengesetzten Ende angezündet u. übertrug die Detonationswelle auf das untersuchungsgemisch. Die in demselben fortschreitende Detonationswelle zerbrach nacheinander vier Kontakte, dadurch zwei Ketten mit ballist. Galvanometern öffnend u. schließend; aus der Elektrizitätsmenge schloß man auf die Geschwindigkeit der Welle in den Meßstrecken (80—320 cm bzw. 652—893 cm von der Knallgasstrecke entfernt). — Gemisch  $H_2 + Luft$ . Die Geschwindigkeit wächst mit der  $H_2$ -Konz. (10,7—19,6%), besonders rasch oberhalb 18%; bei 18,5% wird die n. Detonation erreicht, d. h. die Geschwindigkeiten in den beiden Meßstrecken sind aneinander gleich. — In feuchten  $CO + Luft$ -Gemischen (11,8—53,7% CO) tritt die n. Detonation nicht auf. In feuchten  $CO + O_2$ -Gemischen liegt die Grenze bei ca. 38—39% CO; der steile Anstieg der Geschwindigkeit setzt sich bei 37% CO ein. Die Geschwindigkeiten an der Grenze sind 1250 m/sek. ( $H_2 + Luft$ ), 1180 m/sek. ( $CO + O_2$ ). (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 637—55. Berlin, Univ.)

BIKERMAN.

**A. Magnus und A. Hodler**, *Die Atomwärme des Silbers bei hohen Temperaturen*. Die spezif. Wärme des Ag wurde zwischen der Zimmertemp. u. 900° gemessen; auf 1 Grammatom bezogen, beträgt sie  $C_p = 6,047 + 7,49 \cdot 10^{-4} t + 7,12 \cdot 10^{-7} t^2$ . Die daraus berechnete  $C_v$  nimmt von 500° aufwärts geradlinig ab; der Abfall ist in Übereinstimmung mit der Theorie von BORN u. BRODY (Ztschr. f. Physik 8. 205. [1922]). (Ztschr. f. Physik 110. 188—91. Frankfurt a. M., Univ.)

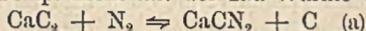
BIKERMAN.

**A. H. Davis**, *Konvektionskühlung in Flüssigkeiten*. — *Einige Wärmeleitfähigkeitsdaten*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 44. 920; C. 1923. III. 981.) Von den Annahmen des Vfs. abweichend theoret. Schlüsse von RICE (Physical Review 21. 474) betreffs des Temp.-Koeffizienten des Wärmeleitvermögens von Fl. veranlaßten den Vf. zur Messung dieser Größe für *Toluol*, *Kohlenstofftetrachlorid*, *Anilin* u. *Olivenöl*. Die Methode bestand im Prinzip in der Messung des elektr. Stromes, der erforderlich war, eine gemessene Temp.-Differenz aufrecht zu erhalten zwischen einem in einer Silbercapillare ausgespannten Pt-Draht u. dieser Capillare bei Füllung mit der Vers.-Fl. Die Verss. wurden zwischen 15 u. 80° ausgeführt. Die gefundenen Temp.-Koeffizienten sind negativ u. von der Größenordnung einiger Promille, entgegen der angezogenen Theorie, die, wie in einer Schlußbemerkung erwähnt wird, später von RICE modifiziert worden ist u. nunmehr in besserer

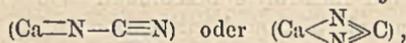
Übereinstimmung mit den Messungen steht. (Philos. Magazine [6] 47. 972—75. Nat. Phys. Lab.)

KYROPOULOS.

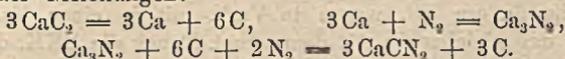
H. J. Krase und J. Y. Yee, *Der Mechanismus und die Thermochemie der Reaktion zwischen Calciumcarbid und Stickstoff*. Die Endprodd. der Rk. von  $\text{CaC}_2$  u.  $\text{N}_2$  sind  $\text{CaCN}_2$  u. C, doch scheint das System nicht monovariant mit 3 festen Phasen zu sein, da die Reaktionswärme berechnet aus der Änderung des Gleichgewichtsdrucks mit der Temp. nicht mit der Rk.-Wärme der Rk.:



übereinstimmt, Welche Strukturformel man auch dem Cyanamid zugrunde legt:



immer muß seiner B. erst eine Spaltung des  $\text{CaC}_2$  in die Elemente voraufgehen. Der Zersetzungsmechanismus des  $\text{CaC}_2$  wurde bei 1000, 1100, 1200 u. 1300° untersucht. Die Temp. wurden mit einem opt. Pyrometer gemessen. Das Carbid wurde durch Erhitzen von reinem Kalk in einem Acheson-Graphittiegel im elektr. Ofen auf 2000° dargestellt. Das Prod. enthielt nur  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaO}$  u. Graphit u. etwas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das sich beim Pulverisieren des Carbids gebildet hat. Bei 1100° tritt langsam Zers. ein, bei 1200 u. 1300° wird ein beträchtlicher Teil des Kalks von dem Kohlenstoff red. unter B. von  $\text{CO}$ , ein Teil des Ca verflüchtigt sich. Eine beschleunigende Wrkg. auf die Zers. des  $\text{CaC}_2$  übt  $\text{CaCl}_2$  aus. — In der Voraussetzung, daß  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  u.  $\text{CaC}_2$  die Zersetzungsprodd. der therm. Dissoziation des  $\text{CaCN}_2$  sind, wurde  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  mit Zuckerkohle gemischt u. an der Luft im bedeckten Porzellantiegel auf Rotglut erhitzt. Dann wurde die M. abgekühlt, mit W. geschüttelt u. der Auszug gab mit ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. einen gelben Nd., womit  $\text{CaCN}_2$  nachgewiesen ist. Kohlenstoffreies  $\text{CaCN}_2$  zers. sich beim Erhitzen im Vakuum in  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  u.  $\text{N}_2$ . Die Ggw. von  $\text{CaC}_2$  wird durch Zers. eines Teils von  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  in Ggw. des bei der primären Zers. von  $\text{CaCN}_2$  gebildeten C erklärt. Bei der Zers. von Handelsecyanamid ( $\text{CaCN}_2 + \text{C}$ ) tritt kein  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  auf. Die Rk.-Gleichung (a) ist die Summe der Gleichungen:



Die Messung der Reaktionswärme von (a) wurde direkt im Calorimeter ausgeführt u. ergab sich im Mittel zu +98,430 cal bei 25° u. konstantem Druck. Die Wärmetönung der Rk.  $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 3\text{C} + 2\text{N}_2 = 3\text{CaCN}_2$  wurde bei 25° u. konstantem Druck zu 198,240 cal gemessen. Aus diesen Werten u. der Bildungswärme +112,200 cal des  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  wird die Bildungswärme des  $\text{CaC}_2$  berechnet, es ist  $\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2 + 5050$  cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1358—66. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Research Lab.)

JOSEPHY.

Kurt Wohl, *Die chemischen Konstanten von Chlor, Brom und Jod im ein- und zweiatomigen Zustand*. In der Gleichung für die  $\text{Cl}_2$ -Dissoziation (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 36; C. 1924. I. 1163) ist die Konstante  $1,366 = \bar{i}_{\text{Cl}} - i_{\text{Cl}_2}$ , wo  $i$  die chem. Konstante von Cl bzw.  $\text{Cl}_2$  bedeutet.  $i_{\text{Cl}_2}$  wird aus den Wärmetönungen u. den freien Energien der B. von  $\text{AgCl}$ ,  $\text{HgCl}$  u.  $\text{PbCl}_2$  zu 2,13, 1,81 bzw. 1,95 berechnet; für  $i_{\text{Cl}}$  folgt  $1,66 \pm 0,30$ . Die Dampfdruckkurve u. die spezif. Wärme des festen Jods ergaben für  $i_{\text{J}_2} = 3,44 \pm 0,17$ ; daraus u. aus der Dissoziationsgleichung von  $\text{J}_2$  ergibt sich  $i_{\text{J}} = 2,08 \pm 0,23$ .  $i_{\text{Br}_2} = 2,86 + 0,52 - 0,84$ ,  $i_{\text{Br}} = 2,065 + 0,39 - 0,55$ . Alle drei Halogenatome besitzen also anormal große chem. Konstanten, was mit der Asymmetrie ihres Baues zusammenhängen dürfte. (Ztschr. f. Physik 110. 166—87. Berlin, Univ.)

BIKERMAN.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie.

H. Freundlich, *Jacques Loeb und die Kolloidchemie*. Besprechung u. Kritik VI. 2.

der Verdienste LOEBS um die Kolloidchemie. (Naturwissenschaften 12. 602—3. Berlin-Dahlem.) BECKER.

**Hubert Frank Coward**, *Sedimentation von Bentonit*. Das natürlich vorkommende Al-Silicat *Bentonit* aus Wyoming hat Vf. bezüglich seiner kolloidalen Eigenschaften näher untersucht. Es ergab sich, daß das Silicat wss. Suspensionen zu bilden vermag, deren kleinste Teile Brownsche Bewegung zeigen. Zufügung von Säuren, Alkalien oder Salzen verändert die Suspensionen nicht innerhalb einer bestimmten Grenze; wird diese überschritten, so entsteht ein gelatinöser Nd.; die ausflockende Wrkg. ist auf Elektrolyte beschränkt. Vollständige Klärung des W. in Suspensionen von Bentonit wird nach eintägigem Stehen gleicher Voll. der Suspensionen (6,88 g pro l) u. von Elektrolytlsgg. von 2-n. bis  $\frac{1}{256}$ -n. erreicht. Suspensionen von Bentonit in wss. Lsgg. von NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH zeigen bei Elektrolyse, daß die Partikeln negativ geladen sind. Bei Ggw. steigender Elektrolytmengen verringert sich die Ladung, bis schließlich innerhalb einer bestimmten Konz. des Elektrolyten Ausflockung eintritt. Die Ausflockung durch Elektrolyte erfolgt um so schneller, je weniger konz. die Suspension ist; sie scheint reversibel zu sein. Eine NaOH-Suspension, die nach einiger Zeit ausgeflockt war, zeigte keine Abnahme der Alkalinität der überstehenden klaren Fl., dagegen wurde eine  $\frac{1}{64}$ -n. HCl-Suspension nach der Ausflockung schwächer, pro g Bentonit wurden 24 mg HCl adsorbiert; ob diese Erscheinung auf einer chem. Rk. oder auf Adsorption beruht, ist nicht entschieden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1470—74. Manchester, Tootal Broadhurst Lee Co.) HABERLAND.

**Niels Bjerrum**, *Zur Theorie der osmotischen Drucke, der Membranpotentiale und der Ausflockung von Kolloiden. Untersuchungen über kolloides Chromhydroxyd*. Das kolloide Chromhydroxyd wurde durch 4tägiges Kochen einer an Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,1 molaren u. an NaOH molaren Lsg. dargestellt u. durch Filtration durch eine Kollodiummembran gereinigt. Darauf wurde das Sol in einen Kollodiumsack eingeführt u. sein osmot. Druck gegen HNO<sub>3</sub>- bzw. HCl + NH<sub>4</sub>Cl-Lsgg. gemessen; die innere u. die äußere Fl. waren in Verb. mit je einer Kalomel- u. einer H<sub>2</sub>-Elektrode, so daß gleichzeitig mit dem osmot. Druck die EKK. der Ketten HgCl-Elektrode | 3,5 mol. KCl | Außenlsg. | Membran | Innenlsg. | 3,5 mol. KCl | HgCl-Elektrode u. H<sub>2</sub> | Außenlsg. | Membran | Innenlsg. | H<sub>2</sub> gemessen werden konnten; durch Summieren erhielt man EK. der Kette H<sub>2</sub> | Außenlsg. | Innenlsg. | H<sub>2</sub> u. somit die [H]. Außerdem wurden — auch potentiom. — [Cl<sup>-</sup>] bestimmt. Vergleich der [Cl<sup>-</sup>] u. [H<sup>+</sup>] mit den Membranpotentialen ergab eine annähernde Bestätigung der Donnanschen Theorie. Der von derselben geforderte osmot. Druck stimmt mit dem beobachteten so weitgehend überein, daß auf den osmot. Druck von kolloiden Teilchen nur ein kleiner Bruchteil entfallen kann; ein Teilchen muß bedeutend mehr als 500 Cr-Atome u. ca. 30 freie Ladungen enthalten. Die Differenz des gesamten Cl in der Innenflüssigkeit u. des in Donnanschen Gleichgewicht wirksamen liefert die an kolloiden Teilchen adsorbierte Cl-Menge; auf 1000 Cr-Atome werden 170—250 Cl<sup>-</sup> adsorbiert. — Das Sol wird mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,11 Äquivalent/l; das Sol 0,051 molar), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ausgeflockt; die Menge des letzteren Salzes entsprach der Gesamtladung der Teilchen (30 + 170 bis 250). — Die Leitfähigkeitsmessungen nach Zugabe von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigten einen Knick in der Ausflockungszone: der Zusatz von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hört auf, das Leitvermögen zu erhöhen. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 656 bis 684. Kopenhagen, Tierärztl. u. landw. Hochsch.) BIKERMAN.

**Erich Müller** (nach Verss. von **Walter Gellendin** und **Max Clauss**), *Über das System Chromoxyd, Chromhydroxyd, Chromit, Natronlauge* (vgl. MÜLLER, Ztschr. f. ang. Ch. 35. 557; C. 1923. I. 1115). Chromhydroxyd bzw. Chromoxyd werden in NaOH verschiedener Konz. geschüttelt, der Bodenkörper abzentrifugiert u. der Cr-Gehalt

der Lsg. bestimmt. Die Löslichkeit nimmt mit der Dauer des Schüttelns zuerst (40 bis 300 Stdn.) zu, dann ab; sie ist bei gleichen Schüttelzeiten in 14-n. NaOH maximal. Der Löslichkeitsabfall in stärkster Lauge erklärt sich dadurch, daß darin als Bodenkörper nicht Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Cr(OH)<sub>3</sub>, sondern das *Natriumchromit*, Na<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub>, vorliegt, dessen Löslichkeitsprod. bei Na<sup>+</sup>-Überschuß leicht erreicht wird. Die durch die zeitliche Abnahme der Löslichkeit sich offenbarende Alterung des Hydroxyds, das gleichzeitige Ausfallen von Chromit u. Hydroxyd bei mehreren Alkalikonzz. (obwohl nur ein Tripelpunkt zu erwarten ist) u. die Erhöhung der Löslichkeit durch Einbringen relativ größerer Mengen Hydroxyds werden dahin gedeutet, daß das Chromhydroxyd aus zweien (polymeren?) Substanzen besteht, die sich in einem sehr langsam einstellenden Gleichgewicht befinden. Die eine Substanz ist l., die zweite swl. Die Lauge zieht aus dem zusammengesetzten Körper die l. Substanz aus, so daß die Löslichkeit des Rückstandes verringert wird; je größer die M. des festen Körpers ist, desto unvollständiger ist dieses Extrahieren. Die Annäherung des Körpers zum stark zugunsten der wl. Substanz verschobenen Gleichgewicht ist das Wesen des Alterungsprozesses; in verschiedenen Alterungsstadien hat der Körper verschiedene momentane Löslichkeiten u. kann deshalb sich zusammen mit dem Chromit in vielen Punkten ausscheiden. Bei fortschreitender Alterung wird also die Löslichkeit des Hydroxyds immer (abgesehen von den stärksten [Na<sup>+</sup>]) kleiner, so daß das Chromit wieder in die Lsg. geht u. sich ins Hydroxyd umwandelt. Die Entfernung der l. Substanz durch Lauge macht die Beobachtung FRICKES u. WINDHAUSENS (Ztschr. f. anorgan. u. allg. Ch. 132. 273; C. 1924. I. 1341) verständlich, wonach die Lauge den Alterungsvorgang begünstigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 363—83. Dresden, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

Shanti Swarup Bhatnagar und Dasharath Lal Shrivastava. *Die optische Inaktivität der aktiven Zucker in adsorbiertem Zustand. Ein Beitrag zur chemischen Theorie der Adsorption.* I. Die Schutzwirkg. von Zuckern auf Kolloide kann zurückzuführen sein 1. auf Anreicherung an der Oberfläche der kolloidalen Teilchen u. Schutz vor Ausflockung durch mechan. Einhüllung, analog der Stabilisierung von Ölemulsionen in W. durch Seifen, 2. auf chem. Wechselwirkg. zwischen Zucker u. Kolloid, wie sie ZSIGMONDY (The Chemistry of Colloids, S. 112 [1917]) für das System Au-Gelatine nachgewiesen hat. Im ersten Fall müßte die Drehung eines Gemisches von  $a$  cem Zuckerslg. mit einer Drehung  $\alpha$  u.  $n \cdot a$  cem Kolloid sein  $\alpha' = [\alpha : (n + 1)] - x$ , wobei  $x$  die Drehung bezeichnet, die der Abnahme an effektiver Rohrlänge durch den Einfluß der kolloidalen Teilchen entspricht; im zweiten Fall würde sie anormale Änderung erfahren. Untersucht wurde der Einfluß von kolloidalem As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> u. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf Rohrzucker, Glucose u. Galaktose. Zunächst wurde durch Messung der Drehung eines Kolloid-Zucker-Gemisches, Ausflockung des Kolloids durch AlCl<sub>3</sub> u. Messung der Drehung der überstehenden Fl. festgestellt, daß der Faktor  $x = 0$  ist, die obige Formel sich also auf  $\alpha' = \alpha : (n + 1)$  reduziert. Verss. ergaben stets eine geringere als die sich hiernach ergebende Drehung (6 Tabellen in Original.). Je größer das Verhältnis Sol : Zucker war, um so größer war die Differenz zwischen beobachteter u. berechneter Drehung. Durch Koagulieren des Sols u. Lösen des durch 2—3maliges Waschen mit W. von mechan. anhaftenden Zucker befreiten Koagulats wurden keine opt.-akt. Lsgg. erhalten, obgleich qualitativ C nachweisbar war. Der Nachweis von Glucose in dieser Lsg. gelang nicht. Auch andere adsorbierende Substanzen, wie fein gepulvertes ZnO, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigten analoge Wirkg., nicht aber Verbb. wie Anthracen oder  $\beta$ -Naphthol. Verss. mit Ammoniumtartrat als akt. Substanz ergaben die gleichen Resultate. — Die Ergebnisse weisen auf die Existenz chem. Rkk. bei der Adsorption hin. (Journ. Physical Chem. 28. 730—43. Benares, Univ.) HERTER.

## B. Anorganische Chemie.

**J. A. M. v. Liempt**, *Bemerkung zur Arbeit von E. Ryschkewitsch und K. Fajans. Über den Schmelzpunkt des Graphits.* (Vgl. FAJANS u. RYSCHKEWITSCH, S. 293.) Das spontane Zerreißen eines auf 3300–3500° erhitzten Graphitstabes u. die B. des Lichtbogens zwischen den Bruchstücken ist schon von früheren Autoren beschrieben; Vf. hat die Erscheinung in Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 115. 218; C. 1921. III. 1498 erörtert. (Naturwissenschaften 12. 578. Eindhoven [Holland]). Bf.

**K. Fajans und E. Ryschkewitsch**, *Erwiderung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. verweisen auf die Arbeit von RYSCHKEWITSCH (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 445; C. 1922. I. 917), worin die älteren Untersuchungen besprochen sind. Das charakteristischste der neuen Verss. ist die Anwendung eines an einer Stelle verjüngten Stabes. (Naturwissenschaften 12. 578. München.) BIKEHMAN.

**G. Friedel**, *Über die Doppelbrechung des Diamanten.* Vf. untersuchte Diamanten der verschiedensten Herkunft u. beobachtete fast immer Doppelbrechung. Diese entsteht durch Druckwirkung oberhalb einer bestimmten Temp., bei welcher der Diamant plast. wird, u. geht beim Nachlassen der wirkenden Kräfte nicht mehr zurück. Innerhalb der gewöhnlichen Temp. ist der Diamant vollkommen elastisch. (Bull. Soc. franç. Minéral. 47. 60–94.) ENSZLIN.

**G. Friedel und G. Ribaud**, *Über eine Umwandlung des Diamanten bei hoher Temperatur.* Es wurde der Umwandlungspunkt des Diamanten zu  $1885 \pm 5^\circ$  bestimmt, der sich aus den Unterss. über die Doppelbrechung (vgl. vorst. Ref.) ergab. Oberhalb dieser Temp. tritt rasche, unterhalb derselben nur langsame Umwandlung in Graphit ein. Der dabei entstehende Graphit reagiert bei dieser Temp. rasch mit den Silicaten unter Oxydation. (Bull. Soc. franç. Minéral. 47. 94–117.) ENSZL.

**Otto Haehnel**, *Über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlendioxidhaltigem Wasser unter höheren Kohlendioxid drucken und über die Eigenschaften solcher Magnesiumbicarbonatlösungen.* Zu diesen Löslichkeitsverss. wurde dieselbe Apparatur benutzt, die schon bei den Löslichkeitsverss. mit  $\text{CaCO}_3$  mit gutem Erfolg Verwendung gefunden hatte (vgl. S. 925). In einem kleinen Autoklaven mit Pt-Einsatz u. Pt-Rührer wurde das Ausgangsmaterial in wss. Aufschlammung 1 Stde. lang in lebhafter Bewegung gehalten. Nach dem Absitzen ( $\frac{1}{2}$  Stde.) wurde ein Teil der Fl. abgehoben u. quantitativ bestimmt. Die unter hohem Druck hergestellte gesätt. Lsg. zers. sich nämlich nicht sofort, sondern erst verhältnismäßig recht spät, wenn man die Fl. langsam aus dem Autoklaven ausfließen läßt. Wie beim  $\text{CaCO}_3$  wurde auch hier die Unters. mit dem höchst erreichbaren Druck (56 Atm. bei  $18^\circ$ ) begonnen u. durch Abströmenlassen des  $\text{CO}_2$  die niedrigeren Drucke hergestellt. Die Bestst. des Mg in der Lsg. geschahen durch Glühen als  $\text{MgO}$ . Die Verss. ergaben zunächst, daß die Löslichkeit mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Druck zunimmt bis etwa 18 at. Oberhalb hiervon bleibt sie konstant. Die gesätt. Lsg. enthält 7,49%  $\text{MgCO}_3$  oder 13%  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  auf 100 cem W. Bei  $18^\circ \text{C}$  ist die gesätt.  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. demnach nur beständig, wenn sie unter einem  $\text{CO}_2$ -Druck von mindestens 18 Atm. steht. Ältere Angaben in der Literatur, so die von MERKEL u. BECKURTS, sind als unzutreffend zu streichen. Ein grundsätzlicher Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Ausgangsmaterialien unter hohem  $\text{CO}_2$ -Druck besteht nicht. Die Löslichkeit nimmt in Abhängigkeit von der Temp. mit wachsender ab. Eine gesätt. Lsg. bei  $0^\circ$  (konstanter Druck 34 Atm.) sinkt im Gehalt an  $\text{MgCO}_3$  von 8,58 auf 5,56%, wenn sie auf  $60^\circ$  erwärmt wird.

Obwohl aus der gesätt. Lsg. festes Bicarbonat nicht abgeschieden werden konnte, gelang es doch, den Nachweis zu führen, daß die gesätt. Lsg. das Mg als Bicarbonat enthält. Bei  $-5^\circ$  ist die Zerfallsgeschwindigkeit des festen Salzes so gering, daß die Zus. zu  $2,1 \text{ MgO}$ ,  $3 \text{ CO}_2$  ermittelt werden konnte. Unter höherem

Druck hergestellt, hält sich die konz. Lsg. bei n. Druck recht lange unverändert; länger ist die Haltbarkeit noch in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, in welcher eine 3,68%  $\text{MgCO}_3$ -Lsg. 8 Tage lang ihre Konz. beibehielt. Beim Erwärmen auf etwa  $65^\circ$  tritt unter schäumendem Entweichen von  $\text{CO}_2$  Abscheidung von  $\text{MgCO}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  ein. Das  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  ist in Lsg. stark dissoziiert, wie Messungen der elektrolyt. Leitfähigkeit zeigen (Tabelle im Original). Eine 13%ig. Lsg. hat etwa die gleiche Leitfähigkeit wie eine 10%ig.  $\text{CdCl}_2$ -Lsg. — Im weiteren Verlauf der Unters. prüfte Vf. die Bedingungen nach, unter denen die in der Natur vorkommenden Mg-Carbonate künstlich dargestellt werden können. Das *Pentahydrat* wurde dargestellt, indem 1 Liter einer konz. Bicarbonatlsg. längere Zeit bei  $0^\circ$  an der Luft stehen gelassen wurde; große tafelförmige u. säulenförmige Krystalle, die bei Zimmertemp. nicht beständig sind. Bei Temp. zwischen  $20$  u.  $90^\circ$  erfolgt Ausscheidung von reinem krystallisiertem *Trihydrat*. Bei  $90^\circ$  scheiden sich bas. Carbonate aus der Bicarbonat-Lsg. aus, die keine einheitliche Zus. haben. Unter erhöhtem  $\text{CO}_2$ -Druck bildet sich bei Temp. über  $90^\circ$  jedoch nur das *Trihydrat*. Wurde festes *Trihydrat* im Autoklaven auf  $170^\circ$  erhitzt, so entstanden kleine Rhomboeder des wasserfreien Carbonats (*Magnesit*). Es gelang hingegen nicht, krystallisiertes Tetra-, Di- u. Monohydrat darzustellen. Der Umwandlungspunkt zwischen dem Tri- u. *Pentahydrat* liegt wohl zwischen  $16$  u.  $22^\circ$ . Das wasserfreie Salz, das sich bei  $100^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Überdruck zu bilden beginnt, hat das energ. Bestreben, W. aufzunehmen, u. bildet sofort das *Trihydrat* zurück. Nur oberhalb  $150^\circ$  entsteht *Magnesit*. (Journ. f. prakt. Ch. 108. 61—74. Berlin-Lichterfelde.) HORST.

Kurt Lindner und Hellmut Feit, Über die Chloride des zweiwertigen Molybdäns, Wolframs und Tantal. III. Mitteilung. Die Derivate des 3-Tantal-6-chlorids. (II. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 209; C. 1924. I. 28.) Durch bereits mitgeteilte Einw. von Pb-Pulver auf  $\text{TaCl}_5$  in der Hitze (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1458; C. 1922. III. 118) entsteht ein Reduktionsprod. Dieses wird mit wss. HCl-Lsg. ausgelaugt u. durch Eindampfen der salzsauren Lsg. im Vakuum oder Einleiten von HCl-Gas die *Chlorosäure des Ta<sup>II</sup>* isoliert. Vf. ermitteln durch Entwässerungen die Konstitutionsformel  $\text{H}[\text{Ta}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . In alkoh. Lsg. liegt das gesamte Cl in nicht ionogener Form vor. In wss. Lsg. lassen sich offenbar infolge hydrolytischer Spaltung 2 Cl-Atome mit  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{Ag} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2$  nachweisen. Vf. bestimmen die Wertigkeit des Ta in der vorliegenden Verbindungsreihe u. stellen mit ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. sowie durch  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation im Gegensatz zu RUFF u. THOMAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1466; C. 1922. III. 117) Zweiwertigkeit fest.

Derivate der Chlorosäure.  $\text{H}[\text{Ta}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{OH}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; durch Lösen der Chlorosäure in A. u. Eindampfen im Vakuum; brauner Lack. —  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2[\text{Ta}_3\text{Cl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus der salzsauren Lsg. des Reduktionsprod. nach Zusatz von Pyridin (HCl-Überschuß) beim Eindampfen im Vakuum; grüne Krystalle, ll. in A. Durch Entwässerung stellen Vf. das Fehlen von Kernwasser fest. —  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}[\text{Ta}_3\text{Cl}_7 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ , aus der Lsg. der Chlorosäure in Pyridin durch Überschuß von Ä. gefällt; hellgrüner Nd., dem Pyridin anhaftet. —  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}_3\text{Ta}_3\text{Cl}_6$ , entsteht beim Umsetzen einer alkoh. mit HCl-Gas gesätt. Lsg. der Chlorosäure mit einer alkoh. salzsauren Lsg. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  u. Verdunsten des A. im Vakuum; blutrote Nadeln. Die Verb. verliert beim Erhitzen HCl; es entsteht  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ta}_3\text{Cl}_7$  ohne Kernwasser.  $\text{H}[\text{Ta}_3\text{Cl}_6\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Reaktionsprod. der Pb-Red. mit wss. HBr-Lsg. Ein Mol Kernwasser u. 3 Mol Krystallwasser werden beim Entwässern festgestellt. —  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}[\text{Ta}_3\text{Cl}_6\text{Br} \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ , aus der Lsg. der vorigen Verb. in Pyridin mit Ä. gefällt. —  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}_3[\text{Ta}_3\text{Cl}_6\text{Br}_3]$  entsteht durch Umsetzen der mit HBr-Gas gesätt. alkoh. Lsg. von  $\text{H}[\text{Ta}_3\text{Cl}_6\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$  in alkoh. HBr-Lsg. u. Verdunsten im Vakuum; dunkelrote Würfel. Die Verb. verliert beim Erhitzen

HBr; es entsteht  $(C_6H_5N)H[Ta_3Cl_6Br]$  ohne Kernwasser. —  $H_9[Ta_3Cl_6SO_4] \cdot H_2O$ , aus der schwefelsauren Lsg. des Reduktionsprod. beim Eindampfen im Vakuum; tiefgrüne Krystalle, ll. in W. Durch Entwässerung stellen Vf. das Fehlen von Kernwasser fest. — Aus der Lsg. der Chlorosäure in verd. KOH-Lsg. füllt mit Essigsäure ein dunkelbraunes *Hydroxyd*,  $[Ta_3Cl_6(H_2O)_6] \cdot aq$ ; in A. u. W. unl.; HCl löst mit grüner Farbe. — Vf. vergleichen die Ta<sup>IV</sup>-Verbb. mit den Mo<sup>IV</sup>-Verbb. u. stellen weitgehende Analogien fest. Die Chlorosäureanionen des Ta<sup>IV</sup> sind stärker komplex als die des Mo<sup>IV</sup>. Sie neigen weniger zur Dissoziation, zur therm. Zers. u. lassen sich schwerer durch Br substituieren. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137. 66—78. Berlin N.)

K. LINDNER.

**Raymond Charonnat**, *Über die Stereochemie des Rutheniums*. (Vgl. S. 931.) Vf. sucht die Fragen zu beantworten, ob man vom Ru auch Verbb. mit der Koordinationszahl 6 analog denen des Ir u. Rh herstellen kann, ob man cis- u. trans-Isomere derjenigen Verbb. herstellen kann, deren Formel diese beiden Formen voraussehen läßt, ferner ob man ein Komplexion in zwei Antipoden zerlegen kann.

Durch Einw. von K-Oxalat auf  $RuCl_3$ , HCl,  $2H_2O$  bei  $130^\circ$  erhielt Vf.  $2[Ru(C_2O_4)_3]K_3$ , KCl,  $8H_2O$  als grüne Rhomboeder, entsprechend mit den analogen Verbb. von Ir u. Rh. Durch Umkrystallisieren aus  $H_2O$  erhält man das *K-Rutheniumtrioxalat*,  $[Ru(C_2O_4)_3]K_3$ ,  $4,5H_2O$ , in grünen triklinen Prismen. Das Anion auf dem gewöhnlichen Wege in seine Antipoden zu zerlegen gelang Vf. nicht. Dagegen gelang es durch gemeinsame Krystallisation von  $\alpha$ -Ir-Trioxalat u. d,l-Ru-Trioxalat triklinen Krystalle zu bekommen, deren Drehung der des  $\alpha$ -Ir-Trioxalates entsprach, was darauf hinweist, daß sich das freie aktive Ru-Trioxalat in wss. Lsg. sofort racemisiert. Durch Einw. von Pyridin auf K-Ru-Trioxalat erhielt Vf. das *K-Rutheniumdipyridindioxalat*,  $[RuPy_2(C_2O_4)_2]K$ , einmal mit  $6H_2O$  in gelbbraunen monoklinen Oktaedern, das andere Mal mit  $2H_2O$  in roten monoklinen Nadelchen. Diese Pyridinsalze entsprechen den schon bekannten analogen Ir-Salzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1279—82.)

GOTTFRIED.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**P. Gaubert**, *Orientierung der Krystalle von Ammoniumjodid durch Glimmerspaltblättchen*. Die Orientierung der Oktaeder des  $NH_4J$  ist stark von der Glimmerart abhängig, u. zwar wird der „Orientierungskoeffizient“, der angibt, wieviel Krystalle im Verhältnis zur Gesamtzahl sich angeordnet haben, durch einen steigenden Gehalt an  $K_2O$  positiv, durch steigenden Gehalt an Fe negativ beeinflusst. Auf Rotglut erhitzte u. von HCl angegriffene Glimmerblättchen verlieren die Fähigkeit zu orientieren. Diese Eigenschaft bietet eine bequeme Unterscheidungsmöglichkeit der einzelnen Glimmersorten u. ihrer oberflächlichen Verwitterungsprod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 856—58.)

ENSZLIN.

**Friedrich Rinne**, *Röntgenographische Untersuchungen an einigen fein zerteilten Mineralien, Kunstprodukten und dichten Gesteinen*. Vf. nimmt nach der Debye-Scherreremethode, bezw. dem Drehkrystallverf. mit Mo-Strahlung Mineralien u. Gesteine verschiedener Herkunft auf, um zu entscheiden, ob diese 1. krystallin. oder amorph sind u. 2. falls sie krystallin. sind, aus welchen Krystallkomponenten sie sich zusammensetzen, falls es sich um Gemische handelt. Zu diesem Zweck werden die in Betracht kommenden Krystallarten einzeln aufgenommen, um deren Linien in dem Gitterspektrum des Gemisches identifizieren zu können. Es ergab sich: *Bauxit* besteht aus Kaolin, Feldspat, Hydrargillit, Diaspor. *Hydrargillit* ist gefälltem  $Al(OH)_3$  identisch. *Fasertonerde* ist amorph. *Roter Glaskopf* = *Eisenglanz*. *Rötcl* besteht aus Quarz, Kaolin u. rotem Glaskopf. *Allophantone* sind hochdispers. Sie scheinen Hydrargillit u. Diaspor zu enthalten. *Talk*, *Serpentin* u. *Meerscham*

waren krystallin von verschiedenem Dispersitätsgrad. Dagegen erwiesen sich künstliche *Permutite* als amorph. Im *Vaterit* wurde eine neue  $\text{CaCO}_3$ -Modifikation gefunden, welche keine Ähnlichkeit mit Kalkspat u. Aragonit aufweist. *Hühner-eischalen* sowie *Globigerinenschlamm* besteht aus Kalkspat, *Tintenfischschulp* u. *Nautilusschale* aus Aragonit. Von den organ. mineral. vorkommenden Stoffen waren *Bernstein*, *Asphalt*, *Walchowitz* u. *Dopplerit* amorph, *Ozokerit* u. *Elaterit* krystallin. Von Gesteinen stimmt *Solenhofener Kalkstein* mit Kalkspat überein. *Feuerstein*, *Chalcedon* u. *Quarzit* sind dem Quarz identisch. Ebenso *Porphyrtuff* u. *Quarzporphyr*. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 55—69. Leipzig, Univ.) BECKER.

**J. Barthoux**, *Beschreibung einiger marokkanischer Mineralien*. Es werden VV. von *Wulfenit* in Bleiglanz, *Cerussit* u. *Dolomit* von Dschebel Mashar u. Rehanna beschrieben u. der *Wulfenit* nach seinen Formen in verschiedene Typen eingeteilt. Von *Cerussit* von Dschebel Mashar werden die auftretenden Formen erwähnt. Auf der Hochebene von Oulmès findet sich in Quarz u. Granulitgängen eines Granitmassivs *Kassiterit*. In den Dolomiten von Dschebel Mashar kommt in gut ausgebildeten Krystallen *Vanadinit* vor, die Vf. nach den auftretenden Formen in verschiedene Typen ordnet. (Bull. Soc. franç. Minéral. 47. 36—45.) ENSZLIN.

**J. Morozewicz**, *Der Grodnolit, ein kolloidales Calciumphosphat*. Konkretionen mit Einschlüssen von anderen Mineralien.  $D_{21}$  2,974;  $n$  für gelbes Licht 1,605. Entspricht der Zus.  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 + \frac{1}{4} \text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  u. wird zur Gruppe der Kolophanite gerechnet. Amorph mit typ. Eigenschaften kolloider Mineralien. (Bull. Soc. franç. Minéral. 47. 46—48.) ENSZLIN.

**J. Morozewicz**, *Über den Bardolit, ein vulkanisches Chloritmineral*. V. in den Diabasen von Bardo Distrikt Opatow neben Plagioklas u. Augit als primäres Mineral D. ist verschieden je nach dem Wassergehalt, der zwischen 18,53 u. 19,17% schwankt. ( $D_{21}$  2,470—2,730). Das auf 125° erhitze Mineral nimmt sein W. allmählich wieder auf. Die Analyse führt zu der Formel  $(\text{H}, \text{K})_3 (\text{Fe}, \text{Al})_3 \text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{MgSiO}_4 + 6\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , die an die der Glimmer erinnert. Wahrscheinlich rhomb. (Bull. Soc. franç. Minéral. 47. 49—55.) ENSZLIN.

**Fran Tucan**, *Der Kämmererit aus den Chromiten von Jugoslawien*. In den Chromiten finden sich Krystalle von Kämmererit, die durch schwere Lsgg. getrennt werden können. Der letztere gehört zu der Gruppe der Pennine u. hat nach den Analysen je nach dem Fundort I. die Zusammensetzung  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{Mg}_6\text{H}_{10}$  u. II.  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{Si}_5\text{O}_{26}\text{Mg}_5\text{H}_{16}$ . Schwacher Pleochroismus.  $D_{10,5}$  für I. 2,59 u. für II.  $D_{21,5}$  2,67. Wird von konz. HCl erst nach dem Erhitzen auf Rotglut angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1911—13.) ENSZLIN.

**V. M. Goldschmidt** und **L. Thomassen**, *Geochemische Verteilungsgesetze*. III. *Röntgenographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralien*. (II. vgl. S. 1075.) Es werden die Mineralien der seltenen Erden u. die daraus isolierten Erden systemat. mittels röntgenograph. Beobachtungen u. Aufnahmen untersucht. Dabei wurde der Gehalt an den einzelnen Komponenten entsprechend der Intensität der Linien, besonders derjenigen der L-Serie, bestimmt. Es wurde an reinen Oxyden festgestellt, daß die Intensität proportional der Menge ist, wenigstens für diese Serie von Sm bis La u. Th bis U. „Komplette Erdenbestände“ enthalten die ganze Reihe der Elemente von La bis Cp, ohne eine scharfe Grenze in der Menge der Cerit- u. Yttererden. „Selektive Erdenbestände“ enthalten infolge natürlicher Differenzierung spezielle Untergruppen besonders angereichert. Diese beiden Typen werden wieder in Untergruppen geteilt. Es werden noch Überlegungen über die quantitativen Mengenverhältnisse der Erden untereinander angestellt, wobei sich eine glänzende Bestätigung der Harkinschen Regel ergab, die aussagt, daß jedes Element ungerader Atomnummer seltener ist als das un-

mittelbar vorhergehende u. das unmittelbar nachfolgende gerader Atomnummer. Das unbekannte Element Nr. 61 ist nicht sicher nachgewiesen, da es nur in ganz geringen Mengen vorhanden sein kann u. auch seine Linien mit denen anderer Elemente nahe zusammenfallen.

Anhang: V. Goldschmidt, *Über die Umwandlung krystallisierter Mineralien in den metamikten Zustand (Isotropisierung)*. Besprechung der Arbeiten auf diesem Gebiet. Diese Umwandlung krystallisierter Mineralien in den eigentümlich amorphen Zustand unter Aufnahme von W. wird erklärt. Die typ. Ionengitter, wie  $Y''''NbO_4''''$ , werden umgeladen zu  $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ , welches eine feste Lsg. von  $Y_2O_3$  in  $Nb_2O_5$ , analog der der Gläser, darstellt. Die Umladung geht um so leichter, je schwächer Base u. Säure sind. In diesem Zustand (als Gläser) zeigen die Mineralien kein Interferenzbild also opt. Isotropie. Der höhere Gehalt an W. wird durch die Lösungsfähigkeit der Gläser für W. erklärt. Die Rückbildung durch Erhitzen ist eine Rückbildung der Ionenverb.; die dabei frei werdende Wärme, die sich durch ein Aufglühen zu erkennen gibt, ist die Verbindungswärme der Oxyde zusammen mit der Krystallisationswärme. In vielen Fällen kann außerdem eine starke radioaktive Strahlung sowohl innerhalb wie außerhalb des Krystalls eine Rolle spielen. (Videnskapsselskapets Skrifter I. Mat-naturv. Klasse 1924. No. 5. 1—58. Kristiania. Sep. v. Vf.)

ENSZLIN.

George M. Douglas, *Die Kupferlagerstätten von arktisch Kanada*. (Engin. Mining Journ.-Press 118. 85—89.)

ENSZLIN.

A. Chermette, *Über das Vorkommen von Flußspat in dem Barytgang von Saint Clément sous Valsonne (Rhône)*. V. neben Schwerspat Quarz u. Bleiglanz. (Bull. Soc. franç. Minéral. 47. 57—58.)

ENSZIN.

Loisel und Michalesco, *Über die Radioaktivität der Quellen von „Baile Herculane“ (Herkulesbad) in Rumänien*. (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 8. 320 bis 323. 1923.)

BEHRLE.

G. Tammann, *Die Entstehung des freien Sauerstoffs der Luft*. Weder die noch jetzt austretenden Lavamassen noch die Eruptivgesteine enthalten freien  $O_2$ : Beweis dafür, daß vor der Erstarrung der Silicatschicht der Erde wie das Urmagma, so auch die damalige Atmosphäre keinen  $O_2$  enthielt. Gleich nach der Erstarrung lag das W. unserer Meere als Dampf in der Atmosphäre vor; die Temp. betrug ca.  $1500^\circ$ , der Druck ca. 150 at. Bei diesen Bedingungen sind  $5,10^{-5}$  des W. in  $O_2$  u.  $H_2$  gespalten.  $H_2$  konnte, wie molekular-kinet. Berechnung zeigt, in beträchtlicher Menge sich von der Erde entfernen, der  $O_2$  blieb u. bildete den jetzigen atmosphär.  $O_2$ . Seine Menge stimmt mit der nach der Theorie zu erwartenden überein, weil die M. des  $O_2$  in der Luft sich zu der M. des W. im Meere wie  $5,10^{-5} : 1$  verhält. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 17—22. Göttingen, Univ.)

BIKERMAN.

## D. Organische Chemie.

G. Lievens, *Untersuchungen über die Erstarrungstemperatur der organischen Körper*. VIII. Beitrag zum Studium des Schmelzpunktes der Ester, die ein  $C_5$ -Radikal enthalten. (Vgl. TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 62; C. 1921. III. 287.) Ausgehend vom n-Butylalkohol wurden über das n-Butylbromid zwei Serien von Verbb. dargestellt: 1. n-Amylalkohol u. 5 seiner Ester, 2. n-Valeronitril, n-Valeriansäure u. 5 ihrer Ester; ferner n-Butylpropionat u. -butyrat. Von sämtlichen Verbb., sorgfältigst durch fraktionierte Dest. (Kolonnen CRISMER, YOUNG u. a.) gereinigt, wurden die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Konstanten bestimmt; die Ergebnisse werden ausführlich diskutiert.

Verb.	Kp.	$dt/dp$ für 10 mm	F.	D. <sub>4</sub>	D. <sub>15</sub>	Mittlerer Ausdehnungs- koeffizient
<i>n</i> -Amylformiat . .	132,10 ± 0,02	0,36	— 73,5	0,9073	0,8926	0,00109
<i>n</i> -Amylacetat . .	149,25 ± 0,02	0,41	— 70,8	0,8962	0,8810	0,00114
<i>n</i> -Amylpropionat .	168,65 ± 0,05	0,40	— 73,1	0,8913	0,8761	0,00116
<i>n</i> -Amylbutyrat . .	186,35 ± 0,10	0,40	— 73,2	0,8864	0,8713	0,00114
<i>n</i> -Amylvalerianat .	207,40 ± 0,15	0,41	— 78,8	0,8825	—	—
<i>n</i> -Butylvalerianat .	186,90 ± 0,05	0,41	— 92,8	0,8852	0,8700	0,00116
<i>n</i> -Propylvalerianat	166,15 ± 0,08	0,40	— 70,7	0,8893	0,8741	0,00113
Äthylvalerianat .	145,45 ± 0,08	0,40	— 91,2	0,8930	0,8779	0,00114
Methylvalerianat .	127,70 ± 0,04	0,38	— 91,0	0,9096	0,8947	0,00111
<i>n</i> -Butylpropionat .	146,80 ± 0,03	0,40	— 89,55	0,8972	0,8818	0,00116
<i>n</i> -Butyl- <i>n</i> -butyrat	166,60 ± 0,01	—	— 91,5	0,8861	0,8712	0,00111
<i>n</i> -Valeriansäure .	186,00 ± 0,03	0,51	— 34,55	0,95730	0,94354	0,00097
<i>n</i> -Amylalkohol . .	137,95 ± 0,02	0,37	— 78,5	0,83942	0,82438	0,00120
<i>n</i> -Valeronitril . .	140,75 ± 0,03	0,48	— 96	0,81646	0,80361	0,00106
<i>n</i> -Butyloromid . .	101,60 ± 0,01	0,51	— 110	1,30369	1,28284	0,00109

Verb.	$n_{H\alpha}^{15}$	$n_D^{15}$	$n_{H\beta}^{15}$	$n_{H\gamma}^{15}$	$[M R]_D$ beobachtet	$[M R]_D$ berechnet
<i>n</i> -Amylformiat . .	1,3988	1,4006	1,4058	1,4099	31,54	31,56
<i>n</i> -Amylacetat . .	1,4025	1,4044	1,4096	1,4139	36,11	36,18
<i>n</i> -Amylpropionat .	1,4076	1,4096	1,4146	1,4191	40,81	40,80
<i>n</i> -Amylbutyrat . .	1,4118	1,4139	1,4191	1,4232	45,46	45,42
<i>n</i> -Amylvalerianat .	1,4161	1,4181	1,4233	1,4274	—	50,03
<i>n</i> -Butylvalerianat .	1,4105	1,4126	1,4178	1,4219	45,46	45,42
<i>n</i> -Propylvalerianat .	1,4066	1,4087	1,4139	1,4172	40,74	40,80
Äthylvalerianat . .	1,4020	1,4044	1,4093	1,4130	36,10	36,18
Methylvalerianat .	1,3974	1,3993	1,4044	1,4084	31,51	31,56
<i>n</i> -Butylpropionat .	1,4017	1,4038	1,4087	1,4123	36,11	36,18
<i>n</i> -Butyl- <i>n</i> -butyrat .	1,4064	1,4087	1,4136	1,4179	40,76	40,80
<i>n</i> -Valeriansäure .	1,4078	1,4099	1,4152	1,4194	26,73	26,81
<i>n</i> -Amylalkohol . .	1,4084	1,4104	1,4156	1,4198	26,48	26,81
<i>n</i> -Valeronitril . .	1,3970	1,3990	1,4040	1,4079	25,07	25,06
<i>n</i> -Butyloromid . .	1,4394	1,4426	1,4486	1,4541	28,53	28,43

(Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 122—31. Brüssel, Univ.)

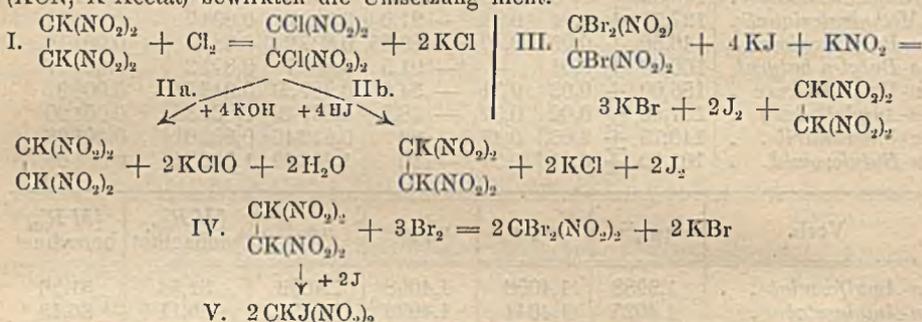
NITSCHÉ.

Isabel Ellie Knaggs, Die Beziehung zwischen Krystalstruktur und Konstitution von Kohlenstoffverbindungen. Teil II. Krystallographie weiterer einfacher Substitutionsprodukte des Methans. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 71; C. 1923. I. 898.) Es wurden krystallograph. folgende Verbb. untersucht: I. Chlorbromacetmethylamid,  $\text{CHClBrCONHCH}_3$ ; II. das entsprechende Äthylamid,  $\text{CHClBrCONH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ; III. Dichloracetäthylamid,  $\text{CHCl}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5$ ; IV. Dichloracetmethylamid,  $\text{CHCl}_2\text{CON}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ; V. Dichloracetäthylamid,  $\text{CHCl}_2\text{CON}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . I. gehört zum orthorhomb. System, die übrigen zum monoklinen. (Einzelheiten vgl. Original.) II. u. III. sind isomorph. Es wird nachgewiesen, daß das von MC KIE (Journ. Chem. Soc. London 123. 2213; C. 1923. III. 1601) festgestellte abnorme Verh. von Schmelzgemischen der Verbb. I. u. II. auf den Unterschied der Krystalstruktur zurückzuführen ist. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1441—44. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

HABERLAND.

Louis Hunter, Halogenierung von *s*. Dikaliumtetranitroäthan. Wss. Lsgg. von  $(\text{CK}[\text{NO}_2]_2)_2$  reagieren mit  $\text{Cl}_2$  nach I. unter B. von *s*. Dichlortetranitroäthan, mit KOH oder KJ reagiert diese Verb. nach IIa bezw. IIb. Mit KCN findet Hydrolyse statt zu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{ClCN}$ . —  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom- $\alpha,\beta,\beta$ -trinitroäthan kann nach III.

in *s. Di-K-tetranitroäthan* mittels KJ übergeführt werden, wobei das durch nebenhergehende Zers. gebildete  $\text{KNO}_2$  nitrierend wirkt. — Einw. von Br auf Di-K-tetranitroäthan erfolgt nicht analog I., sondern nach IV. — Früher (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 543; C. 1923. I. 1568) war die B. von Di-K-tetranitroäthan aus Brömpikrin mittels KJ zurückgeführt worden auf intermediäre Einw. von  $\text{KNO}_2$ , das bei einer Nebenrk. entstanden sein sollte. Vf. versuchte, die Ausbeute an Di-K-Salz durch Zugabe von  $\text{KNO}_2$  zu erhöhen; der Zweck wurde jedoch nicht erreicht, es entstand, wahrscheinlich nach V., das *K-Salz des Joddinitromethans*, jedoch kann die Verb. auch entstanden sein durch Einw. von frei gewordenem J auf eine aus Brömpikrin u. KJ gebildete Zwischenverb.; andere Salze als KJ ( $\text{KCN}$ ,  $\text{K-Acetat}$ ) bewirkten die Umsetzung nicht.



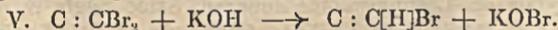
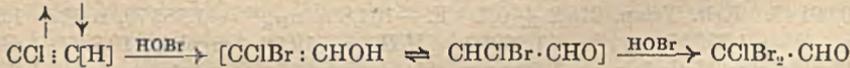
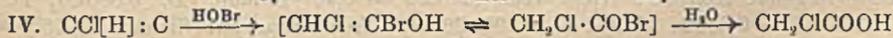
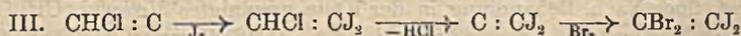
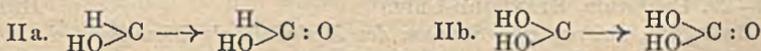
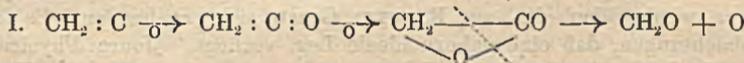
Versuche. *s. Dichlortetranitroäthan*,  $\text{C}_2\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$ , B. nach I. in W. bei Ggw. von Na-Acetat (Kältemischung), weißes Pulver, ll. (z. T. unter Zers.) in organ. Mitteln; sublimiert schon bei gewöhnlicher Temp.; Zers. beginnt bei 60–65° unter Entw. von Stickoxyden, F. 107°; mit Wasserdampf unter teilweiser Zers. flüchtig; durch sd. W. Zers. zu  $\text{CO}_2$ , Stickoxyden,  $\text{HCl}$  u. Dichlordinitromethan. Einw. von  $\text{KOH}$  u.  $\text{KJ}$  vgl. IIa bezw. IIb. — *Dibromdinitromethan*,  $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ . Darst. nach IV., gelbes Öl, das in alkoh. Lsg. mit  $\text{KJ}$  das K-Salz des Dibromdinitromethans (Explosionstemp. 145°) gibt. — *K-Salz des Joddinitromethans* (V.), durch Mischen wss.  $\text{KJ}$ - u.  $\text{KNO}_2$ -Lsg. mit alkoh. Brömpikrinlsg.; zuerst sich abscheidende Kristalle (Di-K-tetranitroäthan) entfernt, nach mehreren Stdn. B. von V.; aus h. W. orangefarbene Blättchen, Explosionstemp. 154–156°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1480–84. Bangor [Nord-Wales], Univ.) HABERLAND.

T. S. Patterson und John Robertson, *Die Zersetzung von Äthylenbromid durch Jodkalium- und Jodnatriumlösungen*. Die Einw. von  $\text{KJ}$  auf  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  in W. erfolgt nach  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 2\text{KJ} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KBr} + \text{J}_2$ . Die Rk. tritt nicht erst, wie BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 54. 517 [1862]) gezeigt hat, bei 275° ein, sondern schon bei gelindem Kochen der Mischung. Infolge sek. Rk. bildet sich hierbei auch eine geringe Menge  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ . Konz. Lsgg. von  $\text{KJ}$  bewirken eine raschere B. von  $\text{C}_2\text{H}_4$  als verd. Lsg.  $\text{KCl}$  oder  $\text{KBr}$  an Stelle von  $\text{KJ}$  bewirken keine Zers. des  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ . Einw. von  $\text{KJ}$  auf  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  gab nur wenig  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Mit Propylenbromid entstand *Propylen*, die Rk. verläuft schwierig. In alkoh. oder acet. Lsg. reagieren  $\text{KJ}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  nur wenig; reichlich  $\text{C}_2\text{H}_4$  wird in diesen Lsgg. mittels  $\text{NaJ}$  entwickelt; hier reagiert auch  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ , während mit  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  nur geringe Rk. stattfindet.  $\text{C}_2\text{H}_2$  wurde nicht festgestellt. — Bei der Rk. mit  $\text{NaJ}$  in Aceton entstand eine noch nicht identifizierte Verb., die auch aus  $\text{NaJ}$  in Aceton +  $\text{J}$  entsteht, schwach grüne Nadeln, F. ca. 74°, nicht unkrystallisierbar, an Luft sich rasch zers., beständig in Acetonatmosphäre. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1526–27. Glasgow, Univ.) HABERLAND.

H. van Risseghem, *Berichtigungen zu den Messungen der Indices von Hexanen*

und Hexenen, erschienen in dieser Zeitschrift 31. 65–66 und 218–19; 32. 148–49. (Vgl. C. 1922. III. 240. 1923. I. 30. III. 1450.) Alle Zahlenangaben in den zitierten Arbeiten sind um +1 für  $n_{H\beta}$  u. um +4 für  $n_{H\gamma}$  in der 4. Dezimale zu erhöhen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 115–19. Brüssel, Univ.) NITSCHÉ.

**Edith Hilda Ingold (Usherwood), Tautomerie von Dyaden.** Teil II. *Acetylen und seine Halogenderivate.* (I. vgl. USHERWOOD, Journ. Chem. Soc. London 121. 1604; C. 1923. I. 47.) Verschiedene Rkk. von  $C_2H_2$  sowie seiner Halogenderivv. deuten darauf hin, daß das Gas in 2 tautomeren Formen reagiert: als  $HC\equiv CH$  u. als *Isoacetylen*  $C\equiv CH[H]$ . Die Anwendung des in der vorigen Mitteilung beschriebenen thermodynam. Verf. deutet darauf hin, daß  $C_2H_2$  bei gewöhnlicher Temp. zu 1% aus Isoacetylen besteht; bei 200–300° ist die Konz. größer. Die Anwesenheit von Isoacetylen ergibt sich auch aus der Oxydation des Gases; schon GAUTIER (LIEBIGS Ann. 147. 313 [1869]) hat vermutet, daß das erste Oxydationsprod. des Isoacetylens ein Keten sein muß:  $R_2C:C + O \rightarrow R_2C:C:O$ , eine Ansicht, die durch die experimentellen Befunde LAWRIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 489 [1906]) gestützt worden ist. BONE u. ANDREW (Journ. Chem. Soc. London 87. 1232 [1905]) erhielten durch Oxydation von  $C_2H_2$  Formaldehyd u. CO. Vf. konnte jetzt nachweisen, daß hierbei ein Keten als Zwischenprod. gebildet wird; die Rk. verläuft anscheinend nach I. Die weitere Oxydation zu HCOOH u.  $CO_2$  könnte nach IIa bzw. b stattfinden. — Die chem. Eigenschaften des *Chloracetylens* deuten ebenfalls darauf hin, daß diese Verb. bei gewöhnlicher Temp. dem Gleichgewicht  $[H]C:Cl \rightleftharpoons C:CCl[H]$  entspricht. So entsteht durch Einw. von J ein *Chlordijodäthylen*, das in *Dijodacetylen* u. *Dibromdijodäthylen* überführbar ist (Schema III), welches letzteres, wie LAWRIE (l. c.) gezeigt hat, mit  $CHBr_2COOH$  in Zusammenhang gebracht werden kann. Daß das Cl-Deriv. andererseits auch die n. Struktur hat, ergibt sich aus seiner Überführbarkeit in *s. Trichlorbenzol*. Noch deutlicher zeigen sich die tautomeren Formen von  $C_2HCl$  bei Einw. von HOBr (Schema IV.). — Die *Dihalogenacetylene* zeigen in ihrem ganzen Verh., daß sie nur als Isoacetylderivv. aufgefaßt werden müssen. Ihre Struktur (z. B.  $C:CBr_2$  oder  $C:CJ_2$ ) ist durch den Mangel eines beweglichen H bedingt. Diesen Mangel suchen die Verbh. in Ggw. von KOH auszugleichen, sie werden dadurch sofort zu den Monohalogenderivv. reduziert (Schema V.); auf diese Rk. ist der Umstand zurückzuführen, daß Verss. der Vf. zur Darst. von Dichlorisoacetylen stets nur zu Monochloracetylen geführt haben.



**Versuche.** Oxydation von Acetylen. Zum Nachweise des intermediär entstehenden Ketens wird das  $C_2H_2$ -Luftgemisch (100:1) durch eine am Ende capillar ausgezogene weite Glasröhre; die auf 290–300° erwärmt wird, geleitet. Die Capillare wird vor Erwärmung geschützt. Nach einer bestimmten Zeit wird die Röhre rasch abgekühlt; wird das durchströmende Gasgemisch in eine Lsg. von p-Bromanilin in Bzl. 1½ Stdn. lang eingeleitet, nach Entfernung des Lösungsm. der Rückstand zur Entfernung von  $CH_2(NHC_6H_4Br)_2$  u.  $CH_2:NC_6H_4Br$  mit HCl

gewaschen, so bleibt schließlich *p*-Bromacetanilid, aus  $\text{CCl}_4$ , F. 164,5—166°, zurück. In gleicher Weise ließ sich nach 8½-std. Einleiten des Gasgemisches in *p*-Toluoldinsg. *Acet-p-toluidid*, aus  $\text{CCl}_4$ , F. 147—149°, nachweisen. Diese beiden Acetamide beweisen die B. von Ketten bei der Oxydation. — *Monochloracetylen*; zur Darst. wurde die von HOFMANN u. KIRMREUTHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4234 [1909]) angegebene Methode wie folgt verändert: 50 g Dichloräthylen + 150 ccm A. läßt man unter Rühren zufließen zu Lsg. von 100 g  $\text{HgCl}_2$  + 45 g  $\text{NaCN}$  + 100 g KOH in 800 ccm W.; das so gebildete Hg-Salz (10 g), aus Chlf. F. 186°, wird in 500 ccm einer wss. Lsg. von 10 g  $\text{NaCN}$  + 5 g KOH suspendiert, die Luft durch  $\text{N}_2$  verdrängt u. das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erwärmt. Das entstehende Monochloracetylen hat sehr unangenehmen Geruch, an gelben P u. Carbylamine erinnernd, ist äußerst explosiv u. kann, verd. mit  $\text{N}_2$ , durch festes  $\text{CO}_2$  + Ä. zu einer farblosen Fl. kondensiert werden, Kp. — 32 bis — 30°, darüber explodierend. Ag-Salz sowohl in feuchtem als auch in trockenem Zustand wie auch unter W. äußerst explosiv. — *Dijodisoacetylen*; durch Einleiten des vorigen in Bzl. + J entsteht *Verb. C<sub>2</sub>HClJ<sub>2</sub>*, Kp.<sub>35</sub> 118°, beim Behandeln mit alkoh. KOH,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  oder h. alkoh.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  in die Dijodisoverb. übergehend, aus PAc. F. 78°. — *s. Trichlorbenzol*; durch Überleiten des mit  $\text{N}_2$  verd. Monochloracetylens über eine 100 Watt-Lampe; aus Essigesterlsg. Nadeln, F. 63°. — Einw. von wss. HOCl-Lsg. + gesätt.  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Lsg. auf wss. Lsg. von Monochloracetylen führte nach mehrstäglichem Stehen zur B. von *Chloressigsäure*, *Chloralhydrat* (Oxim F. 98°) u. *Dichloracetaldehydhydrat*, F. 56—57°. — Einleiten des Gases in 5%ig. HOBr-Lsg. bei 0° führte zu *Chloressigsäure* u. *Chlordibromacetaldehydhydrat*, aus  $\text{CS}_2$ , F. 51—52°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1528—37. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

HABERLAND.

George S. Parks und Julius Rae Schwenck, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Gemischen von Äthyl- und n-Propylalkohol*. Die beim Mischen von A. u. *n*-Propylalkohol auftretende Wärmetönung liegt bei allen Verhältnissen der Komponenten unterhalb 5 cal pro Mol Gemisch, die Volumkontraktion ist sehr gering, durchschnittlich 0,025%. Die DD. u. Brechungsindices der verschiedenen Gemische sind prakt. gradlinige Funktionen der gewichtsmäßigen Zus. Die Viscositäten liegen durchschnittlich ca. 0,65% höher als die nach der Kubikwurzelgleichung von KENDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1776; C. 1921. I. 701) errechneten. Auch die bei 25° gemessenen Partialdrucke der beiden Komponenten liegen nur wenig über den aus RAOULTS Gesetz sich ergebenden. Es folgt aus den Beobachtungen, daß eine nahezu ideale Lsg. vorliegt. (Journ. Physical Chem. 28. 720—29. California, STANFORD-Univ.)

HERTER.

A. Bourgom, *Beitrag zum Studium des Methylals als Lösungsmittel*. Sorgfältig durch Dest. über Na u. Behandlung in der Kälte gereinigtes *Methylal*,  $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ , zeigte folgende Konstst.: Kp.<sub>760</sub> 42,3° ( $d t/d p = 0,40^\circ/10 \text{ mm}$ ).  $D.^\circ$  0,88546,  $D.^{15}$  0,86657,  $D.^{20}$  0,86027 ( $d D/d t = 0,00126/1^\circ$ ). Ausdehnungskoeffizient (0—15°) = 0,00145. Krit. Temp.  $215,2 \pm 0,2$ . F. — 104,8°.  $n_{\text{D}}^{16} = 1,35379$ ,  $n_{\text{D}}^{15} = 1,35553$ ,  $n_{\text{H}\beta}^{16} = 1,35957$ ,  $n_{\text{H}\gamma}^{16} = 1,36290$ .  $[\text{M}R]_{\text{D}} = 19,66$  (berechnet 19,34). — Bei der Unters. des Methylals als Lösungsm. für anorgan. Salze zeigte es sich, daß NaCl, KBr,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  in Methylal unl. sind. — Löslichkeitsbestst. von  $\text{HgJ}_2$ , F. 253,9° (aus Methylal), ergaben 3,81% (20°), 4,07% (25°), 4,19% (30°), 4,56% (53°), 5,12% (63°), 5,32% (67°), 5,56% (71°), 5,80% (74°), 5,93% (77°), 5,99% (79°), 6,05% (81°), 7,89% (123°), 8,00% (136,5°), 8,14% (166°); bei 125° (7,96%) liegt der Umwandlungspunkt von  $\text{HgJ}_2$  (rot) in  $\text{HgJ}_2$  (gelb). Die krit. Temp. von  $\text{HgJ}_2$ -Lsgg. in Methylal liegen zwischen 218 u. 228,5° für Konz. zwischen 4,57 u. 23,37%.

Es wurde ferner das System *Methylal-W.* untersucht. DD. von Methylal-W.-Lsgg.: D.<sub>4</sub> 0,88800 (99,04% Methylal), 0,89054 (98,00%), 0,89235 (97,30%), 0,89298 (97,00%), 0,95501 (80,16%), 0,99747 (21,00%), 0,99928 (6,20%). Indices bei 16°: n<sub>D</sub> = 1,35668 (96,90% Methylal), 1,33811 (8,60%), 1,34209 (15,30%), 1,34980 (30,90%). — Es wurden außerdem die Gefrierpunkts- u. Siedepunktskurven des heterogenen Gleichgewichts Methylal-W. bestimmt; das Kp.-Minimum liegt bei 42,05° (98,60% Methylal).

Bei der Umsetzung von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr mit Trioxymethylen zur Darst. von *n-Amylalkohol* erwies sich die Verwendung von Methylal vorteilhafter als die von Ä., da die Rk. bedeutend lebhafter u. schneller verläuft u. bessere Ausbeuten (70%) liefert. — *n-Amylalkohol*, Kp.<sub>760</sub> 137,95°; D. 0,83947; D.<sub>15</sub> 0,82445. Bei der Darst. von C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH unter Verwendung von Methylal gelang es, ein Prod. zu isolieren, Kp. 220—221°, das sich als *Formaldehyddi-n-amylicetal* erwies, F. —48°. — Die Einw. von Organomagnesiumverb. bereitet unter Verwendung von Methylal, auf Nitrile führte zu denselben Prodd., wie sie bei Anwendung von Ä. erhalten wurden (vgl. BARY, Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 397; C. 1923. III. 123 u. BAERTS, Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 421; C. 1923. III. 124). So konnten bei der langsam verlaufenden Umsetzung von 1 Mol. Butyl-MgBr in Methylal mit 1 Mol. Valeronitril nach Abtreiben des Methylals, Zers. mit W. u. Extraktion mit Ä. folgende Prodd. isoliert werden: *Dibutylketon*, Kp. 184,5—185,5°; F. —4,80° (?) (—48,0°? Der Ref.), u. *Tributylcarbinol*, Kp.<sub>16</sub> 177—178°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 101—15. Brüssel, Univ.)

NITSCHÉ.

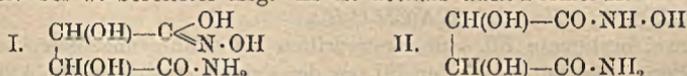
Ram Rao Parvatiker und Basil Charles Mc Ewen, *Untersuchungen über gegenseitige Löslichkeit*. Teil III. *Die gegenseitige Löslichkeit von Glycerin und Amino- und Hydroxyverbindungen*. (II. vgl. Mc EWEN, Journ. Chem. Soc. London 123. 2284; C. 1923. III. 1560.) Die obere krit. Lösungstemp. für das Gemisch *Glycerin-m-Toluidin* beträgt 120,5°, die untere 6,7°. Ein Vergleich mit den früher untersuchten Gemischen mit o- u. p-Toluidin zeigt, daß die gegenseitige Löslichkeit in Glycerin mit der Entfernung der CH<sub>3</sub>- von der NH<sub>2</sub>-Gruppe zunimmt. Die Mischbarkeit von Glycerin mit sekundären u. tertiären Aminen nimmt um so mehr ab, je größer die am N sitzenden Alkylgruppen sind: obere krit. Lösungstemp. für Glycerin + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>3</sub> 224,5°, + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 273°, + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 287°, + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> über 300°; hohe krit. Lösungstemp. zeigen sich auch bei Glycerin + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Sind zwei bestimmte Fl. mit einer dritten vollständig mischbar, so kann die Unterscheidung, welche der beiden Fl. zu der dritten eine größere „Affinität“ hat, oft durch Substitution in den beiden ersten Fl. versucht werden. So ergab sich bei einem Vergleich von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, nachdem beide in die o-CH<sub>3</sub>-Deriv. übergeführt worden waren, daß o-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> beim Mischen mit Glycerin hierin weniger l. ist als o-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH. — Der Eintritt einer OCH<sub>3</sub>-Gruppe in o-Stellung zu OH in einem Phenol (vgl. I. e.) kann gegenüber dem Phenol Änderungen in der vollständigen Mischbarkeit mit Glycerin hervorrufen, die sich auf folgende Arten äußern können: 1. geringe Steigerung der gegenseitigen Mischbarkeit infolge der Affinität des O in OCH<sub>3</sub> zu O in Glycerin-OH-Gruppen; 2. geringe Abnahme der Mischbarkeit, dadurch bedingt, daß die O-Atome in OII u. OCH<sub>3</sub> des Benzolkerns sich gegenseitig beeinflussen u. die übrigbleibende Affinität zu O des Glycerin-OH infolgedessen sehr gering ist. 3. Abnahme der gegenseitigen Löslichkeit infolge ster. Hinderung der OCH<sub>3</sub>-Gruppe auf die o-ständige OH-Gruppe. Beispiele für 1. Fall: *Brenzcatechindimethyläther*, *Resorcin-* u. *Hydrochinondimethyläther* + Glycerin haben obere Lösungstemp. von über 240°, *Pyrogalloltrimethyläther* von 230,5°. — Die Abnahme der gegenseitigen Mischbarkeit (Fälle 2 u. 3) wird durch (vgl. auch I. e.) ster. Hinderung (Fall 3) mehr als nach 2. bedingt. — Der geringere

„Lösungsdruck“ zwischen  $C_6H_5NH_2 + \text{Glycerin}$  gegenüber  $C_6H_5OH + \text{Glycerin}$  zeigt, daß die Affinität zwischen O-Atomen der OII-Gruppen größer ist als zwischen O von OH u. N einer  $NH_2$ -Gruppe. Die Abnahme der Mischbarkeit von *o*-Anisidin + Glycerin ist ebenfalls auf ster. Hinderung durch die  $OCH_3$ -Gruppe auf  $NH_2$  bedingt; die obere krit. Lösungstemp. für dieses Gemisch ist höher als für *Guajacol* + Glycerin. Ersatz der  $CH_3$ -Gruppe in  $o\text{-}CH_3\cdot C_6H_4NH_2$  durch  $OCH_3$  erhöht die Löslichkeit in Glycerin; es ergibt sich hieraus, daß die Affinität zwischen O von  $OCH_3$  u. O von Glycerin-OH wirksamer hervortritt als die ster. Hinderung, die durch  $OCH_3$  hervorgerufen wird, u. auch als der Einfluß, den O u. N im Benzolkeru aufeinander ausüben; in diesen letzten beiden Fällen würde, falls sie überwiegenden Einfluß haben, eine Abnahme der Löslichkeit sich zeigen müssen. — Ersatz von  $CH_3$  in  $o\text{-}CH_3C_6H_4OH$  durch  $OCH_3$  vermindert die Löslichkeit in Glycerin; es muß daher angenommen werden, daß die ster. Hinderung durch  $OCH_3$  zusammen mit dem Einfluß, den die beiden O-Atome im Kern aufeinander ausüben, wirksamer hervortritt als die Affinität zwischen O von  $OCH_3$  u. O von Glycerin-OII. — *p*-Anisidin u. Glycerin sind über dem F. des ersteren ( $57,1^\circ$ ) in allen Verhältnissen mischbar, ebenso *n*-Butylamin u. *i*-Butylamin. Wie bei den arom. Aminen bewirkt eine in einer Seitenkette stehende  $NH_2$ -Gruppe auch bei *aliph.* Aminen erhöhte Mischbarkeit mit Glycerin. — Einführung von mehr als einer  $NH_2$ - oder OII-Gruppe oder gleichzeitige Einführung beider erhöht die Löslichkeit in Glycerin, solche Verbb. sind mit dem Lösungsm. in fast allen Verhältnissen mischbar; Einführung von Alkylgruppen setzt die Löslichkeit jedoch auch hierbei herab (Beispiele im Original). Heterocycl. Verbb. (*Pyridin*, *Piperidin*,  *$\alpha$ -Picolin*, *Chinolin*) sind mit Glycerin in allen Verhältnissen mischbar. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1484—92. Hyderabad, The Nizam's Coll.)

HABERLAND.

**A. J. A. Guillaumin**, *Wirkung von Hydroxylamin auf Weinsäureäthylester*. In alkoh. Lsg. gaben 103 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) des Esters mit 2 Mol. Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temp. in 10 Tagen unter langsamer Gasentw. 35 g Krystalle, die sich als *Tartramhydroxamsäure* (I) erwiesen, F.  $170\text{--}172^\circ$  (Zers.),  $[\alpha]_D^{18} = 96^\circ 30'$  (in W.,  $c = 0,0306$ ) (Mutarotation), ll. in W., unl. in A., Ä., Aceton, Essigsäure, Bzl.,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ . Gibt keine Fällung mit Cu-Acetat, dagegen kirschrote Färbung mit  $FeCl_3$ , relativ schwach in frisch mit k. W. bereiteter Lsg., stärker bei Stehen derselben, sofort sehr intensiv bei w. bereiteter Lsg. Es ist deshalb auch Formel II. in Betracht zu

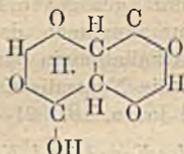
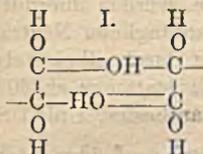


ziehen, die sich in W. erst in I. verwandeln würde. Schwache Säure, bei Zusatz von Glycerin quantitativ mit Phthalein titrierbar, reduziert energ. Acetylierung u. Benzoylierung liefern eine Anzahl von Verbb., von denen vorläufig angeführt: *Tetraacetylderiv.*, Krystalle, F.  $105^\circ$ , l. in W. u. A. — *Tribenzoylderiv.*, Krystalle (aus sd. Essigsäure), F.  $203^\circ$ , unl. in W., fast unl. in A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1986—88.)

SPIEGEL.

**Thomas Martin Lowry und John Outram Cutter**, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. Teil XI. *Das Molekulargewicht von Weinsäureäthylester und der Ursprung der anomalen Rotationsdispersion bei Weinsäure und ihren Derivaten*. (X. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 532; C. 1922. III. 1221.) **ASTBURY** (Proc. Royal Soc. London Serie A 102. 506; C. 1924. I. 162) hat die anomale Rotationsdispersion der *Weinsäure* darauf zurückgeführt, daß die Weinsäurekrystalle außer einem rechtsdrehenden C-Skelett auch noch eine linksdrehende Form enthalten, die, wenn sie die rechtsdrehende Form überlagern, die anomale Rotationsdispersion hervorrufen. Nach der Astburyschen Annahme müßte die Linksdrehung durch Polymerisation der Moll. größer werden. Vf. prüften daher Lsgg.

des Weinsäureäthylesters, die ebenfalls anomale Dispersion zeigen, in Formamid, Bzl.,  $C_2H_4Br_2$  u.  $C_{10}H_8$ . Es ergab sich, daß die experimentellen Befunde mit der Astburyschen Annahme in direktem Widerspruch standen. Der Ester existiert in zwei isomeren d- u. l-Formen: letztere wird in Lösungsmitteln, die die Polymerisation begünstigen (Bzl.,  $C_2H_4Br_2$  u.  $C_{10}H_8$ ) gebildet; die Polymerisation selbst jedoch ruft eine stärkere Rechtsdrehung oder verminderte Linksdrehung hervor. — Vf. wenden sich ferner gegen die von ASTBURY für die Weinsäure aufgestellte Strukturformel (I), wo die OH-Wasserstoffatome sich mit den COOH-H-Atomen eines zweiten Mol. berühren u. somit zur Polymerisation Veranlassung geben sollen. Schon der Umstand, daß die anomale Rotationsdispersion der Weinsäure bei der Veresterung bestehen bleibt, spricht gegen die Astburysche Formulierung. Vf. ziehen die früher von LOWRY u. BURGESS (Journ. Chem. Soc.



London 123. 2118; C. 1923. III. 1389) aufgestellte Formel II. vor. Experimentell wurde die kryoskop. Konstante des Formamids neu bestimmt (mittels  $CO[NH_2]_2$ ), als Mittelwert ergab sich  $5,18^\circ$ . In diesem Lösungsm. ist Weinsäureäthylester

bis zu einer Konz. von 16% monomolekular gel. Das Mol.-Gew. des Esters in Bzl. erreicht bis zur Konz. von 20% annähernd den doppelten Wert; die Rotation steigt bis zu 10%ig. Lsg. u. nimmt danach ab. — In  $C_2H_4Br_2$  tritt die Polymerisation schneller ein als in Bzl., womit gleichzeitig rasche Abnahme der Linksdrehung verbunden ist. — In  $70^\circ$  w.  $C_{10}H_8$  ist die Rechtsdrehung des Esters höher als in  $HCONH_2$  bei  $20^\circ$ ; die Polymerisation bei  $80^\circ$  ist in  $C_{10}H_8$  stärker als in Bzl. von gleicher Temp. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1465—70. Cambridge, Univ.) HA.

T. S. Patterson und Charles Buchanan, *Untersuchungen über optische Überlagerung*. Teil V. *d-sek-Octyl-i-tartrat*. (IV. vgl. PATTERSON u. PATTERSON, Journ. Chem. Soc. London 107. 142; C. 1915. I. 895.) Die Darst. des *d,l*-Weinsäure-*d*-*sek*-octylesters wurde durchgeführt, indem  $HCl$ -Gas 20 Stdn. lang bei  $80^\circ$  in ein Gemisch von 10 g *d,l*-Weinsäure + 30 g *d*-*sek*. Octylalkohol eingeleitet wurde. Danach bei  $100^\circ$  dest., Rückstand in Bzl. gel., nach Waschen mit  $Na_2CO_3$  u. W. Bzl. abdest., diesen Rückstand bei  $Kp. 200-208^\circ$  fraktioniert; Hauptmenge hat  $Kp. 208^\circ$ ,  $F. 33^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +0,42^\circ$ . Vergleicht man diesen Wert mit den  $[\alpha]_D^{17}$ -Werten der gleichen Ester der *d*- u. *l*-Weinsäure (+24,06, bzw. +2,06°, Mittel zwischen beiden +13,06°), so müßte die Rotation der *i*-Verb. gleich dem Mittel der Rotation der *d*- u. *l*-Verb. (= 13,06°) sein, wenn das Gesetz der opt. Überlagerung Gültigkeit hätte; es ergibt sich jedoch aus den angeführten Daten, daß es nicht zutreffend ist, das Prinzip ist zur Voraussage der Rotation also nicht anwendbar. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1475—76. Glasgow, Univ.) HABERLAND.

William Robert Fearon und Edward George Montgomery, *Die Chemie der Desaminierung von Aminosäuren*. Durch Oxydation in neutraler bzw. alkal. Lsg. mit  $H_2O_2$  oder besser  $KMnO_4$  wurde aus *Glycin*, *Sarkosin* u. *Alanin*, bisher aber nicht nachweisbar aus *Leucin*, *Cyansäure* erhalten, die danach als Zwischenprod. der Desaminierung aufgefaßt wird. Ihre B. ist vermehrt bei Ggw. von  $CH_2O$  oder *Glucose*. Sie ist nicht an Ringstruktur der Aminosäuren gebunden, da sie in deutlich alkal. Lsg. stärker auftritt als in neutraler. (Biochemical Journ. 18. 576 bis 582. Dublin, Trinity Coll.) SPIEGEL.

William Kershaw Slater, *Eine Neubestimmung der Verbrennungswärme von Glykogen, unter besonderer Berücksichtigung seiner physiologischen Bedeutung*. (Vgl. Journ. of Physiol. 58. 163; C. 1924. I. 1689.) Mit Rücksicht auf die Bedeutung dieses Wertes für die Erscheinungen bei der Muskeltätigkeit schien eine Neubest.

erwünscht, weil die älteren Bestst. mit Glykogen von zweifelhaftem Gehalt an W. angestellt wurden u. auch nicht die Verbrennungswärme in Lsg. berücksichtigen. Durch fraktionierte Dest. des von der Darst. her anhaftenden W. u. A. mit Bzl. wurde ein *Monohydrat*,  $(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O)_n$ , gewonnen, das über  $CaCl_2$  im Vakuum in ein *Halbhydrat*,  $(C_6H_{10}O_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O)_n$ , übergeht, aber nur schwer (15 Tage bei  $110^\circ$ ) völlig entwässert werden kann. Die gesamte Benetzung- u. Lösungswärme des Monohydrats wurde zu 8,8 cal. für 1 g gefunden, die Hydratierungs-, Benetzungs- u. Lösungswärme des Halbhydrats zu 11,9 cal., die Verbrennungswärme des trockenen Monohydrats bei 6 Bestst. an 2 Präparaten von Mytilusglykogen durchschnittlich zu 3844,8 cal. (3838,7—3853,7) bei 1 Best. an Ascarisglykogen zu 3833,6. Wird nur jener Durchschnittswert in Betracht gezogen, so errechnet sich der Verbrennungswert des Monohydrats in verd. Lsg. zu 3836 cal., also niedriger, als vom Vf. früher (l. c.) angenommen. Die dort gezogenen Schlüsse werden hierdurch nicht wesentlich geändert. Man muß nur annehmen, daß die anfängliche Neutralisation der Milchsäure teilweise durch Alkalalbumin (statt ganz durch alkal. Salze) bewirkt wird u. daß im Endzustande die Neutralisation ganz (statt nur zu 60%) durch jenes bewirkt wird. (Biochemical Journ. 18. 621—31. Manchester, Univ.) Sp.

**Carl Faurholt**, *Studien über Kohlendioxyd und Kohlensäure und über Carbaminat und Carbonate*. Es werden zunächst über die Gleichgewichts- u. Geschwindigkeitsverhältnisse in den Systemen  $CO_2$ -hydratisiertes  $CO_2$ -Bicarbonation-Carbonation an Hand zahlreicher graph. Darst. Aufschlüsse gegeben. Bzgl. der mathemat. Ausführungen über die Hydratisierungs- u. Anhydrierungskonstanten des  $CO_2$  bezw. des Carbonats sei auf das Original hingewiesen. Die Hydratisierung erfolgt in 2 Weisen gemäß: a)  $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$  u. b)  $CO_2 + OH^- = HCO_3^-$  u. verläuft wie ein monomolekularer Prozeß, wenn die Hydroxylionkonz. konstant gehalten wird. Die Anhydrierung geht nach den reziproken Gleichungen. Die Anhydrierung des Carbonats verläuft auch wie ein monomolekularer Prozeß, wenn die  $[H^+]$  konstant gehalten wird. In saurer Lsg. ist die Anhydrierung prakt. vollständig, die Hydratisierung nur in geringem Betrag — umgekehrt in alkal. Lsg. Die Werte für die 4 Geschwindigkeitskonstanten  $k_{CO_2}$ ,  $k_{CO_2 \cdot OH}$ ,  $k_{H_2CO_3}$  u.  $k_{KHCO_3}$  — werden mathemat. abgeleitet u. sind in Tabellen wiedergegeben. — Der Übergang von Carbaminat in Carbonat verläuft in 2 Stufen: 1. Dissoziation des Carbaminats in  $CO_2$  u. Amin; 2. Hydratisierung des  $CO_2$  zu Kohlensäure, Bicarbonation u. Carbonation. Die Gleichgewichts- u. Geschwindigkeitsverhältnisse werden hier von der Dissoziation des Carbaminats beeinflusst, die „momentan“ gedacht werden kann — aber in stark alkal. Lsg. verlangsamt ist, was eine Korrektur der aus dem ersten Teil der Arbeit übernommenen Geschwindigkeitskonstanten der Kohlensäure erfordert. Zwischen dem Gebiet in schwächer alkal. Lsg., wo Carbaminat u.  $CO_2$  dauernd miteinander im Gleichgewicht sind, u. dem Gebiet in stark alkal. Lsg., wo die Dissoziation des Carbaminats in  $CO_2$  u. Amin prakt. vollständig verläuft, muß ein Übergangsgebiet liegen, weshalb der Kurvenverlauf nicht durch einen scharfen Knick den Einfluß der Zeiterscheinung der Dissoziation erkennen läßt. Dies ist das Gebiet, das von dem schneller verlaufenden reziproken Prozeß der Carbaminatdissoziation beeinflusst wird. Auf den mathemat. Teil der Abhandlung u. die zahlreichen Tabellen kann hier nicht eingegangen werden. (D. Kong. Vet.-og Laudsbohjskole Aurskrift 1924. 3—122. Kopenhagen.) HORST.

**Allan Willy Bernton, Harry Raymond Ing und William Henry Perkin jun.**, *Untersuchungen über die Konfiguration von zweibasischen  $\alpha, \alpha'$ -Dibromsäuren*. Teil II. *Derivate der Adipinsäure*. (I. vgl. PERKIN jun. u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 119. 1392; C. 1922. I. 87.) Der niedriger schm. Diäthylester der  $\alpha, \alpha'$ -Dibromadipinsäure (F.  $9,5^\circ$ ) von der Säure mit F.  $139^\circ$  herstammend, gibt bei

Einw. von Na-Malonester dieselbe Verb., die der höher schm. Ester (F. 67°) bei gleicher Behandlung gibt (vgl. l. c.); bei der Hydrolyse entsteht auch hier *d,l-trans-Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure*. Die Methylester der beiden Dibromadipinsäuren existieren in 2 Modifikationen, einer ist krystallin. (F. 75°), der andere fl.; letzterer wird durch Vakuumdest. in ersteren übergeführt; die Umwandlung findet langsamer auch bei gewöhnlicher Temp. statt; beide Ester gehen, mit Na-Malonmethylester behandelt, über in *Cyclopentan-1,2,2,3-tetracarbonsäuremethylester*, der bei der Hydrolyse unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> *d,l-trans-Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure* gibt. — Der Dibromadipinsäureäthylester (F. 67°) gibt mit Na-Acetessigester *2-Acetylcyclopentan-1,2,3-tricarbonsäureäthylester*. — Einw. von Na-Benzoylessigsäureäthylester auf die beiden isomeren Dibromadipinsäureäthylester führt zu *2-Benzoylcyclopentan-1,2,3-tricarbonsäureäthylester*. — Die beiden isomeren Dibromadipinsäuremethylester reagieren mit Na-Cyanessigsäuremethylester unter B. von I, woraus unter Hydrolyse wahrscheinlich II entsteht. Wird I jedoch mit sd. HCl behandelt, so entsteht ein Gemisch von *cis-* u. *trans-Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure*. — Die CH<sub>3</sub>-Ester der  $\alpha,\alpha'$ -Dijodadipinsäuren existieren in zwei Formen (F. 112 u. 63°); die letztere gibt mit Na-Cyanessigsäuremethylester ebenfalls I, daneben entsteht stets auch der Ester mit F. 112°. Aus diesen Verss. ergibt sich, daß die Ester mit niedrigerem F. in die höher schm. sich umlagern. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wird durch den Gehalt an CH<sub>3</sub>ONa bezw. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bedingt; alkoh. KOH oder NH<sub>3</sub> bewirken die Umlagerung ebenfalls. Die l. c. ausgesprochene Ansicht, daß die  $\alpha,\alpha'$ -Dibromadipinsäure mit F. 193° die *racem.* Form, die Säure mit F. 139° die *meso*-Form ist, erhält dadurch, daß das Einwirkungsprod. von Na-Malonester auf erstere bei der Hydrolyse *d,l-trans-Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure* gibt, eine weitere Bestätigung. Entsprechend müssen die  $\alpha,\alpha'$ -Dijodadipinsäuren mit F. 213 u. 170° als *racem.* u. *meso*-Form angesehen werden.



Versuche. *Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus W. F. 184°. — *Triamid der Säure*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus W. Nadeln, F. 274°, unl. in A., Ä. u. Aceton. — *Methylester der Cyclopentan-1,2,2,3-tetracarbonsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH F. 82–84°, l. in A., Aceton, Bzl., Chlf. u. Lg. Durch Hydrolyse mit methylalkoh. KOH entsteht hieraus *trans-Cyclopentantricarbonsäure*, F. 184°, mittels sd. konz. HCl ein Gemisch der *cis-* u. *trans*-Säure, F. 154° (Rohprod.). — *Äthylester der 2-Acetylcyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>, ölig, Kp.<sub>16</sub> 181–190°; bei der Hydrolyse entsteht *trans-Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure*. — *Äthylester der 2-Benzoylcyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure*, C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub>, ölig, Kp.<sub>14</sub> 235–242°; Hydrolyse mittels methylalkoh. KOH führt zum K-Salz der Cyclopentantricarbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>K<sub>3</sub>, u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOK. — *Methylester der 2-Cyancyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N (I), aus Ä. monokline Krystalle, F. 83–84°; durch Hydrolyse mittels sd. konz. HCl entsteht ein Gemisch von *cis-* u. *trans-Cyclopentantricarbonsäure*. — *Dimethylester der Cyclopentanetetracarbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, 1 H<sub>2</sub>O (II), B. analog vorigem mittels konz. HCl bei gewöhnlicher Temp. aus W. F. 114–115°. — *Methylester der  $\alpha,\alpha'$ -Dibromadipinsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>; durch Bromieren von Adipylchlorid u. Eingießen des Reaktionsprod. in CH<sub>3</sub>OH scheidet sich der Ester mit F. 75° ab; Eingießen der Mutterlauge in W. gibt die fl. Form des Esters, Kp.<sub>14</sub> 169–170°, Kp.<sub>99</sub> 176–178°. — *Methylester der  $\alpha,\alpha'$ -Dijodadipinsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>J<sub>2</sub>; Darst. aus Dibromadipylchlorid durch Eingießen in CH<sub>3</sub>OH, Lösen des Nd. in CH<sub>3</sub>OH u. Kochen mit überschüssigem NaJ; nach Zugabe von W. ausfallendes Öl in CH<sub>3</sub>OH gel., danach fraktioniert aus PAe. umkrystallisiert; F. 111–112° u. F. 60–63°, letzterer aus Aceton, F. 63°. — *Diamid der  $\alpha,\alpha'$ -Dijodadipinsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus vorigem Ester (F. 63°) in CH<sub>3</sub>OH +

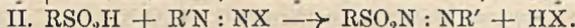
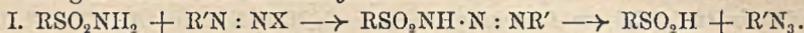
$\text{NH}_3$ ; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  F. 238°. — *Diamid der  $\alpha, \alpha'$ -Dibromadipinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus den Dibromadipinsäuremethylestern durch Schütteln mit konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; aus W. Krystalle, die bei 180° anfangen zu verkohlen, F. 196°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1492—1502. Oxford, Dyson Perrins Lab.) HABERLAND.

Edmund Arthur O'Connor, *Einige aus Essigsäure und dem Homologen des Anilins zusammengesetzte binäre Systeme*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 400; C. 1921. III. 302.) Untersucht wurden die Systeme  $\text{CH}_3\text{COOH} + o-, m-, p\text{-Toluidin}$ , *Mesidin* u. *Dimethylanilin*. Es ergab sich, daß primäre arom. Amine, die keine zu  $\text{NH}_2$  o-ständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe enthalten, sich mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  wie Anilin (vgl. l. c.) im Verhältnis 1 Amin : 2  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kombinieren; Amine mit zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe o-ständigem  $\text{CH}_3$  bilden mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Verbb. der Form 1 Amin : 1  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  scheint  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sich nur in geringem Maße zu kombinieren. Erhalten wurden: *Verb.*  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , aus o-Toluidin, F. 24,8°. — *Verb.*  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ ,  $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  aus m-Toluidin +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (äquivalente Mengen) bei -50°; existiert in 2 Modifikationen, F. 10,0° u. 7,3°, letztere ist metastabil. — *Verb.*  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ ,  $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , aus p-Toluidin, F. 48°. — *Verb.*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , aus Mesidin, F. 18,9°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1422—27. Brisbane, Univ.) HABERLAND.

Heinrich Goldschmidt, Sigrid Johnsen und Edith Overwien, *Neue Studien über die Diazoamidumlagerung*. Die Umlagerung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  wird in Anilinsgg. durch Säuren beschleunigt. Die Lsgg. waren an *Diazoaminobenzol* ca. 0,25 molar; die organ. Säuren wurden in Form ihrer Anilinsalze zugefügt, die organ. als solche. Die nach der monomolekularen Formel berechneten Reaktionskonstanten (Zeiteinheit = Stde) sind für 0,1-n. Säuren bei 45°: *HCl* 0,0896, *HNO}\_3* 0,131, *HBr* 0,1646, *1-2-C}\_6\text{H}\_4(\text{OH})(\text{COOH})* 0,0159, *1-3-5-C}\_6\text{H}\_3(\text{NO}\_2)\_2(\text{COOH})* 0,0168, *1-2-C}\_6\text{H}\_4(\text{NO}\_2)(\text{COOH})* 0,00974, *1-3-C}\_6\text{H}\_4(\text{NO}\_2)(\text{COOH})* 0,00243, *1-2-C}\_6\text{H}\_4\text{Br}(\text{COOH})* 0,00222, *1-3-C}\_6\text{H}\_4\text{Br}(\text{COOH})* 0,000764,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  0,000182, bei 25°: *HCl* 0,00686, *HNO}\_3* 0,00950, *HBr* 0,0123, *1-2-C}\_6\text{H}\_4(\text{OH})(\text{COOH})* 0,00157. Die Reaktionskonstanten wachsen mit der Konz. der Säure rascher, als diese Konz. (Ausnahmen: *HCl* u. *HNO}\_3*), u. zwar um so rascher, je schwächer die Säure ist. Der absol. Betrag der Konstanten steht in keinem sichtbaren Zusammenhang mit der Stärke der Säuren. Ein Zusatz von W. (0,5—1-n.) schwächt die Wrkg. starker Säuren, begünstigt die von schwachen Säuren: für 0,1-n. *HCl* u. 1-n. W. ist die Konstante 0,0809 (45°), für 0,1-n. o-Nitrobenzoesäure u. 1-n. W. ist sie 0,0139. — Um über die Dissoziation der bei der Aufslg. von Säuren im Anilin entstehenden Salze orientiert zu werden, haben Vf. die Leitfähigkeiten von Anilinsgg. gemessen. Die benutzten Salze: *Phenyltrimethylammoniumchlorid*, -bromid u. -jodid, *Anilinchlorhydrid*, -nitrat u. -bromhydrid, das letzte mit Zusatz von *Pyridin*,  $\alpha$ -*Pikolin*, *s-Kollidin* u. *Diäthylbenzylamin*;  $\alpha$ -*Pikolinbenzoat*, -o-nitrobenzoat, -m-nitrobenzoat, -o-brombenzoat, -salicylat, -s-dinitrobenzoat, *s-Kollidin-o-nitrobenzoat*, -m-nitrobenzoat, -o-brombenzoat, *Diäthylbenzylamin-o-nitrobenzoat*, -m-nitrobenzoat u. -o-brombenzoat. Das Minimum der molekularen Leitfähigkeit  $\lambda$  liegt bei Salzen quaternärer Basen zwischen 80 u. 160 Mol/l, bei Anilinsalzen zwischen 40 u. 80 Mol/l. Der Zusatz von fremden Basen zu Anilinsalzlsgg. steigert die  $\lambda$ , wobei die stärksten Basen meist die wirksamsten sind. W. erhöht  $\lambda$  in allen Fällen. Diese Erscheinung, wie auch die Zunahme der katalyt. Wirksamkeit der Anilinsalze schwacher Säuren beruht auf der dissoziierenden — infolge der großen DE. — Wrkg. des Wassers. Im Falle starker Säuren, wo die Dissoziation schon nahezu vollständig ist, tritt ein anderer Vorgang hervor: die Zers. des katalysierenden Ions  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + (\text{H}_3\text{O}^+)$ , was die Hemmung des katalyt. Einflusses der starken Säuren durch W. erklärt. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 251—65. Kristiania, Univ.) BIKERMAN.

Pavitra Kumar Dutt, *Einwirkung von Diazosalzen auf Methansulfonamide*. Vgl. DUTT, WHITEHEAD u. WORMALL, Journ. Chem. Soc. London 119. 2088;

C. 1922. I. 952.) Die l. e. beschriebene Einw. von Diazosalzen auf aromat. Sulfonamide läßt sich auch auf *aliph. Sulfonamide* übertragen (Gleichungen I. u. II.). Mit  $C_6H_5N_2Cl$  lassen sich die beiden Stadien der Rk. gut trennen; mit  $p-CH_3 \cdot C_6H_4N_2Cl$  ist die Rk. dagegen so schnell, daß die I. entsprechende Zwischenverb. nicht isoliert werden kann. — Einw. von  $C_6H_5N_2Cl$  auf Toluol- $\omega$ -sulfonamid führt neben teerigen Prodd. nur zu *Phenylazoimid*.



Versuche. *Methansulfonamid*. Darst. 100 g  $(CH_3)_2SO_2$  zutropfen lassen zu sd. Lsg. von 300 g  $Na_2SO_3 + 375$  cem W. + 125 cem  $CH_2OH$ ; nach Eindampfen Rückstand mit 80% A. extrahieren; hieraus das Na-Salz der *Methansulfonsäure*; dieses wird mittels  $POCl_3$  in das *Säurechlorid* übergeführt, Kp. 152—159°; hieraus das *Säureamid*, aus Bzl.-A. monokline Tafeln, F. 84—85°; l. in organ. Mitteln, W. u. wss. Alkalien. — Einw. von  $C_6H_5N_2Cl$ -Lsg. auf das Amid in W. + NaOH, Extraktion der Lsg. mit Ä. gibt aus äth. Lsg. *Phenylazoimid*; die wss. Schicht, erneut mit  $C_6H_5N_2Cl$  versetzt, gibt *Verb.  $CH_3SO_2 \cdot N : NC_6H_5$* ; aus A. gelbe Nadeln, F. 71—72° (Zers.). — *Verb.  $CH_3SO_2 \cdot N : NC_6H_7$* , B. analog voriger aus  $p-CH_3 \cdot C_6H_4N_2Cl$ , aus A. F. 112—113° (Zers.). Nebenbei entsteht *p-Tolylazoimid*. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1463—65. Leeds, Univ.)

HABERLAND.

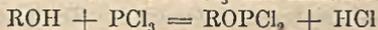
Erwin B. Kelsey, *Untersuchungen über Amine*. IX. *Einige chemische Eigenschaften von Aminoacetphenylanilid*. (VIII. vgl. HILL u. KELSEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1704; C. 1921. I. 133.) In einer früheren Mitteilung hatten HILL u. KELSEY (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2357; C. 1923. I. 1088) gezeigt, daß Isothiocyanate sich leicht in Thiohydantoine umlagern:  $RNHCOCH_2NCS \longrightarrow$

$RN \cdot CS \cdot NHCH_2CO$ . Es wurden nunmehr Verss. angestellt, um Isothiocyanacetäthylanilid,  $C_6H_5N(C_2H_5)COCH_2NCS$ , u. das entsprechende Phenylanilid,  $(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot CO \cdot CH_2NCS$ , darzustellen, die diese Hydantoinumlagerung nicht erleiden können. Die Darst. dieser Derivv. auf dem in Mitt. VIII. beschriebenen Wege gelang jedoch nicht. Aus den Ergebnissen der Unters. sind folgende Schlüsse zu ziehen: *Chloracetäthylanilid* reagiert mit wss. oder alkoh.  $NH_3$  nur unter B. des *Triphenyläthylamids der Triglykolamidsäure*,  $N[CH_2CO \cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)_3]$ . — *Carbäthoxyaminoacetphenylanilid* gibt kein Isothiocyanideriv. bei der Dest., es entstehen undefinierbare Prodd. — *Aminoacetphenylaniliddithiocarbamat* geht unter Verlust von  $H_2S$  leicht über in ein *Thioharnstoffderiv.*; seine Hg- u. Ag-Salze sind dagegen sehr beständig, sie werden bei höherer Temp. vollständig zersetzt.

Versuche. *Chloracetäthylanilid*,  $C_{10}H_{12}ONCl$ , aus  $CH_2ClCOCl + C_6H_5NH \cdot C_2H_5$  in Bzl. in Ggw. von NaOH; ölig Kp.<sub>35</sub> 138°, durch Kälte zu weißen Nadeln erstarrend. — *Chloracetophenylanilid*, aus Bzl. rote Krystalle mit blauer Fluorescenz; aus A. farblose Tafeln. — *Triphenyläthylamid der Triglykolamidsäure*,  $C_{80}H_{90}O_3N_4$ , aus ersterem durch 14tägiges Stehen mit konz.  $NH_4OH$ ; aus A. + W. anfangs ölig, danach Krystalle, F. 119°; Behandlung des Amids mit alkoh.  $NH_3$  führte zu derselben Verb., die Krystalle hatten F. 89,5°. — *Aminoacetophenylanilidchlorhydrat*,  $C_{14}H_{14}ON_2$ , HCl, aus dem 2. Anilid + konz. alkoh.  $NH_3$  (4 Tage bei Zimmertemp.); beim Eingießen in W. fällt ein Öl aus (sekundäres Amin, vgl. unten), aus dem Filtrat das Chlorhydrat, farblose Nadeln, ll. in W. u. A.; Nitrat wl. in W., hieraus Tafeln, F. 211—214° (Zers.); *freie Base*,  $C_{14}H_{14}ON_2$ ,  $H_2O$ , ölig, ll. in A., unl. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in W. Bei längerem Stehen im Exsiccator über  $H_2SO_4$  wird  $H_2O$  abgegeben, es entstehen Nadeln, F. 53—55°, ll. in Ä. — *Di(diphenylamid) der Diglykolamidsäure*, aus dem ausfallenden Öl des vorigen; Chlorhydrat,  $C_{28}H_{26}O_2N_3$ , HCl, aus A. (worin wl.) weiße Tafeln, F. 240—245° (Zers.); bildet sich auch nach 2tägigem Stehen von Chloracetphenylanilid mit  $NH_4OH$ . — *Carbäthoxyaminoacet-*

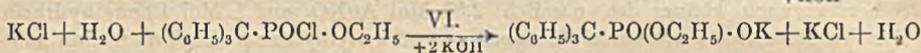
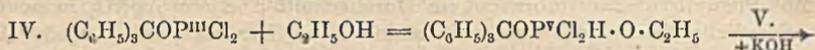
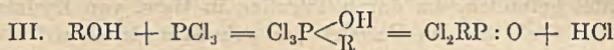
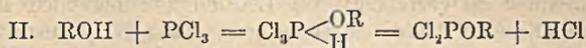
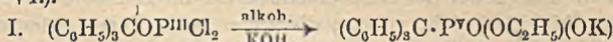
*phenylanilid*,  $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2NCOCH_2NH \cdot COOC_6H_5$ , aus Aminoacetphenylanilid in Bzl. suspendiert + Chlorkohlensäureester; aus Bzl. Nadeln, F. 64—65°; wird die Kondensation in Ä. ausgeführt, so entsteht ein nicht näher untersuchtes Öl. — *Acetaminoacetphenylanilid*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ , aus 5%ig. A. Nadeln, F. 157—158°, ll. in A. u. Bzl. — *Chloracetaminoacetphenylanilid*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl$ , aus A. Nadeln, F. 117 bis 118°. — *Benzoylaminoacetphenylanilid*,  $C_{21}H_{18}O_3N_2$ , aus A. Nadeln, F. 182°. — *Benzoyldi(diphenylamid) der Diglykolamidsäure*,  $C_{33}H_{20}O_3N_3$ , aus A., F. 200°, ll. in Aceton. — *Aminoacetphenylaniliddithiocarbamat*,  $C_{20}H_{20}O_2N_2S_2 = (C_6H_5)_2NCOCH_2NH \cdot CS \cdot SH \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot CON(C_6H_5)_2$ , körnige M., swl. in  $CH_3CO_2C_6H_5$ , l. in A. unter Zers., durch langsames Erwärmen Sintern bei 150—153°, F. 260° unter Zers.; in vorgewärmtem Bad F. 150—155° unter Zers. u. Abgabe von  $H_2S$ . Bei Zers. durch A. scheidet sich ab *s-Aminoacetphenylanilidtioharinstoff*,  $C_{20}H_{20}O_2N_2S = [(C_6H_5)_2 \cdot NCOCH_2NH]_2CS$ , hellgelbe Krystalle, F. 260° (Zers.). — *Carbäthoxyaminoacetphenylaniliddithiocarbamat*,  $C_{18}H_{18}O_3N_2S_2$ , aus A. durch Kältemischung hellgelbe Nadeln, Sintern bei 101°, F. 112—115° (geringe Zers.); Erhitzen im Vakuum (30 mm) auf 120° gibt unter Zers. einen teerigen, in A. l. Rückstand. Ag-Salz, orange, schnell dunkel werdend, unl. in organ. Mitteln, wl. in HCl, hieraus durch W. fällbar; durch Erhitzen auf 250—255° im Vakuum wird  $H_2S$  abgespalten u. *Diphenylamin*; Rückstand schwarzer Teer. Hg-Salz: anfangs gelatinös, beim Schütteln festwerdend; beim Erhitzen auf 155° (Vakuum, 50 mm) schwarz werdend u. teilweise schm., es entsteht wahrscheinlich ebenfalls Diphenylamin,  $H_2S$  u.  $CS_2$ . Gelindes Erwärmen des Dithiocarbamats mit alkoh. HCl führt zu Aminoacetphenylanilidchlorhydrat, das sich abscheidet; im Filtrat entsteht auf Zuzabe von  $HgCl_2$  das *Mercu-salz der Aminoacetphenylaniliddithiocarbaminsäure*,  $C_{30}H_{20}O_2N_2S_4Hg = [(C_6H_5)_2 \cdot NCOCH_2NHCSS]_2Hg$ , farblose Krystalle, die beim Trocknen grün werden. — Einw. von Thiophosgen auf Aminoacetphenylanilid führte zu einem mit Krystallen durchsetzten Öl; nach Extraktion mit A. wurden Krystalle erhalten, die anscheinend ident. waren mit dem vorher erwähnten Tioharinstoff,  $C_{20}H_{20}O_2N_2S$ , F. 258—260°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1693—1700. New Haven [Conn.] Yale Univ.) HAB.

**David Runciman Boyd und Frederick James Smith**, *Die Bildung von Triphenylmethylphosphinsäure aus Triphenylmethoxyphosphordichlorid*. Die früher (vgl. BOYD u. CHIGNELL, Journ. Chem. Soc. London 123. 813; C. 1923. III. 36) aus  $(C_6H_5)_3COPCl_2$  u. alkoh. KOH erhaltene Verb. ist nicht wie l. c. angegeben, triphenylmethylphosphorige Säure, sondern auf Grund der B. eines Dikaliumsalzes, sowie ihrer Beständigkeit gegenüber hydrolysierenden Mitteln u. der B. von  $(C_6H_5)_3CH$  bei der Dest. mit Natronkalk als *Triphenylmethylphosphinsäure*,  $(C_6H_5)_3C \cdot PO(OH)_2$ , aufzufassen. Die B. dieser Säure muß nach I. unter Umlagerung stattgefunden haben. Die Säure entsteht in geringer Menge auch aus  $PCl_3$  u.  $(C_6H_5)_2COH$ . Auf Grund dieser Rk. kann Einw. von  $PCl_3$  auf Alkohole nach:



nicht erfolgen, sondern die Rk. verläuft entweder nach II. oder III. unter intermediärer B. einer Additionsverb. mit  $PCl_3$ . Gleichung III. wird besonders dann den Verlauf der Rk. angeben, wenn der Alkohol ausgesprochen bas. ist u. in R u. OH dissoziiert. Im Falle von  $(C_6H_5)_3COH + PCl_3$  verläuft die Umsetzung zu 78% nach II. u. zu 5% nach III. — Welche Verb. bei der Hydrolyse von  $(C_6H_5)_3COPCl_2$  entsteht, hängt hauptsächlich von der Stabilität des Dichlorids gegenüber dem hydrolysierenden Mittel ab. Besteht die erste Stufe bei der Hydrolyse einer Verb.  $ROPCl_2$  in der B. einer Additionsverb., so kann man bei  $R = (C_6H_5)_3C$  die Stabilität zurückführen auf eine Verminderung der freien Affinität des P, bedingt durch erhöhte Valenzbeanspruchung von O; bei Einw. von alkoh. KOH auf  $(C_6H_5)_3COPCl_2$  wird die durch Anlagerung von A. u. darauffolgende Abspaltung von HCl verursachte Störung im Mol. eine Wanderung der  $(C_6H_5)_3C$ -Gruppe von O zu P

hervorrufen können u. somit eine stabilere Verb. mit P<sup>V</sup> entstehen (Gleichungen IV.—VI.).



Versuche. *Triphenylmethylphosphinsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ ; bei Darst. der Säure nach der l. c. angegebenen Methode entstehen zugleich auch wechselnde Mengen des *Monoäthylesters*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OH}$ , F. 227—232°. Die reine Säure wird am besten erhalten, indem das nach Ansäuern der alkal. Lsg. erhaltene Rohprod. nach Trocknen (3 g) mit 15 cem Acetanhydrid + 8 cem HJ 1 Stde. gekocht wird. Hieraus prismat. Krystalle der Säure, nach Waschen mit  $\text{SO}_2$ -haltigem W. u. verd. HCl aus Eg. oder Bzl., F. 275°; Dikaliumsalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PK}_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ , aus h. KOH-Lsg. Blättchen; Ba-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PBa}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ , aus vorigem +  $\text{BaCl}_2$  als weißer Nd. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1477—80. Southampton, Univ.) HABERLAND.

**Robert Vernimmen**, *Darstellung von Äthern sekundärer Alkohole durch Dehydratation mittels Sulfosäure*. Es wurde die Dehydratation mittels *p-Toluolsulfosäure* bei *Methyl-n-propyl-* u. *Methyl-n-butylcarbinol*, sowie bei *Äthylphenyl-*, *n-Propylphenyl-* u. *n-Butylphenylcarbinol* untersucht. Während zur Darst. der entsprechenden 3 aromat. Äther eine Versuchstemp. von 90—100° genügte, mußten zur Darst. der aliphat. Äther die betreffenden Alkohole in der Nähe ihres Kp. umgesetzt werden. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß die B. von ungesätt. KW-stoffen, die nicht isoliert wurden, auf das Mindestmaß beschränkt blieb. — *Methyl-n-butylcarbinol*. Darst. nach GRIGNARD; Kp. 139—139,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8284. Gibt mit 5% Sulfosäure beim Erhitzen auf Kp., anschließender Wasserdampfdest., Verseifung (zur Entfernung übergegangener Sulfosäure) u. Rektifizierung in 20%ig. Ausbeute den Äther des *Methyl-n-butylcarbinols*,  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}]_2\text{O}$ . Kp.<sub>760</sub> 200,0°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8031, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,7889;  $n_{\text{H}\alpha}^{20} = 1,4131$ ,  $n_{\text{D}} = 1,4152$ ,  $n_{\text{H}\beta} = 1,4203$ ,  $n_{\text{H}\gamma} = 1,4244$ ;  $[\text{M}R]_{\text{D}} = 59,23$ . — *Methyl-n-propylcarbinol*. Kp.<sub>760</sub> 117,5—119°; D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,8031;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4037$ ,  $[\text{M}R] = 26,86$ . Liefert mittels 15% Sulfosäure nur geringe Ausbeuten an Äther des *Methyl-n-propylcarbinols*,  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}]_2\text{O}$ . Kp.<sub>760</sub> 160—163°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7974, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,7830.  $n_{\text{H}\alpha}^{20} = 1,4058$ ,  $n_{\text{D}} = 1,4078$ ,  $n_{\text{H}\beta} = 1,4122$ ;  $[\text{M}R]_{\text{D}} = 49,90$ . — *Phenyläthylcarbinol*. Kp.<sub>14</sub> 103°, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 1,0068, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,0056;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5257$ . Geht beim Erhitzen mit 5% Sulfosäure auf 90° (10 Stdn., Vakuum), zu 44% (mit 1% Sulfosäure zu 45%) über in den Äther des *Phenyläthylcarbinols*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}]_2\text{O}$ . Kp.<sub>11</sub> 164°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0175, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,0043.  $n_{\text{H}\alpha}^{20} = 1,5374$ ,  $n_{\text{D}} = 1,5420$ ,  $n_{\text{H}\beta} = 1,5532$ ;  $[\text{M}R]_{\text{D}} = 79,79$ . — *Phenyl-n-propylcarbinol*. Kp.<sub>13</sub> 113 bis 115°, F. 10,2°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9809,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5167$ . Mit 1% Sulfosäure (mit 5% negatives Resultat!) u. Erhitzen auf 95—100° (5 Stdn., 16 mm) B. des Äthers in 33%ig. Ausbeute. Äther des *Phenyl-n-propylcarbinols*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}]_2\text{O}$ . Kp.<sub>13</sub> 178—179°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9907, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9769.  $n_{\text{H}\alpha}^{20} = 1,5232$ ,  $n_{\text{D}} = 1,5275$ ,  $n_{\text{H}\beta} = 1,5381$ ;  $[\text{M}R]_{\text{D}} = 89,03$ . — *Phenyl-n-butylcarbinol*. Kp.<sub>12</sub> 123—124°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9672,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5112$ . Dehydratation mittels 1% Sulfosäure (92°, 3 mm) führt in 21%ig. Ausbeute zum Äther des *Phenyl-n-butylcarbinols*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}]_2\text{O}$ . Kp.<sub>11</sub> 199°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9720, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9574.  $n_{\text{H}\alpha}^{20} = 1,5140$ ,  $n_{\text{D}} = 1,5175$ ,  $n_{\text{H}\beta} = 1,5272$ ;  $[\text{M}R]_{\text{D}} = 98,29$ . (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 96—101. Brüssel, Univ.) NITSCHÉ.

**Sven Bodfors**, *Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Phenylhydrazonbildung*. Da es bei der Zersetzlichkeit der intermediären Prodd. der Phenylhydrazonbildung bis jetzt nicht gelang, dieselben zu isolieren, versuchte Vf. die betreffenden Rkk. kinet. zu verfolgen. Da Leitfähigkeitsmethoden nicht zum Ziele führten, wurden chem. Methoden herangezogen. In  $\text{AgNO}_3$  wurde ein brauchbares Oxydationsmittel gefunden, um durch Titration in Ggw. von Hydrazonen u. Aldehyden einen Einblick in den Verlauf der sehr verwickelten Rk. zu bekommen. Ein Mol Phenylhydrazin verbraucht im Durchschnitt 3,58 Mol  $\text{AgNO}_3$  in neutraler Lsg. Sämtliche Messungen wurden in ammoniakal. Lsg. ausgeführt, wodurch der Silberverbrauch kleiner ist, nämlich 2,88 Mol  $\text{AgNO}_3$  auf 1 Mol Phenylhydrazin. Die Verss. mit äquivalenten Mengen oder Phenylhydrazin im Unterschub (mitbearbeitet von **Björn Trumpy**) lassen zunächst erkennen, daß in der Lsg. wenigstens zwei Rkk. stattfinden: 1. eine momentane (partielle) Verbindung zwischen Hydrazin u. Aldehyd; 2. eine langsame Umwandlung dieses Kondensationsprod. in Hydrazon u.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Zeitfunktion des Ag-Verbrauchs ist auf die Umkehrbarkeit von Rk. 1: Phenylhydrazin + Aldehyd  $\rightleftharpoons$  Kondensationsprod. zurückzuführen. Sobald Phenylhydrazin oxydiert ist, geht das Gleichgewicht nach links. Da das Kondensationsprod. in W. unl. als Öl ausfällt, entzieht es sich der Einw. von  $\text{AgNO}_3$ , die erst allmählich einsetzen kann. Rk. 2 ist ordnungsbestimmend u. verläuft monomolekular. Die Verss., den sicher anzunehmenden Zwischenkörper zu isolieren, scheiterten zwar, doch liegt aus Analogiegründen nahe, ihm die generelle Formel  $\text{R}_1\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}_2$  zuzuschreiben. Auf die Wiedergabe der mathemat. Erörterungen bezgl. der Gleichgewichtsverhältnisse u. Geschwindigkeitskonstanten muß hier verzichtet werden. Für verschiedene aromat. Aldehyde wurde so die Gleichgewichtskonstante der Rk. 1  $K = \frac{C_{\text{Ph}} \cdot C_{\text{Al}}}{C_{\text{Kond.}}}$  ermittelt.  $K$  ist für die Rk. mit *m*-Nitrobenzaldehyd  $3,35 \cdot 10^{-3}$ , (3,15  $\cdot 10^{-3}$ ), Piperonal  $7,0 \cdot 10^{-3}$ , *p*-Chlorbenzaldehyd  $2,9 \cdot 10^{-3}$ . Bei Verwendung von Phenylhydrazin im Überschub verläuft die Rk. viel komplizierter, indem sich zwei konsekutive Simultanrkk. abspielen. Bei der Rk. zwischen einem Keton (*Acetophenon*) u. Phenylhydrazin (letzteres im Unterschub oder in äquivalenter Menge) ist kein genau bestimmbares Gleichgewicht zwischen den reagierenden Bestandteilen u. dem Zwischenkörper wahrzunehmen. Der Zwischenkörper ist innerhalb der Meßgenauigkeit nicht festzustellen, da das Gleichgewicht weit zur Keton-Hydrazinseite verschoben ist. Die Rk. verläuft bimolekular. Für dieses Gleichgewicht ist die Rk. 1 ordnungsbestimmend. Hingegen bei einem Überschub des Phenylhydrazins wird die zweite Rk. als ordnungsbestimmend betrachtet. Die Umsetzung in diesem Falle ist demnach monomolekular anzunehmen. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 223—59. Drontheim, Univ.) HORST.

**Marcel Henraut**, *Über das symmetrische Tribrombenzylchlorid und einige seiner Umwandlungen*.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , in der Kälte mit 10%  $\text{AlBr}_3$  als Katalysator u. der theoret. Br-Menge bromiert, lieferte in 85% Ausbeute *s. Tribrombenzylchlorid*, das durch Zugabe von Eg. zu einer konz. benzol. Lsg. rein erhalten wurde als kristallines gelbes Prod., F. 153—154. — Oxydation (15 Stdn., 190°,  $\text{HNO}_3$ , D. 1,39) führte zur 2,4,6-Tribrombenzoesäure, F. 184—185°; l. in A., Bzl., swl. in W. — Aus dem Chlorid wurde über *s. Tribromtolylnitril* (F. 138—139°; braunes Prod., l. in A., unl. in W.) *s. Tribromphenyllessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , gewonnen, F. 157—158°. Durch Einw. von  $\text{PCl}_5$  wurde das Chlorid dieser Säure,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$ , dargestellt. Liefert mit wss.  $\text{NH}_3$  u. A. *s. Tribromphenyllessigsäureamid*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2$ , F. 162—163°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 132—38. Brüssel, Univ.) NI.

**R. Descamps**, *Einfluß der Temperatur und des Lösungsmittels auf die Dehydratation des Methylphenylcarbinols*. Bei der Dehydratation des Methylphenylcarbinols,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHOH}$ , durch Katalyse mittels Sulfosäuren treten als Reaktionsprod. *Styrol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , u. der entsprechende Äther, *Bismethylphenylcarbinoxyd*,

$[(CH_3)(C_6H_5)CH]_2O$ , auf. Um festzustellen, unter welchen Bedingungen die B. von Styrol auf das Minimum beschränkt werden kann, wurden 2 Versuchsreihen durchgeführt: 1. Erhitzen des Gemenges Carbinol u. Katalysator bei konstanter Temp., wobei das bei der Dehydratation auftretende W. durch Druckerniedrigung auf 20 mm entfernt wurde; 2. Erhitzen von Carbinol u. Katalysator, gel. in einem Lösungsm., bis zum Kp., wobei das auftretende W. in Form des niedrigst sd. Gemenges W.-Lösungsm. entfernt wurde. Als Katalysator dienten *p*-Toluolsulfosäure (I) u. Camphersulfosäure (II). Es zeigte sich, daß die B. von Styrol rasch abnimmt mit Erniedrigung der Versuchstemp. (vgl. folgende Tabelle):

Katalysator	Dauer	Versuchstemp.	Ausbeute an	
			Styrol	Äther
2 % I	3 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup>	82,6 °	7,31 %	77,65 %
1 „ I	8 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	78,15	3,14 „	73,2 „
1 „ II	8 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	78,15	2,06 „	70,38 „
4 „ I	12 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	48,4	0,8 „	61,27 „
4 „ I	25 <sup>h</sup>	35,6	0,3 „	18,4 „

Die Verss. in Ggw. eines Lösungsm. ergaben, daß Bzl. die B. von Styrol begünstigt: bei 82,6°, 2% I, bildeten sich 12,2% Styrol u. 64,04% Äther. Die Anwendung von CS<sub>2</sub> bei 48,4° u. 4% I ergab dagegen 0,58% Styrol u. 58,85% Äther. (Bull. Soc. Chim. Belgique **33**. 139–45. Brüssel, Univ.) NITSCHÉ.

O. L. Brady und H. J. Grayson, *Die Isomerie der Oxime*. Teil XIX. *Substituierte Zimtaldoxime*. (XVIII. vgl. BRADY u. TRUSZKOWSKI, S. 463). In Ergänzung der Unters. von BRADY u. THOMAS (Journ. Chem. Soc. London **121**. 2098; C. **1923**. I. 1430) wurde die Oximierung von *o*-Methoxyzimtaldehyd untersucht. In alkal. Lsg. entsteht mit NH<sub>2</sub>OH das *anti*-Oxim, mit NH<sub>2</sub>OH, HCl bei Abwesenheit von Alkali das *syn*-Oxim. Das stabile *syn*-Aldoxim geht bei der Benzoylierung über in *Benzoyl-o-methoxyzimantialdoxim*, aus dem durch Verseifen das freie *anti*-Aldoxim isoliert werden kann. — Das früher nicht dargestellt *m*-Nitrozimtsynaldoxim, das bei Darst. der Antiverb. in geringer Menge nebenbei entsteht, kann aus dem Chlorhydrat der Antiverb. bequem erhalten werden.

Versuche. *o*-Methoxyzimantialdoxim, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem in NaOH suspendierten Aldehyd + NH<sub>2</sub>OH, HCl; ausfällen mit CO<sub>2</sub>, extrahieren mit Ä.; aus PAc. Nadeln, F. 82°; *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus verd. A. weißes, krystallin. Pulver, das mit w. NaOH das Na-Salz des vorigen gibt. — *o*-Methoxyzimtsynaldoxim, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem Aldehyd in w. A. + konz. wss. Lsg. von NH<sub>2</sub>·OH, HCl, über Nacht stehenlassen, eingießen in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., aus Bzl. Nadeln, F. 135,5°; durch Sättigen einer h. Chlf.-Lsg. des Antialdoxims mit HCl entsteht das Chlorhydrat, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl, gelbes krystallin. Pulver, F. 142° (Zers.), aus dem durch NaOH das *Synaldoxim*, F. 122°, erhalten wird. — *Acetyl-o-methoxyzimtsynaldoxim*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus verd. A. F. 77°, gibt mit w. NaOH das Na-Salz der *o*-Methoxyzimtsäure. — *Benzoyl-o-methoxyzimantialdoxim*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus dem *Synaldoxim* + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl; aus Bzl. + PAc. Krystallwürfel, F. 128°; durch Hydrolyse mit NaOH entsteht das Antialdoxim. — *2,4-Dinitrophenyläther des o-Methoxyzimtsynaldoxims*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Antialdoxim + 2,4-Dinitrochlorbenzol in w. A. + NaOH; aus sd. Aceton oder Eg., hellgelbe Nadeln, F. 202° (Zers.); durch alkoh. KOH entsteht 2,4-Dinitrophenol u. *o*-Methoxyzimtsäure. — *m*-Nitrozimtsynaldoxim, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Antialdoxim in h. Bzl. + HCl entsteht das Chlorhydrat, amorphes, hellgelbes Pulver, F. 175° (Zers.), hieraus durch Lösen in NaOH u. Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. das *Synoxim*; aus Aceton + W. gelbes, krystallin. Pulver, F. 163°; *Acetylderiv.*, F. 98–100°, gibt mit alkoh. KOH *m*-Nitrozimtsäurenitril. — *o*-Nitrozimtsynaldoxim, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Darst. analog vorigem, aus Aceton + W. hellgelbe Nadeln, F. 138°.

Chlorhydrat,  $C_6H_9O_3N_2Cl$ , weißes krystallin. Pulver, F.  $144^{\circ}$ ; Darst. des Oxims nach der Methode von DUNSTAN u. THOLE gibt ein reineres Synoxim, aus Aceton + W. F.  $140^{\circ}$ ; *Acetylderiv.* beständig gegen  $Na_2CO_3$ ; mit alkoh. NaOH entsteht o-Nitrozimtsäurenitril u. wenig o-Nitrozimtantialdoxim (entweder infolge Verunreinigung oder Umlagerung des Synaldoxims). — *p-Nitrozimtsynaldoxim*, bildet sich aus dem Antioxim nur in geringer Menge; Einleiten von HCl in Lsg. des Antioxims gibt ein Chlorhydrat,  $C_6H_9O_3N_2Cl$ , aus h. Bzl. gelbes Pulver, F.  $173^{\circ}$  (Zers.), hieraus ein Oxim mit F.  $155^{\circ}$ , wahrscheinlich Gemisch der Syn- u. Antiform. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1418—21. London, Univ.) HABERLAND.

W. Herz und Walter Bloch, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Verbindungen der Cyclohexanreihe*. Die untersuchten Substanzen: *Cyclohexanon* (I), Kp.  $155,9^{\circ}$ , *Cyclohexanol* (II), Kp.  $161,5^{\circ}$  korr., *o-Methylcyclohexanon* (III), Kp.  $165,1^{\circ}$  korr., *m-Methylcyclohexanon* (IV), Kp.<sub>18,3</sub>  $64,5^{\circ}$ , *p-Methylcyclohexanon* (V), Kp.<sub>18,8</sub>  $60,5^{\circ}$ , *o-Methylcyclohexanol* (VI), Kp.  $167,4^{\circ}$  korr., *m-Methylcyclohexanol* (VII), Kp.<sub>16</sub>  $76,0^{\circ}$ , *p-Methylcyclohexanol* (VIII), Kp.<sub>13</sub>  $76,7^{\circ}$ . — Die D. bei Temp.  $t$   $d_t = d_0 (1 - kt)$ ; I:  $d_0$   $0,9625$ ,  $k$   $885,0 \cdot 10^{-6}$ ; II:  $d_0$   $0,9423$ ,  $k$   $897,8 \cdot 10^{-6}$ ; III:  $0,9309$  u.  $865,9 \cdot 10^{-6}$ ; IV:  $0,9312$  u.  $862,1 \cdot 10^{-6}$ ; V:  $0,84025$  u.  $788,1 \cdot 10^{-6}$ ; VI:  $0,8020$  u.  $908,2 \cdot 10^{-6}$ ; VII:  $0,9353$  u.  $863,4 \cdot 10^{-6}$ ; VIII:  $0,9328$  u.  $824,4 \cdot 10^{-6}$ . Die Messungen sind meistens zwischen Zimmertemp. u.  $90^{\circ}$  ausgeführt. —  $n_D$ :  $1,45066$  ( $19,3^{\circ}$ ),  $1,44916$  ( $16,7^{\circ}$ ),  $1,44635$  ( $17,3^{\circ}$ ),  $1,44585$  ( $15,7^{\circ}$ ),  $1,46542$  ( $20,7^{\circ}$ ),  $1,46215$  ( $16,4^{\circ}$ ),  $1,46065$  ( $16,2^{\circ}$ ),  $1,45916$  ( $15,4^{\circ}$ ). — Die Viscosität bei  $39,1^{\circ}$ :  $0,01549$ ,  $0,01217$ ,  $0,01226$ ,  $0,01234$ ,  $0,2032$ ,  $0,06977$ ,  $0,09676$ ,  $0,1436$ ; bei anderen Temp. vgl. Original. — Die spezif. Wärme zwischen  $15$  u.  $18^{\circ}$ :  $0,433$ ,  $0,417$ ,  $0,436$ ,  $0,441$ ,  $0,441$ ,  $0,418$ ,  $0,422$ ,  $0,423$ . — Die Oberflächenspannung bei  $45^{\circ}$  in dyn/cm:  $32,33$ ,  $31,37$ ,  $29,61$ ,  $28,36$ ,  $28,91$ ,  $29,43$ ,  $27,13$ ,  $27,94$ . — Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände u. empir. Formeln gestatten eine angenäherte Best. der krit. Temp. der Stoffe. — Die Viscositäten der Gemische des I bezw. II mit  $CH_3OH$ , A. oder  $C_2H_5OH$  sind viel kleiner, als die des reinen I bezw. II; die Erniedrigung ist im Falle des  $CH_3OH$  am größten. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 23—39. Breslau, Univ.) BIKERMAN.

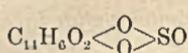
J. B. Nichols, *Nitrocellulose und Campher*. Wurde *Nitrocellulose* (*Pyroxylin*) in geschmolzenen *Campher* eingetragen, so zersetzte sie sich unter B. von  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  u. *Aerolein*. KW-stoffe u.  $H_2$  wurden unter den flüchtigen Prodd. der Zers. nicht gefunden. *Monobromcampher* peptisierte ca. 2% seines Gewichts an *Pyroxylin*; sein F. wurde dadurch nicht geändert. Die Schmelzkpunktkurve von *Campher-Bromcampher*-Gemischen wurde aufgenommen; sie hatte ein Eutekticum bei  $62,3^{\circ}$  u. einer Zus. von 85% *Bromcampher* u. 15% *Campher*. Die Gemische peptisierten *Nitrocellulose*, ohne daß ihr F. sich änderte. Geringer Feuchtigkeitsgehalt des *Pyroxylin*s verminderte die Peptisation. (Journ. Physical Chem. 28. 769—71. CORNELL Univ.) HETER.

K. v. Auwers und G. Wittig, *Zur Kenntnis des o-Oxydiphenyls*. Vf. führten mit *Oxydiphenyl* eine Reihe typ. Phenolrkk. aus, um zu prüfen, ob ein durch arom. Reste substituiertes Phenol ein anderes Verh. zeigt als die gewöhnlichen Phenole. Aus den Verss. geht kein besonderer Unterschied hervor. Die Rkk. verlaufen infolge des höheren Mol.-Gew. träger. Die Lederer-Manassesche, die Friedel-Craftssche Rk., die Friessche Verschiebung bei Phenolestern, die Claisensche Umlagerung von Phenolallylthern zeigen den gewöhnlichen Verlauf. Auch die Ortswahl bei Substitution bleibt unbeeinflusst. Die Bromderiv. des *Oxydiphenyls* erwiesen sich als sehr empfindlich gegen Alkali, was sonst nur bei Phenolen mit Halogen in der Seitenkette beobachtet wird u. auf eine starke Lockerung von im Kern befindlichem Br in diesen Verbb. schließen läßt. Von einigen Allyl- u. Propenylderiv. u. dem *o-Propyl-o-Kresol* wurden die physikal. Konstanten ermittelt, wie die Tabelle im Original zu erkennen gibt.

Versuche: Bromierung des o-Oxydiphenyls in k. Eg.: Monobromprod., ölig, Gemisch von Isomeren. — Beim Erwärmen auf dem Wasserbad: *Oxy-2-dibrom-3,5-diphenyl*,  $C_{12}H_8OBr_2$ , Nadeln aus PAe., F. 57° — *Oxy-2-tribrom-3,5,4'-diphenyl*,  $C_{12}H_7OBr_3$ , aus Eg. Nadeln vom F. 151—152°; ll. in Bzl., wl. in PAe. 2n.-NaOH verwandelt die Verb. in eine amorphe rote M. — *Methyläther*,  $C_{13}H_9OBr_3$ , Prismen aus A., F. 98,5° — *Benzoylderiv.*,  $C_{19}H_{11}O_2Br_3$ , Nadeln aus A., F. 132—133°, ll. in Bzl., wl. in Bzn. — *Di(oxyethyl)-3,5-Oxy-2-diphenyl*,  $C_{14}H_{14}O_3$ , aus Oxydiphenyl in 5% NaOH u. Formaldehyd (4 Moll), eine Woche bei Zimmertemp. stehen lassen, Zusatz von verd. Eg., harzige Klumpen beseitigen, dann Nd. aus W. umkrystallisieren. Perlmutterglänzende Blättchen vom F. 124,5°, ll. in A., Ä u. Eg., wl. in Bzl. — *Di-(bromethyl)-3,5-oxy-2-diphenyl*,  $C_{14}H_{12}OBr_2$ , aus der Lsg. des 2-wertigen Alkohols in Eg. mit HBr, Nadeln, F. 101°, wl. in PAe. Bromatome sehr beweglich. — *Aceto-5-oxy-2-diphenylmethyläther*,  $C_{15}H_{11}O_2$ , aus dem Methyläther u. Acetylchlorid nach Friedel-Crafts. Aus Bzn. Prismen F. 92°, ll. in organ. Medien mit Ausnahme von PAe. — *Semicarbazon*,  $C_{16}H_{17}O_2N_3$ , Nadeln aus A., F. 209—210° — *o-Oxydiphenylacetat*, aus Oxydiphenyl, Eg. u. POCl<sub>3</sub>, F. 62,5—63°, Kp.<sub>15</sub> 164—165° — *Aceto-5-oxy-2-diphenyl*,  $C_{14}H_{12}O_2$ , aus Oxydiphenylacetat u. AlCl<sub>3</sub> im Ölbad (3 Stdn.) bei 130°. Gelbliche Nadeln vom F. 172—173°, ll. in A. u. Aceton, wl. in PAe. — *Semicarbazon*,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ , F. 213°. — *Aceto-3-oxy-2-diphenyl*,  $C_{11}H_{12}O_2$ , gereinigt über das Semicarbazon, aus PAe. Prismen vom F. 60—61° — *Semicarbazon*  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ , F. 214—215°. — *Oxim*,  $C_{14}H_{13}O_2N$ , aus A. Rhomboeder F. 165—166°, ll. in A., wl. in Bzn. Beim Kochen des Oxims (1 Stde.) mit HCl (1 : 1) wurde es hydrolyt. gespalten; ein kleiner Teil erlitt die Beckmannsche Umlagerung in Aminophenol. — *Äthyl-5-oxy-2-diphenyl*,  $C_{14}H_{14}O$ , durch achtst. Kochen mit amalgamiertem Zink u. HCl, Öl vom Kp.<sub>13</sub> 171—172° — *Phenylurethan*,  $C_{21}H_{19}O_2N$ , verfilzte Nadeln aus Bzn., F. 114—115°, ll. in A. u. Bzl. — *o-Oxydiphenylallyläther*,  $C_{15}H_{14}O$ , aus o-Oxydiphenyl, Na-Äthylat u. Allylbromid, Öl, Kp.<sub>12,5</sub> 166—167° — *Allyl-3-oxy-2-diphenyl*,  $C_{15}H_{11}O$ , Erhitzen des Allyläthers auf 250°, Umlagerung (5—10 Min.) bis 300°; grünlich gefärbtes Öl, Kp.<sub>13</sub> 176—178° — *Phenylurethan*,  $C_{22}H_{19}O_2N$ , Nadeln aus Bzl. F. 124,5—125,5° — *Propenyl-3-oxy-2-diphenyl*,  $C_{15}H_{14}O$ , die Umlagerung des Allylderiv. erfolgt mit KOH in CH<sub>3</sub>-OH durch Erhitzen im Ölbad auf 190° (1½ Stde.); dickflüssiges Öl, Kp.<sub>13</sub> 185—187° — *Phenylurethan*,  $C_{22}H_{19}O_2N$ , Nadeln aus Bzl. F. 166—167,5°, ll. in Aceton, wl. in Bzn. — *Propenyl-3-oxy-2-diphenylmethyläther*,  $C_{16}H_{16}O$ , Öl vom Kp.<sub>12</sub> 173—174° — *Propyl-3-oxy-2-diphenyl*,  $C_{15}H_{16}O$ , durch Red. der Propenylverb. mit der 7fachen Menge Na in A., Öl, Kp.<sub>13</sub> 169—172° — *Phenylurethan*,  $C_{22}H_{21}O_2N$ , Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 126,5—127,5°, ll. in A., wl. in Bzn. — *Methoxy-2-diphenyl-3-carbonsäure*,  $C_{14}H_{12}O_5$ , durch Oxydation von Propenyloxydiphenylmethyläther in wss. Aceton mit KMnO<sub>4</sub>; Nadeln aus CH<sub>3</sub>-OH, F. 119—120°, ll. in A. u. Eg. wl. in Bzn.; Analyse als Ag-Salz — *Oxy-2-diphenylpropionat*,  $C_{15}H_{14}O_2$ , aus Oxydiphenyl u. Propionylchlorid im Ölbad bei 130°, Kp.<sub>12</sub> 168—169°. — *Propionyl-5-oxy-2-diphenyl*,  $C_{15}H_{14}O_2$ , aus dem Ester durch Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> (5 Stdn.) im Ölbad 120°. Ausziehen im Soxhlet mit PAe. Die o-Verb. konnte nicht rein dargestellt werden. Aus 50% A. Nadeln vom F. 148°, ll. in A., wl. in PAe. — *Propyl-5-Oxy-2-diphenyl*,  $C_{15}H_{16}O$ , Red. nach Clemmensen, Öl, Kp.<sub>12</sub> 178—179°. — *Phenylurethan*,  $C_{22}H_{21}O_2N$ , Nadeln aus Bzn. + Bzl. F. 132 bis 132,5° — [Benzolazo]-5-oxy-2-diphenyl,  $C_{18}H_{14}ON_2$ , durch Kuppelung aus Oxydiphenyl u. Diazobenzolchlorid. Aus Bzn. gelbe Krystalle vom F. 95—96°, wl. in Bzn. — *Dis[benzolazo]-3,5-oxy-2-diphenyl*,  $C_{24}H_{18}ON_4$ , aus Bzl. + Bzn. dunkelbraune Nadeln F. 157°, ll. in Aceton u. Bzl., wl. in Bzn. (Journ. f. prakt. Ch. 108. 99—112. Marburg, Univ.)

HORST.

Albert Green, *Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxyanthrachinone*. Teil I. *Thionylalizarin*. — Darst. von *Thionylalizarin*,  $C_{14}H_{10}O_6S$  (nebenst. Formel), durch



3-std. Kochen von Alizarin (20 g) + 200 g  $SOCl_2$  auf dem Wasserbad; aus Ä. oder Bzl. blaßgelbe Krystalle, F. 171 bis 172°, werden beim Aufbewahren in zugeschmolzenem

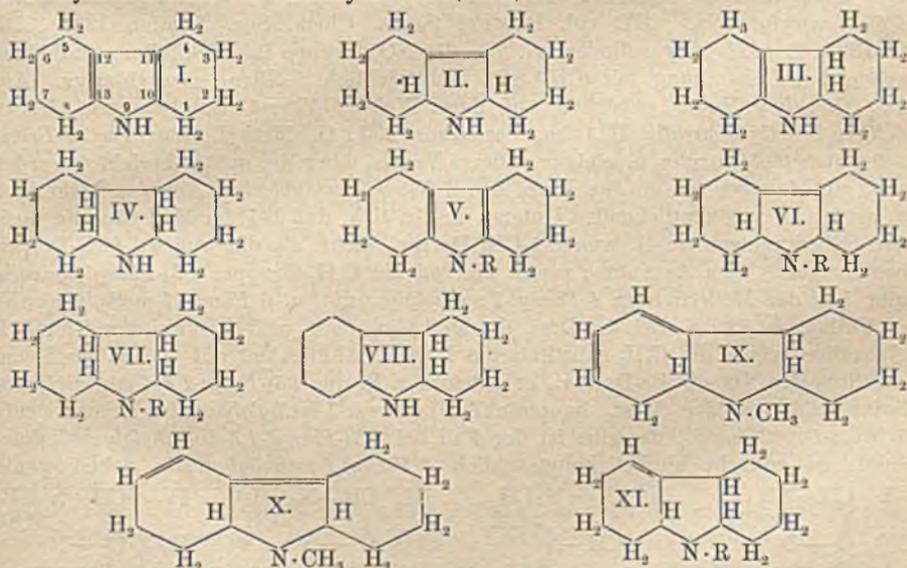
Gefäß nach einigen Stdn. orange-gelb; durch Feuchtigkeit Rückbildung von Alizarin; Lsgg. in NaOH oder konz.  $H_2SO_4$  wie die des Alizarins; aus  $H_2SO_4$ -Lsg. wird durch Zugabe von W. Alizarin ausgefällt. — *2-Acetylalizarin*, aus vorigem durch sd. Eg., bis  $SO_2$ -Entw. beendet; aus Pyridin + absol. A. goldgelbe Krystalle, F. 201—202°. — *Diacetylalizarin* aus 2,7 g des Thionylderiv. + 10 ccm sd. Acetanhydrid; aus A. fahlgrüne Nadeln, Sintern bei 178°, F. 185°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1450—51. Aberyswyth, Univ. Coll.)

HABERLAND.

**Edmund Knecht**, *Titanosalze als Reduktionsmittel*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 126; C. 1915. I. 1139.) Konz.  $H_2SO_4$  wird durch eine 15%ig. Lsg. von Titansulfat unter Entw. von  $SO_2$  reduziert; mit verd. Säure tritt die Red. nicht ein. — *Primäre arom. Amine* werden durch  $2TiCl_3 \cdot HNO_3$ , in *Diazoniumsalze* übergeführt nach:  $ArNH_2 \cdot HCl + HNO_3 + 2TiCl_3 + 2HCl = ArN \cdot NCl + 2TiCl_4 + 3H_2O$ . Erhalten wurde die Rk. mit  $C_6H_5NH_2$ , *o*- u. *p*-*Toluidin*,  $\alpha$ -*Naphthylamin*, *Benzidin* u. *Dianisidin*. Mit den Nitraten von Nitroaminen findet die Rk. nicht statt; *Aminoazobenzol* wurde unvollständig diazotiert, es wurden 16% *Nitrosodimethylanilin* u. eine geringe Menge *p*-*Nitrosophenol* erhalten.  $\beta$ -*Naphthol* gab mit  $TiCl_3 + HNO_3$  gute Ausbeute an *Nitronaphthol*. —  $\alpha$ -*Nitronaphthalin* +  $TiCl_3$  reagieren nach:  $C_{10}H_7NO_2 + 6TiCl_3 + 7HCl = C_{10}H_7NH_2 + HCl + 2H_2O + 6TiCl_4$ ; die Red. ist in diesen Verhältnissen vollständig; bei Ggw. von 24HCl wird nebenbei noch *4-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin*,  $C_{10}H_8NCl$ , gebildet; aus A. + W. F. 97°; durch Diazotieren u. Kuppeln mit  $\beta$ -*Naphthol* entsteht hieraus *Verb.  $C_{10}H_8ClN_2 \cdot C_{10}H_8OH$* , aus A. rote Nadeln, F. 213°, durch Sulfonieren mit rauchender  $H_2SO_4$  entstehendes Deriv. färbt Wolle scharlachrot. Erfolgt die Einw. von  $TiCl_3$  bei Ggw. von 12HCl, so entsteht eine Verb. mit F. 80—90°. —  $\beta$ -*Nitronaphthalin* wird von  $TiCl_3$  auch in Ggw. viel überschüssiger HCl nur zu  $\beta$ -*Naphthylamin* reduziert, ebenso *1,8-Dinitronaphthalin* nur zu dem *1,8-Diamin*. — Mit **E. Hibbert** wurden folgende analyt. Bestimmungsmethoden mittels  $TiCl_3$  ausgearbeitet: Best. von *Tetramethyldiaminobenzhydrol*: das Hydrol wird gel. in verd. HCl, mit überschüssigem Na-Tartrat versetzt u. mit  $TiCl_3$  in  $CO_2$ -Atmosphäre bis zum Verschwinden der blauen Farbe titriert. 0,1042 g Substanz = 22,0 ccm  $TiCl_3$  (1 ccm = 0,001958 g Fe). — *Phenolphthalein*: die alkoh. Lsg. läßt man in Na-Tartratlsg. fließen, erwärmt auf 50° u. titriert mit  $TiCl_3$ , bis ein herausgenommener Tropfen NaOH nicht mehr rötet. 0,1005 g Substanz = 20,2 ccm  $TiCl_3$ -Lsg. (1 ccm = 0,001755 g Fe). — *Gallein*: Titration wie vorher, bis die Magentafarbe in hellgelb umgeschlagen ist.  $CO_2$ -Atmosphäre. 0,1001 g Substanz = 28,7 ccm  $TiCl_3$  (1 ccm = 0,001019 g Fe). — *Alizarin S*: die in Na-Tartratlsg. befindliche Substanz wird mit überschüssigem  $TiCl_3$  in  $CO_2$  gekocht, der Überschuß an  $TiCl_3$  durch Rücktitration mit Eisenaun bis zum Verschwinden der blaugrünen Färbung bestimmt. 0,0511 g Substanz = 15 ccm  $TiCl_3$  (1 ccm = 0,002112 g Fe). — *Tartrazin*: Titration in der Wärme in HCl-Lsg., bis die gelbe Farbe verschwunden ist. 0,1931 g Substanz = 23,1 ccm  $TiCl_3$  (1 ccm = 0,002771 g Fe). — *Isatin*: Titration in W. bei gewöhnlicher Temp. in  $CO_2$ -Atmosphäre. 0,04347 g Substanz = 36,3 ccm  $TiCl_3$  (1 ccm = 0,001016 g Fe). — *Phenylhydrazin*: Lsg. in HCl; 10 ccm werden mit 50 ccm Methylenblaulsg. (1 ccm = 0,001244 Fe) versetzt, in  $CO_2$ -Atmosphäre bis zum Kp. erhitzt u. der Überschuß an Methylenblau mit  $TiCl_3$  (1 ccm = 0,001275 g Fe) zurücktitriert. Die Rk. verläuft nach:  $C_{10}H_{10}N_2Cl_2 + C_6H_8N_2 = C_6H_6 + C_{10}H_{10}N_2Cl_2 + N_2$ . — *Phenylglucosazon*: Lsg. in A. + Na-Tartrat zuffließen lassen zu überschüssiger  $TiCl_3$ -Lsg., kurze Zeit in  $CO_2$ -Atmosphäre kochen, Überschuß an HCl zugeben, überschüssiges  $TiCl_3$  mit Krystallscharlach zurücktitrieren. 0,0694 g Glucosazon =

37,9 cem  $\text{TiCl}_3$  (1 cem = 0,001712 g Fe). — (Journ. Chem. Soc. London 125. 1537 bis 1546. Manchester, Univ.) HABERLAND.

**William Henry Perkin jun. und Sydney Glenn Preston Plant, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrocarbazol und seine Derivate.** Die synthet. Darst. des *Octahydrocarbazols* (I.) gelang durch Erhitzen von Cyclohexylidenazin in Tetralinlsg. unter Einleiten von HCl. Durch Red. mittels  $\text{Sn} + \text{HCl}$  geht I. über in *Dekahydrocarbazol* (II.), während durch elektrolyt. Red. vollständige Hydrierung zu *Dodekahydrocarbazol* (IV.) eintritt. II. läßt sich unter den gleichen Bedingungen nicht vollständig durch Elektrolyse reduzieren. Die elektrolyt. Red. von I. zu IV. verläuft nicht über II., sondern wahrscheinlich über III.; Verb. I. kann leicht in *9-Alkylderiv.* (V.) übergeführt werden, die durch Red. sowohl mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$ , als auch elektrolyt. nur *9-Alkyldekahydrocarbazol* (VI.) geben. Das der Formel IV. entsprechende vollständig hydrierte Alkylderiv. (VII.) kann nur durch Alkylierung von IV. erhalten werden. Elektrolyt. Red. von 9-Methyltetrahydrocarbazol führt zu *9-Methylhexahydrocarbazol* (VIII.), einer Verb., die durch v. BRAUN u. RITTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3792; C. 1923. I. 598) auf anderem Wege erhalten worden ist. Dieselben Autoren haben durch katalyt. Hydrierung von 9-Methylcarbazol ein *9-Methyloktahydrocarbazol* erhalten, das seinen Eigenschaften nach mit V. ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) nicht ident. war. Vff. nehmen an, daß der durch v. BRAUN u. RITTER dargestellten Verb. Konst. IX. oder X. zukommt. Auch das von den Vff. dargestellte *9-Methyldekahydrocarbazol* (VI.) unterscheidet sich von der durch v. BRAUN u. RITTER erhaltenen isomeren Verb.; dasselbe gilt für die entsprechenden  $\text{C}_9\text{H}_5$ -Deriv. Für die durch Red. von V. zu erhaltenden Dekahydroverb. nehmen Vff. Konst. VI. an, während dem von v. BRAUN u. RITTER beschriebenen 9-Methyldekahydrocarbazol wahrscheinlich Formel XI. zukommt. — Red. von Tetrahydrocarbazol u. seinem 9-Methylderiv. führt zur Hexahydrostufe (VIII.).

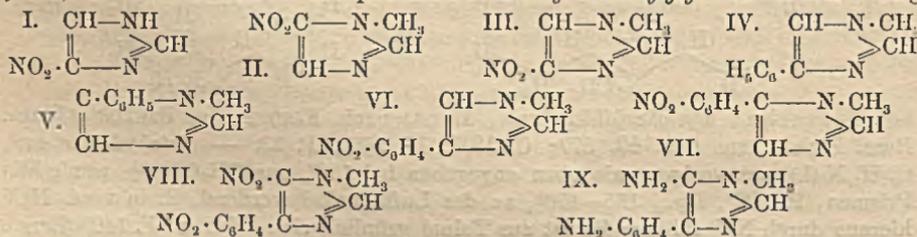


**Versuche.** *Cyclohexylidendiazin*, Darst. nach KISHNER u. BJELOV (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 577; C. 1911. II. 362), F. 33. — *Octahydrocarbazol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$  (I.), aus vorigem wie oben angegeben bei  $180^\circ$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  (+ wenig W.) Prismen, F.  $102^\circ$ ,  $\text{Kp}_{15}$   $165\text{--}170^\circ$ , an der Luft dunkel werdend, ll. in verd. HCl, hieraus durch  $\text{NH}_3$  fällbar; Pikrat aus Toluol grünlichgelbe Prismen. F.  $140^\circ$  (Zers.).

— *9-Acetyloctahydrocarbazol*,  $C_{14}H_{16}ON$ , aus A. Prismen, F. 73°. — *Dekahydrocarbazol*,  $C_{15}H_{16}N$  (II.), aus Ä. Nadeln, F. 75°; Pikrat, aus  $CH_3OH$  gelbe Prismen, F. 210° (Zers.). — *Dodekahydrocarbazol*,  $C_{12}H_{21}N$  (IV.), aus I. in  $H_2SO_4$  (D. 1,5) durch elektrolyt. Red. an Pb-Elektroden (5,5 Amp.); aus Ä. Nadeln, F. 65°; Pikrat aus h.  $CH_3OH$  grünlichgelbe Prismen, F. 187°. — *9-Methyloctahydrocarbazol*,  $C_{15}H_{18}N$  (V., R =  $CH_3$ ), aus I. in A. +  $CH_3J$  durch Kochen unter Rückfluß; hellgelbes Öl,  $Kp_{14}$  139–140°, beim Stehen an Luft allmählich rot werdend; ll. in verd.  $HCl$ ; Pikrat,  $C_{10}H_{22}O_7N_4$ , aus Toluol grünlichgelbe Prismen, F. 147°; Methyljodid,  $C_{14}H_{22}NJ$ , aus Aceton, F. 194°. — *9-Methyldekahydrocarbazol*,  $C_{13}H_{21}N$  (VI., R =  $CH_3$ ), farbloses Öl,  $Kp_{13}$  128°, luftbeständig; Pikrat aus Toluol hellgelbe Tafeln, F. 162–163°; Einw. von  $CH_3J$  auf VI. gab kein definiertes Deriv. — *9-Methyldodekahydrocarbazol*,  $C_{13}H_{23}N$  (VII., R =  $CH_3$ ), ölig,  $Kp_{18}$  132°; Pikrat aus  $CH_3OH$  hellgelbe Prismen, F. 146°. — *9-Äthylloctahydrocarbazol*,  $C_{14}H_{21}N$  (V., R =  $C_2H_5$ ), farbloses Öl, an Luft gelb, danach rot werdend,  $Kp_{20}$  166–170°; Pikrat aus Toluol grüne Nadeln, F. 152°; Methyljodid aus Aceton Tafeln, F. 169°. — *9-Äthyldekahydrocarbazol*,  $C_{14}H_{23}N$  (VI., R =  $C_2H_5$ ), fl.,  $Kp_{21}$  148–150°, luftbeständig; Pikrat aus h. Toluol gelbe Prismen, F. 202°; Methyljodid aus Aceton Prismen, F. 205°. — *9-Äthyl-dodekahydrocarbazol*,  $C_{14}H_{25}N$  (VII., R =  $C_2H_5$ ), ölig,  $Kp_{22}$  143–145°, luftbeständig; Pikrat aus  $CH_3OH$  hellgelbe Tafeln, F. 132–133°; Methyljodid aus Aceton Tafeln, F. 217°. — *Hexahydrocarbazol* (VIII.), Darst. aus der Tetrahydroverb. am besten durch elektrolyt. Red.; aus Ä. F. 99°. — *9-Methylhexahydrocarbazol*,  $C_{13}H_{17}N$  (entsprechend VIII.), fl.,  $Kp_{15}$  144°; Pikrat aus h. A. orangefarbene Tafeln, F. 143–144° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 125. 1503–13. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

HABERLAND.

Charles Edgar Hazeldine, Frank Lee Pyman und John Winchester †, *Die Tautomerie der Amidine*. Teil IV. *Methylierung von 4(5)-Nitroglyoxalin und 4(5)-Phenylglyoxalin*. (III. vgl. PYMAN, Journ. Chem. Soc. London 123. 3359; C. 1924. I. 648.) Glyoxalinderivv., die die  $NO_2$ -Gruppe in 4(5)-Stellung enthalten, geben bei Behandlung mit  $(CH_3)_2SO_4$  hauptsächlich 5-Nitro-1-methylderivv. Aus 4(5)-Nitroglyoxalin (I.) entstehen auf diese Weise 5-Nitro-1-methylglyoxalin (II.) u. 4-Nitro-1-methylglyoxalin (III.) im Verhältnis 350 : 1. Methylierung von 2-Brom-5(4)-4(5)-methylglyoxalin u. einiger anderer Verb., über die später berichtet werden soll, gibt dagegen als einzige Verb. das 5-Nitro-1-methylderivv. Aus den bisherigen u. später zu veröffentlichen Unters. ergibt sich, daß bei der Methylierung positive Substituenten die B. von 5-1- $CH_3$ -Derivv. mehr als die von 4-1- $CH_3$ -Derivv. begünstigen. Eine Ausnahme macht hiervon die  $C_6H_5$ -Gruppe: 4(5)-Phenylglyoxalin gibt bei der Methylierung 4-Phenyl-1-methylglyoxalin u. 5-Phenyl-1-methylglyoxalin im Verhältnis 4,8 : 1. Bei der Dest. der Methyljodide 4- u. 5-substituierter 1-Methylglyoxaline zeigen die  $C_6H_5$ -substituierten Derivv. Ähnlichkeit mit den entsprechend substituierten  $NO_2$ - u. Br-Derivv., es entsteht z. B. aus 4(5)-Brom-1,3-dimethylglyoxaliniumjodid bei der Dest. hauptsächlich 4-Brom-1-methylglyoxalin neben wenig 5-Brom-1-methylverb., dasselbe ist der Fall bei 4(5)-Phenyl-1,3-dimethylglyoxaliniumjodid; es entsteht hierbei hauptsächlich 4-Phenyl-1-methylglyoxalin neben wenig



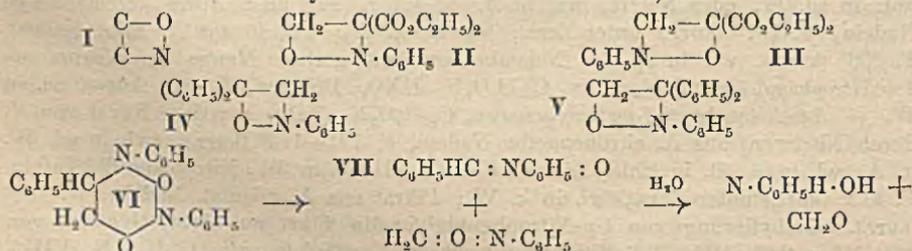
5-Phenylderiv. — Die Konst. der 4- u. 5-Nitro-1-methylglyoxaline wurde nach der früher von PYMAN (Journ. Chem. Soc. London 121. 2616; C. 1923. I. 531) angegebenen Methode festgestellt. Die Verb., die bei Red. mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  u. Hydrolyse Glycin,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  gibt, muß 5-Nitro-1-methylglyoxalin sein. Beide  $\text{NO}_2$ -Verbb. entstehen auch durch Nitrieren von 1-Methylglyoxalin, u. zwar von der 4-Nitroverb. doppelt soviel als von der 5-Nitroverb. — Die Konst. der 4- u. 5-Phenylglyoxaline wurde ermittelt, indem die beiden Basen (IV. u. V.) zu VI. u. VII. nitriert wurden; weitere Nitrierung von VI. gab 5-Nitro-4-p-nitrophenyl-1-methylglyoxalin (VIII.), woraus durch Red. IX. erhalten wurde, das bei der Hydrolyse p-Aminophenylaminoessigsäure,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  u.  $\text{NH}_3$  gab.

Versuche. 4-Nitro-1-methylglyoxalin,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3$  (III.), durch Methylieren von 4(5)-Nitroglyoxalin mittels  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  entsteht Gemisch von III. u. II., trennbar über Pikrat, wobei Pikrat von II. ausfällt. III. aus W. F. 133—134° (korr.), ll. in A., Aceton, Chlf., wl. in W. u. Ä., wss. Lsg. reagiert neutral; Chlorhydrat Prismen, bei 100° wird HCl abgespalten, gibt in wss. Lsg. kein Pikrat. — 5-Nitro-1-methylglyoxalin,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3$  (II.), aus Ä. Prismen, F. 55° (korr.), ll. in W. u. Ä., A., Aceton, Chlf.; Chlorhydrat,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3, \text{HCl}$ , aus verd. A. Prismen, die mehr als 2 Mol. Krystallwasser enthalten, F. 195° (korr.) unter Aufschäumen, ll. in W., Lsg. reagiert sauer; Pikrat,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3, \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , aus W. gelbe Nadeln, F. 153,5° (Zers.). Red. von II. mittels  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ , Dest. der entstandenen Chlorhydrate mit NaOH, Aufangen des Destillats in HCl ergab:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  als flüchtige Amine, als Kolbenrückstand nach Kochen mit A. + HCl Chlorhydrat des Glycinäthylesters, F. 144° (aus A.). — 4(5)-Nitro-1,3-dimethylglyoxaliniumjodid,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$ , aus II. +  $\text{CH}_3\text{J}$  durch Kochen unter Rückfluß, oder aus III. +  $\text{CH}_3\text{J}$  bei 100°, aus A. hellgelbe Spieße, F. 181° (korr.) unter Zers. u. vorherigem Sintern; gibt bei der Dest. (15—20 mm) 93% von III. u. auf Zusatz von Pikrinsäure ein Pikrat (anscheinend von II.). — 4-Phenyl-1-methylglyoxalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$  (IV.), durch Methylieren von Phenylglyoxalin entsteht ein Gemisch von IV. u. V., Trennung durch Lösen in A. u. Zugabe von Pikrinsäure; Pikrat von IV. ist fast unl.; hieraus freie Base; aus Ä. viereckige Täfelchen, F. 110—111° (korr.), wl. in W. u. Ä., ll. in A. u. Chlf.; Bromhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2, \text{HBr}$ , aus W. Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , F. 178—179° (korr.), swl. in W., Lsg. schwach sauer; Nitrat, F. 97° (korr.), ll. in W.; Pikrat mkr. Nadeln, F. 245° (korr.), unl. in sd. A. — 5-Phenyl-1-methylglyoxalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$  (V.), aus Ä. Tafeln, F. 96—97° (korr.), Löslichkeitsverhältnisse wie IV.; Nitrat aus W. prismat. Nadeln, F. unter Zers. 176—177° (korr.), wl. in W.; Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , aus A. Nadeln, F. 139° (korr.), ll. in h., wl. in k. A. — 4(5)-Phenyl-1,3-dimethylglyoxaliniumjodid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}$ , Prismen, F. 147—148° (korr.); gibt bei Dest. (15—20 mm) nach Versetzen des Destillats mit Pikrinsäure Pikrat von IV. neben wenig V. — 4-p-Nitrophenyl-1-methylglyoxalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$  (VI.), durch Nitrieren des Nitrats von IV. (Wasserbad) u. Eingießen in W. fällt zunächst VII. aus; aus dem Filtrat nach Zugabe von NaOH die Basen in Freiheit gesetzt u. durch fraktionierte Krystallisation ihrer Nitrate aus W. getrennt. VI. aus A. hellgelbe Prismen, F. 195° (korr.), unl. in sd. W. oder NaOH, wl. in A. u. Ä., ll. in Chlf.; Nitrat, cremefarbige Nadeln, F. 197° (korr.) unter Zers., wl. in k. W.; Pikrat aus A. mkr. Nadeln, F. 258° (korr.), wl. in sd. A. Nebenbei entsteht geringe Menge des Nitrats von 4-o-Nitrophenyl-1-methylglyoxalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3, \text{HNO}_3$ , Prismen, F. 182° (korr.), wl. in W. — 5-p-Nitrophenyl-1-methylglyoxalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$  (VII.), aus dem Nitrat von V. durch Nitrieren; aus A. citronengelbe Nadeln, F. 171—172° (korr.), swl. in sd. W. u. Ä., wl. in A., ll. in Chlf., leichter l. in NaOH als in W., Nitrat aus W. Tafeln, F. 213° (korr.) unter Zers., wl. in k. W.; Pikrat aus A. prismat. Nadeln, F. 184° (korr.). Methylierung von 4-p-Nitrophenylglyoxalin führt zu einem Gemisch von 28% VI. u. 2,6% VH. — 5-Nitro-4-p-nitrophenyl-1-methylglyoxalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$  (VIII.),

aus A. gelbliche Nadeln, F. 208—209° (korr.), wl. in Ä., Chlf., h. W., ll. in h. A. u. Aceton; l. in h. HCl unter B. des Chlorhydrats,  $C_{10}H_9O_2N_4$ , HCl,  $\frac{1}{2}H_2O$ , W. wird bei 100° abgegeben. — *4-Nitro-5-p-nitrophenyl-1-methylglyoxalin*,  $C_{10}H_8O_4N_4$ , aus A. schwach gelbliche Tafeln, Erweichen bei 185°, F. 187° (korr.), Löslichkeit wie VIII. — Methylierung von 5-Nitro-4-p-nitrophenylglyoxalin ergab VIII. (66%), die vorige Verb. war nicht gebildet worden. — *5-Amino-4-p-aminophenyl-1-methylglyoxalindichlorhydrat*,  $C_{10}H_{12}N_4$ , 2HCl (IX.), aus VIII. +  $SnCl_2$  + HCl (Wasserbad), aus verd. HCl Nadeln, von 200° ab dunkel werdend, kein F. bis 300°, ll. in W.; wss. Lsg. + NaOH gibt farbloses Öl, das bald dunkel wird; mit  $NH_4OH$  entsteht indigoblaue Färbung; Hydrolyse von IX. mittels konz. HCl (170°) gab *Dichlorhydrat der p-Aminophenylaminoessigsäure*; die Mutterlauge, nach Dest. in HCl, gab  $NH_4Cl$  u.  $CH_3NH_2$ , HCl. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1431—41. Manchester, Univ.) HABERLAND.

**David Henry Peacock**, *4-Nitro-2-sulfophenyldehydrothio-p-toluidinsulfonsäure*. Darst.: 34 g dehydrothio-p-toluidinsulfonsaures Na + 29 g Na-Salz der 6-Chlor-3-nitrobenzolsulfonsäure + 11 g  $CaCO_3$  in 180 cem W. werden in einem Autoklaven auf 120° erhitzt oder einige Tage unter Rückfluß gekocht. Trennung von nicht umgesetzter Dehydrothiotoluidinsulfonsäure durch Lösen des Rohprod. in h. W. + überschüssigem  $NH_3$ , wobei das  $NH_4$ -Salz dieser Säure auskristallisiert. Aus Filtrat kann das *K-Salz der 4-Nitro-2-sulfophenyldehydrothio-p-toluidinsulfonsäure*,  $C_{10}H_{13}O_8N_3S_3K_2$ , erhalten werden; aus W. oder verd. A. orangefarbige Krystalle; Baumwolle wird von ihnen gelb mit grünlichem Stich gefärbt. Konz. KOH u. das K-Salz in A. geben ein bronzefarbenes Krystallpulver, aus dem durch W. das K-Salz regeneriert wird. — Red. des K-Salzes mit Fe u.  $CH_3COOH$  gibt das *K-Salz der 4-Amino-2-sulfophenyldehydrothio-p-toluidinsulfonsäure*,  $C_{20}H_{15}O_6N_3S_3K_2$ , schwach gelbliches Krystallpulver, Baumwolle schwach färbend. Kupplung der Diazoverb. auf der Faser mit  $\beta$ -Naphthol erzeugt rosa, mit m-Phenylendiamin braune Färbung. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1547. Rangoon, Univ.) HAB.

**Cristopher Kelk Ingold und Stanley Douglas Weaver**, *Die additive Bildung von viergliedrigen Ringen*. Teil V. *Die Bildung stabiler Dimethylen-1,2-oxamine aus Äthylenen und Nitrosoverbindungen mit besonderer Beziehung auf die Richtung der Addition*. (IV. vgl. INGOLD u. PIGGOTT, Journ. Chem. Soc. London 125. 168; C. 1924. I. 2775.) Die früheren Mitteilungen werden ergänzt durch Darst. von Derivv. mit einem *Dimethylenoxaminring* (I. Nomenklatur vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 125. 87; C. 1924. I. 1187). Es ergibt sich, daß die aus Äthylenderivv. u. Nitroverb. gebildeten Vierringe um so beständiger sind, je schwerer die substituierende Alkylgruppe in  $CH_2 : CH_2$  ist. Die Theorie der Polarität von Doppelbindungen, wie sie LOWRY (Journ. Chem. Soc. London 123. 822; C. 1923. III. 274) gegeben hat, versagt in diesen Fällen vollständig; so entsteht z. B. aus  $CH_2 : C(CO_2C_2H_5)_2$  u.  $C_6H_5NO$  nicht die nach der Theorie zu erwartende Verb. II, sondern III, u. aus  $C_6H_5NO$  u.  $CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2$  nicht IV, sondern ausschließlich V. Diese Rkk. wären mit der Lowry'schen Theorie nur vereinbar, wenn man annehmen



würde, daß die Nitrosogruppe nicht nach  $O:N^+R$  sondern nach  $RN^-:O^+$  konstituiert wäre, eine Annahme, die sich mit dem Bau ähnlicher Verb. (z. B.  $C^+:O^-$ ) durchaus nicht vereinbaren läßt. — Aus Styrol u.  $C_6H_5NO$  entsteht der 6-gliedrige Ring VI, der aber gleich nach dem unten gegebenen Schema zerfällt.

Versuche. *2-Phenylädimethylen-1,2-oxamin-4,4-dicarbonsäureäthylester*,  $C_{14}H_{17}O_6N$  (III), aus Nitrosobenzol in Chlf. + Methylenmalonsäureester; aus A. Nadeln. F. 98—100°; bildet weder mit Säuren noch Alkalien Salze; keine Rk. mit  $FeCl_3$  oder Cu-Salzen; wird durch  $KMnO_4$  nur langsam angegriffen. Durch 4std. Erhitzen auf 100° entsteht *Dicarbälhoxyacetanilid*,  $C_{11}H_{17}O_5N$ , aus A. Nadeln, F. 128 bis 129°. Wird diese Verb. kurze Zeit auf 240—250° erhitzt, so entsteht *6-Anilino-2,4-diketo-3-phenyl-2,4-dihydro-1,3-oxazin*,  $C_{16}H_{12}O_3N_2$ , indem vorige Verb. zerfällt in  $CH_2(CO_2C_2H_5)_2$  u.  $C_6H_5NCO$ , welch letzteres mit unzersetztem Anilid das Oxazinderiv. gibt; aus sd. A. Nadeln, F. 293—294°, wl. in organ. Mitteln. — *2-p-Chlorphenylädimethylen-1,2-oxamin-4,4-dicarbonsäureäthylester*,  $C_{11}H_{10}O_6NCl$ , B. analog III aus p-Chlornitrosobenzol; aus A. Nadeln, F. 122—123°. — *2-p-Bromphenylädimethylen-1,2-oxamin-4,4-dicarbonsäureäthylester*,  $C_{11}H_{10}O_6NBr$ , aus Ä. Nadeln, F. 132—133°. — *2,3,3-Triphenylädimethylen-1,2-oxamin*,  $C_{20}H_{17}ON$  (V), aus  $CH_2:C(C_6H_5)_2$  in Chlf. +  $C_6H_5NO$ , aus A. Nadeln, F. 218—220°, Verh. wie III. Dest. bei 70 mm gab  $CH_2O$  u. *Benzophenonamil*, aus PAe., danach aus A. gelbe Krystalle, F. 114°. — *N-Phenylbenzaldoxim* (VII) entsteht stets aus Styrol in Chlf. +  $C_6H_5NO$ ; aus Ä. Nadeln, F. 112—113°; die Mutterlauge gibt beim Zers. mit sd.  $H_2SO_4$   $HCOOH$  (von  $CH_2O$  herrührend) u. *p-Aminophenol* aus  $C_6H_5NHOH$  stammend. — *N-p-Chlorphenylbenzaldoxim*,  $C_{13}H_{10}ONCl$ , aus p-Chlornitrosobenzol +  $C_6H_5NO$  in Chlf. bei 5°, aus Chlf. + Ä. Nadelbüschel bei langsamer Krystallisation, Blättchen beim schnellen Krystallisieren, F. 172—173°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1456—62. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) HABERLAND.

Ellen Field, *Quebrachamin*. Die aus Quebracharinde zu erhaltenden Alkaloide: I. *Quebrachin* (*Yokimbin*),  $C_{21}H_{29}O_3N_2$ , II. *Aspidospermin*,  $C_{22}H_{30}O_2N_2$  u. III. *Quebrachamin*,  $C_{19}H_{26}N_2$ , haben ähnliche physiolog. Wrkg., so daß eventuell wie bei den Chinaalkaloiden eine chem. Verwandtschaft zwischen ihnen besteht. Besonders scheinen ähnliche Rkk. mit II u. III darauf hinzudeuten. Die Unters. von II ergab, daß es schwach bas. ist, krystallinische Salze entstehen nur mit 2-bas. Säuren. Das Verh. gegen  $CH_3J$  u.  $(CH_3)_2SO_4$  deutet auf eine einsäurige tertiäre Base. Das zweite N scheint einer Iminogruppe zu gehören, die Farbrkk. mit EHRLIHS Reagens u. die Farbe des Pikrats deuten auf eine Indolgruppe; der hierzu gehörende Benzolring zeigt sich bei der Oxydation von III mit  $HNO_3$ , wobei *Pikrinsäure* entsteht; der hohe H-Gehalt schließt die Anwesenheit von mehr als einem Benzolkern aus. — Das aus II nach EWINS (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 5. 341 [1913/14.] durch Abspaltung von  $OCH_3$  u.  $COCH_3(N-)$  zu erhaltende Phenol IV. *Aspidosin*,  $C_{19}H_{26}ON_2$ , kann sich von einer Verb.  $C_{19}H_{26}N_2$  herleiten, deren Zus. mit der von III ident. ist. Ob sich hieraus eine chem. Identität ergeben wird, müssen weitere Unterss. zeigen. Die Ähnlichkeit zwischen II u. III erstreckt sich auf folgende Eigenschaften: beide sind schwache Basen, die durch k. konz.  $H_2SO_4$  nicht verändert werden; mit Oxydationsmitteln geben sie ähnliche Farbrkk. Keine enthält N- $CH_3$ -Gruppen. IV ist wie III eine einsäurige tertiäre Base, die ebenfalls eine NH-Gruppe u. einen Benzolring enthält. Es gibt jedoch auch Unterschiede zwischen II u. III: letzteres läßt sich nicht acetylieren. Das deacetylierte I kann acetyliert werden. III gibt mit  $CH_3J$  ein Monomethyljodid; deacetyliertes II dagegen ein Dimethyljodid. II u. seine Derivv. reagieren nicht mit Ehrlich'schem Reagens. Eine Verwandtschaft von I u. III auf Grund des chem. Verh. zeigt sich nicht.

Versuche. *Quebrachamin*,  $C_{19}H_{26}N_2$ , aus Bzl. oder absol. A. rhomboedr. Blättchen, F. 147°,  $[\alpha]_D^{20} = 109,5^\circ$  in Bzl. (c = 10), wl. in Ä., ll. in Aceton; ohne

Zers. im Hochvakuum zwischen 240—250° (Ölbad) destillierbar; mit EHRlich's Reagens beim Erwärmen purpurrote Färbung; mit Vanillin-HCl in der Kälte violett; mit HOPKINS-ADAMKIEWICZ' Reagens Blaufärbung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Schicht, wss. Schicht farblos; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (farblos), hieraus selbst nach längerem Stehen oder Erwärmen unverändert regenerierbar; nicht hydrierbar. Lsg. von III in CH<sub>3</sub>COOH mit NaNO<sub>2</sub> versetzt gibt ein grünes Öl, das bei weiterer Zugabe von NaNO<sub>2</sub> allmählich in ein festes, gelbes Prod. übergeht, aus dem mittels Ä. keine krystallisierenden Prodd. erhalten werden konnten. Salze des Quebrachamins: Sulfat, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O, (?) aus W. Prismen, ll. in h., wl. in k. W.; Oxalat, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; aus A. Prismen, F. 217°; Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, aus A. scharlachrote Nadeln F. 195—196°, alkoh. Lsg. anfangs gelb, beim Erwärmen rot werdend. — *Methyljodid*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>J, aus CH<sub>3</sub>OH cremefarbene Prismen, F. 234°, ll. in A. u. Aceton, unl. in Bzl. u. Ä.; *Methylsulfat*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH mit Ä. gefällt Prismen F. 235°, bisweilen strahlige Büschel; wl. in W., ll. in A. — *Verb.* C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> (Perbromid), aus III in CH<sub>3</sub>COOH + Br in CH<sub>3</sub>COCH; aus CH<sub>3</sub>COOH + Spur Br (bei 80°) orangefarbene Prismen, F. 160° (Zers.). bei längerem Kochen mit W. entsteht hier aus *Verb.* C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> oder C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH oder Essigester Nadelrosetten, ohne F. bis 290°, swl. in W., Alkalien u. den meisten organ. Mitteln. Wird durch NaOH nicht verändert, daher wahrscheinlich Substitution durch Br. Durch Na in sd. A. wird Quebrachamin regeneriert. — Einw. von KMnO<sub>4</sub> in Aceton oder CrO<sub>3</sub> in Eg. auf Quebrachamin führte zu einem Gemisch nicht definierter Oxydationsprodd. Mit HNO<sub>3</sub> entstanden unter verschiedensten Bedingungen amorphe Nitroderivv. Erhitzen mit 30%ig. HNO<sub>3</sub> auf 150° gab Pikrinsäure. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1444—50. Edinburgh, Univ.) HABERLAND.

**A. W. Thomas und E. R. Norris**, *Unregelmäßige Reihen bei Proteinfällungen*. Zu Lsgg. von *Eieralbumin* wurden Schwermetallsalze (Chloride von Th, Zn, Cu u. Fe) verschiedener Konz. gegeben, deren wss. Lsgg. sauer waren. In Lsgg. mit niedriger Salzkonz. wurde der Nd. mit zunehmender Konz. vermehrt bis zum isoelekt. Punkt, wo er wieder deutlich abnahm. Auf der alkal. Seite des isoelekt. Punktes bildet sich mit dem Protein als Anion ein unl. Schwermetallsalz, auf der sauren Seite wird es als Kation nicht gefällt. Die Ndd. sind in verd. Säuren bei  $p_H > 4,8$  l. Der Nd. durch konzentriertere Salzlsgg. (von 0,014 Mol. pro Liter aufwärts) ist infolge teilweiser Denaturierung des Albumins in W. oder verd. Säuren unl. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 173—75. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 413—14. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

**James Murray Luck**, *Der Amidstickstoff des Caseinogens*. Es wird angenommen, daß das bei Hydrolyse von Eiweißkörpern gebildete NH<sub>3</sub> wesentlich aus den Amidn von Dicarbonsäuren stammt. Nachdem festgestellt war, daß bei längerer trypt. Hydrolyse von Caseinogen nur ein Teil (ca. 1/3) des bei Säurehydrolyse entstehenden NH<sub>3</sub> erhalten wird, schien der verbleibende Rückstand zur Klärung der Frage geeignet. Er kann zu 1/2—2/3 durch A., vollständig durch Phosphorwolframsäure oder alkoh. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. gefällt werden. Bei Säurehydrolyse des mit A. gefällten wurden fast nur *Glutaminsäure* u. *Lysin* erhalten, 8—10% des Gesamt-N als NH<sub>3</sub>. Es ließ sich zeigen, daß dieses nicht aus Lysin stammte. Während Pankreasenzym auf die Rückstände der Trypsinverdauung nicht einwirkte, konnte durch Leber- u. Nierenpräparate (vom Schwein) daraus NH<sub>3</sub> abgespalten werden, nicht aber nach der Säurehydrolyse. Desaminierung findet durch Leber in geringem Grade, durch Niere gar nicht statt, wohl aber Desamidierung. Es läßt sich aus diesen Ergebnissen schließen, daß in dem Prod. der trypt. Verdauung von Caseinogen Glutamin oder ein glutaminhaltiges Peptid vorhanden ist. Wahrscheinlich ist dies auch beim Caseinogenmol. selbst der Fall, doch besteht die Möglichkeit, daß das

Amid erst sekundär durch enzymat. Synthese gebildet wurde. (Biochemical Journ. 18. 679—92. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

John Pryde und Robert William Humphreys, *Die Methylierung der Cerebroside des Ochsengehirns*. (Vorläufige Mitteilung.) Die von IRVINE (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 898; C. 1923. III. 1603) zur Aufklärung der Struktur von Kohlenhydraten benutzte Methode soll auf Substanzen von biochem. Bedeutung mit einem Zucker- oder ähnlichen Rest angewandt werden. Besonders soll geprüft werden, ob in den natürlichen Galaktosiden die Galaktose die von PRYDE (Journ. Chem. Soc. London 123. 1808; C. 1923. III. 1397) für den n. freien Zucker festgestellte Amylenoxydbrücke oder eine andere innere Bindung hat. Die vollständige Methylierung von *Kerasin* u. *Phrenosin* mit trockenem Ag<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>J erforderte je 6 Operationen. Es ergaben sich dabei der Reihe nach folgende Prodd.:

Kerasin		Phrenosin	
OCH <sub>3</sub> %	F.	OCH <sub>3</sub> %	F.
6,0	—	3,6	—
8,5	63°	5,8	75—80°
13,15	45°	16,64	35—38°
16,1	40—45°	18,27	35°
17,4	50°	18,6	35°
17,68	73°	18,75	35—40°

Während aus *Kerasin* entsprechend den Ergebnissen früherer Forscher als Endprod. *Pentamethylkerasin* erhalten wurde, kam beim *Phrenosin* die Methylierung zum Stillstande bei einer Stufe zwischen Penta- u. Hexamethylderiv., vielleicht infolge Vorliegens eines Gemisches mit einer Anhydroform. Das Prod. ist schwach rechtsdrehend,  $[\alpha]_{5161}^{15} = +7,5^{\circ}$  (in CH<sub>4</sub>O, c = 0,53%). Bei Spaltung mit 2%ig. HCl oder mit 7%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in CH<sub>4</sub>O wurde ein Prod. erhalten, das durch Vakuumdest. (Kp., 130°) gereinigt, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4497 u. 57,5% OCH<sub>3</sub> hatte. (Biochemical Journ. 18. 661—64. Cardiff, Welsh National School of Med.) SPIEGEL.

Fred Fairbrother, *Die Auflösung der Gelatine*. (Vgl. FAIRBROTHER u. SWAN, Journ. Chem. Soc. London 121. 1237; C. 1923. I. 770.) Gegenüber verschiedenen Kritiken der früheren Arbeit zeigen neue Verss., daß zwar bei 20° die Lsg. von Gelatine in W. mit der Berührungsdauer wächst, bei niedriger Temp. (0—2°) aber bis zu 32 Tagen nicht. Aus den Lsgg. in HCl oder NaOH kann ein, wenn auch kleiner Teil wieder als Gel gewonnen werden. Daraus wird geschlossen, daß sich Gelatine zunächst als solche löst, wenn auch wahrscheinlich nachher teilweise Hydrolyse eintritt. Das Rahmenwerk des Gelatinegels könne nicht nur aus isoelekt. Gelatine bestehen, sondern müsse auch Gelatine kationen enthalten. (Biochemical Journ. 18. 647—50. Manchester, VICTORIA Univ.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

### E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

F. Schmid, *Wechselnder Kohlenhydratgehalt der Kartoffeln*. In alten Kartoffeln wurden 26%, in neuen nur 16% Kohlenhydrate gefunden. (C. r. soc. de Biologie 91. 287. Straßburg, Inst. de méd. exp.) SPIEGEL.

Edwin C. Miller, *Tägliche Änderungen der Kohlenstoffhydrate in den Mais- und Sorghumblättern*. Unterss. über die im Laufe eines Tages vor sich gehenden Änderungen des Gehaltes an W., Trockensubstanz, Gesamtzucker, das Verhältnis des Gehaltes der reduzierenden Zuckerarten zu den der nicht reduzierenden u. den Gehalt an unl. Kohlenstoffhydraten in der Flächeneinheit der in 2std. Intervallen

gesammelten Blätter obiger Pflanzen. (Journ. Agricult. Research 27. 785—808. Kansas Agric. Exper. Stat.) BERJU.

**H. Melchior**, *Über das Vorkommen von Inulin in den Blättern der Maregraviaceen*. Vf. fand, daß nur in den assimilierenden Blättern der *Maregravia macrosepha* u. *M. umbellata* Inulin, aber keine Stärke vorhanden war, u. folgert aus den Ergebnissen seiner Unters., daß sich das Inulin in diesen Pflanzen genau wie Stärke verhält u. die Entstehung des Inulins, ebenso wie die der Stärke, mit den Assimilationsvorgang in Verb. zu bringen ist, u. das Inulin als ein primäres Assimilationsprod. angesprochen werden muß. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 198 bis 204.) BERJU.

**R. J. Anderson** und **Fred P. Nabenhauer**, *Die Phytosterine des Weizenendosperms*. (Vgl. ANDERSON, S. 992.) Durch Extrahieren von Weizenkleie mit PAc., Verseifen des erhaltenen Fettes u. Lösen des nicht verseifbaren Rückstandes in A. wurde *Sitosterin*,  $C_{27}H_{45}OH$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -33,46^\circ$  aus der Mutterlauge erhalten. Die aus dem Lösungsm. zuerst erhaltenen Krystalle hatten F. 128—129°,  $[\alpha]_D^{20} = -4,80^\circ$  in Chlf. Durch wiederholtes Umkrystallisieren (30 Mal) aus A. wurde schließlich reines *Dihydroditosterin*,  $C_{27}H_{47}OH$ , erhalten, F. 144—145°,  $[\alpha]_D^{20} = +25,82^\circ$  in Chlf. *Acetylverb.*,  $C_{27}H_{47}O \cdot COCH_3$ , aus  $CH_3OH$  hexagonale Tafeln, F. 140°. Die Eigenschaften beider Sterine sprechen trotz der Unterschiede in der Rotation für eine Identität mit den aus Roggen (vgl. l. c.) erhaltenen Verb. Br wirkte auf ein acetyliertes Gemisch der beiden Sterine unter B. eines Br-Deriv. ein, in dem sich nach Verseifen u. mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. hexagonale, Br-haltige Tafeln mit  $[\alpha]_D^{20} = +22,16^\circ$  abschieden, woraus ersichtlich ist, daß ein Teil des Sitosterins bei dieser Behandlung entfernt worden ist. Die Abtrennung des Sitosterins von seinem Dihydroderiv. gelingt, wenn das acetylierte Gemisch in  $CCl_4$  mit Acetanhydrid u.  $H_2SO_4$  behandelt wird, hierdurch wird Dihydroditosterin erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1717—21. Geneva [N. Y.], Agricult. Exp. Station.) HABRRLAND.

**Marc Bridel**, *Biochemische Untersuchung über die Zusammensetzung von Monotropa Hypopitys L.* 2. Mitteilung. *Darstellung eines neuen Glucosids des Salicylsäuremethylesters, des Monotropitins*. (Bull. de la soc. de chim. biol. 5. 918—25. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 418. 1924. — C. 1924. I. 2273.) SPIEGEL.

**Annie May Hurd**, *Der Verlauf der Aciditätsänderungen während der Wachstumsperiode des Weizens mit besonderer Beziehung zum Stengelrostwiderstande*. Die Titrationsacidität des Saftes der Weizenpflanzen nimmt innerhalb des Alters von 2 bis ungefähr 6 Wochen beständig, oft bis auf  $\frac{1}{2}$  der ursprünglichen Konz. ab, bleibt dann bis zur beginnenden Reife ziemlich unverändert u. steigt dann oft bis zum 2-, sogar 3fachen Säuregehalt des Saftes der Sünlinge an. Diese Zunahme der Konz. ist hauptsächlich eine Folgeerscheinung des Austrocknens der Pflanzen während des Reifens. Die  $[H^+]$  des Saftes nimmt zunächst nicht merklich ab, nimmt aber vor der Reifung beträchtlich zu u. erreicht ihren höchsten Wert während der Blüte u. später. Weder niedere noch hohe Aciditätsgrade des Saftes der Weizenpflanzen beeinflussen die Widerstandsfähigkeit des Weizens gegen Weizenrost. (Journ. Agricult. Research 27. 725—36.) BERJU.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Julius Stoklasa**, *Über die Resorption der Ionen durch das Wurzelsystem der Pflanzen*. Unters. über die Resorption der wl. Mineralstoffe durch das Wurzelsystem der Pflanzen ergaben, daß die durch Best. der  $[II^+]$  ermittelten Aciditätswerte des Wurzelsystems nicht so groß sind, daß durch diese Acidität eine Resorption der mineral. Bestandteile in vollem Maße im Boden stattfinden kann. Über die verschiedene Atmungsintensität des Wurzelsystems der einzelnen Kultur-

pflanzen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 995; C. 1923. I. 774). Vegetationsverss. in Gemischen von gemahlenem Basalt, Gneis, Gafosphosphat u. Phonolith bei vollständigem Ausschluß organ. Substanz u. der Mitwrgk. akt. Bakterien sowie bei alleiniger Düngung mit  $\text{NH}_3$ -Salzen zeigten bei allen Halmfrüchten eine verhältnismäßig kleinere Absorption von Phosphationen wie von K-Ionen. Nur Mais machte hierin eine Ausnahme. Die Mitwrgk. der Bakterien bei der Resorption der einzelnen Ionen geht daraus hervor, daß bei Ggw. akt. Bakterien u. abbaufähiger organ. Substanz in obigem Gesteinsgemisch im 1. Jahre 19—27%, im 2. Jahre 32—48%, u. im 3. Jahre 53—61% höhere Erträge erzielt wurden als in den nicht geimpften Gesteinsgemischen. Verss. über die physiol. Arbeitsleistungen verschiedener Pflanzen ergaben sowohl große quantitative wie qualitative Unterschiede, so besaßen die Gramineen eine viel größere Fähigkeit, Anionen zu absorbieren als Kationen. Bei Rüben u. Kartoffeln war das Umgekehrte der Fall. Diese individuellen Unterschiede der Kulturpflanzen, sich entweder Anionen oder Kationen leicht anzueignen, sind für die Theorie u. Praxis des Fruchtwechsels von großer Bedeutung. Die Resorption der einzelnen Ionen aus den wl. Mineralstoffen wird demnach sowohl durch das ausgeschiedene  $\text{CO}_2$  des Wurzelsystems der Pflanzen wie auch durch ausgeschiedenes  $\text{CO}_2$  u. organ. Säuren der Bakterien hervorgerufen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 183—91.)

BERJU.

**Arminius Bau**, *Das Verschwinden der Oxalsäure bei der Verrottung von Blättern*. Aus abgefallenen braunen Blättern der Roßkastanie verschwanden bei künstlicher Verrottung (Anfeuchten mit dest. W.) innerhalb 6 Monaten  $\frac{2}{3}$  der ursprünglich vorhandenen Oxalate. (Ztschr. f. techn. Biologie 11. 1—3; Ber. ges. Physiol. 25. 446. Ref. DÜRRIES.)

SPIEGEL.

**Florence Annie Mockeridge**, *Das Vorkommen von Nucleinsäurederivaten in stickstoffbindenden Bakterien*. Aus auf Mannitagar mit geeigneten Salzen gewachsenen Kulturen von *Azotobacter chroococcum* wurden mit oder ohne Autoklavieren, im ersten Falle nur in größerer Menge, Phosphorsäure, ein Kohlenhydrat, Adenin, Guanin u. auch Pyrimidinbasen gewonnen, also mindestens die Bausteine der Nucleinsäure darin nachgewiesen. (Biochemical Journ. 18. 550—54. Swansea, Univ. Coll.)

SPIEGEL.

**F. H. MacDougall** und **R. G. Green**, *Die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Suspensionen*. Es wird theoret. eine Formel für den spezif. elektr. Widerstand einer inhomogenen Suspension abgeleitet. Aus der Abweichung des so theoret. errechneten von dem experimentell gemessenen Werte kann man den spezif. Widerstand des suspendierten Mediums u. das von ihm eingenommene Vol. messen. So wurde für lebendes *B. coli* (I) spezif. Widerstand von ca. 1000 Ohm, für lebende *Saccharomyces cerevisiae* (II) von ca. 4000 Ohm gefunden. Bei I wächst er nach dem Tode durch Erwärmung, bei II nimmt er nach Absterben ab, das Vol. der Bakterien in der Suspension wird in beiden Fällen verringert. (Journ. of infect. dis. 34. 192—202. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 25. 402. Ref. BECKER.)

SPIEGEL.

**Anne Barbara Callow**, *Die Sauerstoffaufnahme der Bakterien*. Die  $\text{O}_2$ -Aufnahme von Bakterien, die vom Nährmedium befreit, dann in sterilen Pufferlsgg. emulgiert waren, wurde bei 22° im Barcroft'schen Mikrorespirometer verfolgt. Gleiche Verss. wurden auch nach vorheriger Trocknung der Bakterien im Vakuumexsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wonach sie zu feinem Pulver zerrieben werden können, angestellt. Die  $[\text{H}^+]$  der Pufferlsg. ( $\text{pH} = 6,6$ — $8,6$ ) zeigte sich ohne Einfluß, es konnte auch an ihrer Stelle dest. W. verwendet werden. Ferner ergaben sich keine Differenzen nach Art des früheren Nährbodens, ob Agar, Glucosetrypsinbouillon oder Trypsinbouillon. *B. pyocyaneus*, *B. fluorescens*, *B. prodigiosus*, *B. alcaligenes*, *B. proteus*, *B. coli*, *B. megatherium*, *B. subtilis*, *Thimotheebacillus*, *Staph. aureus* u. *Sarcina*

*aurantiaca* nahmen mit gleichmäßiger Geschwindigkeit, für die einzelnen Arten verschieden, erhebliche Mengen O<sub>2</sub> auf, 5—25 cem stündlich auf 1 g Trockengewicht. Trocknen verminderte die Aufnahmefähigkeit beim *Thimotheebacillus* gar nicht, bei *B. alcaligenes* u. *Staph. aureus* nur wenig, bei *B. pyocyaneus* sehr stark. — Der aerobe *S. acidii lactici* u. der anaerobe *B. sporogenes* nahmen O<sub>2</sub> nur in geringfügigem u. sich schnell weiter vermindern dem Maße an, das durch Zusatz von steriler Katalaselsg. nicht verändert wurde. (Biochemical Journ. 18. 507—18. Cambridge, Biochem. Lab.)

SPIEGEL.

**Marjory Stephenson und Margaret Dampier Whetham**, *Die Wirkung der Sauerstoffzufuhr auf den Stoffwechsel des Bacillus coli communis*. Im Anschlusse an die Unterss. über den nichtgärenden *Thimotheebacillus* (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B 95. 200; C. 1923. III. 1036) wurde mit gleicher Technik der Stoffwechsel des *B. coli* als eines vergärenden Organismus untersucht. In anorgan. Nährslg. mit Glucose kann dieser im frühen Stadium der Glucosespaltung fast anaerob arbeiten. Bei Zufuhr von O<sub>2</sub> nahm die Abgabe von CO<sub>2</sub> u. in noch höherem Grade die Aufnahme von O<sub>2</sub> zu, ohne daß, wenigstens im Anfangsstadium, vermehrter Verbrauch von Glucose damit verbunden war. Der Umsatz dauerte in O<sub>2</sub>-Atmosphäre länger an als in Luft, indem die einschränkende [H] später erreicht wurde. Daher wird die Zunahme des Gaswechsels mit steigendem O<sub>2</sub>-Druck der Einw. auf ein saures Spaltprod. der Glucose zuzuschreiben sein. Im Verfolg dieser Ansicht wurde das Wachstum auf Milchsäure (als NH<sub>4</sub>-Salz) untersucht. Hier fand sich kein Wachstum unter anaeroben Bedingungen u. erhebliche Steigerung des Verbrauches von O<sub>2</sub> sowie der Produktion von CO<sub>2</sub> mit zunehmender O<sub>2</sub>-Spannung. Auch Bernsteinsäure, Essigsäure u. Glycerin erwiesen sich als geeignete C-Quellen bei Ggw., nicht aber bei Fehlen von Luft-O<sub>2</sub>. Energet. Betrachtungen dienen zur Erklärung dieses Verh. (Biochemical Journ. 18. 498—506. Cambridge, Biochem. Lab.)

SPIEGEL.

**E. Wagner, C. C. Dozier und K. F. Meyer**, *Vergleichende Studie über Wachstum und biochemische Wirksamkeit von Bacillus botulinus, Bacillus sporogenes und Bacillus tetani, mit Bemerkungen über das chemische Verhalten von Bacillus botulinus, Typus C. Studien über den Stoffwechsel anaerober Bakterien*. I. Auf 5%<sub>ig</sub>. Glucoseagar, mit pept. verdaumtem Rinderherzextrakt u. 7—10% Schafblut hergestellt, wuchsen die oben genannten Anaerobier in den ersten 6 Tagen gleichmäßig gut. B. von NH<sub>3</sub> war bei *Botulinus* (I) u. *Sporogenes* (II) im Anfang, bei *Tetanus* (III) späterhin ausgeprägt. III zeigte geringere Anhäufung von Aminosäure-N als die anderen. Alle 3 bauten prakt. das gesamte Eiweiß zu l. N-Verbb. ab. III vermag im Gegensatz zu I u. II Kreatinin gut auszunutzen, bildet weniger Gas u. mehr flüchtige Säuren. Typus C von III, eine von BENGTSOHN isolierte Spielart, wich vom gewöhnlichen auch biochem. ab, besonders durch geringe chem. Aktivität, bildete trotzdem hochwertiges Toxin. (Journ. of infect. dis. 34. 63—84; Ber. ges. Physiol. 25. 248. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

**C. C. Dozier, E. Wagner und K. F. Meyer**, *Wirkung der Glucose auf die biochemische Wirksamkeit mit Einschluß von Wachstum und Toxinbildung des Bacillus botulinus. Studien über den Stoffwechsel anaerober Bakterien*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Ggw. von Glucose im N-reichen, gut gepufferten Nährboden erhöht dessen biolog. Wert für *Botulinus* (schnellere u. reichlichere Vermehrung). Nach 36 Stdn. nimmt im Gegensatz zu glucosefreiem Medium, wo er ständig zunimmt, der NH<sub>3</sub>-Gehalt der Kultur ab, vielleicht infolge synthet. Vorgänge. Aminosäure-N nimmt in beiden Medien zu, mit Glucose nach 96 Stdn. stärker. Stärkster Zuckerabbau nach 36—48 Stdn., nicht zusammenfallend mit dem Punkte stärkster Wachstumsintensität. Auf B. flüchtiger Säuren ist Glucose ohne nennenswerten Einfluß, B. von Gas erhöht sie um ca. 33%, B. von Toxin bleibt unbeeinflußt. (Journ. of infect. dis.

34. 85—102. San Francisco, Univ. of California med. school; Ber. ges. Physiol.  
25. 249. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

L. H. Manceaux, *Tuberkelbacillen und Magnesiumsulfat*.  $MgSO_4$  begünstigte das Wachstum eines bovinen Stammes auf Kartoffel in Glycerinbouillon bis zur Konz. von 20% u. ließ selbst bei 40% noch eine gewisse Entw. zu. Die Kulturen zeigten keine äußerlichen Merkmale einer Veränderung, u. mit der bei 30%  $MgSO_4$  gewachsenen konnten Meerschweinchen subcutan mit Erfolg infiziert werden. (C. r. soc. de biologie 91. 255—56. Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Bach und Sierp, *Untersuchungen über den anaeroben Abbau organischer Stoffe durch Bakterien des Klärschlammes*. Es wurden verschiedene organ. Stoffe mit gutem, gefaultem Klärschlamm aus Emscherbrunnen infiziert u. der Vergärung überlassen, Menge u. Zus. der entwickelten Gase bestimmt u. die Rückstände untersucht. Aus den einzelnen Verss., die in dieser Weise angestellt wurden, werden folgende Schlüsse gezogen: Bei Zers. von Kohlenhydraten tritt neben  $CO_2$  reichlich  $H_2$  auf, ferner  $N_2$  aus mitverzehrten N-haltigen Bakteriennährstoffen. Die Kohlenhydrate werden bis zu B. freier Fettsäuren gespalten, die Spaltprodd. geben bei weiterer Gärung  $CH_4$ . Aus Traubenzucker entsteht hauptsächlich Buttersäure. Bei Vergärung von frischem Klärschlamm anfangs auftretende saure Rk. dürfte, wie auch POPOFF annimmt, durch Zers. von Kohlenhydraten verursacht sein. Deren  $H_2$ -Gärung wird durch Säuregehalt von  $> 0,4\%$  (als Essigsäure) gestört. — Fleisch, roh oder abgekocht, unterliegt ähnlicher Zers., anfangs B. von viel  $CO_2$ , allmählich überwogen durch B. von  $CH_4$ ; gleichzeitiger  $H_2$ -Gehalt ist auf Kohlenhydrate des Fleisches zurückzuführen; in W. I. Eiweißstoffe entwickeln unmittelbar Gas, unl. müssen erst verflüssigt werden. — Fette, weniger intensiv angegriffen, erleiden zunächst Verseifung, die Fettsäuren liefern dann Material für die gasliefernde Zers. — Bei Zers. von Fäkalien sind geringes Maß von Zehrung u. reichliche B. von Schlamm bemerkenswert.

Die Gasentw. wird in hohem Grade durch die Menge der gleichzeitig auf das Gärgut einwirkenden Gärungserreger beeinflusst. Es wurden daher auch Verss. mit großen Mengen Faulschlamm vorgenommen, wobei der Schlamm erst mit W. behandelt wurde, bis er für sich keine nennenswerten Gasmengen mehr entwickelte. Es ergaben sich jetzt gegenüber den Verhältnissen bei Impfung mit geringen Mengen vervielfachte Gasmengen, besonders bei Vergärung von Fleisch u. mehr noch von Traubenzucker, teilweise verursacht durch weitere Beteiligung des Schlammes an der Gärung. Die Zus. der Gase war bei rohem Fleisch, Hühner-eiweiß u. Kartoffeln im allgemeinen in beiden Fällen ähnlich. Bei Traubenzucker wurde aber unter Einfluß großer Schlammengen nach den ersten Tagen, in denen offenbar der Abbau des Zuckers zu Buttersäure,  $CO_2$  u.  $H_2$  vollendet war,  $H_2$ -freies, an  $CH_4$  sehr reiches Gas entwickelt, daneben  $N_2$  in wachsender Menge. Die stöchiometr. Verhältnisse weisen darauf hin, daß das  $CH_4$  nicht ausschließlich durch Red. von  $CO_2$  durch  $H_2$  entstanden ist, auch eine etwaige weitere fermentative Spaltung von Buttersäure scheint als Erklärung nicht auszureichen, da sie für B. von  $N_2$  nichts besagt; vermutlich ist eine stärkere Beteiligung der Schlammsubstanz, namentlich nach Beendigung der Buttersäuregärung, an dieser B. von  $CH_4$  beteiligt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 62. 24—76. Essen, Emschergerossensch.; Ruhrverband.) SPIEGEL.

J. Sack, *Cellulose angreifende Bakterien*. Die Züchtung solcher gelang, wenn Filtrierpapier einige cm tief im Garten vergraben, nach einigen Wochen abgewaschen u. mit Leitungsw.,  $K_2HPO_4$ ,  $KNO_3$  u. einer Scheibe Filtrierpapier in einen Kolben gebracht wurde, nach deutlichem Angriff des Papiers einige Tropfen Fl. in einen zweiten, ebenso beschickten Kolben überimpft u., wenn auch hier der Angriff erfolgt war, 1 Öse Fl. auf 3 Agarbouillonpeptonplatten ausgestrichen

wurde. Von den einzelnen hier entstandenen Kolonien wurden Abimpfungen zunächst wieder in Kolben mit der anorgan. Lsg., dann auf Platten vorgenommen. Auf diese Weise wurden aus Gartenerde 2 Stäbchen u. 1 Coccus isoliert, aus Schlamm 1 Stäbchen. Die Stäbchen werden als Arten von *Cellulomonas (aurantius, flavus u. albus)* beschrieben, der Coccus als *Cellulococcus albus*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 62. 77—80. Groningen, Landwirtschafts-versuchsstat.)

SPIEGEL.

**Egerton Charles Grey**, *Der Aufbau der Stärke aus Zucker durch Bakterien*. Es wird gezeigt, daß die durch J blau gefärbte Substanz in *B. coli* bei anaerober Vergärung von Glucose in Ggw. von  $\text{Ca(OH)}_2$  mit Stärke ident. ist. Sie findet sich am reichlichsten in der 16.—40. Stde. der Gärung, u. in gewissen Perioden scheint die Glucose fast vollständig in nichtreduzierendes Kohlenhydrat, hauptsächlich Stärke, verwandelt zu werden. (Biochemical Journ. 18. 712—15. Cairo, Governm. Med. School.)

SPIEGEL.

E<sub>3</sub>. Tierphysiologie,

**H. Bierry und L. Moquet**, *Glykolyse und Änderungen des anorganischen Phosphors im Blute in vitro*. Im defibrinierten Blute verläuft bei 38° parallel mit dem Verschwinden des freien Zuckers B. von Milchsäure u. anorgan. Phosphorsäure. Der Verlauf ist so, als wenn die Glucose in den Blutkörperchen vor dem Übergange in Milchsäure die Form des Hexosephosphats annähme, wie es für die Spaltung im Körper unter dem Einflusse von Insulin als möglich betrachtet wird. (C. r. soc. de biologie 91. 250—52.)

SPIEGEL.

**Sibyl Taite Widdows**, *Calciumgehalt des Blutes während der Schwangerschaft*. II. Teil. (I. vgl. Biochemical Journ. 17. 34; C. 1923. I. 1638.) Die Unterss. wurden auf abnorme Fälle ausgedehnt, nämlich solche, die bei früheren Schwangerschaften Fehl- oder Totgeburten, starkes Erbrechen in den späteren Stadien, Albuminurie oder Eklampsie gezeigt hatten. Durchschnittlich zeigt sich hier Abfall des Ca im Blute schon nach dem 4. Monat, nahezu Konstanz vom 6. bis 9. Monat. Im einzelnen ergeben sich erhebliche Abweichungen. In den Fehlgeburtsfällen hielt sich der Gehalt während der ganzen Schwangerschaft hoch mit nur sehr geringem Abfall in den letzten 3 Monaten, in den Totgeburtsfällen annähernd n., bei starkem Erbrechen war er durchweg hoch, nur im letzten Monat ein wenig vermindert, in den Albuminuriefällen dagegen durchweg unter dem n. Wert, während der Schwangerschaft u. auch noch unmittelbar nach der Entbindung sinkend. Bei Eklampsiefällen schließlich war er zwar während der ganzen Schwangerschaft hoch, sank aber unmittelbar nach der Entbindung beträchtlich, um erst dann wieder n. zu steigen. (Biochemical Journ. 18. 555—61. London School of Med. f. Women.)

SPIEGEL.

**G. F. Norman**, *Studien über den Cholesterin- und Fettsäuregehalt im Blute normaler und ikterischer Kleinkinder*. Bei gesunden, bezw. ikter. Kindern wurden in 100 cem Plasma gefunden freies Cholesterin 42—175, bezw. 63—194 mg, gebundenes Cholesterin 26—81, bezw. 44—72 mg, Fettsäuren 166—400, bezw. 290—385 mg. Vom 2. Jahre an beginnen die Cholesterinwerte zu steigen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 211—14. San Francisco, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 25. 466. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

**P. Le Noir und A. Mathieu de Fossey**, *Untersuchung der Ionenacidität des normalen Menschenharns. Einfluß der Nahrung*. (Vgl. S. 200.) Bei Einnahme von Nahrung geht die Phase der Magensekretion regelmäßig mit Verminderung der Harnacidität einher. Diese Alkaliflut ist bei allen Individuen konstant, besonders ausgesprochen bei gemischter Nahrung. Es folgt dann eine Säureflut, deren Art u. Dauer von Person zu Person u. auch bei derselben stark wechseln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2008—10.)

SPIEGEL.

**Kenneth Tallerman**, *Über den Typus des im Harn normaler Personen ausgeschiedenen Zuckers*. Der nach Eingabe von Phlorrhizin im Harn auftretende Zucker zeigte niemals die der  $\gamma$ -Glucose zugeschriebenen Eigenschaften, sondern diejenigen der gewöhnlichen Glucose, wie sie auch im Diabetikerharn vorhanden ist. Danach ist es sehr unwahrscheinlich, daß die  $\gamma$ -Modifikation die im N. Blute vorhandene darstellt. (Biochemical Journ. 18. 583—85. St. Thomas' Hosp.) Sp.

**Paul Haas und Beatrice Lee**, *Weitere Beobachtungen über gewisse reduzierende und oxydierende Reaktionen in der Milch*. (Vgl. HAAS u. HILL, Biochemical Journ. 17. 671; C. 1924. I. 1224.) Itat, der Nitrite oxydierende Stoff, geht bei der Labgerinnung in die Molke; von der Peroxydase, die gleiches Verh. zeigt, kann es durch geringere Löslichkeit in  $\frac{1}{2}$  gesätt.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. teilweise getrennt werden. Seine Rolle bei Oxydation von Nitrit in Ggw. von  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  beruht auf B. eines Peroxyds aus diesem, es gleicht also darin der hypothet. Oxygenase der Pflanzenoxydasen. Mischung von Itat u. Peroxydase oxydiert in Abwesenheit von Peroxyd Nitrit nicht, wohl aber geschieht dies durch eine peroxydasehaltige, itatfreie Lsg. bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die Nitritoxydation durch Milch ist also nicht, wie zuerst angenommen, einer direkten Wrkg. des Itats zuzuschreiben, sondern derjenigen des unter seinem Einfluß gebildeten Peroxyds mit der Peroxydase. Verss., in ähnlicher Weise Nitrit in Ggw. von  $\text{Cl}_3\cdot\text{CHO}$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  mittels einer pflanzlichen Peroxydase (aus Meerrettich) zu oxydieren, waren erfolglos. (Biochemical Journ. 18. 614—20. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

**St. J. Przylecki und W. Karczewski**, *Der Eiweißstoffwechsel bei den Fröschen im Hunger und nach einer Kohlenhydraternährung*. Die N-Ausscheidung betrug für 100 g Tier u. 24 Stdn. im Mittel 22 mg, nach subcutaner Zuckergabe nur 8,1 mg. Glykogen, im Februar 0,25%, stieg durch täglich 0,15 g Glucose in 5%ig. Lsg. subcutan in 3 Wochen auf 0,66%, bei dann folgendem Hungern während 3 Wochen auf 0,15% sinkend. (Arch. internat. de physiol. 22. 208—18. 1923. Warschau, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 454—55. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

**Greta Muhl**, *Über den Stoffwechsel des gesunden, natürlich ernährten Säuglings und dessen Beeinflussung durch Fettreduktion der Nahrung*. Als wichtigste Ergebnisse der sehr eingehenden Unters. werden hervorgehoben: Bei n. Ernährung betrug die N-Retention 33—40% der Zufuhr, die Fettresorption 96—97%. Bei festen Brustmilchstühlen war der Seifengehalt bedeutend höher als bei lockeren. Die K-Retention scheint mit dem Alter zu steigen. Red. des Fettes in der Nahrung führte zu Unterernährung, deren Einfluß aber nicht sehr hoch bewertet wird, geringer als derjenige, den Zugabe eines anderen Nährstoffes zwecks calor. Ausgleiches hervorgerufen hätte. Zuweilen lag die Calorienzufuhr unter der Erhaltungsdiät, ohne daß, da N- u. Salzangebot genügte, das Wachstum nennenswert beeinflußt wurde. In einigen Perioden beobachtete Abnahmen werden auf Einschmelzung von Fett u. Kohlenhydraten sowie auf Verluste von W. zurückgeführt. Der Fettmangel verschlechterte die N-Retention, wahrscheinlich nur scheinbar auch die von Fett, ferner von K. Dyspepsie erhöhte die Ausscheidung von N, K, Na, Cl, Ca u. Mg durch den Darm. (Acta paediatr. 2. Suppl. 1—141. Stockholm, Karol. Inst.; Allg. Kinderheim; Ber. ges. Physiol. 25. 450. Ref. ASCHENHEIM.) SPIEGEL.

**Mary Swartz Rose, Grace MacLeod und Bertha Bisbey**, *Erhaltungswerte der Eiweißstoffe von Milch, Brot und Milch, Fleisch und Sojabohnen bei der Ernährung des Menschen*. Die biolog. Wertigkeit wurde bei Menschen mit Zufuhr von ca. 4 g N täglich, Beikost aus Stärke, Milch- u. Malzzucker, Butterfett u. Äpfeln, gefunden für das Eiweiß aus Sojabohnen 100, aus Fleisch 101, aus Milch 121, aus Milch + Brot 116. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 143—44. 1923. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 314—15. 1924. Ref. KAPFHAMMER.) SPIEGEL.

**Robert Mc Carrison**, *Pathogenese von Avitaminosen*. XI. *Beobachtungen über Fettüberschuß in Beziehung zum Jodbedarf und zur Schilddrüse*. (Vgl. Brit. Medical Journal 1923. I. 101; C. 1923. I. 1051.) Es zeigte sich, daß ein gewisser Antagonismus zwischen der Wrkg. der meisten Fette u. derjenigen von J sowohl bzgl. des Wachstums u. des Eintritts der Metamorphose bei Kaulquappen als auch bzgl. der Entw. der Schilddrüse besteht. (Indian Journ. of med. res. 11. 1—51. 1923. Oxford, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 452. 1924. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

**Gruseppe Morselli**, *Avitaminose in Beziehung zu Vergiftungen*. Lediglich mit geschliffenem Reis ernährte Tauben zeigten am 12. Tage gegenüber Tetanus-, Diphtherie- u. Dysenterietoxin gleiche Rk. wie n. ernährte. (Biochim. e terap. sperim. 11. 1—6. Modena. Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 452. Ref. WIELAND.) SP.

**J. E. Abelous, Moog und Soula**, *Splenektomie und Entmineralisierung des Organismus*. Auf 100 g Körpergewicht hatten Mäuse, denen kurze Zeit nach der Geburt die Milz exstipiert war, gegenüber n. Mäusen [in ( )] Gesamtasche 2,6 (3,2), Ca 0,538 (0,710), Mg 0,027 (0,034), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,983 (1,200), Fe 0,020 (0,058) g. Die Ausscheidung von Ca wurde bei den entmilzten Tieren unter gleicher Ernährung wesentlich höher als bei n. gefunden, 0,256 g CaO pro kg u. Tag gegenüber 0,116 g. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2006—7.) SPIEGEL.

**Thomas Shirley Hele**, *Studien über den Schwefelstoffwechsel des Hundes*. II. *Die Beständigkeit der relativen Ausscheidung von Ätherschwefelsäure und neutralen Schwefel nach der oralen Verabreichung der halogensubstituierten Benzole*. (I. vgl. Biochemical Journ. 18. 110; C. 1924. I. 2284.) Peroral gereichtes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl beeinflußt den S-Stoffwechsel des Hundes annähernd konstant so, daß die Exträtherschwefelsäure (E) zum Extraneutralschwefel (NS) in bestimmtem Verhältnis steht, unabhängig von der Gabe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl u. von Individualität des Tieres. Die Ausscheidung von S erfolgt dabei viel schneller als diejenige von N, so daß das Verhältnis T.S./T.N. (Gesamt-S:Gesamt-N) erheblich erhöht wird, um später ausgehend zu fallen. Gleichzeitige Gabe von Cystin oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ändert das Verhältnis E/(E + NS) nicht merklich, wohl aber wiederholte Gabe von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl; mit Sinken des Verhältnisses setzen dann tox. Erscheinungen ein. Die Konstanz des Verhältnisses wird als Beweis angesehen für ein Gleichgewicht zwischen 3 Reihen von Rkk. in der Zelle, Synthese von Mercaptursäure, Synthese von Ätherschwefelsäure u. Oxydation von Cystin zu Sulfat, deren Geschwindigkeit von den Konz. der Katalysatoren u. den wirksamen Mengen der reagierenden Stoffe am Sitze der Synthese abhängt. Da C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl ebenso wie Guajacol sich mit präformiertem Sulfat direkt vereinigt, ist die Annahme von Mercaptursäure als Zwischenprod. bei B. der Ätherschwefelsäure unnötig. — Auch das Verhältnis Extraphenol frei: Extragesamtphenol scheint konstant zu sein, aber nicht so deutlich. In den Faeces findet sich nach C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl keine Vermehrung der freien Phenole u. kein konjugiertes Phenol. — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br scheint sich ähnlich dem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl zu verhalten. — In allen Verss. zeigte sich deutlich positive S-Bilanz, die aber vielleicht durch Versuchsfehler bedingt war. Cystin per os führte stets zu geringer Erhöhung des NS, erhöhte Eiweißzufuhr unter Umständen zu beträchtlicher. Guajacol scheint eine geringe nachteilige Wrkg. auf den S-Stoffwechsel zu haben; zwar trat keine deutliche Erhöhung des NS während seiner Anwendung ein, aber beim Aussetzen ein deutliches Sinken des Verhältnisses T.S./T.N. (Biochemical Journ. 18. 586—613. Cambridge, Univ.) SPIEGEL.

**Martha R. Jones, Laura James und Curtis E. Smith**, *Studien über den Stoffwechsel anorganischer Salze*. Bei relativ hoher potentieller Alkalinität konnten mit einer Eiweiß, Fett, Kohlenhydrate, Salze u. Vitamine in genügender Menge enthaltenden Nahrung bei jungen Hunden (nicht bei Ratten) alle Zeichen einer floriden Rachitis erzeugt werden, wenn nicht > 0,8 g P pro Tag darin enthalten war.

Durch Neutralisierung des Alkaligehalts konnte die Rachitis verhütet bzw. geheilt werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 199—202. San Francisco, Univ. of California med. school; Ber. ges. Physiol. 25. 449. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

**Marion Brock Richards, William Godden und Alfred Dudley Husband,** *Der Einfluß von Veränderung in dem Natrium-Kaliumverhältnis auf den Stickstoff- und Mineralstoffwechsel des wachsenden Schweines.* Zusatz von NaCl oder Na-Citrat zum aus Cerealiensamen bestehenden Futter eines wachsenden Schweines führte zu gesteigerter Assimilation u. Retention von N, Ca u. P, zugleich zu vermehrter Ausscheidung von K im Harn, die auch nach 14-tägiger Zufuhr des Na-Salzes noch anhält, durch verminderte Ausscheidung im Kote aber mehr oder weniger vollständig ausgeglichen wurde. (Biochemical Journ. 18. 651—60. Aberdeen, ROWETT Res. Inst.) SPIEGEL.

**Gustav Embden,** *Untersuchungen über den Verlauf der Phosphorsäure- und Milchsäurebildung bei der Muskeltätigkeit.* Bei der Einzelzuckung entsteht etwa die 20fache Menge Phosphorsäure als Milchsäure u. zwar sofort, während die B. von Milchsäure länger anhält. Phosphorsäure scheint für den raschen Zuckungsvorgang, Milchsäure für Unterhaltung des Verkürzungszustandes von Bedeutung zu sein. — Die gebildete Phosphorsäure kann noch während des Tetanus in Hexosediphosphorsäure zurückverwandelt werden. — Bei lange fortgesetzten Einzelinduktionsschlägen ist die Phosphorsäureabspaltung viel größer als im Tetanus. Beim Ausruhen in O<sub>2</sub> nimmt die anorgan. Phosphorsäure ab, ist nach 2 Stdn. wieder n. Bei Erholung in H nach ermüdenden Einzelreizen dauert die Lactacidogenbildung länger, erfolgt aber auch unter Abnahme des anorgan. P. (Klin. Wehschr. 3. 1393—96. Frankfurt a. M.) MÜLLER.

**Dorothy Lilian Foster und Cyril Erskine Woodrow,** *Die Beziehung zwischen dem Pankreas und dem Kohlenhydratstoffwechsel der Muskeln. I. Die Wirkung von Extrakten der Drüse auf die Milchsäureproduktion in vitro.* Die Verss. erweisen die Ggw. eines Faktors im Pankreas, der die B. von Milchsäure im Muskelbrei zu hemmen vermag, u. seine Verschiedenheit von Trypsin u. Insulin, wahrscheinlich auch von Antiglyoxalase. — Ein beständiges, alle Enzyme enthaltendes l. Pankreaspräparat wurde nach dem Verf. von YOUNG (Proc. Royal Soc. London Serie B. 93. 15; C. 1923. I. 684) für Darst. von Eiweiß gewonnen, aus diesem mit 70% ig. A. ein Extrakt, der den obigen hemmenden Faktor frei von Trypsin enthielt. (Biochemical Journ. 18. 562—75. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

**A. Schwartz und A. Oschmann,** *Beitrag zur Frage des Mechanismus der Muskelkontraktionen. Der Gehalt an freier Phosphorsäure im Muskel bei den Kontraktionen der mit Monobromessigsäure vergifteten Tiere.* Die Verss., durch die eine Stütze der Lactacidogentheorie erwartet wurde, sprechen nicht in diesem Sinne. Bei den Kontraktionen infolge der genannten Vergiftung zeigte sich der Froeschmuskel nicht reicher, sondern sogar ärmer an freier H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als in der Norm. (C. r. soc. de biologie 91. 275—77. Straßburg, Inst. de pharmacol. et de méd. exp.) SP.

**J. L. Brakefield und Carl L. A. Schmidt,** *Die Bildung der Hippursäure durch ikterische Tiere.* Nach Abbindung des Gallenganges schieden Kaninchen u. Hunde ca. 60% weniger Hippursäure aus als n. Tiere unter gleichen Ernährungsbedingungen. Auch beim Hunde wurde die Ausscheidung zuführter Benzoesäure in gepaartem Zustande durch die gleiche Operation um ca. 1/3 herabgesetzt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 206. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 25. 455—56. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

**F. B. Kingsbury,** *Die Synthese und Ausscheidung der Hippursäure: Der Glykokollfaktor.* Bei Verabreichung von 1,8 g Na-Benzoesäure auf 1 qm Körperoberfläche war die Hippursäureausscheidung annähernd konstant, im allgemeinen ohne

Beziehung zur Ausscheidung von W., meist  $> 85\%$  der berechneten Menge.  $< 80\%$  sprechen für Niereninsuffizienz. In einer anderen Versuchsreihe, in der 50 mg Na-Benzolat auf 1 kg Körpergewicht gegeben wurden, war die ausgeschiedene Hippursäure, bezogen auf 1 kg, proportional dem Harnvol. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 405—8. 1923. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 25. 455. 1924. Ref. KAPFHAMMER.) SPIEGEL.

**Homer W. Smith** und **G. H. A. Clowes**, *Der Einfluß der Kohlensäure auf die Schnelligkeit der Zellteilung von Seetiereiern*. Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Spannung verlangsamt die Zellteilung bei Eiern von *Asterias forbesii* u. *Arbacia punctulata*. — Je mehr der Bicarbonatgehalt des Seew. zunimmt, um so mehr nimmt der Einfluß wachsender  $\text{CO}_2$ -Spannung ab. — Die physikal. gel.  $\text{CO}_2$  scheint leichter in die Zellen einzudringen als  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . (Amer. Journ. Physiol. 68. 183—202. Indianapolis; Woods Hole.) MÜLLER.

**Herman Ephraim**, *Zur Jodwirkung*. Die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen nimmt durch Einnahme von 3mal täglich 0,5 g KJ (14 Tage lang) um im Durchschnitt  $125\%$  zu. (Klin. Wchschr. 3. 1402—3. Berlin.) MÜLLER.

**Jan Belehrádek**, *Überleben des Herzens mit das Na-Ion in nicht ausbalanzierter Form enthaltenden Flüssigkeiten*. (Vgl. BELEHRÁDEK u. NOYONS, C. r. soc. de biologie 88. 621; C. 1923. III. 1240.) Wie Traubenzucker vermag auch Alanin in isoton. Lsg. zusammen mit  $0,04\%$   $\text{NaHCO}_3$  die n. Herztätigkeit aufrecht zu halten. Andere Zuckerarten (Saccharose, Maltose, besonders Galaktose) vermögen dies nicht, sondern bewirken Tonussteigerung, Frequenzstörungen u. schließlich Stillstand des Herzens. Die Rolle des  $\text{NaHCO}_3$  scheint weder an das  $\text{Na}^+$  noch an das  $\text{OH}^-$  gebunden zu sein. Es wird angenommen, daß es die notwendige Zahl von  $\text{Na}^+$  zur Aufrechthaltung der Herztätigkeit liefert u. günstige  $[\text{H}^+]$  schafft, ferner im Herzen in spezif. Weise die Ionenreserven, vor allem  $\text{Ca}^{++}$ , frei macht, die zum Fortleben nötig sind, schließlich die tox. Wrkg. des Zuckers dämpft. (Arch. internat. de physiol. 22. 156—72. 1923. Louvain, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 468. 1924. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

**D. Olmer**, **A. Arnoux** und **Marc Massot**, *Mitteilung über den Übergang von Wismut in die Rückenmarksflüssigkeit*. Trotz Anwendung einer sehr empfindlichen Modifikation des Verf. von LÉGER-AUBRY konnte in 5 Fällen, die mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bezw. l. Bi-Citrat behandelt waren, keine Spur Bi im Liquor nachgewiesen werden. (C. r. soc. de biologie 91. 310—12. Marseille.) SPIEGEL.

**Svend Lomholt**, *Untersuchungen über die Zirkulation einiger Schwermetalle im Organismus (Quecksilber, Wismut und Blei)*. Unters. nach den Methoden von CHRISTIANSEN (für Pb) u. von HEVESY (für Bi u. Pb, vgl. auch CHRISTIANSEN, HEVESY u. LOMHOLT, S. 75) zeigen ziemlich weitgehende Übereinstimmung des Verh. genannter Metalle im Organismus. Ein Unterschied besteht insofern, als für die Ausscheidung von Bi Nieren u. Harn bei weitem die Hauptrolle spielen, für diejenige von Pb Leber u. Faeces ebenso bedeutsam scheinen, Hg zwischen beiden eine Mittelstellung einnimmt. (Biochemical Journ. 18. 693—711. Kopenhagen, Städt. Hosp.) SPIEGEL.

**P. S. Kupaloff**, *Die chemischen Erreger der Magenkontraktionen*. II. Mitteilung. II. *Wirkung der Säuren auf die motorische Tätigkeit eines Froschmagens bei intravenöser Einführung*. (I. vgl. S. 1004.) Säure, z. B.  $\text{HCl}$  u. Citronensäure, übt bei intravenöser Einführung in großen Dosen eine hemmende Wrkg. auf die Magenbewegungen aus; Kontraktionsstärke u. Tonus sinken. Kleine Mengen verursachen keine Störung oder sogar eine Verstärkung der Kontraktionen; der Cardiateil des Magens wird hierbei erregt, der Pylorusteil gehemmt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 356—60. Odessa, Univ.) WOLFF.

**J. A. Muldoon, G. J. Shiple und C. P. Sherwin**, *Zur Bildung von Ätherschwefelsäuren*. Nur der Hund bildet nach Verfütterung von  $C_6H_5Br$  Bromphenylmercaptursäure. Beim Schwein wurde unter Cystingaben die B. von Ätherschwefelsäuren durch Phenol etwas vermehrt, durch *p*-Chlorphenol u.  $C_6H_5Br$  verringert, durch Verfütterung von Bromphenylmercaptursäure wenig gesteigert. Anorgan. Sulfate sind ohne Einfluß. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **21**. 145. 1923. New York, FORDHAM-UNIV.; Ber. ges. Physiol. **25**. 325—26. 1924. Ref. KAPFHAMMER.) SPIEGEL.

**Ch. Dubois und M. Polonovski**, *Einfluß des Adrenalins auf die Harnstoffkonzentration des Blutes*. Wie der Zucker wird auch der Harnstoff des Blutes durch Adrenalin erhöht, anscheinend übereinstimmend u. nach gleichem Mechanismus. Dafür spricht, daß auch nach Zuckerstich mehrmals gleichzeitig mit der Glykosurie erhebliches Ansteigen des Blutharnstoffs festgestellt werden konnte. (C. r. soc. de biologie **91**. 293—95. Lille, Fac. de méd.) SPIEGEL.

**Lasar Dünner**, *Zum Wirkungsmechanismus des Phlorhizins*. Unterschwellige Phlorhizindosen bewirken beim Gesunden, wenn gleichzeitig oder 20 Min. zuvor 20—30 g Kohlenhydrat gegeben wird, Glykosurie, ohne daß der Blutzucker zu steigen braucht. — Der Blutzuckergehalt ändert sich nach Phlorhizin verschieden im Gesamtblut u. Plasma, sogar entgegengesetzt. — Das Nierenblut braucht zur Zeit der Phlorhizinglykosurie nicht abnorm hohen Zuckergehalt zu haben. (Dtsch. med. Wchschr. **50**. 367—68. Berlin.) MÜLLER.

**H. Guggisberg**, *Über Gynergen. Ein Beitrag zur Secalefrage*. Gynergen ist das weinsaure Salz des *Ergotamins*. Bei Hund u. Katze bewirken 0,1—0,5 mg pro kg Blutdrucksteigerung, bei größeren Dosen Pulsverlangsamung. Der Sympathicus wird gelähmt, die Adrenalinwrkg. umgekehrt. Beim Hahn u. bei Ratten kann Secalegangrän hervorgerufen werden. Es können auch außer verschiedenen äußeren Unruhesymptomen gastrointestinale Erscheinungen u. Krämpfe auftreten. Gebräuchliche Gabe 0,25 mg, bei schweren Blutungen 0,5 mg, gegebenenfalls nach ½ Stde. zu wiederholen. Wrkg. tritt nach 5—10 Min. ein, dauert stundenlang. Hauptanwendung in Nachgeburtsperiode, bei sehr bedrohlichen Zuständen zu kombinieren mit Pituitrin (intravenös). Bei sog. funktionellen Uterusblutungen genügt perorale Anwendung. (Schweiz. med. Wchschr. **54**. 97—101. Bern, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 493. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

**W. B. Cannon, M. A. Mc Iver und S. W. Bliss**, *Studien über die Bedingungen der Tätigkeit der endokrinen Drüsen. Ein sympathischer und von den Nebennieren ausgehender Mechanismus zur Zuckermobilisierung bei Hypoglykämie*. Die hypoglykäm. Symptome ähneln der Sympathicusreizung. Am entnervten Herz wurde bei Chloralose-Narkose u. nach Ausheilung an nicht narkotisierten Katzen (Entfernung des Ganglion stellatum, Durchschneidung beider Vagi) festgestellt, daß, sobald nach *Insulin* der Blutzucker in Narkose unter 110—70, n. unter 78—80 mg % sinkt, als erstes Sympton starke Herzbeschleunigung erfolgt. Diese fehlt nach Entfernung der Nebennieren oder nach einseitiger Entfernung u. Entnervung der anderen. Traubenzucker hebt die Pulsbeschleunigung schnell wieder auf. — Je mehr die Pulszahl zunimmt, um so langsamer sinkt der Blutzucker weiter ab. Diese Änderung fehlt nach Nebennierentfernung. — Tiere ohne Nebennieren bekommen leichter als sonst hypoglykäm. Krämpfe. — Sympathicusreiz erfolgt also zuerst durch Adrenalinwrkg., später, wenn diese nicht ausreicht, durch Krämpfe u. wirkt auf die Leber, die Zucker mobilisiert. — Eine neue automat. Regulation im endokrinen System! (Amer. Journ. Physiol. **69**. 46—66. Harvard Med. School.) MÜ.

**E. Bulatao und A. J. Carlson**, *Beiträge zur Physiologie des Magens. Einfluß experimenteller Änderungen im Blutzuckerspiegel auf die Hungerkontraktionen des Magens*. Intravenöse Zufuhr von Traubenzucker hemmt die Hungerkontraktionen

des Magens. Bei *Insulin*-Hypoglykämie bestehen gesteigerter Tonus des Magens u. Peristaltik im Hungerzustande. Traubenzucker hebt sie auch hier auf. — Bei diabet. Hunden folgt auf Insulin zunächst Abnahme, dann aber Zunahme des Magentonus u. der Peristaltik. Ohne Hypoglykämie hebt bei ihnen aber Traubenzucker diese Steigerung der Erregbarkeit nicht auf. (Amer. Journ. Physiol. **69**. 107—15. Chicago.) MÜLLER.

**M. Arnovlyévitch**, *Neue Demonstration der Regulationswirkung der Hypoglykämie auf die Insulinsekretion*. Bei gleichbleibendem Blutzuckergehalt ist der Stoffwechsel gleich, wenn gleiche Insulinmengen abgesondert werden. Ändert sich der Stoffwechsel, so muß bei unverändertem Blutzucker die Insulinsekretion sich geändert haben. So wird sie geringer durch Infusion von Traubenzucker. (C. r. soc. de biologie **91**. 287—88. Straßburg.) MÜLLER.

**D. J. Edwards, I. H. Page und R. K. Brown**, *Einige kardiovaskuläre Veränderungen als Begleiter der Insulinhypoglykämie*. Als wesentliche Veränderung tritt beim Hunde nur Sinken des Blutdrucks um 20—30 mm Hg hervor, durch Zuckereinjektion steigt er wieder. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **21**. 170—72. New York, CORNELL-Univ. med. school; Ber. ges. Physiol. **25**. 454. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

**E. Frank, M. Nothmann und A. Wagner**, *Extrahepatische Wirkung des Insulins am pankreasdiabetischen Hunde*. Wie bei n. so tritt beim pankreasdiabet. Hunde nach Injektion von *Insulin* in eine Schenkelarterie eine starke Differenz im Blutzuckergehalt von venösem u. arteriellem Blut ein. Ohne Insulin fehlt diese Differenz. Die Insulinwrkg. hält 4—5 Stdn. bei Pankreasdiabetes an u. beträgt bis 42 mg gegen n. 4—6 mg. — In 3 Fällen war der Blutzucker in dem Blut der Schenkelvene dagegen höher als in der Schenkelarterie. Durch Insulin sinkt in den ersten Min. der Zuckergehalt in der Arterie stärker als in der Vene, nach 15—30 Min. ist er aber in ihr 20—50 mg tiefer als in der Arterie. — Die Verwertung der Kohlenhydrate wird durch Insulin also in n. Bahnen gelenkt. Beim Pankreasdiabetes scheint eine Störung des Zuckerverbrauchs in den Muskeln vorzukommen. (Klin. Wehschr. **3**. 1404—5. Breslau.) MÜLLER.

**Wilhelm Beck**, *Ein Fall von Überempfindlichkeit gegen Insulin*. Trotz hohen Blutzuckergehalts zuvor u. nach Behebung komatöser Symptome nach 15 Einheiten ohne Warnungszeichen Absinken auf 89 mg % mit schwerer zentraler Lähmung. Traubenzucker u. Herzmittel halfen nichts. Die gleiche Menge hatte bei gleicher Kost mehrfach gut gewirkt. — Sektion: Schwund der Inseln des Pankreas, auffallend geringer Fettgehalt der drüsigen Organe. (Therapie d. Gegenwart **65**. 297—301. Berlin.) MÜLLER.

**Gunnar Ahlgren**, *Insulin und Glucoseverbrennung*. (Vgl. S. 1007.) In Froschmuskelbrei wird die Gewebsatmung (mit Methylenblau gemessen) durch Insulin oder Adrenalin allein befördert, bei gleichzeitigem Vorhandensein, aber nur wenn Traubenzucker auch anwesend ist, nicht gesteigert. Adrenalin allein beschleunigt sie, gleich ob Traubenzucker vorhanden oder nicht, Insulin nur bei Ggw. von Glucose. — Die Hemmung der Adrenalinwrkg. durch Insulin ist also eine indirekte, sekundäre Rk. (Klin. Wehschr. **3**. 1222. Lund.) MÜLLER.

**W. Falta**, *Über die Bedeutung des Insulins für Klinik und Behandlung der Zuckerkrankheit*. (Klin. Wehschr. **3**. 1385—89. Wien.) MÜLLER.

**J. de Cloedt und J. van Canneyt**, *Wirkung von Insulin auf die Atmung isolierter Gewebe*. Mit der m-Dinitrobenzolumwandlung in Nitrophenylhydroxylamin findet man durch Insulin keine Steigerung der Gewebsatmung. Auch die B. von CO<sub>2</sub> nimmt nicht zu. (Frosch, Meerschweinchen, Kaninchen.) (C. r. soc. de biologie **91**. 92—94. Gent.) MÜLLER.

**F. Umber und Max Rosenberg**, *Weitere Erfahrungen mit Insulin an 100 klinisch behandelten Diabetikern.* (Dtsch. med. Wchschr. 50. 359—62. Charlottenburg.) MÜLLER.

**Fernando Fonseca**, *Über den Einfluß des Insulins auf die Lipämie beim Diabetes sowie über deren Beziehungen zu Azidose und Glykämie.* 4 Stdn. nach Insulininjektion war beim Diabetiker auch Blutfett u. Ketonkörpergehalt des Blutes erniedrigt u. blieb länger niedrig als der Blutzucker. — Auch beim Gesunden wird der Fettgehalt des Blutes durch Insulin herabgedrückt. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 362—63. Berlin.) MÜLLER.

**J. P. Bouckaert und W. Stricker**, *Studie über das Äquivalent zwischen Glucose und Insulin.* Stellt man durch Dauerinfusion von 4 g Traubenzucker pro kg u. Stde. beim Kaninchen den Blutzucker auf eine konstante Höhe von 400—500 mg % u. mischt man dann Insulin (2,5—3 klin. Einheiten pro kg) zu, so kann man das Zuckeräquivalent ziemlich scharf best. (1,33—1,6). — Die individuellen Differenzen verschwinden. (C. r. soc. de biologie 91. 100—101. Loewen.) MÜLLER.

**J. P. Bouckaert und W. Stricker**, *Calorischer Verlust während der Dauerinfusion von gleichzeitig Traubenzucker und Insulin.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Verbrennungsprozesse nehmen durch Insulin nicht zu. Die verschwindende Glucose geht in einen nicht reduzierenden Körper durch Polymerisierung oder Umwandlung über. (C. r. soc. de biologie 91. 102—104. Loewen.) MÜLLER.

**Ruth M. Morris, Margaret S. Witter und Soma Weiss**, *Eine ungewöhnliche sensibilisierende Wirkung der Schilddrüsensubstanz auf die Wirkung des Adrenalins beim Menschen.* Bei einer an Hypothyreoidismus leidenden Frau bewirkte Adrenalin subcutan nur geringe Steigerung des systol., mäßige Senkung des diastol. Blutdrucks u. geringe Steigerung der Pulsfrequenz. Nach einer Kur mit hohen Schilddrüsenangaben war die Wrkg. der gleichen Adrenalinmenge wesentlich stärker, besonders auf die Pulsfrequenz u. den diastol. Druck. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 149—51. 1923. New York, CORNELL Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. 25. 474. 1924. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

**E. Boden, P. Neukirch und F. Wankell**, *Über insulinartige Wirkung von Haferkleieextrakten.* Alkoh. essigsäure Extrakte von Haferkleie enthalten eine Substanz, die beim Kaninchen, Gesunden u. Diabetiker Absinken des Blutzuckers u. Abnahme der Ketonurie bei Diabetes bewirken. Die Wrkg. hält nach intravenöser Zufuhr mehrere Stdn. an. — 10 g Kleie liefern 4 cem wirksamen Extrakt. Störende Nebenwrkgg. treten nicht auf. (Klin. Wchschr. 3. 1396—97. Düsseldorf.) MÜLLER.

**Joseph Hall Bodine**, *Anästhetica und CO<sub>2</sub>-Ausscheidung. II. Abnahme der Kohlenstoffdioxydausscheidung und Erholung vom Äther bei gewissen Orthopteren.* Heuschrecken zeigten in den ersten Min. der Narkose Steigerung der CO<sub>2</sub>-Ausscheidung um 100%, ohne merkbare Steigerung der Atmungsbewegungen, später unter Aufhören dieser Bewegungen Sinken jener Ausscheidung unter die Norm, bei Unterbrechen der Narkose wieder Ansteigen, ehe die Atembewegungen begannen, dann bei deren Einsetzen weiter unter heftigem Tremor. Bei schweren Narkosen mit unvollständiger Erholung bleibt die CO<sub>2</sub>-Ausscheidung stets unter der Norm. (Journ. of exp. zool. 38. 413—21. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 428—29. 1924. Ref. WACHHOLDER.) SPIEGEL.

**Luigi Bacialli und Pietro-Maria Niccolini**, *Beitrag zum Studium der pharmakotherapeutischen Wirkung einiger Narkotica, Hypnotica und Antispasmodica auf den Uterus.* Die erschlaffende Wrkg. der Alkaloide mit Phenanthrenkern auf den ausgeschnittenen Uterus von Meerschweinchen u. Mäusen zeigt die Reihenfolge Heroin < Morphin, Codein, Dionin < Peronin, klin. therapeut. ist das letzte aber ganz wirkungslos. Von den Alkaloiden der Isochinolingruppe, Narkotin, Narcein u. Papaverin, hat das letzte sowohl am ausgeschnittenen Uterus als auch klin. die

stärkste antispasmod. Wrkg. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 28. 301—36. 1923. Firenze, Ist. di studi sup.; Ber. ges. Physiol. 25. 492. 1924. Ref. WACHHOLDER.) SPIEGEL.

**Gerhard Düttmann**, *Über ein neues Lokalanästheticum: Tutocain*. Die chem. dem Novocain verwandte Substanz wirkt stärker als dieses ohne unangenehme Nebenwrkgg.: Infiltrations- u. Leitungsanästhesie mit  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{4}$ ig. Lsgg. Lumbalanästhesie mit 1,5%ig. Lsg. (0,015—0,045); Dauer  $\frac{3}{4}$ —2 Stdn. Bei Oberflächenanästhesie stört eine Hyperämie, die durch Suprarenin beseitigt wird. (Klin. Wehschr. 3. 1401—2. Gießen.) MÜLLER.

**Kurt Heymann**, *Die bisherigen Ergebnisse der antisymphilitischen Prophylaxe und Therapie mit Stovarsol*. Stovarsol, die Acetyloxyaminophenylarsinsäure von EHRLICH u. HATA, soll nach französ., auch deutschen u. a. Veröffentlichungen ein wirksames internes Prophylacticum gegen Lues sein. (Zentralblatt f. inn. Med. 45. 546—53. Berlin.) WOLFF.

**F. Rathery und Ch. Jacques Richard**, *Über den Einfluß der Wismuttherapie auf die Niere*. Einspritzungen von unl. Bi-Präparaten bewirken bei Tieren selbst in großen Dosen u., wenn die Nieren geschädigt sind, keine akute Nephritis, bei Hunden wurden auch nach mehrfachen Injektionen keine wesentlichen Nierenveränderungen beobachtet, die auch bei Menschen nicht in erstem Grade festgestellt sind. (Paris méd. 13. 101—6. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 488. 1924. Ref. JACOBY.) SP.

**Neukirch**, *Verodigen, das neue Herzmittel*. Es wird meist vom Magen gut vertragen, wirkt nicht kumulativ. (Therapie d. Gegenwart 65. 334. Berlin.) MÜ.

**Fr. Grumme**, *Menolysin*. In 3 Fällen bewirkte *Yohimbin* Wiedereintritt der vorher unregelmäßigen Menstruation. (Therapie d. Gegenwart 65. 336. Fohrde.) MÜ.

**T. F. Zucker und M. J. Matzner**, *Über die pharmakologische Wirkung des antirachitisch wirksamen Prinzips von Lebertran*. (Vgl. ZUCKER, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 136; C. 1924. I. 2284.) Die Faeces von Ratten bei rachitiserzeugender Kost sind alkal.,  $p_H = \text{ca. } 7,6$ . Gibt man Lebertran oder dessen wirksame Fraktion, so wird die Rk. nach der sauren Seite ( $p_H = 6,2—5,7$ ) verschoben, anscheinend auch durch Quarzlampenbestrahlung, nicht durch Baumwoll-samenöl. Subcutane Injektion von Lebertran wirkt weder auf die Rachitis noch auf die Rk. des Darminhaltes. Die primäre Störung bei Rachitis liegt im Verdauungskanal, u. hier greifen auch die wirksamen Heilmittel an. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 186—87. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 453. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**E. D. Brown**, *Versuche über die Veränderlichkeit in der Empfindlichkeit gegenüber Giftfeu*. Die Verss. ergeben, daß es keine absol. Unempfindlichkeit gibt u. daß die Übertragung des Giftstoffes auch indirekt erfolgen kann. Die Dermatitis kann auch ohne direkte Übertragung des Giftes von der Initialstelle direkt u. versprengt fortschreiten. Menseserum erzeugt keine Dermatitis. Nach Einreibung ist die Inkubationszeit mindestens 5 Stdn., durchschnittlich  $2\frac{1}{3}$  Tage. Die Mundschleimhaut war nie beteiligt, doch können Mundwinkel u. Anus affiziert werden. Ständige Berührung erhöht die Empfänglichkeit. (Arch. of dermatol. and syphilol. 5. 714 bis 722. 1922. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 25. 494. 1924. Ref. BIBERSTEIN.) SPIEGEL.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Michael Somogyi, Edward A. Doisy und Philip A. Shaffer**, *Über die Darstellung von Insulin*. Das reinste, aus Rinderpankreas erhaltene „Insulinprotein“, von dem 0,05 mg Trockensubstanz pro kg Kaninchen hypoglykäm. Krämpfe erzeugen, u. das Biuret- u. Millon-Rk., keine Glyoxylsäure- u. Tryptophan-Rk. gibt,

hat bei  $p_H$  5 seinen isoelekt. Punkt. Es löst sich klar bei  $p_H$  4 u. 6, wohl als saures u. alkal. Salz. Ggw. von Salzen verändert den Ausfällungspunkt.  $1/3$ — $1/2$  Sättigung mit  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  oder  $NaCl$  fällt quantitativ, auch bei saurer Rk. — Das „Insulinprotein“ ist in Form der sauren oder alkal. Salze völlig l. in A. bis 80%. — Bei Ggw. von Spuren Salz fallen bei  $p_H$  5 aus Rohinsulin außerdem 2 andere Eiweißkörper aus, einer mit isoelekt. Punkt  $p_H$  8, der andere mit  $p_H$  4 bei Fehlen von Salzen. Beide sind, völlig von „Insulinprotein“ getrennt, anscheinend an Kaninchen unwirksam. — Pankreasgewebe enthält etwa 0,005% wirksames „Insulinprotein“. — Darst.: 2 mal durch Fleischmaschine zerkleinertes frisches Pankreas vom Rind mit 20—30 cem  $1/10$ -n.  $H_2SO_4$  auf 1 kg gemischt; dann 1500 cem 95%ig. A. — Nach 4—42 Stdn. in Zimmertemp. unter gelegentl. Umrühren über Nacht durch große Filter filtrieren, dann noch abpressen u. auch filtrieren. Zweite Extraktion mit 60—70%ig. A. — Mit 40—45° Luftstrom bei 25 bis 30° eindampfen bis etwa  $1/10$ , frei von A., filtrieren durch feuchtes Filter, mit wenig W. waschen. (200 cem in ganzen auf 1 kg Pankreas.) — Zur klaren Lsg. 40 g-%  $(NH_4)_2SO_4$ , einige Stdn. im Eisschrank. W. abgießen. Braune zähe Masse lösen in 100 cem W. pro kg Pankreas, füllen mit  $2/3$  Vol. gesätt.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. Nach einigen Stdn. im Eisschrank wieder W. abgießen, auch zentrifugieren. Lösen im W. mit  $1/10$ -n. Ammoniak, daß mit Methylrot gerade gelb ( $p_H$  6—8). Zentrifugieren, auch dunklen Nd. nochmals mit W. extrahieren. Verd. auf 100 cem pro kg Pankreas mit Wasser. Zusatz von verd. Essigsäure bis  $p_H$  5. Nach einigen Stdn. zentrifugieren, mit W. von  $p_H$  5 waschen, lösen in Spur Überschuß von  $1/10$ -n. HCl. (Aus der Mutterlauge setzt sich bei Stehen im Eisschrank u. durch Essigsäurezusatz noch unreiner Nd. ab.) — Weitere Reinigung durch Füllen mit NaOH, lösen mit  $1/10$ -n. Essigsäure um  $p_H$  5 mehrmals. Es enthält noch Spuren des „ $p_H$  4-Eiweißkörpers“. Ausbeute: 1500—2500 Einheiten pro kg Pankreas. (0,03—0,05 mg pro kg Kaninchen = 1 Einheit.) (Journ. Biol. Chem. 60. 31—58. St. Louis.) MÜLLER.

**R. Wernicke**, *Herstellung von Insulin*. Durch Zusatz von 18% einer gesätt. NaCl-Lsg. zu den alkoh. Extrakten wird die Filtration sehr beschleunigt bei Benutzung von Filtrierpapier. — Einigung mittels Pikrinsäure, Seide,  $(NH_4)_2SO_4$ , A.-Ä. (C. r. soc. de biologie 91. 320—21. Buenos-Aires.) MÜLLER.

**H. D. Clough**, **R. S. Allen** und **John R. Murlin**, *Wäßrige Pankreasextrakte*. IV. Die Ausbeute an rohem Insulin bei Durchspülung, Perkolation und einfacher Extraktion. (Vgl. CLOUGH u. MURLIN, Proc. Soc. exp. biol. u. med. 20. 417; C. 1924. I. 1413.) Die größte Ausbeute an Insulin erzielten Vf. bei Durchspülung von Schweinepankreas mit 0,05 n. HCl bei 50°, die geringste bei einfacher Extraktion mit 0,2 n. HCl u. kurzer Erwärmung auf 75°. Wenn man nach Durchspülung extrahiert, kann man die Ausbeute erheblich steigern, bis 4500 Toronto-Einheiten pro kg. — Die App. werden eingehend beschrieben. (Amer. Journ. Physiol. 68. 213—38. Rochester.) MÜLLER.

**Eugene Donath**, Bratislava, Tschecho-Slovakei, *Herstellung eines kolloidal löslichen Calciumcarbonats*. Man fällt ein in W. l. Ca-Salz in Ggw. eines organ. Schutzkolloids mit einem l. Carbonat u. gibt zu dem fein verteilten  $CaCO_3$  die wss. Lsg. eines l. Phosphats in einer zur vollständigen Umsetzung des  $CaCO_3$  in Ca-Phosphat unzureichenden Menge. — Geeignete Schutzkolloide sind Leinsamenabkochungen, Agar-Agar, Carraghen, Seetang, Gummi arabicum, Traganth, Amylodextrin, dieses enthaltende Kohlenhydrate, Karamel, Leim oder Gelatine. Z. B. wird  $CaCl_2$  in Ggw. von Karamel u. Amylodextrin in W. gel. u. mit einer wss.  $Na_2CO_3$ -Lsg. gefüllt. Der Nd. wird mit  $Na_3PO_4$  versetzt u. die kolloidale Lsg. vorsichtig, am besten im Vakuum, zur Trockne eingedampft. Das therapeut. Verwendung

findende Prod. ist physiol. wirksamer als gewöhnliches kolloidales  $\text{CaCO}_3$  oder Ca-Phosphat für sich. (A. P. 1493847 vom 30/12. 1922, ausg. 13/5. 1924.) SCHOTTL.

G. Eichelbaum, Berlin, *Herstellung eines an antiskorbutischen Vitaminen reichen, leicht resorbierbaren, organischen Kalkpräparates*, dad. gek., daß man geeignete Frucht- oder Pflanzensäfte mit  $\text{Ca(OH)}_2$ , ohne Wärmeanwendung neutralisiert u. den so erhaltenen Brei unmittelbar verwendet oder im Vakuum zu einem trockenen Pulver eindampft. — Säfte oder Auszüge von Citronen, Preiselbeeren, Tomaten, Saucrampfen werden z. B., nach sorgfältiger Entfernung der Kerne, mit soviel  $\text{Ca(OH)}_2$  versetzt, daß neutrale oder ganz schwach saure Rk. vorhanden ist. Das erhaltene Breigemisch wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Das *Ca-Vitamin-gemisch* darstellende farblose oder gefärbte Pulver ist unbegrenzt haltbar. (D. R. P. 397886 Kl. 30h vom 28/2. 1922, ausg. 27/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Erich Toeniessen, Erlangen, *Herstellung eines spezifisch wirksamen Eiweißstoffes aus Tuberkelbacillen*, dad. gek., daß man die zweckmäßig von der Nährfl. befreiten Tuberkelbacillen mit verd.  $\text{HCl}$  erhitzt, alsdann von dieser Fl. trennt, darauf mit verd. Alkali extrahiert u. endlich diesen Auszug mit  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ansäuert, wobei der Eiweißkörper (Impfstoff) ansinkt, der dann zweckmäßig mit A. u. Ä. getrocknet wird. — Durch das Erhitzen der Bacillen mit verd.  $\text{HCl}$  wird die an sich schwer durchlässige Wachshülle der Bacillen so verändert, daß nunmehr mit verd.  $\text{NaOH}$  aus dem Innern der Bakterienleiber ein bisher noch nicht gewonnenes, therapeut. stark wirksames Protein leicht extrahiert werden kann (hierzu vgl. auch Münch. med. Wechschr. 69. 957; C. 1922. IV. 741.) (D. R. P. 398852 Kl. 12p vom 14/12. 1922, ausg. 19/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Heinrich Cappenberg, Berlin, *Herstellung eines von anorganischen Salzen freien, hellfarbigen Albumins aus Blutserum*, dad. gek., daß man das frisch abgetrennte Blutserum zwecks Zerstörung der Katalase mit einer wss. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  vermischt, die Mischung nach 24 Stdn. durch Behandeln mit 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. entfärbt, die entfärbte Fl. nach 48 Stdn. mit Kalkmilch neutralisiert u. das unl. abgeschiedene  $\text{CaF}_2$  von der entfärbten Serumlg. abtrennt. — Man trocknet die gebleichte Lsg. im Vakuum auf Platten oder nach einem der neuen Lufttrocknungsverf. Das dem Hühnereiweiß sehr nahestehende Prod. findet wie dieses zur Herst. von *Fe-* u. *Ag-Eiweißsalzen*, von *Nährmitteln*, sowie von *galalith-ähnlichen*, infolge der Abwesenheit von Salzen im gebleichten Serum gegen Feuchtigkeit beständigen MM. z. B. für helle u. farbige Knöpfe. (D. R. P. 398009 Kl. 12p vom 11/1. 1923, ausg. 4/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Raymond de Muysen, Luxemburg (Erfinder: Jacob Kopiloff, Wiesbaden), *Herstellung von emulsoiden, ätherische Öle enthaltenden medikamentösen Flüssigkeiten*, dad. gek., daß man äth. Öle mit so geringen Mengen saurer Kaliseife mischt, daß dieselben in W. eine emulsoide Verteilung annehmen. — Z. B. wird Ölsäure in 96%ig. alkoh. Lsg. mit 50%ig.  $\text{KOH}$  versetzt u. *Fichtennadelöl* zugefügt. Mit W. gemischt erhält man emulsoide haltbare Dispersionen von Fichtennadelöl. An Stelle des letzteren lassen sich andere äth. Öle, wie Eukalyptusöl oder Thymianöl, mit demselben Erfolge verwenden. Die sauren Kaliseifen haben keine zers. Wrkg. auf die äth. Öle u. wirken neben der vorhandenen freien Fettsäure als Schutzkolloid. Die Prodd. finden zur Behandlung entzündeter Schleimhäute in Form von Gurgelwasser, Nasen- u. Wundspülungen, sowie von Inhalationen Verwendung. (D. R. P. 398118 Kl. 30h vom 12/3. 1922, ausg. 2/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Hans Truttwin, Prag, *Herstellung von therapeutisch verwendbaren Metalljodid-jodalkaliverbindungen* durch Zusatz von Jodalkalien zu Metalljodiden oder zu Metalljodidjodalkalidoppelsalzen in Ggw. von Säuren, 1. dad. gek., daß zwischen Jodalkalien, Säuren u. Metalljodid ein derartiges Mengenverhältnis innegehalten wird, daß die entstehenden gemischten Salzlsgg. zwar Eiweiß u. dgl. fällen, aber durch

Zusatz von W. ohne Abscheidung unl. Verbb. auf hohe Verdünnungen gebracht werden können. — 2. dad. gek., daß als Säure organ. Säuren, namentlich Milchsäure, Verwendung finden. — Die eine starke Tiefenwrkg. ausübenden Prodd. finden sowohl zur Behandlung von Gonorrhoe wie auch anderer Erkrankungen therapeut. Verwendung (hierzu vgl. auch E. P. 200806; C. 1923. IV. 844). Man löst z. B.  $\text{BiJ}_4\text{K}$  u. 75%ig. Milchsäure, bezw. außerdem noch KJ, in verschiedenen Mengenverhältnissen in W. Die Lsgg. gelangen in einer Verdünnung von 1:10 u. darüber ohne Ausscheidung von  $\text{BiOJ}$  zur Anwendung. — Die Salzgemischlsgg. lassen sich auch zu Salben von hoher therapeut. Wrkg. verarbeiten. Z. B. verarbeitet man Salbengrundlage mit  $\text{BiJ}_4\text{K}$ , 75%ig. Milchsäure u. W. zu einer Salbe. Die Jodalkalidoppelsalze des  $\text{BiJ}_3$  lassen sich auch durch andere Metalljodidjodalkaliverbb., wie  $\text{AgJ}_3\text{K}$ ,  $\text{CuJ}_3\text{K}$ ,  $\text{PbJ}_3\text{K}$  oder  $\text{ZnJ}_3\text{K}$ , ersetzen, die fertigen Metalljodide auch durch diese bildende Salzgemische, wie z. B.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  u. KJ. (D. R. P. 397828 Kl. 30h vom 4/7. 1922, ausg. 30/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Anna Woll, Woodbridge Township, New Jersey, V. St. A., *Heilsalbe*, bestehend aus einem fetten Zwiebelextrakt vegetabil. Ölen, Wachs u. Schusterpech. — Zwiebeln werden mit geräuchertem Schweinefett extrahiert u. das Filtrat h. mit Schweineschmalz, Leinöl, Honig, Bienenwachs, Olivenöl, etwas Glycerin, Ricinusöl u. Schusterpech vermischt. Das Prod. dient zur Behandlung von Hautentzündungen, Ekzemen, Geschwüren u. dgl. (A. P. 1492823 vom 9/9. 1921, ausg. 6/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: Hermann Weyland, Elberfeld), *Silicatzemente und gemischte Silicatphosphatzemente für zahntechnische Zwecke*. Zu dem Ref. nach E. P. 168659; C. 1922. IV. 398 ist nachzutragen, daß die Zers. der organ. Si-Verbb. dann mit verd. Säuren zu bewirken ist, wenn von ganz reinen, kein Halogen von der Herst. enthaltenden Kieselsäureestern ausgegangen wird. Diese werden nur dann rasch u. gleichmäßig verseift, wenn dem zugefügten W. eine  $\text{pH}$  gegeben wird, wie sie etwa einer  $\frac{1}{1000}$ -n.,  $\frac{1}{100}$ -n. oder  $\frac{1}{10}$ -n. HCl, je nach der Zeitdauer, innerhalb der die Spaltung erfolgen soll, entspricht. (D. R. PP. 396049 Kl. 30h vom 2/7. 1918, ausg. 23/5. 1924 u. 396722 Kl. 30h vom 3/10. 1919, ausg. 5/6. 1924. Zuss. zu D. R. P. 383572; C. 1924. I. 1973.)

SCHOTTLÄNDER.

Sally Schiff, Berlin, *Herstellung von Zahnzementen* unter Zusatz von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u. sauren Phosphaten, 1. gek. durch die Verwendung von kolloidalem  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . — 2. dad. gek., daß das kolloidale  $\text{Al}(\text{OH})_3$  entweder dem pulverförmigen oder dem fl. oder beiden Bestandteilen des Zahnzements zugesetzt wird. — Das kolloidale  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bewirkt, ebenso wie die bisher verwendete kolloidale Kieselsäure, eine Verhinderung der Abspaltung freier  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , die durch das Kolloid gebunden bezw. festgehalten wird. Gewöhnliches  $\text{Al}(\text{OH})_3$  besitzt diese Adsorptionswrkg. nicht. (D. R. P. 396307 Kl. 30h vom 29/3. 1923, ausg. 30/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Friedrich Schoenbeck, Charlottenburg, *Herstellung von Zahnzementen*, dad. gek., daß den zur Abbindung der Zahnzemente verwendeten sauren Lsgg. Stoffe, wie Glycerin, höhere Alkohole, rein oder in Verb. mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , zugesetzt werden, die geeignet sind, die Diffusionsgeschwindigkeit herabzusetzen. — Durch den Zusatz von Glycerinphosphorsäure, Glycerin oder höheren Alkoholen zu der zum Abbinden der bas. Oxyde verwendeten  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder Lsg. von Phosphaten wird die Abspaltung von freier  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aus dem Zahnzement in gleicher Weise verhindert, wie durch den Zusatz der bisher verwendeten kolloidalen Kieselsäure. Während z. B. eine Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder von Phosphaten ohne diese Zusätze durch eine dünne Dentinschicht innerhalb 1 Stde. hindurchdiffundiert, ist dies bei einer weniger als 1% Glycerin enthaltenden Lsg. auch noch nach 2 Tagen nicht der Fall. (D. R. P. 396664 Kl. 30h vom 24/6. 1923, ausg. 6/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Sally Schiff**, *Herstellung von Zahnzementen*, 1. gek. durch Verwendung von Zinnsäure in Form von Sol, Hydrogel, Acetogel, Alkogel. — 2. dad. gek., daß die kolloidale Zinnsäure entweder dem Pulver oder der Fl. oder beiden zugesetzt wird. — 3. gek. durch Verwendung eines Emulsoids bzw. Suspensoids von  $H_3PO_4$  oder sauren Phosphaten mit dem Gel der Zinnsäure. — Z. B. wird zu Mg-Al-Silicat *Zinnsäurehydrogel* mit 25%  $H_2O$  zugesetzt, worauf man die Mischung zu einer Paste verarbeitet, die unter Luftabschluß gehalten wird oder auch getrocknet werden kann. — Man kann das Zinnsäuregel auch zu der aus einer konz. Lsg. von Al- oder Zn-Phosphat mit 10% freier  $H_3PO_4$  bestehenden „Fl.“ zusetzen u. die M. in der Kugelmühle vermahlen. — Zur Verwendung von *Zinnsäuresol* als Komponente für den Zahnzement wird Zinnsäurehydrogel mit 50%  $H_2O$  mit 4 Mol.  $H_3PO_4$  längere Zeit in der Hitze behandelt, wobei Säurepeptisation unter B. eines Soles eintritt, das mit einer geeigneten Menge „Pulver“ der gebräuchlichen Silicatzemente angerührt wird. Die Wrkg. der Zinnsäure übertrifft die der kolloidalen Kieselsäure (vgl. D. R. P. 351016; C. 1922. II. 1200) dadurch, daß bei ihrer Anwendung auf den gleichzeitigen Zusatz von  $H_3PO_4$  verzichtet werden kann, weil die kolloidale Zinnsäure für sich allein bereits genügend sauer ist, um die Metalloxyde zu binden u. in eine erhärtende, als Zahnzement verwendbare M. überzuführen. Die gegenüber  $H_3PO_4$  schwächer saure Zinnsäure wird von den stark bas. Metalloxyden unter B. der entsprechenden Stannate vollständig abgesätt., überschüssige Säure tritt in den erforderlichen Mengenverhältnissen nicht auf. Aber selbst bei Verwendung von einem großen Überschub Zinnsäure ist, bei der Unlöslichkeit der kolloidalen Zinnsäure u. mangels Diffusionsvermögens, die Gefahr der nachträglichen Abspaltung von Zinnsäure u. der Diffusion durch die Protoplasmaschichten des Zahnbeins an die tiefer liegenden Nerven ausgeschlossen. (D. R. P. 398 074 Kl. 30h vom 29/3. 1923, ausg. 1/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**The Pepsodent Company**, Chicago, Illinois, übert. von: **Rudolph A. Kuever**, Iowa City, Iowa, V. St. A., *Zahnreinigungsmittel*, bestehend aus wasserfreiem  $CaSO_4$ , Glycerin, W., einer organ. Säure oder einem sauren Salz, etwas Pflanzenschleim u. einem geschmacksverbessernden Stoff. — Das als mechan. Schleifmittel dienende, gegenüber Säuren indifferente  $CaSO_4$  greift den Zahnschmelz nicht an. (A. P. 1492715 vom 8/3. 1922, ausg. 6/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**D. H. J. van Mens**, Haag, und **J. G. Schürmann**, Rotterdam, *Mittel zum Sterilisieren von Lebensmitteln, Aufbewahrungsräumen, Leichen, Kadavern u. dgl.* Die Lsg. eines in d-Glucose u. d-Galaktose spaltbaren Zuckers, z. B. Milchzucker oder Mellibiose, wird mit verd. Essigsäure erhitzt, wobei außer d-Glucose u. Galaktose, Säuren u. Ester der Zuckerreihe gebildet werden. Gegebenenfalls wird dem Erzeugnis eine alkoh. Lsg. von Sinalbin- oder AllylsenföI zugesetzt. Das Mittel wirkt schon in schwacher Konz. erhaltend u. beeinträchtigt, soweit nicht AllylsenföI mit verwendet wird, nicht den Geschmack von Nahrungsmitteln. (Schwz. P. 104998 vom 13/9. 1922, ausg. 2/6. 1924.)

KÜHLING.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Richard Brooks**, *Vorrichtung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Niveaus in einem Wasserbad.* Die Vorr. besteht aus einer kreuzförmigen Glasröhre: durch den oberen Arm tritt das W. ein, das zum Teil das Wasserbad füllt, zum anderen Teil durch den einen seitlichen Arm abfließt. Der andere seitliche Arm ist mittels einer bis zur Oberfläche des W. reichenden Röhre mit dem Wasserbad verbunden. Ist das Niveau zu hoch, so wird das überschüssige W. durch diese Röhre abgesaugt. (Abb. im Original.) (Journ. Chem. Soc. London 125. 1546. Oxford, Exeter Coll.)

HABERLAND.

**S. C. Bradford**, *Ein einfacher Schutzring für den Scheiblerschen Exsiccator*. Um Verunreinigung durch überspritzende  $H_2SO_4$  zu vermeiden, wird ein glockenförmiger Glasring in den Exsiccator eingesetzt, der mit seinem schmäleren Ende in das Säurereservoir hineinragt. Bezugsquelle: GALLENKAMP, London. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1546—47. The Science Museum.) HABERLAND.

**B. Kolkwitz**, *Plankton-Membranfilter*. Beschreibung eines von der Fabrik DE HAEN in Seelze bei Hannover hergestellten Membranfiltrierapp. mit aus Nitrocellulose hergestellten Filtermembranen in den Porenweiten von 5 bis etwa  $0,5 \mu$  für bakteriolog. u. chem. Zwecke. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 205—9.) BERJU.

**Jvor Backhurst** und **G. W. C. Kaye**, *Ein völlig metallenes Hochvakuum-Pumpensystem*. Es wird eine kurze systemat. Übersicht über die bisher konstruierten Pumpen gegeben. Hierauf wird ein Pumpenaggregat beschrieben, welches ein Zweistufensystem darstellt, ganz aus Stahl gebaut ist u. im Prinzip aus einer Quecksilberdampfstrahl- u. einer Quecksilberkondensationspumpe in Serie besteht. Das Aggregat erfordert ein Vorvakuum von 4 mm, um die höchsten, mittelst Hg-Kondensationspumpe erreichbaren Vakua zu liefern. Bewegliche Teile fehlen, Trockenvorrichtung ist entbehrlich. Genaue Angaben, Skizzen u. Leistungsdaten im Original. — Konstruktive Ergänzung, bezw. Abänderung, die die konstruktiv schwierigen Schweißstellen vermeidet. Genaue Beschreibung u. Skizze der Neukonstruktion mit Leistungsdaten. (Philos. Magazine [6] 47. 918—29; 1016—20. Nat. Phys. Lab.) KYROPOULOS.

**Kuo-Feng Sun**, *Elektrolytische Kapazität und Widerstand der Pt-Rhodamin-B-Pt-Zelle, bestimmt durch eine Phasenwinkelmeßmethode*. Verbringt man eine elektrolyt. Zelle, die als ein „Netzwerk“ von Kapazität u. Ohmschem Widerstand wirkt, in den Meßzweig einer üblichen Brückenordnung, die durch die Wechselfspannung  $E$  gespeist wird, so wird infolge der Reaktanz der Zelle der im Brückenzweig fließende Strom nicht mehr auf den Wert 0 zu balancieren sein, vielmehr nur auf einen Minimalwert gebracht werden können, dessen erzeugende EK.  $h$  gegen  $E$  um  $90^\circ$  phasenverschoben ist, u. von  $E$  u. dem Phasenwinkel  $\theta$ , der die Voreilung des Stromes gegenüber der Spannung im Kreise: Zelle ( $R_C + C$ )  $\rightarrow$  Balancierwiderstand ( $R$ ) mißt, abhängt. Die Größe von  $h$  wird gemessen durch Kompensation mit einer Spannung gleicher Phase, die über ein Induktometer beliebig vom Speisestromkreis abgenommen werden kann, wobei als Nullstromzeiger ein Galvanometer in Verb. mit Synchronkommutator dient. Aus den gemessenen Größen  $h$  u.  $R$  u. den bekannten  $E$  u.  $\omega$  ergeben Diagramm u. Rechnung die gesuchten Werte, also zunächst  $\theta$  u. weiter  $R_C$  u.  $C$ . Die Methode liefert für Zellen hohen Widerstandes (entsprechend kleinem  $\theta$ ) Resultate von bisher nicht erreichter Genauigkeit. Die von Vf. untersuchten Pt-Rhodamin B -Pt-Zellen sind im Durchschnitt bemessen zu  $0,5 \times 2,0 \times 0,15$  cm u. besitzen Elektroden von ca. 1 qcm Fläche, die bei einigen Typen aus kompaktem Pt-Blech, bei den anderen aus gestäubten, semitransparenten Pt-Häuten bestehen. Der Elektrolyt ist eine Lsg. von Rhodamin B in absol. A. Die Zersetzungsspannung ist für eine Lsg. von  $5,6\%$  ca. 1 V u. geht mit der Verdünnung auf  $0,57\%$  um 0,3 V herauf. Es zeigt sich, daß die Kapazität zwischen 0,1 u. 0,4 V der Widerstand oberhalb 0,1 V unabhängig von der aufgedrückten Spannung ist. Für die weiteren Messungen wird daher eine Arbeitsspannung von 0,3 V gewählt. Bei allen untersuchten Typen wächst die Kapazität mit steigender Konz. u. zwar anfänglich sehr stark (zahlreiche Kurven im Original). Zellen mit semitransparenten Elektroden zeigen allgemein höhere Kapazität als solche mit kompakten Blechelektroden. Von erstgenannten haben wiederum die mit dunkler gefärbten Elektroden höhere Kapazität als die mit heller gefärbten. Erhöhung der Temp. bewirkt Zunahme der Kapazität u. Abnahme des Widerstandes. Innerhalb eines Frequenzintervalles von 10 bis 70 Perioden ist die Kapazität proportional der

Quadratwurzel aus der Frequenz. (Physical Review [2] 23. 617—30. Cornell Univ.)  
GOLTERMANN.

**Max Trautz und Konrad Hebbel**, *Die Messung der spezifischen Wärme  $C_v$  von Gasen mittels der Differentialmethode*. II. (I. vgl. TRAUTZ u. GROSZKINSKY, Ann. der Physik [4] 67. 462; C. 1923. II. 215.) Ausführliche Beschreibung des neuen, größeren App., mit dem das Verf. einer schärferen Prüfung unterzogen wurde. Die Existenz der frei schwebenden warmen Gasmasse im kälteren Gas wird durch Druck-Zeit-Kurven nach dem Stromstoß bewiesen: das Druckmaximum tritt mehrere Sekunden nach dem Stromstoß auf u. um so später, je stärker der Strom war; es dauert auch einige Sekunden u. zwar um so mehr, je schwächer der Strom war u. je länger die Entfernung des durch den Stromstoß erwärmten Heizkörpers vom Deckel, zu dem das „Wölkchen“ steigt, ist. Die während der Abkühlung des „Wölkchens“ andauernde Konstanz des Maximums zeigt, daß die spezif. Wärme des Gases sich dabei nicht ändert, d. h. daß die Temp. des „Wölkchens“ so nahe an der des übrigen Gases liegt, daß ihre spezif. Wärmen beinahe gleich sind. Durch Messung des Widerstandes des Heizkörpers gleich nach dem Stromstoß wird bewiesen, daß er seine Joulesche Wärme innerhalb 0,14—0,18 Sek. voll abgibt. — Die eigentlichen Messungen erstreckten sich auf  $CO_2$  ( $C_v = 6,919 \pm 0,001$  cal bei  $14,4^\circ$ ),  $H_2$  ( $4,809 \pm 0,002$  bei  $15,6^\circ$ ;  $4,812 \pm 0,002$  bei  $16,6^\circ$ ) u.  $N_2$  ( $4,975 \pm 0,001$  bei  $22,1-24,3^\circ$ ). (Ann. der Physik [4] 74. 285—324. Heidelberg, Univ.)  
BIKERMAN.

**I. I. Tichanowsky**, *Theorie der Bestimmung der Capillarkonstanten der Flüssigkeiten durch die Methode der Ringabreißung*. (Physikal. Ztschr. 25. 299—302. Tashkent, Univ.)  
ULMANN.

**I. I. Manley**, *Eine automatische Speisevorrichtung für gefärbte Flammen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 45. 336; C. 1923. IV. 814.) Verbesserte Konstruktion. Über der zu färbenden Flamme ist ein Windrad, wie bei einem Ostwaldschen Thermostaten angebracht, welches durch die heißen Verbrennungsgase, bzw. den erwärmten Luftstrom getrieben wird u. seinerseits durch Schnurzug mit variabler Übersetzung ein auf eine Parallelachse gestecktes Pt-Drahtrad dreht. Dieses streicht mit seiner Peripherie an einem Asbestpinsel vorbei, welcher aus einem nach oben verjüngten u. verstellbaren Glasröhrchen Salzlsg. ansaugt u. sich automatisch hinreichend feucht hält. Illustrationen u. genaue Maße im Original. (Philos. Magazine [6] 47. 859—64. Oxford.)  
KYROPOULOS.

**Kurt Leistner**, *Über stehende Lichtwellen in großer Entfernung von reflektierenden Flächen*. Mit Hilfe einer geeigneten Anordnung wurden im Raume zwei entgegengesetzt gerichtete Lichtbündel gleicher Frequenz u. Amplitude erzeugt. Die so hervorgerufenen stehenden Lichtwellen wurden objektiv nachgewiesen entweder mit einer photograph. Platte oder durch Hauchbilder: man belichtete die auf dem Lichtstrahl schräg liegende Glasplatte u. behauchte dieselbe; es waren, falls die Tröpfchen genügend klein waren, helle Streifen zu beobachten. Die Erscheinung bietet vielleicht die Möglichkeit, die Dimension kolloidaler Teilchen annähernd zu bestimmen, weil die im Vergleich zur Wellenlänge zu großen Teilchen bzw. Tröpfchen nur einen hellen Fleck bilden. (Ann. der Physik [4] 74. 325—46. Leipzig, Univ.)  
BIKERMAN.

**Fr. Auerbach und E. Smolczyk**, *Zur Theorie und Praxis der elektrometrischen Säuretitration*. Es wird die Abhängigkeit der  $p_H$  u. somit der Potentiale der Säurelsgg. von der zugesetzten Alkalimenge rechner. ermittelt unter den Voraussetzungen, daß die entstehenden Salze vollständig dissoziiert sind u. daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für die Säuren gültig ist. Da das letzte nur bei schwächeren Säuren der Fall ist, sind mehrere Vereinfachungen möglich: z. B. die Vernachlässigung der momentanen  $[H^+]$  gegen die Normalität der zugesetzten Lauge.

Von den sich dabei ergebenden Regeln seien folgende angeführt: 1. Im Punkt der halben Neutralisation ist  $[H^+] = K$  (Dissoziationskonstante) für einbas. Säuren,  $[H^+]^2 = K_1 \cdot K_2$  (Prod. der beiden Dissoziationskonstanten) für zweibas. Säuren; ist eine dreibas. Säure zu einem Drittel neutralisiert, so ist  $[H^+] = K_1 \cdot K_2$ , ist sie zu zwei Dritteln neutralisiert, so ist  $[H^+]^2 = K_2 \cdot K_3$ . 2. Die Titrationskurve ( $p_H$  — zugesetzte Laugemenge) von einbas. Säuren u. von den zweibas., deren  $K_1 \ll 16K_2$ , ist, weist nur einen Wendepunkt — bei halber Neutralisation — auf; ist  $K_1 > 16K_2$ , so sind 3 Wendepunkte vorhanden. 3. Im alkal. Gebiet decken sich die Titrationskurven gleichbas. Säuren gleicher Konz. Aus den Titrationskurven der Säuregemische lassen sich, wenn alle  $K$  bekannt sind, die einzelnen Konz. berechnen; es werden die möglichen Fehler besprochen u. die günstigsten Kurventeile angegeben. — Die experimentelle Prüfung geschah mit Hilfe einer Chinhydron-elektrode; die Angaben BILMANNs (Ann. de Chimie [9] 15. 109; C. 1921. III. 1009) fanden sich bestätigt. Es sind bei 20° folgende  $K$  gefunden: *Benzoesäure*  $6,5 \cdot 10^{-5}$ , *Eg.*  $1,86 \cdot 10^{-5}$ , *Milchsäure*  $1,33 \cdot 10^{-4}$ ; *Weinsäure*  $K_1$   $8,96 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2$   $7,46 \cdot 10^{-5}$ , *Äpfelsäure*  $3,86 \cdot 10^{-4}$  u.  $1,39 \cdot 10^{-5}$ , *Bernsteinsäure*  $6,86 \cdot 10^{-5}$  u.  $3,97 \cdot 10^{-6}$ , *Citronensäure*  $1,03 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,53 \cdot 10^{-6}$  u.  $1,51 \cdot 10^{-6}$ . Ameisensäure reduziert das Chinhydron, Oxalsäure ist so stark, daß die obigen Vernachlässigungen unberechtigt werden; deshalb konnten ihre  $K$  nicht ermittelt werden. — Aus den untersuchten Säuren wurden 10 binäre Gemische gebildet u. die Einzelkonz. aus den Titrationskurven errechnet; der Fehler übersteigt nur in einigen Fällen 2%. — Enthält das Gemisch eine Säure u. ein Salz derselben, so kann durch HCl die Säure verdrängt u. sodann titriert werden; der Überschuß der HCl wird desgleichen durch die Gestalt der Titrationskurve gegeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 65—141. Chem. Lab. d. Reichsgesundheitsamtes.)

BIKERMAN.

**G. Bruhns**, *Über das Kaliumhydrocarbonat und das Kaliumcarbonat als Urmasse*. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 926—27. — C. 1924. I. 2186.) BEHRLÉ.

**I. M. Kolthoff**, *Die Titerstellung des Permanganats mit verschiedenen Ursubstanzen*. Vf. vergleicht die verschiedenen Methoden der Titerstellung von  $KMnO_4$ . Mit *Oxalsäure* werden nur unter genau einzuhaltenden Bedingungen gute Werte erhalten (vgl. S. 515). — Wegen des hohen Mol.-Gew. u. dem Vorteil, bei Zimmer-temp. titrieren zu können, genießt *Mohrsches Salz* vor *Oxalsäure* den Vorzug. Es ist als Urstoff gut brauchbar, wenn es frei von Verunreinigungen verwandt wird (vgl. S. 729). — Zur Titerstellung mit *arseniger Säure* empfiehlt Vf. das Verf. von MOSER u. PERJATEL (Monatshefte f. Chemie 33. 751; C. 1912. II. 1152), wenn man sehr vorsichtig titriert u. die Best. in salzsaurer Lsg. bei Siedetemp. anfängt u. gegen Ende der Titration noch einmal aufkocht. Eine Verflüchtigung von  $As_2O_3$  ist hierbei nicht zu befürchten. — Bei Anwendung von *Kaliumferrocyanid*, *Kaliumjodid* u. *Kaliumjodat* wurde der Endpunkt potentiomet. bestimmt (gemeinsam mit E. H. J. Verzyl). Man löst 4,2215 g Kaliumferrocyanid in 140 cem 4-n.  $H_2SO_4$  u. 300 cem W. u. titriert in der üblichen Weise mit  $KMnO_4$  potentiomet. Der Potentialsprung ist sehr groß, der Äquivalenzpunkt ist auf 0,03 cem 0,1 n-Reagens genau zu bestimmen. Die Fl. bleibt klar, es scheidet sich kein Manganferrocyanid aus. — Mit KJ in schwefelsaurer Lsg. kann  $KMnO_4$  sehr genau u. schnell potentiomet. titriert werden (vgl. HENDRIXSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 14; C. 1921. II. 837). — Auch mit  $KJO_3$  als Urstoff werden genaue Resultate erzielt. Die Red. des  $KJO_3$  in schwefelsaurer Lsg. muß rasch ausgeführt werden, am besten mit der theoret. Menge 10% reiner Natriumsulfit-Lsg. Nach jedem Zusatz von Sulfit muß der Kolben verschlossen werden, um Verluste an J zu vermeiden. Nach der Red. wird ein Überschuß von schwefeliger Säure durch Kochen quantitativ ausgetrieben u. nach dem Abkühlen potentiomet. titriert. — Wenn man von reinen Ursubstanzen ausgeht, differieren die Werte, die nach den verschiedenen Methoden

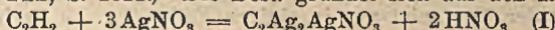
für die Titerstellung gewonnen werden, nie mehr als 0,05%. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 255—62. Utrecht, Univ.) HORST.

**L. Hackspill** und **G. D'Huart**, *Eine neue volumetrische Methode der Gasanalyse*. Die von HACKSPILL, DE HEECKEREN (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 59; C. 1924. I. 942) beschriebene Methode verbessern Vff. dadurch, daß sie zwecks Zeitersparnis das Gesamtvolumen des Apparats verkleinern u. statt einer Hg-Pumpe eine Sprengelpumpe benutzen. Die Bestimmung von C, N, H kann in etwas mehr als 2 Stdn. erfolgen, wenn nur eine 1%ige Genauigkeit von H verlangt wird; für größere Genauigkeiten sind etwa 3 Stdn. zu rechnen, da die letzten Spuren von H sich nur langsam entwickeln. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 35. 800—3. Straßburg, Fac. des Sciences.) BEHRENDT.

**Leo Löwenstein**, *Automatische Gasanalyse*. Um  $H_2$  oder ein anderes H-haltiges Gas (wie  $CH_4$ ) im  $O_2$  oder  $O_3$  in einem H-haltigen Gas zu bestimmen, läßt man das Gasgemisch verbrennen u. das nun feuchte Gas durch ein Haarhygrometer passieren. Wenn das Hygrometer bei konstanter Temp. gehalten wird (ein Dampfbad), so kann seine Skala gleich die Gehalte an dem betreffenden Gas angeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 799—800. Berlin-Lichterfelde.) BIKERMAN.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**J. Y. Yee** und **H. J. Krase**, *Eine Methode zur Bestimmung von Calciumcarbid*. (Vgl. KRASE u. YEE, S. 1321.) Die Bestimmung gründet sich auf den Rkk.



oder  $C_2H_2 + 2AgNO_3 + 2NH_4OH = Ag_2C_2 + 2NH_4NO_3 + 2H_2O \quad (II)$ ,

welche quantitativ verlaufen, in (I) kann  $HNO_3$  direkt titriert werden, in (II) wird der  $AgNO_3$ -Überschuß bestimmt. (Vgl. die Abb. des Apparats im Original.) Phosphide stören; Spuren von Sulfid nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1389—93. Washington [D. C.]) JOSEPHY.

**Wilfred W. Scott**, *Diphenylamin als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung des Eisens*. (Vgl. KNOP, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 263; C. 1924. I. 2188.) Vff. verwendet Diphenylamin als Indicator bei der Titration von Fe mit  $KMnO_4$ , deren Endpunkt auch bei Ggw. von  $HgCl_2$  scharf bleibt.  $HCl$  u.  $SnCl_4$ , das zur Red. des Fe geeigneter ist als Zn, stören nicht. Nicht mehr als 0,4 ccm sollen vom Indicator angewandt werden, die besten Resultate werden mit 2 ccm erzielt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1396—98. Golden [Col.], School of Mines.) JOSEPHY.

**F. Feigl** und **O. Schummer**, *Über die Verwendung von Antimontrichlorid zur maßanalytischen Bestimmung von Hypochloriten, Ferri- und Ferrocyaniden*. Die Salze des 3-wertigen Sb eignen sich wegen ihrer Beständigkeit in wässr. Lsg. sehr gut zur Verwendung als Maßflüssigkeit. Da für die Erkennung des Endpunktes der Oxydation von  $SbCl_3$  kein Indicator bekannt ist, wird zur Restbestimmung des  $SbCl_3$  die bromometrische Methode von GYÖRY verwandt, die auf der Rk. zwischen  $SbCl_3$  u.  $KBrO_3$  beruht (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 32. 415. [1893]). Für die maßanalyt. Bestimmung von  $NaOCl$  wird folgendes Verf. empfohlen: Zu der zu untersuchenden  $NaOCl$ -Lsg. wird ein gemessener Überschuß einer salzsauren  $SbCl_3$ -Lsg. gegeben; diese Lsg. wird mit einigen ccm verd.  $HCl$  versetzt u. durchgeschüttelt, um basische Sb-Salze in Lsg. zu bringen. Nach Zugabe von Methylorange wird das zur Red. des Hypochlorids nicht verbrauchte  $SbCl_3$  mit  $KBrO_3$  zurücktitriert. —  $K_3Fe(CN)_6$  wird durch  $SbCl_3$  zu  $K_4Fe(CN)_6$  reduziert; die Rk. verläuft in stark salzsaurer Lsg. unter gelindem Erwärmen innerhalb weniger Minuten. Durch einen Zusatz von Zn-Salzen wird weißes unl. Kaliumzinkferrocyanid gebildet, wodurch eine farblose Lsg. erhalten wird, in welcher die Rücktitration nach GYÖRY möglich ist. — Letztere Methode läßt sich auch auf Ferrocyanide ausdehnen. Mit  $KMnO_4$  in schwefelsaurer Lsg. kann  $Fe(CN)_6^{4-}$  zu  $Fe(CN)_6^{3-}$  oxydiert werden. Das über-

schüssige  $\text{KMnO}_4$  wird schon in der Kälte durch tropfenweisen Zusatz von konz. Oxalsäurelsg. zerstört. Mit  $\text{SbCl}_3$  kann dann das rote Blutlaugensalz unbeschadet der anwesenden Oxalsäure wie oben titriert werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 249—255. Wien, Univ.)

HORST.

**L. W. Winkler**, *Bestimmung des Quecksilbers als Mercurchlorid und als Metall*. Die Red. des Mercurisalzes in Ggw. von  $\text{HCl}$  mit phosphoriger Säure zu *Mercurchlorid* ist entgegen früheren Angaben (vgl. TREADWELL, Lehrb. d. analyt. Chem. 10. Aufl. Bd. II. S. 140) bei Zimmertemp. nur unvollkommen. Man muß die Fl. auf  $60\text{--}70^\circ$  erwärmen u. trocknet den Nd. nicht bei  $105^\circ$  sondern bei Zimmertemp. Durch größere Mengen freie  $\text{HCl}$  in der Mercurichloridlsg. werden die Resultate schlecht, ebenso bei Ggw. von viel Alkalichloriden. Am besten erfolgt die Best. aus schwefelsaurer Lsg. Das Fällungsmittel wird durch Lösen von 10 ccm  $\text{PCl}_3$  in 200 ccm W. bereitet u. durch einen Wattebausch geseiht. Wenn man beim Erwärmen der  $\text{Hg}$ -Lsg. u. beim Absitzenlassen des Nd. genügende Vorsicht walten läßt (nicht zu langes Erwärmen), erhält man einen schneeweißen krystallin. Nd. u. eine vollkommen klare Fl. Das Trocknen u. Wägen des Nd. hat mit Sorgfalt zu geschehen. Im Original sind genaue Anweisungen hierfür gegeben. — Für die Red. gel.  $\text{Hg}$ -Salze zu *metall. Hg* eignet sich am besten das  $\text{Ca}$ -Hypophosphit. Man verfährt folgendermaßen: Die salpetersaure Lsg. wird mit 10%  $\text{NaOH}$  tropfenweise bis zur Trübung versetzt. Nach dem Verd. wird mit 5 ccm 10%  $\text{HNO}_3$  angesäuert u. 10%ig. Calciumhypophosphitlsg. hinzugefügt u. das bedeckte Becherglas mit sehr kleiner Flamme erwärmt. Das abscheidende  $\text{Hg}$  sammelt sich in Kügelchen am Boden. Man erwärmt bis zum Sieden der Fl. (gekocht darf nicht werden!) u. läßt über Nacht stehen. Bei richtig geleitetem Aufarbeiten u. Trocknen befindet sich das  $\text{Hg}$  schließlich als glänzende Kugel in dem Kelchtrichter. Die Gefahr der Verdampfung im Exsiccator bei Zimmertemp. ist sehr gering. Bei  $\text{Hg}$ -Mengen von 1,0—0,5 g in 100 ccm Lsg. ist dies Verf. sehr genau, denn man kann das  $\text{Hg}$  aus salpetersaurer Lsg. fällen, in der es meist bei der Unters. vorliegt. Neben  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$  u.  $\text{Zn}$ , nicht aber neben  $\text{Cu}$  gelingt die Best. gut. Dagegen stört gleichzeitige Anwesenheit von  $\text{Cu}$  nicht die Best. als Mercurchlorid. Hiermit können auch noch kleinere Mengen als 0,5 g bestimmt werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 262—72. Budapest.)

HORST.

**F. Fromm**, *Beiträge zur geometrischen Gesteinsanalyse*. (Vgl. S. 1016.) Vf. bespricht die Anwendung der Methoden auf verschiedene Gesteine, ihre Fehlerquellen u. erhält für beide Verf. sehr genaue Ergebnisse. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 390—99. Heidelberg.)

ENSLIN.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Marjorie Martland** und **Robert Robison**, *Mitteilung über die Bestimmung des Phosphors im Blut*. Bei der ursprünglichen Methode von BELL u. DOISY besteht eine bisher nicht beachtete Fehlerquelle darin, daß die Intensität der schließlich erhaltenen Färbung erheblich variiert mit Verschiedenheiten im Säuregrade der Lsg. im ersten Stadium; dies kann bei der Best. des Gesamt-P stören. Bei der Modifikation von BRIGGS soll man von dem Säuregrad weitgehend unabhängig sein; es zeigte sich aber, daß nach Mineralisierung mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  der Zusatz der Briggsschen Molybdatlsg. die Gesamtacidität bedenklich nahe der oberen Grenze der Zuverlässigkeit bringen kann. Vf. fügen deshalb der Probe lieber 2 ccm 5%ig.  $\text{NH}_4$ -Molybdatlsg. ohne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, die Briggssche Lsg. nur den Vergleichslsgg. Zur Mineralisierung wird Gemisch von 1 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 2 Voll. konz.  $\text{HNO}_3$  benutzt. Überhitzung ist zu vermeiden, weil sonst Verluste durch Aufnahme von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  seitens des Glases eintreten können. — Trichloressigsäure gibt mit den Briggsschen Reagenzien eine Blaufärbung auch bei völliger Abwesenheit von an-

organ. Phosphat; diese Färbung entwickelt sich aber nur sehr langsam, u. der dadurch bedingte Fehler ist bei den zur Fällung des Bluteiweißes gebräuchlichen Mengen der Säure äußerst gering, falls die colorimetr. Ablesung nicht > 30 Min. nach Zusatz der Reagenzien vorgenommen wird. — Die Best. des anorgan. Phosphates ist bereits wenige Min., nachdem das Blut lackfarben gemacht wurde, fehlerhaft, da in solchem Blute schon in 5 Min. bei Zimmertemp. das anorgan. Phosphat um 10% wächst, in 2 Stdn. um 50%, noch erheblich mehr bei 37°; bei Ggw. von 1% Trichloressigsäure erfolgt keine Vermehrung, in unverändertem Blute in 6 Stdn. bei Zimmertemp. äußerst geringe, bei 37° in 5 Stdn. aber immerhin eine solche von ca. 20%. Vf. pipettieren deshalb möglichst das Gesamtblut direkt in 3—4 Voll. 1%ig. Trichloressigsäurelg. Eine Vermehrung der anorgan. Phosphate wurde ferner nach Anästhesie durch Ä. u. nach chirurg. Shock festgestellt. (Biochemical Journ. 18. 765—68. LISTER Inst.) SPIEGEL.

**J. Harold Austin**, *Eine Mitteilung über die Bestimmung der Kohlensäure im Serum nach der van Slykeschen Methode bei Gegenwart von Äther.* (Vgl. S. 355.) Durch Ggw. von Ä., der bei Entgasung im van Slykeschen App. mit CO<sub>2</sub> ausgetrieben u. bei der Absorption z. T. wieder gel. wird, wird die Best. von CO<sub>2</sub> bis zu 10% ungenau. Es wird empfohlen, nach Absorption des CO<sub>2</sub> die alkal. Fl. nochmals zur Austreibung des gel. Ä. zu entgasen. Da Ä. in saurer Fl. mehr l. ist als in alkal., ist eine empir. Korrektur anzubringen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 196. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania; Ber. ges. Physiol. 25. 463. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

**J. Howard Brown**, *Die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration geringer Flüssigkeitsmengen.* Verwendung flacher, ganz kleiner Glasgefäße, die auf einer Milchglasplatte betrachtet werden, ermöglicht die Best. unter Verwendung von 1—2 Tropfen Fl. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 239—44. Princeton, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.; Ber. ges. Physiol. 25. 401. Ref. GYEMANT.) SPIEGEL.

**Aldo Patta**, *Bemerkungen über die biologische Kontrolle der Arsenobenzole.* (Vgl. S. 1009.) Die bisherigen Prüfungsmethoden hält Vf. für ungenügend. Die Verwendung größerer Versuchstiere wird als zweckmäßig bezeichnet, weil sich an ihnen, wenn sie überleben, Schädigungen leichter feststellen lassen. Besonderer Wert wird auf Unters. des Blutdruckes gelegt. (Giorn. ital. d. malatt. vener. e d. pelle 64. 300—309. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 489. 1924. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

**James Wiedner**, *Über den biologischen Arsennachweis in Hautschuppen und Haaren nach intravenöser Salvarsaninjektion.* Der Nachweis erfolgte nach dem bekannten Verf. mit Penicillium brevicaulis. (Arch. de med., chirurg. y especialid. 12. 296—306. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 488—89. 1924. Ref. COLLIER.) SPIEGEL.

**R. Fuess vorm. J. G. Greiner jun. & Geissler und Eduard Becker**, Berlin-Steglitz, *Vorrichtung zum Anzeigen des Gewichtsunterschiedes zweier auf gleiche Temperatur und Feuchtigkeit gebrachter Gase durch zwangsläufige Führung beider Gase, z. B. mittels der Pumpen, oberhalb u. unterhalb der Glocke einer hydrostat. Wage, dad. gek., daß zwischen den Pumpen u. der hydrostat. Wage Standrohre angeordnet sind.* — Die Vorr. erfüllt die für derartige Messungen erforderliche Voraussetzung der dauernden Gleichhaltung des geringen Druckes, mittels dessen die Gase durchgeleitet werden. (D. R. P. 398277 Kl. 421 vom 23/2. 1922, ausg. 12/7. 1924.) KÜHLING.

**Horace N. Packard**, Milwaukee, *Heizwertmesser, dem Versuchsgas, Verbrennungs- und Kühlluft durch Pumpen zugeführt werden.* (D. R. P. 398661 Kl. 421 vom 28/4. 1921, ausg. 12/7. 1924. A. Prior. 28/1. 1921. — C. 1922. IV. 221 [F. P. 535042].) KÜHLING.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Aktiebolaget Separator**, Stockholm, *Trennen von Flüssigkeiten von in ihnen gelösten oder mit ihnen vermischten oder emulgierten, verhältnismäßig zähflüssigen Stoffen mittels Schleuderkraft*, 1. dad. gek., daß diese im unmittelbaren Anschluß an die Ausschleuderung durch Erhitzung leichtflüssiger gemacht u. in diesem Zustande zum Ausfließen aus der Schleuder gebracht werden, wobei die gel. Stoffe in an sich bekannter Weise vor der Ausschleuderung durch Abkühlung abgeschieden werden. — 2. Anwendung des Verf. auf die Abtrennung des Waxes aus Petroleum. (D. R. P. 398203 Kl. 12d vom 10/6. 1922, ausg. 10/7. 1924. A. Prior. 24/8. 1921.) KAUSCH.

**Plauson's Forschungsinstitut, G. m. b. H.**, Hamburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung der Gemische von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen durch Zentrifugalkraft*, 1. dad. gek., daß die spezifisch leichteren Stoffe mittels eines in entgegengesetzter Richtung zur Zentrifugalkraft wirkenden Vakuums aus der Schleudertrommel abgeführt werden. — 2. Schleudertrommel zur Ausführung des Verf., gek. durch einen Mantel aus einer porösen durch Metallbleche versteiften M. oder aus gestanzten, gerillten oder aufgerauhten, aufeinandergestapelten Blechen, deren Zwischenräume mit porösen Stoffen, wie Zement, Gips, Kieselgur, abgedichtet sind. (D. R. P. 398767 Kl. 12d vom 20/12. 1921, ausg. 15/7. 1924.) KAUSCH.

**Josef Muchka**, Wien, *Sandfilter mit Strahlwaschapparat für den Sand, bei dem das Filtrat unter Zurückschaltung des Sandes durch ein das Strahlrohr zentrisch umgebendes Rohr nach oben geführt wird*, dad. gek., daß an der Austrittsstelle des Filtrats aus dem Filtersand Hemmungsringe eingebaut sind. (D. R. P. 397516 Kl. 12d vom 7/6. 1921, ausg. 1/7. 1924. Oe. Prior. 4/5. 1921.) KAUSCH.

**Robert Brede**, Köln-Lindenthal, *Filter*, bei dem das körnige Filtermaterial durch von unten nach oben strömendes W. ausgewaschen wird, dad. gek., daß beim Auswaschen in dem ablaufenden Schlammwasser eine Scheidung der mitgerissenen Filterkörner von dem abzuführenden Schlamm durch eine schräge Fläche erfolgt, die durch Ausbuchtung der Filterbehälterwand gebildet wird. (D. R. P. 397527 Kl. 12d vom 1/3. 1922, ausg. 25/6. 1924.) KAUSCH.

**Hans Jung**, Berlin-Dahlem, *Verfahren und Einrichtungen zum ununterbrochenen Betrieb von Pressen zum Filtrieren und Nachbehandeln der festen Rückstände mit automatischer Steuerung aller zu einem Arbeitsgang gehörenden Vorrichtungen*, z. B. Ventile, Motoren o. dgl., durch ein Kraftmittel beliebiger Art (Luft, W., Elektrizität), 1. dad. gek., daß bei einem Hauptschaltwerk die einzelnen Arbeitsabschnitte, je durch eine Kraftmittelleitung mit einem durch Hand einstellbaren Nebenschaltwerke in Verb. stehen, in der Art, daß dadurch der einzelne Arbeitsabschnitt aus der eingestellten Gesamtgeschwindigkeit des Hauptwerkes herausgeschaltet u. beliebig geregelt werden kann, indem das Kraftmittel auf das Hauptschaltwerk fördernd oder bremsend einwirkt. — Weitere 3 Patentansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Einrichtung. (D. R. P. 398008 Kl. 12d vom 20/5. 1922, ausg. 4/7. 1924.) KAUSCH.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Siemensstadt b. Berlin (Erfinder: **Victor Engelhardt**, Charlottenburg), *Filterpressenartiger Apparat für elektrolytische und elektroosmotische Zwecke*, 1. dad. gek., daß zur Isolation der Einzelrahmen voneinander über dieselben je ein Gummischlauch gezogen ist. — 2. dad. gek., daß sämtliche oder ein Teil der Rahmen aus Hohlrahmen, zweckmäßig aus U-förmig gekrümmten Metallröhren, hergestellt ist. — 3. dad. gek., daß die Abflußrohre durch die Hohl-

rahmen geführt sind. (D. R. P. 397684 Kl. 12h vom 13/5. 1922, ausg. 2/7. 1924.) KAUSCH.

**Erling B. Johnson**, Florvaag, Norw., und **Hans Chr. Johannsen**, Sangerhausen, *Vorrichtung zur Ausführung von Reaktionen unter Druck*, 1. dad. gek., daß ein Niederdruckautoklav durch einen in einem Druckzylinder arbeitenden Druckkolben mit einer Hochdruckreaktionskammer dermaßen verbunden ist, daß der Druckkolben die reagierende M. fortwährend u. gleichmäßig aus dem Autoklaven, in welchem die Rk. eingeleitet wird, in die Hochdruckreaktionskammer führt. — Weitere 2 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 397681 Kl. 12g vom 28/5. 1922, ausg. 1/7. 1924.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A. G.**, Frankfurt a. M., *Vorrichtung zur elektrischen Niederschlagung von Schwebekörpern aus Gasen oder Dämpfen* mit rohrförmigen Sammelelektroden, 1. dad. gek., daß die Elektrodenrohre von einem Raum umgeben sind, der mit dem Sammelraum an dem Reingasende der Elektrodenrohre durch Vermittlung enger Durchlässe in Verb. steht u. in die gegebenenfalls abdrosselbare Reingasableitung mündet. — Drei weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 398001 Kl. 12e vom 27/8. 1921, ausg. 5/7. 1924. A. Prior. 25/10. 1916.) KAUSCH.

**Elektrische Gasreinigungsgesellschaft m. b. H.**, Charlottenburg, und **Hermann Rohmann**, Saarbrücken, *Abreinigung der Elektroden elektrischer Gasreinigungsapparate*, dad. gek., daß hängende, aus Strängen bestehende u. in ihrer Gesamtheit flächenhafte Elektrodenformen in einer zur Richtung des elektr. Feldes senkrechten Richtung, also in ihrer Flächenebene, in Schwingungen versetzt werden u. dabei Abstreifvorr. berühren, die entweder fest angebracht sind oder mit anderer Periode oder Phase parallel schwingend aufgehängt sind, wobei Schwingungen der Elektroden in anderer Richtung in bekannter Weise unterdrückt werden. (D. R. P. 398526 Kl. 12e vom 1/12. 1922, ausg. 9/7. 1924.) KAUSCH.

**Otto Kurz**, Gelsenkirchen, und **Elektrische Gasreinigungsgesellschaft m. b. H.**, Charlottenburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Abreinigung vorhangartiger Elektroden in elektrischen Gasreinigungsanlagen* durch ständiges oder absatzweises Verschieben aus dem elektr. Feld heraus, 1. dad. gek., daß den frei herabhängenden Elektrodenvorhängen in der Nähe ihres tiefsten Punktes ihrer Abwärtsbewegung Gestaltsänderungen u. Erschütterungen sowie Aneinanderreibungen ihrer Bestandteile mitgeteilt werden. 2. Einrichtung zur Ausführung des Verf., dad. gek., daß die vorhangartig gestaltete Niederschlagsselektrode so aufgehängt ist, daß sie aus dem elektr. Feld heruntergelassen werden kann. (D. R. P. 398639 Kl. 12e vom 15/2. 1922, ausg. 14/7. 1924.) KAUSCH.

**Walter George Moores** und **Frédéric Félix Altazin**, Frankreich, *Gasreinigung*. Das Gas läßt man durch Kanäle oder freie in aus Holzpaste mechan. erhaltenen Briketts, Blöcken oder Zylindern gelassene Räume hindurchströmen. (F. P. 569360 vom 18/10. 1922, ausg. 11/4. 1924.) KAUSCH.

**Humphreys and Glasgow Limited**, England, *Gasreinigung*. Man reinigt Gas vom  $H_2S$  u. dgl. mittels einer alkal. Lsg. u. regeneriert diese Lsg. unter schwächerem Druck. (F. P. 570007 vom 22/8. 1923, ausg. 22/4. 1924. A. Prior. 6/7. 1923.) KAUSCH.

**L'Air Liquide (Société anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude)**, Frankreich, *Entfernung von Kohlensäure und eventuell von Schwefelwasserstoff aus solche enthaltenden Gasen*. Man verwendet eine  $NH_3$ -Lsg. als Absorptionsmittel unter Druck, u. wäscht das aufgenommene  $NH_3$  aus den Gasen mittels W. unter Druck heraus. Die  $CO_2$  enthaltende Lsg. wird in einer Kolonne durch Erhitzen von der  $CO_2$  befreit. (F. P. 570121 vom 8/11. 1922, ausg. 24/4. 1924.) KAUSCH.

**U. S. Industrial Alcohol Co.**, West Virginia, übertr. von: **Arthur A. Backhaus**, Baltimore, *Reinigung von Kohensäure*. Von der Gärung stammende CO<sub>2</sub> wird gewaschen u. durch aus Kakaoußschalen erhaltene Kohle geleitet. (A. P. 1493183 vom 7/5. 1919, ausg. 6/5. 1924.) KAUSCH.

**Ferdinand Krämer**, Neukölln, *Vorrichtung zur Trocknung und Gewinnung von Stoffen, die in Flüssigkeiten gelöst oder verteilt sind*, gemäß D. R. P. 391819, 1. dad. gek., daß der Kanal, in dem die zu zerstäubenden Fl. gegeneinander geleitet werden u. an einer Stelle aufeinanderprallen, mit seinen Enden an Druckräume angeschlossen ist, die voneinander getrennt sind u. in denen die zu mischenden Stoffe in Flüssigkeitsform enthalten sind, wobei die Enden des Kanals durch entsprechende Ventile gesteuert werden. — Ein weiterer Patentanspruch kennzeichnet eine Ausführungsform der Vorr. (D. R. P. 397811 Kl. 12a vom 5/8. 1921, ausg. 4/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 391819; C. 1924. I. 2296.) KAUSCH.

**Société Alsacienne de Constructions Mécaniques**, Frankreich, *Rasche Krystallisation gelöster Stoffe*. Man leitet die gel. Stoffe durch Filterelemente von großer Berührungsfläche, die Kühl- oder Heizmittel enthalten. (F. P. 569545 vom 30/10. 1922, ausg. 14/4. 1924.) KAUSCH.

**A/S Krystal**, Christiania, *Erzeugung großer Krystalle aus Lösungen*. Übersätt. Lsgg. werden von der Übersättigungsstelle hinweg nach einer Krystallansammlung u. durch diese hindurch geführt. (Schwz. P. 104098 vom 17/10. 1921, ausg. 17/3. 1924. N. Prior. 9/11. 1920.) KAUSCH.

**Klaus Appuhn**, Altona-Othmarschen, **Curt Brüggmann**, Hamburg, und **Andreas Nielsen**, Wandsbek, *Mit Rührvorrichtung versehener Behälter zur Extraktion von Lösungen und Aufschlammungen* mittels spezif. leichterer, mit der zu extrahierenden Fl. nicht mischbarer Lösungsm., dad. gek., daß die Rührvorr. aus einem bis nahe an den Behälterboden führenden, gebogenen u. am Ende mit einer Öffnung versehenen Rohre besteht. (D. R. P. 397599 Kl. 12c vom 13/8. 1922, ausg. 3/7. 1924.) KAUSCH.

**Goerz Photochemische Werke G. m. b. H.**, Zehlendorf, Wannseebahn, *Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel* aus diese in Dampfform enthaltenden Gasen durch Absorption, 1. dad. gek., daß das zu behandelnde Gasdampfgemisch durch ein Absorptionsmittel niederer Dampfspannung hindurchgetrieben u. das nicht absorbierte Gasgemisch darauf einer starken Kühlung unterworfen wird zur Abscheidung der kondensierbaren Dämpfe von den diese mitführenden Gasen. — Ein weiterer Anspruch kennzeichnet eine Ausführungsform dieses Verf. (D. R. P. 397262 Kl. 12e vom 6/4. 1922, ausg. 24/6. 1924.) KA.

**Alfred Herrlich**, Leipzig-Gohlis, *Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten*, nach D. R. P. 315035, dad. gek., daß die hohlen Heizkörper auf ihrer Oberfläche muldenförmig ausgebildet sind u. in jede Ringmulde eine quer verlaufende Scheidewand eingesetzt, welche die zuströmende Fl. zwingt, jeden Heizkörper voll in der Umfangsrichtung zu durchströmen, ehe sie auf den nächsten Heizkörper abläuft. (D. R. P. 397749 Kl. 12a vom 31/1. 1923, ausg. 9/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 315085; C. 1920. II. 268.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verdampfanlage*. (D. R. P. 397593 Kl. 12a vom 14/3. 1919, ausg. 3/7. 1924. → C. 1923. II. 455.) KAUSCH.

**Koninklijke Stearine Kaarsenfabriek Gouda**, Holland, *Abtrennung flüchtiger Anteile aus Gemischen und Flüssigkeiten*. Man führt Gas oder den Dampf der Fl. in einem im Inneren des Destillationsgefäßes vorgesehenen, abgetrennten Raum in die Fl. u. treibt dad. flüchtige Bestandteile ab. (F. P. 569963 vom 21/8. 1923, ausg. 22/4. 1924. Holl. Prior. 27/1. 1923.) KAUSCH.

**Louis Lumiere**, Lyon, *Capillar-Flüssigkeitsförderer* für photograph. Zwecke, chem. Rkk., Färberei, Gerberei u. dgl., 1. gek. durch ein Gewebe oder einen anderen durchlässigen Stoff, dessen oberes Ende in einen Flüssigkeitsbehälter taucht u. durch Capillaritätswrkg. aus diesem Behälter Fl. ansaugt, die dann durch das Gewebe o. dgl. senkrecht oder schräg nach unten sickert u. dabei durch Diffusion mit anderen Stoffen, die in der gleichen Weise gefördert werden können, oder einem Körper anhaften oder in der äußersten Schicht dieses Körpers enthalten sind oder durch diesen Körper hindurchtreten, reagiert, diese abspült, löst oder an diese Stoffe übergeht. — 2. dad. gek., daß die Flächen, zwischen denen die Diffusionswrkg. stattfindet, durch starre Platten oder andere mehr oder weniger undurchlässige Stoffe miteinander in Berührung gehalten werden. (D. R. P. 397600 Kl. 12g vom 29/11. 1922, ausg. 24/6. 1924. Prior. 7/12. 1921.) KAUSCH.

**Justin F. Wait**, New York, *Behandlung chemischer Verbindungen*. Zwecks Vereinigung oder Trennung chem. Verb. läßt man deren Komponenten oder die Verb. selbst durch ein sich drehendes Gefäß hindurchströmen u. bewirkt die Rk. durch den Druck, der durch die Zentrifugalkraft auf die Komponenten oder Verb. ausgeübt wird. Das Gefäß wird gegebenenfalls auch noch erhitzt. (A. P. 1492497 vom 9/12. 1920, ausg. 29/4. 1924.) KAUSCH.

**Fritz Koref**, Charlottenburg, *Herstellung von Katalysatoren* durch Red. chem. Verb. mit Hilfe von Reduktionsgasen, 1. dad. gek., daß die pulverförmigen Verb. bei der Beförderung aus einem Vorratsbehälter in den Reduktionsraum durch Vorr., wie z. B. ein Sieb mit umlaufender Bürste, in feine, nicht zusammenhängende Partikeln zerteilt werden. — 2. dad. gek., daß die pulverförmigen Verb. in dem Vorratsbehälter der Einwrkg. eines aufwirbelnden Gasstromes unterworfen u. zweckmäßig von unten nach oben steigend durch den Reduktionsraum gefördert werden. (D. R. P. 397682 Kl. 12g vom 17/7. 1921, ausg. 28/6. 1924.) KAUSCH.

**Technical Research Works, Limited**, England, *Aktivieren und Wiederbeleben metallischer Kontaktstoffe*. Man unterwirft die Flächen gebrauchter Katalysatoren einer elektrolyt. Oxydation an der Anode u. reduziert sie alsdann im H<sub>2</sub>. (F. P. 569325 vom 2/8. 1923, ausg. 10/4. 1924. E. Priorr. 20/10. 1922 u. 9/2. 1923.) KAUSCH.

**Hans Scheidemandel**, München, *Herstellung kolloidaler Lösungen*, 1. dad. gek., daß der Dampf eines oder mehrerer zu dispergierender Körper zusammen mit dem Dampf des Dispersionsmittels schnell kondensiert wird. — 2. dad. gek., daß die Kondensation durch Einleiten des Dampfgemisches in das fl. Dispersionsmittel erfolgt, dem Schutzkolloide zugesetzt sind. (D. R. P. 398063 Kl. 12g vom 12/5. 1920, ausg. 4/7. 1924.) KAUSCH.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**Gustav Ryba**, *Über die physiologische Wirkung der Kohlensäure auf den menschlichen Organismus*. Vf. bespricht die Ursachen des Versagens von Rettungsaktionen bei Gasvergiftungen (CO<sub>2</sub>- bzw. CO-Vergiftungen) im Bergbau u. die Maßnahmen bei einem Unfälle im Gastauchgerät. (Montan. Rundsch. 16: 327—31. Teplitz-Schönau.) BORINSKI.

**J. A. Turner**, *Quecksilbervergiftung*. Zusammenstellung der Symptome der Quecksilbervergiftung wie auch der kleinsten dafür in Frage kommenden Menge. Täglicher Aufenthalt in einer Hg-Atmosphäre, die nur 0,02 mg Hg pro Kubikfuß Luft enthält, ergibt schon Vergiftungssymptome, die aber erst nach 2—3 monatlicher Dauer des Aufenthalts sich zeigen. Die Vorbeugung besteht in gutem Verschluss aller Hg-haltigen App. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 980.) BEHRLE.

**Julius Obermiller**, M. Gladbach, *Einstellung von Luft oder anderen Gasen auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt*, dad. gek., daß man die Luft oder die Gase bei zweckentsprechender Temp. durch dauernd feucht zu haltende, in W. l. Salze oder andere Stoffe gleicher Eigenschaft hindurchführt oder nur mit ihnen zusammenbringt. (D. R. P. 396296 Kl. 12c vom 23/8. 1922, ausg. 31/5. 1924. F. P. 570005 vom 22/8. 1923, ausg. 22/4. 1924. D. Priorr. 22/8. u. 16/9. 1922.) KAUSCH.

**W. B. Phillips**, London, *Feuerlöschmittel*.  $\text{NaHCO}_3$  o. dgl. wird mit Süßholzwurzel oder dem festen Rückstand eines Süßholzauszuges gemischt u. die Mischung feinst vermahlen. Zu Feuerlöschzwecken wird sie in Verb. mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  gebraucht. (E. P. 214075 vom 3/4. 1923, ausg. 8/5. 1924.) KÜHLING.

**Société d'Outillage Mécanique et d'Usinage d'Artillerie**, Frankreich, *Löschen von Bränden*. Innerhalb eines Behälters, der eine Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  o. dgl. enthält, ist eine mit einem Deckel verschlossene Flasche angeordnet, welche mit einer sauer reagierenden Lsg. gefüllt ist. Oberhalb des Deckels befindet sich ein Hohlraum, in dem ein Stift bewegt werden kann, mittels dessen der Deckel durchstoßen wird. Öffnungen verbinden diesen Raum mit einem umgebenden Hohlraum, der seinerseits mit dem Behälter für die Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  in Verb. steht. Zum Gebrauch wird der erwähnte Deckel durchstoßen u. durch Umdrehen der Vorr. der Inhalt gemischt. Zum Entweichen von Gas u. Fl. dient ein seitlich angeordneter Auslaß. (F. P. 569487 vom 26/10. 1922, ausg. 12/4. 1924.) KÜHLING.

### III. Elektrotechnik.

**C. Elliott**, *Elektrolytische Darstellung von NaOH. Eine vergleichende Studie über Zellenmuster und Leistungsfähigkeit*. I. Allgemeine und theoretische Betrachtungen. II. Zellen vom Diaphragmatyp. Vf. beabsichtigt, auf Grund eingehender Studien über die elektrolyt. Darst. von NaOH eine Übersicht über die Wirkungsweise der verschiedenen in der Praxis verwandten Zellen zu geben. Nach kurzer elementarer Einleitung über die Elektrolyse des NaCl bespricht Vf. die bei der Elektrolyse auftretenden Nebenrkk. Vf. teilt die Zellen in zwei Gruppen ein, je nachdem ob die frei werdenden OH-Ionen innerhalb (Klasse A) oder außerhalb (Klasse B) des Elektrolytgefäßes in Freiheit gesetzt werden. — Theoret. Ausbeuten sind infolge Auftretens von Nebenrkk. nicht möglich. In der Praxis schwanken die Stromausbeuten zwischen 70—98%. — Als Anodenmaterial kommen Pt, Magnetit u. Kohle in Frage. Das Kathodenmaterial hängt von der Art der Zelle ab. In der Klasse A wird in der Hauptsache Fe, in der Klasse B Hg als Kathode verwandt. In der Praxis schwankt die Spannung zwischen 3—7 Volt.

Die Zellen der Klasse A teilt Vf. wieder ein in solche mit stillstehendem u. solche mit bewegtem Elektrolyt. Bei den ersteren kann sich die OH-Ionenwanderung frei entfalten, letztere bieten ihr einen gewissen Widerstand. — Von Zellen mit stillstehendem Elektrolyt werden beschrieben die Griesheim- oder Elektrizelle mit Magnetitelektroden u. einer Stromausbeute von 70% u. die Outhenin-Chalandra-Zelle mit Kohlestäben-Anoden u. Fe-Kathoden u. einer Stromausbeute von 66%. — Zellen mit bewegtem Elektrolyt sind die Belljarzelle ohne Diaphragma mit Fe-Kathode u. Kohlenstabanoden u. einer Stromausbeute von etwa 85%; die Billiter-Siemens-Zelle, nur eine Modifikation der Belljarzelle mit Diaphragma, Stromausbeute 90%; die Billiter-Leykam-Zelle ebenfalls eine Modifikation der Belljarzelle mit Graphitanode u. einer Kathode von T-Eisen, Stromausbeute 92—93%. — Eine Zelle mit untertauchendem vertikalen Diaphragma ist die Finlayzelle mit einer Stromausbeute von 98%. (Chem. Trade Journ. 75: 31—32. 59—61.) GOTTFRIED.

**Gustav Schuchardt**, *Das Brennen von Kohlenelektroden*. Beschreibung der

Herst. von *Elektroden*. Vf. setzt die Vorzüge der Fabrikation nach dem Söderberg-verf. durch Brennen in metall. Mantel auseinander. (Chem.-Ztg. 48. 517—18.) JUNG.

S. O. Pearson und H. St. G. Anson, *Demonstration einiger elektrischer Eigenschaften von mit Neon gefüllten Lampen*. Vf. führt seine Neon-Glimmlampe vor, welche mit 200 V Gleichstrom betrieben wird, während parallel zur Lampe ein Kondensator gelegt wird. Als Zündspannung dieser Lampe sind 171 V notwendig, doch kann, wenn die Lampe einmal gezündet hat, die Spannung bis auf 140 V vermindert werden. (Proc. Physical Soc. London 34. 175—76. 1922.) BECKER.

**Bergmann-Elektrizitäts-Werke, Akt.-Ges., Berlin, Isolierkegel aus Zellstoff**, insbesondere für Hochspannungsdurchführungen, 1. dad. gek., daß der Kegel unmittelbar aus Zellstoff gepreßt ist u. dabei zweckmäßig einen ölfesten Lacküberzug aufweist sowie durch Vakuumtränkung luft- u. wasserfrei gemacht ist. — 2. dad. gek., daß der im W. schwebende Zellstoff auf einem unlaufenden, kegelförmigen Sieb abgelagert, von diesem mittelbar oder unmittelbar auf eine entsprechende Kegelform übertragen, dann gepreßt u. der Preßkörper schließlich getrocknet wird. — Die bei ähnlichen Verf. auftretende B. von Rissen u. die dadurch bedingte Ver-ringerung der Isolierfähigkeit wird vermieden. (D. R. P. 398931 Kl. 21 c vom 17/2. 1923, ausg. 12/7. 1924.) KÜHLING.

**Emil Pffner, Freiburg, Schweiz, Leitende Metallbeläge auf Isolations-schichten aus Cellulosederivaten**. Die aus Acetylcellulose, Cellulosexanthogenat, gegebenenfalls auch Pergament oder Vulkanfiber hergestellten Isolationsmm. werden mit chem. Mitteln, wie Alkalien oder Säuren, behandelt. Es bilden sich dadurch reduzierende Celluloseabbauprod., u. wenn man die so behandelten MM. mit Metall- z. B. Ag-, Cu- oder Bi-Salzlsgg. behandelt, so entsteht ein dichter, festhaftender Metallbelag. (Schwz. P. 103 439 vom 2/6. 1922, ausg. 1/2. 1924. D. Priorr. 5/7. 1921 u. 2/3. 1922.) KÜHLING.

**Société Anonyme Le Carbone, Levallois-Perret, Frankreich, Dichtmachen von porösen Elektrodenkörpern**. (D. R. P. 395153 Kl. 21 b vom 11/3. 1923, ausg. 15/5. 1924. — C. 1924. II. 387.) KÜHLING.

**Alfred Schmidt, Basel, Schweiz, Elektrode**. Sie ist aus unangreifbarem Material derart ausgebildet, daß ein elektromotor. wirksames Fluidum vom Innern der Elektrode her an die beim Gebrauch mit dem Elektrolyten in Berührung stehende Oberfläche dringen kann, um dort seine elektromotor. Wrkg. auszuüben. (Schwz. P. 105230 vom 20/12. 1922, ausg. 2/6. 1924.) KAUSCH.

**Charles François Buffard, Paris, Galvanisches Zink-Chlorsilber-Element**. (D. R. P. 398473 Kl. 21 b vom 30/8. 1922, ausg. 12/7. 1924. F. Prior. 15/9. 1921. — C. 1923. II. 82.) KÜHLING.

**Albert Strasser und Carl Müller, Rorschach, Schweiz, Bleielektrode für Sammler**. Innerhalb durchbrochener Isolier-röhren befinden sich z. B. aus Hartblei bestehende Metallseelen. Der Zwischenraum zwischen diesen u. den Innenwänden der Isolier-röhren wird mit einer aus Blei u. einem W. zersetzenden Metall, besonders Na, bestehenden Legierung in fl. Zustand gefüllt u. das Ganze nach dem Erstarren so lange mit W. behandelt, bis das W. zersetzende Metall ausgezogen ist. Das Pb bleibt als schwammige M. innerhalb der Isolier-röhre zurück. Die Kapazität der mit diesen Elektroden ausgestatteten Sammler soll wesentlich größer sein als die der bekannten Sammler. (Schwz. P. 103 525 vom 8/3. 1923, ausg. 1/3. 1924.) KÜHLING.

**Western Electric Company Limited, London, Elektronen aussendende Kathode**. Fein verteiltes Pt od. dgl. u. gleichfalls fein verteiltes Ni oder Co werden,

etwa in Mengen von 95% Pt u. 5% Ni gemischt, zu Stücken gepreßt, die Stücke im Vakuum gesintert oder geschmolzen u. zu Band oder Draht verarbeitet. Diese Bänder oder Drähte werden entweder ohne weiteres oder besser nach Überziehen mit thermion. wirksamem Stoff, z. B. BaO oder SrO als Elektronen aussendende Kathoden verwendet. Das Überziehen mit BaO o. dgl. geschieht zweckmäßig in der Weise, daß BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> o. dgl. in Paraffin verteilt, die Mischung auf den erhitzten Träger aufgetragen u. dieser zunächst 5—25 Min. bei Luftzutritt auf Temp. von etwa 1200°, dann einige Min. im Vakuum auf etwa 1000° erhitzt wird. (Oe. P. 96439 vom 14/7. 1921, ausg. 26/3. 1924.) KÜHLING.

## V. Anorganische Industrie.

**Paul S. Brallier**, *Ein Überblick über Erzeugnisse, die eine industrielle Verwertbarkeit von Chlor ermöglichen.* (Vgl. Chem. Metallurg. Engineering 29. 1142; C. 1924. I. 1991.) Vf. bespricht die Darst. von HCl aus Cl u. von Cl-haltigen organ. Verb., teils Zwischen-, teils Endprodd. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 624—26. Niagara Falls [N. Y.]) RÜHLE.

**P. Firmin**, *Vergleich zwischen den verschiedenen Verfahren der unmittelbaren Synthese des Ammoniaks.* (Vgl. Ind. chimique 11. 51; C. 1924. I. 2730.) Es wird das Verf. nach GEORGES CLAUDE eingehend an Hand von Abbildungen besprochen. (Ind. chimique 11. 248—51.) RÜHLE.

**Wm. H. Waggaman**, *Darstellung von Phosphorsäure durch Verflüchtigung. Einige technische Fragen.* Das Verf. besteht darin, daß das feinst gemahlene Rohphosphat mit SiO<sub>2</sub> u. Kohle starker Hitze in Öfen, die entweder elektr. oder mittels Kohle geheizt werden, ausgesetzt wird. Die Vorteile des Verf. sind im Vergleiche zu dem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verf.: Die Verwendbarkeit auch geringwertiger Phosphate, der Ersatz der teuren Filtration u. Verdampfung durch Niederschlagen der Dämpfe nach COTTRELL u. die geringeren Kosten des Ofenbetriebes gegenüber dem Verbrauche an Chemikalien bei dem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verf. Vf. erörtert diese Verhältnisse auf Grund seiner Erfahrungen mit beiderlei Verff., insbesondere wird gezeigt, daß die Erzeugung der Ofenhitze auf elektr. Wege oder mittels Heizung unter gewissen Bedingungen wohlfeiler ist, als die Beschaffung der erforderlichen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, u. ferner, daß die Erzeugung der Ofenhitze durch Heizung mit einem geeigneten Brennstoff ebenso wirtschaftlich u. wirksam ist als auf elektr. Wege. Die Temp. für die erforderliche völlige Verflüchtigung der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist abhängig von verschiedenen Umständen, wie dem Verhältnis CaO : SiO<sub>2</sub>, der Ofenführung, der Feinheit der miteinander reagierenden Stoffe, der Menge der Kohle, der Zeit u. der Art des Ofens. Als niedrigste erforderliche Temp. werden 1150—1350° angegeben. Eine teilweise Entw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> findet statt in brikettiertem Material bereits bei Temp., die erheblich unter F. der M. liegen; in keinem Falle findet aber völlige Entw. der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> statt, wenn die Temp. nicht 1500—1600° beträgt, wobei die M. zu einer fl. Schlacke schmilzt. Es ist indes eine Frage der Wirtschaftlichkeit, ob es verlohnt, auch die letzten % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu verflüchtigen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 176 bis 179. Washington, D. C.) RÜHLE.

**Burton G. Wood**, *Borax aus Colemanit.* Vf. beschreibt ausführlich den techn. Darstellungsgang des Borax aus Colemanit Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> + 5H<sub>2</sub>O durch Kochen mit Soda. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 976—78. Los Angeles.) BEHRENDT.

**H. Specketer**, *Über die Gewinnung der Tonerde aus Ton.* Der fette plast. Ton, dessen Lagerstätten in Deutschland zahlreich sind, mit der mittleren Zus. 53,0% SiO<sub>2</sub>, 39,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 3,6% TiO<sub>2</sub>, kann auf Tonerde verarbeitet werden. Der dem bei Bauxit benutzten analoge alkal. Aufschluß ist unwirtschaftlich. Am besten bewährte sich der Aufschluß mit HCl. Der bei 700—800° ge-

glühte Ton wird nach dem Erkalten in warme HCl eingetragen; die sich gleich einsetzende Rk. erwärmt die Fl. bis zum Sieden; es wird ein Aufschluß von ca. 88% der Tonerde erreicht. Die filtrierte Lsg. enthält AlCl<sub>3</sub> u. FeCl<sub>3</sub>. Durch Eindampfen oder Aussalzen mit konz. HCl wird AlCl<sub>3</sub> niedergeschlagen, mit konz. HCl von FeCl<sub>3</sub> gewaschen u. in der Hitze in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. HCl zerlegt; die HCl wird im W. absorbiert u. kehrt in den Betrieb wieder. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 514 bis 520. Griesheim a. M., „Griesheim-Elektron“.)

BIKEMAN.

**A. Vaverka**, Über die Bestimmung der Stickstoffverbindungen in der Schwefelsäure und über die Färbung der Groversäure. Vf. erörtert die Bedeutung der Best. der nitrosen Gase in der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes u. die starke Löslichkeit der SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von gewöhnlicher Temp. u. Konz. (Ind. chimique 11. 253—55.)

RÜHLE.

**George François Jaubert**, Frankreich, Gewinnung des beim Einfüllen flüssigen Sauerstoffs in Transportgefäße entweichenden Sauerstoffs. Man umgibt das Sammelgefäß für den fl. O<sub>2</sub> mit einem Doppelmantel mit Niveauanzeiger. (F. P. 570103 vom 4/11. 1922, ausg. 24/4. 1924.)

KAUSCH.

**Ozon Technik A.-G.**, Deutschland, Ozon auf elektrischem Wege. Die Ozonerzeugung findet mit Hilfe dunkler Entladungen statt, die zwischen Elektroden entstehen, die durch Hochspannungsstrom gespeist werden. Der Zwischenraum zwischen den beiden Elektroden enthält zwei oder mehr trennende Dielektrika u. zwischen diesen einen isolierten Leiter, so daß sich eine Anzahl von Räumen für das zu ozonisierende Medium bildet. (F. P. 569367 vom 2/8. 1923, ausg. 11/4. 1924. D. Prior. 3/8. 1922 u. 29/3. 1923.)

KAUSCH.

**Herbert & Herbert, Inc.**, Perth Amboy, N. J., übert. von: **Walter Frederick Sutherst**, Berkeley, Californien, Schwefel. Man läßt auf fein zerteilte Alkalisulfidlgg. bei niedriger Temp. SO<sub>2</sub> einwirken. (A. P. 1492489 vom 16/7. 1920, ausg. 29/4. 1924.)

KAUSCH.

**Max Buchner**, Hannover-Kleefeld, Herstellung von Schwefelwasserstoff. Durch Behandeln von Sulfiden mit CO<sub>2</sub> nach D. R. P. 348768, 1. dad. gek., daß im Krystallwasser geschmolzene Sulfide bezw. Sulfhydrate der Alkalien u. Erdalkalien mit einem CO<sub>2</sub> enthaltenden Gasgemisch zers. werden. — 2. dad. gek., daß zur Zers. der Sulfide ein Gemisch von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S verwendet wird. — 3. dad. gek., daß zur Zers. der Sulfide ein Gemisch von Rauchgasen u. H<sub>2</sub>S verwendet wird. (D. R. P. 397901 Kl. 12i vom 14/9. 1917, ausg. 27/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 348768; C. 1922. II. 685.)

KAUSCH.

**Paul Esselmann**, Premnitz, Herstellung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen, 1. dad. gek., daß man überhitzten H<sub>2</sub> u. fl. S einleitet. — 2. unter Anwendung einer Apparatur, die in ihrem oberen Teil als Rückflußkühler ausgebildet ist. — 3. dad. gek., daß die Überhitzung des H<sub>2</sub> in der Apparatur selber vorgenommen wird. (D. R. P. 398405 Kl. 12i vom 6/7. 1923, ausg. 7/7. 1924.)

KAUSCH.

**Heetfeld & Co.**, Salzingen, S.-Mein. (Erfinder: **Karl Eugen Spanier**, Tiefenort a. d. Werra), Herstellung schwefliger Säure aus Kieserit unter Verwendung von Kohle, dad. gek., daß man die Red. in einer von außen beheizten Vertikelretorte vornimmt u. den bei der Red. sich bildenden u. verflüchtigenden elementaren S an einer noch genügend h. Stelle des Abzugskanals durch Einleiten von Luft bezw. O<sub>2</sub> verbrennt, während er sich als Dampf noch in der Schwebe befindet u. noch nicht abgesetzt hat. (D. R. P. 398308 Kl. 12i vom 5/5. 1922, ausg. 7/7. 1924.)

KAU.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Klencke** und **Carl Kraye**, Frankfurt a. M.), Herstellung von Schwefelsäure, dad. gek., daß SO<sub>2</sub>-haltige Gase zuerst mit schwachgradiger, aber

möglichst hochprozentiger Nitrose u. darauf mit möglichst hochgradiger u. hochprozentiger Nitrose zusammengebracht werden. (D.R.P. 398318 Kl. 12i vom 8/4. 1923, ausg. 7/7. 1924.) KAUSCH.

**Chance and Hunt, Limited**, Birmingham, übert. von: **William Alexander Skeen Calder** und **William Harold Palmer**, Birmingham, England, *Kondensation der bei der Konzentration von Schwefelsäure gebildeten Dämpfe*. Die Dämpfe werden durch Einführung von Wasserdampf oder W. auf einen Wassergehalt von 20—35 Volumenprozent gebracht u. dann bei Temp. zwischen 95 u. 135° verdichtet. (A. P. 1490588 vom 13/12. 1922, ausg. 15/4. 1924. F. P. 569163 vom 30/7. 1923, ausg. 8/4. 1924. E. Prior. 1/8. 1922.) KAUSCH.

**Hermann Bley**, Berlin-Wilmersdorf, *Einrichtung zur ununterbrochenen Darstellung von Sulfat aus Schwefelsäure, bezw. Bisulfat und Salzen flüchtiger Säuren* in zwei miteinander in Verbindung stehenden, mit innerem Rührwerk u. Fördereinrichtung versehenen, von außen beheizten Rohren, dad. gek., daß diese Rohre feststehend angeordnet sind. (D.R.P. 398466 Kl. 12i vom 8/12. 1916, ausg. 8/7. 1924.) KAUSCH.

**Howard S. Mc Quaid**, Edgewood, Maryland und **Roy C. Mitchell**, East Woodbury, New Jersey, *Behandlung von Chlor*. Man komprimiert  $\text{Cl}_2$ , indem man den Druck durch ein KW-stoffderiv. (chloriertes Petroleumdestillat) das nicht hygroskop., nichttrocknend, nicht korrodierend u. nicht auf  $\text{Cl}_2$  reagiert, einwirken läßt. (A. P. 1492391 vom 14/9. 1923, ausg. 29/4. 1924.) KAUSCH.

**The Nitrogen Corporation**, Providence, Rhode Island, übert. von: **Edward E. Arnold**, Coventry, Rhode Island, *Chemische Verbindungen*. Gemische von cyanbildenden Gasen u.  $\text{N}_2$  werden mit Wasserdampf zwecks Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{N}_2$  behandelt u. eine Rk. wird zwischen dem  $\text{NH}_3$ , dem  $\text{CO}_2$  u.  $\text{NaCl}$  herbeigeführt, um  $\text{NaHCO}_3$  zu bilden, wodurch man den  $\text{N}_2$  aus dem Gasgemisch abscheidet. (A. P. 1492661 vom 19/8. 1921, ausg. 6/5. 1924.) KAUSCH.

**S. S. White Dental Manufacturing Company**, Pennsylvania, übert. von: **Torrence A. Swartz**, New York, *Anästhesierendes Gas*.  $\text{N}_2\text{O}$  wird unter Druck in erhitztem Zustande durch  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gepreßt u. dadurch entwässert. (A. P. 1491740 vom 7/5. 1920, ausg. 22/4. 1924.) KAUSCH.

**Elektrizitätswerk Lonza**, Basel, Schweiz, *Gewinnung von Stickstoff aus Luft* mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  nach D. R. P. 302671, dad. gek., daß die Entfernung des  $\text{O}_2$  aus der Luft mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  nur teilweise durchgeführt wird, während der Rest durch Verbrennung mit  $\text{H}_2$  gegebenenfalls unter Mitwirkung von Katalysatoren entfernt wird. (D. R. P. 398319 Kl. 12i vom 20/4. 1923, ausg. 7/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 302671; C. 1918. I. 319.) KAUSCH.

**Herbert B. Moses**, Washington, *Stickstoffbindung*. Man läßt eine hohe Temp. auf fl.  $\text{N}_2$  u. ein damit reagierendes Element ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) einwirken. (A. P. 1490627 vom 5/3. 1919, ausg. 15/4. 1924.) KAUSCH.

**Bayerische Stickstoff-Werke A. G.**, Berlin und **F. Jost**, Piesteritz, *Reinigung von zur Oxydation bestimmtem Ammoniakgas*, 1. dad. gek., daß man das Gas durch konz. Lsgg. oder Schmelzen oxydierender Stoffe wie Nitrate, Nitrite, Chlorate, Superoxyde, Permanganate, Chromate oder Gemische derselben bei Temp. von 150—350° hindurchleitet. — 2. dad. gek., daß man die Oxydationsmittel im Gemisch mit wasserhaltigen Verb. verwendet. (D. R. P. 398775 Kl. 12i vom 8/8. 1922, ausg. 15/7. 1924.) KAUSCH.

**W. Büsching**, Halle a. S., *Konzentrieren wässriger Salpetersäure* unter Benutzung einer Abtreibekolonne u. einem an ihrem Fuße angeordneten Kochkessel für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deren Dämpfe als Heizmittel für ein im Gegenstrom aufgegebenes  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch dienen, 1. dad. gek., daß dem eigentlichen Abtreibeprozess Wasserdämpfe in solcher Menge entzogen werden, daß einerseits die  $\text{HNO}_3$  in der

verlangten Stärke gewonnen wird, andererseits die  $H_2SO_4$  den App. in der ursprünglichen Stärke verläßt, so daß sie ohne weiteres wieder in den Prozeß zurückgeführt werden kann. — 2. dad. gek., daß der von dem Abtreibeprozess abgezweigte Dampfstrom einer Rektifikation unterworfen wird, wobei das Rektifikat in den Abtreibeprozess zurückgeführt wird. (D. R. P. 398320 Kl. 12i vom 18/8. 1922, ausg. 7/7. 1924.)

KAUSCH.

**Emile Augustin Barbet**, Paris, *Herstellung von Sauerstoff und Stickstoff in reiner Form aus Luft*. Man führt ein Gemisch von fl. u. gasförmiger Luft von etwa gleicher Temp. in die Mitte einer Rektifikationssäule ein, wobei die fl. herabsinkt, das Gas dagegen emporsteigt. Am Kopf der Säule zieht man gasförmigen  $N_2$  ab, komprimiert u. verflüssigt ihn, indem man die leichteren u. flüchtigeren Verunreinigungen aus dem  $N_2$ -Verflüssigungssystem abzieht; den gereinigten  $N_2$  führt man wieder am Kopf der Säule ein. Hierauf zieht man einen Teil des weiterhin gereinigten fl.  $N_2$  unterhalb des Spiegels der fl. ab, in die der fl.  $N_2$  in die Säule zurückgeführt wird. Ein kleiner Teil der fl. wird vom Spiegel der Säule, wo die fl. ein Maximum an *Ar* enthält, abgezogen, alsdann wird weiter unten gasförmiger  $O_2$  abgezogen u. am Boden der Säule, wird *Kr* u. *Xe* gewonnen. Der zurückbleibende Teil an gasförmigen  $O_2$ , *Kr* u. *Xe* wird in dem unteren Teil der Säule wieder eingeführt u. die letztere etwa in der Mitte gekühlt. (A. P. 1492063 vom 6/2. 1918, ausg. 29/4. 1924.)

KAUSCH.

**Federal Phosphorous Company**, Birmingham, Alabama, übert. von: **Bethune G. Klugh**, Chicago, *Phosphoroxyde*. Man schm. phosphathaltige Stoffe in einem elektr. Ofen, sammelt die erhaltenen Phosphoroxyde, wobei man eine Überhitzung des Ofens durch Vermeidung des Auftretens offener Flammenbögen verhindert u. die elektr. Energie durch ein Schlackenwiderstandsbad in Wärme umsetzt. (A. P. 492713 vom 14/6. 1920, ausg. 6/5. 1924.)

KAUSCH.

**Charles Bramson**, Joliet, Illinois, *Phosphate und Phosphorsäure*. Phosphatgestein wird mit  $H_2SO_4$  behandelt, die Alkali enthaltenden Lsgg. abgetrennt u. mit einem sauren Alkalisulfat versetzt. Die unfiltrierte Lsg. enthält  $Ca(H_2PO_4)_2$  gefällt. (A. P. 1493099 vom 16/5. 1923, ausg. 6/5. 1924.)

KAUSCH.

**Federal Phosphorous Company**, Birmingham, Alabama, übert. von: **Bethune G. Klugh**, Chicago, *Kaliphosphate*. Man schm. bei 1200—1500° in einem elektr. Ofen ein Phosphat u. K-haltige Stoffe mit Kohle in Mengen, daß sich der vorhandene  $O_2$  mit dem C zu CO verbindet, oxydiert den entwickelten P u. zwingt die dadurch gebildete  $P_2O_5$ , sich mit dem entwickelten K zu verbinden. (A. P. 1492712 vom 20/9. 1920, ausg. 6/5. 1924.)

KAUSCH.

**Charles Bramson**, Joliet, Illinois, *Behandlung von Mineralphosphaten*. Rohe aus Phosphatgestein hergestellte  $H_3PO_4$  wird durch Kalk ausgefüllt u. der Nd. mit Kalkwasser behandelt, bis alles  $Ca_2H_4(PO_4)_2$  in  $Ca_3(PO_4)_2$  übergeführt ist u. die vorhandenen  $FePO_4$  u.  $AlPO_4$  in  $Fe_2O_3$  u.  $Al_2O_3$  übergeführt worden sind, CaF wird durch Erhitzen unl. gemacht. Hierauf wird das calcinierte Prod. gemahlen u. mit  $H_2SO_4$  behandelt. (A. P. 1493100 vom 16/5. 1923, ausg. 6/5. 1924.)

KAUSCH.

**J. Michael & Co.**, Berlin, *Trennung von Phosphor und Arsen aus technischen Phosphorarsengemischen*, dad. gek., daß man die Gemische mit Hypochlorit oder Hypobromit behandelt u. dann auslaugt:  $As + 3NaOCl = 3NaCl + As_2O_3$ . (D. R. P. 398321 Kl. 12i vom 8/3. 1923, ausg. 7/7. 1924.)

KAUSCH.

**Antonin Germot**, Asnières, Frankreich, *Gewinnung von Antimon aus seinen Schwefelverbindungen*. (D. R. P. 397963 Kl. 40a vom 10/9. 1922, ausg. 9/7. 1924. — C. 1924. I. 697 [A. P. 1475294]; C. 1923. IV. 400.)

KÜHLING.

**Oswald C. Behse**, Houston, Texas, *Arsensäure*. Man setzt zu dem Gemisch von  $As_2O_3$  u.  $HNO_3$  eine geringe Menge HCl als Katalysator hinzu. (A. P. 1493798 vom 7/8. 1923, ausg. 13/5. 1924.)

KAUSCH.

**Algemeene Norit, Maatschappij (General Norit Co., Ltd.),** Amsterdam, übert. von: **J. N. A. Sauer,** Amsterdam, *Aktive Kohle.* Ein kohlenstoffhaltiges Material wie Kohle, Braunkohle oder Koks durch Tieftemperaturverkohlung von dichtem Torf wird in Ggw. eines aktivierenden Gases erhitzt. Das Ausgangsmaterial wird in körniger Form in dünner Schicht durch eine innen u. (oder) außen beheizte Retorte geführt. (E. P. 213935 vom 13/1. 1923, Auszug veröff. 4/6. 1924. Prior. 26/5. 1922.)

KAUSCH.

**E. I. du Pont de Nemours & Company,** Wilmington, Delaware, übert. von: **Charles B. Jacobs,** Wilmington, *Durchführung chemischer Reaktionen unter Zuhilfenahme des Kohle enthaltenden Nebenproduktes von der Cellulosereinigung.* Man erhitzt z. B. eine O<sub>2</sub>-haltige Metallverb. im Gemisch mit alkalilöslicher Cellulosekohle. (A. P. 1492084 vom 10/7. 1919, ausg. 29/4. 1924.)

KAUSCH.

**International Nitrogen Company,** Cleveland, Ohio, übert. von: **James Henry Reid,** Readsboro, Vermont, *Carbid.* In einer geschlossenen Retorte wird ein Gemisch eines Erzes, Kalkstein u. verkockbares kohlenstoffhaltiges Material in den zur Carbidbildung u. Erzred. erforderlichen Mengen erhitzt; das sich entwickelnde Gas wird gesammelt u. der Rückstand in elektr. Ofen auf Carbid u. Metall verarbeitet. (A. P. 1494130 vom 27/1. 1921, ausg. 13/5. 1924.)

KAUSCH.

**Aktiengesellschaft Kummel & Matter,** Aarau, Schweiz, *Herabsetzung des spezifischen Widerstandes von Körpern aus Siliciumcarbid.* Die Heizkörper aus Siliciumcarbid, deren spezif. Widerstand verringert werden soll, werden mit einem Gemisch von Sand, Kohle u. Metallen oder Metalloxyden überzogen oder in ein solches eingebettet u. dann so hoch erhitzt, bis das Carbid mindestens teilweise in C u. Si zerfallen ist, von denen das letztere sich mit den in der Umhüllung vorhandenen Metallen oder Metalloxyden legiert. (Schwz. P. 103607 vom 11/5. 1922, ausg. 16/2. 1924.)

KÜHLING.

**Sherman W. Scofield,** Cleveland, Ohio, übert. von: **John B. La Rue,** Cleveland, *Trennung der Bestandteile von mineralischen Silicaten.* Man führt das Silicat (Feldspat) in Alkalisilicat u. Alkalialuminat durch eine Lsg. von Ätzalkali über u. gewinnt das K durch Einwirkenlassen von CO<sub>2</sub> unter Druck durch die erhaltene Lsg. (A. P. 1494029 vom 17/5. 1922, ausg. 13/5. 1924.)

KAUSCH.

**Maschinenbau-Akt.-Ges. Balcke,** Bochum i. W., *Aus mehreren Einzelzellen bestehende Vorrichtung zum Lösen von Salzen, insbesondere Kalisalzen,* dad. gek., daß jede Zelle eine besondere Heizvorr. u. eine besondere Abführung für die zu lösenden Salze sowie eine besondere Rührvorr. besitzt, deren Antrieb von einer gemeinsamen Welle erfolgt, die entsprechend der Zellenhöhe unterteilt ist, u. daß ferner alle Zellen unter sich gleich austauschbar u. überhaupt derart ausgebildet sind, daß jede Zelle für sich seitlich aus der Gesamtanordnung herausgenommen u. durch eine andere Zelle sofort wieder ersetzt werden kann, ohne daß die Gesamtanordnung auseinander gebaut zu werden braucht. — 3 weitere Patentansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 398710 Kl. 121 vom 26/2. 1922, ausg. 10/7. 1924.)

KAUSCH.

**Charles Rinckenbach,** Mühlhausen i. E., *Vorrichtung zum Ausscheiden von Salzkristallen, insbesondere aus Kalisalzlösungen* unter Verwendung flacher an einem Ende zwecks leichteren Ausschüttens offener, an den drei anderen Rändern aber mit aufstehendem Rand versehener Tröge, dad. gek., daß die offenen randlosen Trogseiten als Abtropfränder für die durch den betreffenden Trog hindurchgrieselte Salzlauge ausgebildet sind. (D. R. P. 398777 Kl. 121 vom 5/11. 1921, ausg. 12/7. 1924.)

KAUSCH.

**Hans Pappée,** Bernburg, Anhalt, *Herstellung von geläuterten, voluminösen Speisesalz aus Fördersteinsalz,* dad. gek., daß das Gut nach einer Vermahlung in grobe u. feine Körnung klassifiziert wird, worauf das Feingut mit seinem erhöhten

Schmutz- u. Anhydritgehalt usw. einem nassen Läuterungsprozeß z. B. im Rühr- u. Setzverfahren unterworfen u. hierauf mit dem groben, einwandfreien, unmittelbar auf die gewünschte Körnung eingestellten Korn in einer Mischvorr. zu handelsfähiger Ware vereinigt wird. (D. R. P. 398573 Kl. 121 vom 24/6. 1921, ausg. 8/7. 1924.) KAUSCH.

**Louis Schneider**, Barnard, N. J., *Wasserglas*. Man mischt NaOH mit einer hydratisierten  $\text{SiO}_2$  oder einem unvollständig entwässerten  $\text{SiO}_2$ -Gel ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) u. setzt im Falle des Gebrauchs W. hinzu. (A. P. 1493708 vom 19/2. 1921, ausg. 13/5. 1924.) KAUSCH.

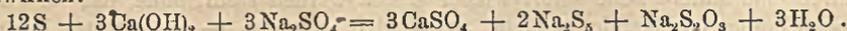
**Henkel & Cie., G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Herstellung von aus festen, löslichen Alkalisilicaten bestehenden Formlingen*, 1. dad. gek., daß man pulverförmige, l. Alkalisilicate mit W. oder verd. Alkalilsgg. anmacht, die M. formt u. abbinden läßt. — 2. dad. gek., daß man insbesondere zur Herst. kleiner Formlinge das pulverförmige, l. Alkalisilicat zunächst durch schwaches Pressen formt, den erhaltenen noch ziemlich lockeren Preßling mit W. oder verd. Alkalilsg. benetzt u. darauf abbinden läßt. (D. R. P. 394499 Kl. 12i vom 3/5. 1923, ausg. 9/7. 1924.) KAUSCH.

**Jenaer Glaswerk Schott & Gen.**, Jena, *Herstellung von Natriumdekaborat*, dad. gek., daß man Boronatrocalcit mit einer so großen Menge entweder von W. oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder von dünner Lauge (z. B. Borsäurelauge) u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, daß keine saure Rk. erfolgt, u. bis auf ungefähr  $75^\circ$  erhitzt wird. (D. R. P. 398105 Kl. 12i vom 25/10. 1919, ausg. 2/7. 1924.) KAUSCH.

**Pacific Coast Borax Company**, Nevada, übert. von: **Harold P. Knight**, **Borosolvay**, **Thomas M. Cramer**, Oakland und **George A. Connell**, Alameda, *Natriumborate*. Man bringt ein Tetraborat, dessen Base (Ca) ein unl. Carbonat bildet u. eine künstl. erzeugte Mischung von Natriumsesquicarbonat u. Natriumtetraborat in h. wss. Lsg. zusammen. Es bildet sich Borax, der beim Abkühlen der h. vom unl. Material getrennten Lsg. auskristallisiert. (A. P. 1492920 vom 25/5. 1922, ausg. 6/5. 1924.) KAUSCH.

**Pacific Coast Borax Company**, Nevada, übert. von: **Harold P. Knight**, **Borosolvay**, **Thomas M. Cramer**, Oakland, und **George A. Connell**, Alameda, *Natriumborate*. Man mischt Natriumtetraborat, Natriumsesquicarbonat u. Natriummetaborat in einer h. wss. Lsg.; hierbei geht das Meta- in das Tetraborat u. das Sesquicarbonat in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  über. Die Lsg. wird gekühlt, wobei Natriumtetraborat auskristallisiert. (A. P. 1492921 vom 25/5. 1922, ausg. 6/5. 1924.) KAUSCH.

**Herbert & Herbert, Inc.**, Perth Amboy, N. Y., übert. von: **Walter Frederick Sutherst**, Berkeley, Californien, *Alkalithiosulfate und Polysulfide*. Man läßt S auf ein Erdalkalihydroxyd in Ggw. einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsg. in der Siedehitze einwirken:



(A. P. 1492488 vom 16/7. 1920, ausg. 29/4. 1924.) KAUSCH.

**William N. Rossberg** und **Guy E. Sheridan**, Butte, Montana, *Calciumsulfid u. dgl.* Man behandelt ein Erdalkalisulfat im Gemisch mit einem kohlenstoffhaltigen Material mit einer Lsg. eines bei verhältnismäßig niedriger Temp. schmelzenden anorgan. Salzes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) u. erhitzt das Gemisch bis zur vollkommenen Red. des Sulfats zu Sulfid. (A. P. 1492810 vom 2/3. 1921, ausg. 6/5. 1924.) KAUSCH.

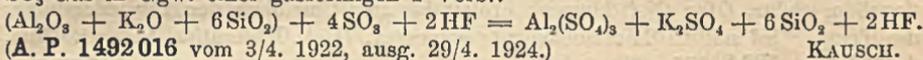
**Paul Kircheisen**, Hönningen a. Rh., *Herstellung von Schwefelbarium* durch Red. von Schwerspat mittels Kohle in Flammöfen, dad. gek., daß mehrere Flammöfen hintereinander- oder übereinandergeschaltet werden u. die Gesamtheit dieser Öfen entweder wie ein Ofen betrieben wird, indem das Ofengut von der Beschickungsstelle durch die einzelnen Öfen hindurch bis in den ersten Ofen mit der Befuerungsstelle befördert wird oder jeder einzelne Ofen für sich beschickt u. zur

Fertigstellung des BaS benutzt wird, wobei jeder Ofen mit der Abhitze aus den Gasen des Vorofens beheizt wird unter Zuführung der erforderlichen Luftmengen. (D. R. P. 397902 Kl. 12i vom 19/1. 1923, ausg. 27/6. 1924.) KAUSCH.

**William Stepney Rawson**, England, *Behandlung von Hydromagnesit*. Hydromagnesit, bestehend aus einem bas.  $MgCO_3$ , wird zwecks Reinigung durch W. in Suspension gebracht, dekantiert oder zentrifugiert u. schließlich abgeseibt. (F. P. 569941 vom 17/8. 1923, ausg. 19/4. 1924. E. Priorr. 29/8. u. 26/9. 1922.) KAUSCH.

**Gulf Refining Company**, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung von Aluminiumchlorid durch Reduktion von Tonerde bei Gegenwart von Chlor und einem reduzierenden Mittel*, vorzugsweise Kohle, 1. dad. gek., daß man die Rk. in Ggw. von metall. Al sich vollziehen läßt, wobei die für die Red. der  $Al_2O_3$  erforderliche Wärme der Rk. zwischen dem Al u. dem  $Cl_2$  entnommen wird. — 2. dad. gek., daß man Al in Form pulverförmiger Al-Schlacke verwendet. (D. R. P. 397673 Kl. 12m vom 4/1. 1921, ausg. 27/6. 1924. A. Prior. 26/5. 1920.) KAUSCH.

**Charles Mc Combie Brown**, Toronto, Canada, *Metallverbindungen aus Silicaten*. Man unterwirft das gepulverte Silicat in trockenem Zustande der Einw. von  $SO_3$ -Gas in Ggw. einer gasförmigen F-Verb.:



**Great Western Electro Chemical Company**, San Francisco, Californien, übert. von: **Ludwig Rosenstein**, San Francisco, *Eindampfen von Zinkchloridlösungen*. Man gibt den Lsgg. beim Eindampfen in Eisengefäßen metall. Zn zu u. bringt einen elektr. Kontakt mit dem Fe des Verdampfers hervor. (A. P. 1493705 vom 1/8. 1921, ausg. 13/5. 1924.) KAUSCH.

**Stickelberger & Cie. (Société Anonyme)**, Schweiz, *Extraktion von Chrom und seinen Salzen aus den Rückständen von der Fabrikation organischer Farbstoffe*. Man läßt  $H_2SO_4$  u. ein Bichromat auf diese Rückstände einwirken, um die organ. Bestandteile der letzteren zu zerstören. (F. P. 569504 vom 6/8. 1923, ausg. 14/4. 1924. D. Prior. 7/8. 1922.) KAUSCH.

**Arthur W. Burwell**, Poughkeepsie, New York, *Chromsäurelösungen*. Man unterwirft ein Magma oder eine Suspension von  $Cr(OH)_3$  in W. einer anod. Oxydation. (A. P. 1491944 vom 23/1. 1922, ausg. 29/4. 1924.) KAUSCH.

**The Titanium Alloy Manufacturing Company**, New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, N. Y., *Zirkonoxyd*. Man mischt Zr-verbh. enthaltende Stoffe mit  $H_2SO_4$ , erhitzt, laugt das erhaltene  $ZrSO_4$  mit W. aus, setzt zu der Lsg. eine Alkaliverb. (NaCl), zwecks Erzeugung von Krystallen von hydratisiertem Alkalizirkoniumsulfat, treibt das überschüssige W. u. HCl aus der Charge, schm. sie bis zur Unlöslichwerdung ihres Gehalts an Zr-, Fe- u. Ti-Oxyden, laugt die M. aus u. behandelt sie mit so verd. Mineralsäure, daß sich alle anderen Oxyde außer  $ZrO_2$  lösen. Das zurückbleibende Konzentrat ( $ZrO_2$ ) wird getrocknet. (A. P. 1494426 vom 30/9. 1922, ausg. 20/5. 1924.) KAUSCH.

**Union Carbide & Carbon Research Laboratories, Inc.**, New York, übert. von: **John B. Huffard**, Douglaston, und **Pierre E. Haynes**, Buffalo, *Bleioxydation*. Geschmolzenes Pb wird gerührt u. dabei mit einem mehr als die atmosphär. Luft  $O_2$  aufweisenden Gase (98%ig.  $O_2$ ) in Berührung gebracht. Zweckmäßig führt man das Verf. in einem Drehofen durch. (A. P. 1491237 vom 3/5. 1922, ausg. 22/4. 1924.) KAUSCH.

**Joseph Crosfield and Sons Limited**, England, *Basenaustauscher*. Man mischt eine Alkalisilicatlg. mit einer eine oder mehrere Alkaliverb. enthaltenden Lsg., trocknet u. wäscht das erhaltene Gel. (F. P. 569677 vom 10/8. 1923, ausg. 16/4. 1924. E. Prior. 14/8. 1922.) KAUSCH.

**Joseph Crosfield and Sons Ltd., England, Basenaustauscher.** Man mischt eine  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - oder  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ -Lsg. mit einer Alkali- oder Alkalialuminatlsg., trocknet u. wäscht das erhaltene kolloidale Gel. (F. P. 569 698 vom 11/8. 1923, ausg. 16/4. 1924. E. Prior. 14/8. 1922.) KAUSCH.

**Valerius Kobelt, München, Basenaustauschende Verbindung.** Man behandelt gebrannten Ton mit Säure (HCl) u. gegebenenfalls mit einer alkal. Substanz. (A. P. 1493455 vom 4/10. 1923, ausg. 6/5. 1924.) KAUSCH.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**P. Desmasure, Betrachtungen über das Studium des Verhaltens der feuerfesten Stoffe im Feuer.** Die Schmelzbarkeit feuerfester Materialien wird als Funktion des mechan. (Korngröße, Porosität), chem. u. physikal. (allotrope Modifikationen) Zustandes betrachtet. Die ungenügende oder verschiedenartige Berücksichtigung dieser 3 Punkte bei Unterss. über Schmelzbarkeit hat widersprechende Resultate gezeigt. Vf. beschreibt auf Grund entsprechender theoret. Erwägungen folgende Methode zur Best. des F. feuerfester Stoffe. Das feinst gepulverte Material wird mit möglichst wenig Stärke u. W. zu kleinen Tetraedern geformt u. im Graphittiegel im elektr. Ofen ( $\text{N}_2$ ) langsam erhitzt bis zum Umsinken der Tetraederspitze; die Temp. wird mittels Thermoclements gemessen. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1924. 182—93.) NITSCHÉ.

**P. Desmasure, Betrachtungen über das Studium des Verhaltens der feuerfesten Stoffe im Feuer.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Druckfestigkeit feuerfester Stoffe bei hohen Temp. ist ebenfalls abhängig von dem mechan., chem. u. physikal. Zustand. Zahlreiche durch Schaubilder illustrierte Verss. führten zu dem Ergebnis, daß die Druckfestigkeit feuerfester Stoffe bei gewöhnlicher Temp. eine Größe ist, die keineswegs, auch nicht unter Hinzuziehung chem. Analysen, einen Schluß zuläßt auf die Größe der Druckfestigkeit bei höheren Temp. Diese kann nur durch prakt. Vers. ermittelt werden, über dessen Ausführung im Original an Hand von Skizzen u. Lichtbild ausführliche Angaben gemacht werden. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1924. 238—56. Löwen, Univ.) NITSCHÉ.

**H. Nitzsche, Die elektrische Gasreinigung im Dienste der Zementindustrie.** Über Wesen, Geschichtliches, Vorteile u. Anwendungsgebiete der elektr. Gasreinigung. Beschreibung einer Anlage der Lurgiapparatebau G. m. b. H. auf den Wickingwerken Friedrichshorst. Festgestellt wurden folgende Daten beim Betrieb von 2 Trockentrommeln: Gas 830—1200 cbm/min; Staub im Reingas 0,009—0,004 g/cbm; Reinheitsgrad 99,2—99,9%; abgeschiedene Staubmenge rund 27 t/24 st. (Tonind.-Ztg. 48. 517—20. Frankfurt a. M.) WECKE.

**A. Guttman, Getrennte Mahlung der Rohstoffe für das Rohmehl.** Nach den Verss., die sich auf die Herst. von Klinker aus Kalkstein u. Hochofenschlacke erstreckten, ist eine gemeinsame Vermahlung dieser keine Vorbedingung für eine einwandfreie Raumbeständigkeit u. ein gutes Erhärtungsvermögen des gefeinten Klinkers. Diese Feststellung ist von Bedeutung für Fälle, in denen die Rohstoffe wesentlich verschiedene Mahlbarkeit besitzen. (Zement 19. 271—74. Düsseldorf.) WE.

**Richard Swinne, Die Anfänge der optischen Glasschmelzkunst.** (Keram. Rdsch. 32. 259—62. Wannsee.) WECKE.

**Hugo Knoblauch, Über mechanische Eigentümlichkeiten des Glasschmelzprozesses.** Anregungen u. Hinweise für die Erkenntnis von Fehlern beim Schmelzprozeß u. deren Vermeidung. Der Gedankengang des Vfs. führt zu neuen Ausführungsformen von Hafen- u. Wannöfen. 26 Bilder. (Keram. Rdsch. 32. 265—70. Freiberg i. Sa.) WECKE.

**P. de Groote, Feststellung der Niederschlagstemperatur von Wasserdampf in kontinuierlichen keramischen Öfen.** Für den Betrieb des Hoffmannofens wurde für

bestimmte Verhältnisse (Wassergehalt des Brenngutes, Brennstoffverbrauch, Aschengehalt des Brennstoffs, Lufttemp.) festgestellt, daß eine Schmauchtemp. von 65—70° genügt, da der Wasserdampf sich zwischen 42—64° niederschlägt. (Chaleur et Ind. 5. 243—48.) WECKE.

**Wilhelm Schmidt**, *Zinkoxyd in der Glasindustrie*. Besprechung der Eignung des ZnO als billigen Hilfsstoffs zur Verbesserung nicht nur von Spezialgläsern, sondern auch von Weißhohl-, Preß- u. Flachglas. (Keram. Rdsch. 32. 263. Arnstadt.) WECKE.

**W. Frommel**, *Richtlinien für die Anlage von Luxusglasfabriken*. Richtlinien unter dem Gesichtspunkt, den Erzeugungsgang so weit wie möglich von unproduktiver Arbeit zu befreien. (Keram. Rdsch. 32. 283—85.) WECKE.

**E. Zschimmer**, *Die chemische Verwandtschaft der Hüttengläser, Emails und Glasuren*. (Sprechsaal 57. 274—76. 287—90. 299—302. Karlsruhe.) WECKE.

**Ad. Lecrenier**, *Messung der Oberflächenspannung des Glases*. Zur Messung der Oberflächenspannung diente die Tropfenmethode, zur Berechnung die Formel

von GLUGIALMO:  $\alpha = \frac{p}{2\pi r} \left(1 + \frac{r}{R}\right)$ , wobei  $r$  Radius der Ausflußöffnung,  $K$

Krümmungsradius des unteren Tropfenteils,  $p$  Tropfengewicht in mg bedeutet. — Das in einem Platintiegel mit unterer Austrittsöffnung befindliche Glas wurde im vertikalen elektr. Ofen geschmolzen; Temperaturkontrolle durch Thermoelement. Die herabfallenden Tropfen wurden im Ölbad aufgefangen u. gewogen. Infolge der beim Niederfallen auftretenden Deformation wurde zur genauen Best. von  $R$  der Schmelztiegel kurz vor dem Herabfallen eines Tropfens schnell aus dem Ofen gezogen u. an dem hängengebliebenen Tropfen die Messung von  $R$  durchgeführt. — *Natronkalkglas*.  $\alpha = 41,58$  mg/mm bei 1025°,  $\alpha = 41,42$  bei 1125°,  $\alpha = 41,23$  bei 1225°. — *Krystallglas*.  $\alpha = 39,60$  mg/mm bei 1025°,  $\alpha = 39,16$  bei 1125°,  $\alpha = 38,97$  bei 1225°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 119—22.) NITSCHKE.

**K. Goslich**, *Einhundert Jahre Portlandzement*. (Vgl. S. 391.) Histor. Darst. der Entw. der Anwendung des Portlandzements. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 504 bis 507.) WECKE.

**H. Luftschitz**, *Hochwertige Zemente*. Studie zur Frage des Tonerdezements, der tiefkalkigen Zemente u. der Hochofenschlacken als Zwischenglied. (Tonind.-Ztg. 48. 577—80. Dresden.) WECKE.

**H. Müller**, *Hochwertiger Zement und Betonfestigkeiten*. Vf. weist durch Verss. nach, daß die beim sogen. hochwertigen Zement als besonderer Vorzug gewertete Anfangserhärtung mit handelsüblichem Portlandzement ebenfalls erreicht werden kann, wenn man den Zementzusatz um nur 25% erhöht. (Zement 13. 301—2. Rüdersdorf.) WECKE.

**L. Zimmermann**, *Tonerdereicher Elektrozent von Bex (Schweiz)*. Nach einem Bericht von **A. Paris**, Lausanne, über Verss. mit dem Elektrozent der „Soc. de la Fonté electr. de Bex“ hatte dieser folgende Eigenschaften: Mörteldruckfestigkeit nach 2,7 u. 28 Tagen 600—700, 610—790 u. 620—840 kg/qcm; die Zugfestigkeit betrug nach 2 Tagen 30—50 kg u. blieb dann unverändert. Ferner werden Angaben über den Zuwachs der Betonfestigkeit, den Elastizitätsmodul u. die chem. Widerstandsfähigkeit gegen sulfathaltiges W. gemacht. (Zement 13. 274. Karlsruhe.) WECKE.

**Ernst Natho**, *Ein Vorschlag zur Kohlenersparnis und zur Herstellung von Zement*. NATHO versucht die Kritik HAEGERMANN'S (Zement 13. 47; C. 1924. I. 2733) zu widerlegen. Dieser bekräftigt in der Antwort seine Kritik. (Zement 13. 285—89.) WECKE.

**Otto Gaßner**, *Die Zerstörung von Beton durch Meerwasser*. Vf. gibt für die Weitererforschung des Themas einen erschöpfenden nach folgenden Gesichtspunkten

geordneten Überblick über das bisher Geleistete: 1. Allgemeines, Widersprüche, das Meerwasser; 2. Entw. der Michaelsschen Zerstörungstheorie; 3. Zerstörungstheoret. Deutungen anderer u. ähnlicher Art: a) Auffassungen, die im Gegensatz zu MICHAELIS' Theorie stehen, b) Auffassungen, die diese Theorie stützen. Zahlreiche Literaturbelege. (Tonind.-Ztg. 48. 467—70. 528—31. 569—73. 591—93. Charlottenburg.) WECKE.

**Otto Gaßner**, *Praktische Sonderfragen bezüglich Betonbauten im Meerwasser*. Vf. stellt unter zahlreichen Literaturbelegen aus den bisherigen Arbeiten zur Meerwasserfrage die Bedingungen fest, die die Erhaltung des Betons im Meerwasser begünstigen, einmal in der Auswahl der Bindemittel zum andern in der Behandlung des Betons. Vom Portland-, Eisenportland- u. Hochofenzement hat keiner einen Vorrang betreffs der Meerwassertauglichkeit; hier kommt es nur auf die Auswahl eines geeigneten Fabrikates an, u. allein der Erzzement gibt ausreichende Sicherheiten von vornherein. Die Dichtigkeit des Betons ist von entscheidender Bedeutung; zu kieselsäurearmen Zementen ist der Zusatz von Traß, jedoch nicht als Zement- sondern als Sandersatz, notwendig; lange Erhärtung in feuchtwarmer Luft vor der Seewasserberührung ist günstig. (Zement 13. 235—38. 247—51. 262—66. 277—79. 289—91.) WECKE.

**Curt Prüssing**, *Erzzement und Hochofenzement im Seewasser*. Vf. gibt Bilder von Glasplattenkuchen von Erz-, Hochofen- u. Eisenportlandzementen, die lange Jahre im Seewasser gelagert wurden. Nur der Erzzement hat sich als absolut seewasserbeständig erwiesen. Die Analyse der betreffenden Zemente beweist, daß weder der Kalk- noch der Kieselsäuregehalt allein ausschlaggebend für die Seewasserbeständigkeit sind, u. spricht für die Ansicht STREBELS, „daß der hohe Kalkgehalt nicht so gefährlich ist, wenn er nicht mit hohem Tonerdegehalt zusammentrifft“. (Zement 13. 319—20. Hannover.) WECKE.

**A. Troche**, *Chlorcalcium als Kälteschutzmittel bei Zement- und Betonarbeiten*. Mitteilung von durch **B. Frost** in der schwed. Staatl. Prüfungsanstalt erzielten Versuchsergebnissen: Mörtel 1:1 können durch Zusatz bis zu 15%  $\text{CaCl}_2$  für Frost bis zu  $-10^\circ$  vor Erstarrung geschützt werden. Bei trockner Luftlagerung verändern bis zu 15%  $\text{CaCl}_2$  die Druckfestigkeit nicht; bei feuchter Lagerung sind die Festigkeiten bei Anwesenheit von  $\text{CaCl}_2$  im Anmachewasser geringer als bei zusatzfreiem W., jedoch nicht kleiner als bei trockner Lagerung. (Zement 13. 266—67. Darmstadt.) WECKE.

**H. Burchartz**, *Schlackensand als Zuschlagstoff für Beton und Eisenbeton*. Verss. ergaben, daß sich sowohl aus leichtem wie aus schwerem Schlackensand brauchbarer Stampfbeton u. Eisenbeton herstellen lassen. Leichte Sande geben eine etwas geringere, schwere eine mindestens gleiche Festigkeit wie Natursande. Eisenbeton muß zur Erzielung des Rostschutzes in dichter Mischung hergestellt werden. (Stahl u. Eisen 44. 650—57. Berlin-Dahlem.) WECKE.

**W. Steger**, *Die Bedeutung des Wärmeausdehnungskoeffizienten für die Beständigkeit von keramischen Massen und deren Rohstoffen gegen Temperaturwechsel*. Aus einer größeren Anzahl von Messungen mit Hilfe eines eigens dazu gebauten einfachen App. werden 10 typ. Beispiele beschrieben, aus denen erhellt, daß das angewandte Verf. einen Einblick in den mineralog. Aufbau der Massen u. ein Bild ihrer Temperaturbeständigkeit in den verschiedenen Temperaturbereichen gibt. (Sprechsaal 57. 310—13. Berlin.) WECKE.

**K. Pfefferkorn**, *Ein Beitrag zur Bestimmung der Plastizität in Tonen und Kaolinen*. Nach dem Verf. des Vfs. stellt man von dem Ton 3 oder 4 plast. Massen mit verschiedenem Wassergehalte nacheinander her, deformiert von jeder M. einen Probekörper mittels eines einfach konstruierten App. u. zeichnet die Wassergehalte u. die Werte  $a$  in ein Koordinatensystem ein ( $a$  ist gleich der

Differenz der Höhen des Probekörpers vor u. nach der Deformation). Der Schnittpunkt des Mittelwertes des Gebietes der guten Verformbarkeit,  $a = 3,3$ , mit der Kurve läßt den Wassergehalt finden, u. dieser wird als Maß für die Plastizität des Tones angenommen. (Sprechsaal 57. 297—99.)

WECKE.

**Alphons Schoblik**, *Mikroskopische Untersuchung von Steingut mit Hilfe der Färbemethode*. Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, mit der durch Färbung mit Methylcnblauslg. (0,2 auf 10 Alkohol u. 30 W.) sowohl in der gepulverter M, wie im gebrannten Stück Quarz, Tonsubstanz, u. Feldspat ungefähr bestimmt u. der Größe u. dem Aussehen nach festgestellt werden kann. (Keram. Rdsch. 32. 286—87.)

WECKE.

„Metapor“ **Alexander Kraus & Comp. Komm.-Ges.**, Karlsbad-Fischern, Böhmen, *Metallisieren von Porzellan und Steingut mit Aluminium* mittels des Spritzverf., dad. gek., daß das Porzellan oder Steingut in unglasiertem Zustande im Zeitpunkt der Bestäubung nur eine Temp. von etwa 300° (bis maximal 400°) besitzt, wodurch eine festhaftende Verb. zwischen Porzellan bzw. Steingut u. Al schon bei einer den fabrikator. Massenbetrieb gestattenden Vorwärmung erreicht wird. — Die früher vorgeschlagene Nachbehandlung mit Fluorverb. wird vermieden. (D. R. P. 398579 Kl. 80b vom 21/7. 1922, ausg. 12/7. 1924. Tschechoslov. Prior. 12/11. 1921.)

KÜHLING.

**British Thomson-Houston Co., Ltd.**, London, übert. von: **E. R. Berry**, Malden, V. St. A., *Herstellung von Quarzglasstäben und -röhren*. Das geschmolzene Gut wird durch eine passende Öffnung in unterhalb der Öffnung angeordnete Fll., wie Lsgg. von Salzen, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> o. dgl., hineingepreßt, deren D. ungefähr derjenigen des Quarzes entspricht. Durch diese Maßnahme wird Streckung der Stäbe bzw. Röhren infolge ihres Eigengewichtes vermieden. An Stelle oder neben der Fl. kann auch eine Platte verwendet werden, welche sich an einem endlosen Bande bewegt u. den Stab bzw. die Röhre stützt. (E. P. 214630 vom 15/4. 1924. Auszug veröff. 18/6. 1924. Prior. 18/4. 1923.)

KÜHLING.

**James W. Weir**, Fillmore, Californien, und **John C. Black**, Destrehan, Louisiana, *Behandeln von kolloidalem Ton*. Um die entfärbenden Eigenschaften der Tone gegenüber Petroleumölen, vegetabil. oder animal. Ölen, Wachsen, Fetten oder Zuckerlsgg. zu heben, behandelt man die Tone mit einer 10% des Tongewichts nicht übersteigenden Menge einer Säure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl). (A. P. 1492184 vom 8/9. 1922, ausg. 29/4. 1924.)

KAUSCH.

**Aktiengesellschaft für Industriewerte und Jean Früh**, Luzern, *Zement*. Gips wird mit so viel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> enthaltenden Stoffen geglüht, daß im Erzeugnis das Verhältnis von SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kleiner ist als 1. Der im Gips vorhandene Schwefel entweicht in Form von SO<sub>2</sub>. (Schwz. P. 104964 vom 16/4. 1923, ausg. 16/5. 1924.)

KÜHLING.

**Erik Christian Bayer**, Kopenhagen, *Herstellung poriger Baustoffe*. Mischungen von Zement, Gips o. dgl. u. W. oder anderen Fll. werden mit schaum erzeugenden Stoffen oder mit fertigem Schaum u. gegebenenfalls Sand gemischt. Als schaum erzeugende Stoffe werden zweckmäßig mit Gelatine versetzte Pflanzenschleime, denen auch CH<sub>2</sub>O zugefügt werden kann, Harzseifenlsgg. oder CaC<sub>2</sub> verwendet, das zwecks Verringerung der Schnelligkeit der Acetylenentw. mit Harz, Teer, Öl oder einem leicht schmelzbaren Silicat imprägniert ist. (Schwz. P. 104965 vom 10/9. 1923, ausg. 16/5. 1924. Dän. Priorr. 11/9. 1922, 8/3. u. 2/5. 1923.)

KÜHLING.

**Eduard Pohl**, Rhöndorf a. Rh., *Herstellung von Silicarohmasse, Silicasteinen u. dgl. Quarzkalksteinen* aus in der Hitze ständig wachsendem Quarz, unter Zugabe von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. dgl. Krystallisatoren, dad. gek., daß die entsprechend zerkleinerten Quarze oder Sande mit in feinste Vermahlung übergeführte Krystallisatoren in

Form von Calciumverbb., z. B. Calciumphosphaten (Thomasmehl, Superphosphat, Apatit u. dgl.) innig gemischt u. geformt oder ungeformt, bei entsprechender Temp. gebrannt werden. Zur Erhöhung der Wrkg. können den Calciumphosphaten  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  oder deren Verbb. zugegeben werden. (D. R. P. 398578 Kl. 80b vom 5/5. 1922, ausg. 12/7. 1924.) KÜHLING.

**Aktien-Gesellschaft für patentierte Korkstein-Fabrikation und Korksteinbauten vormals Kleiner & Bokmayer**, Mödling b. Wien, *Herstellung von wasser-dichten oder wasserabstoßenden Kunststeinen*, die in gespanntem Wasserdampf gehärtet werden, dad. gek., daß auf die rohen Formlinge, gegebenenfalls noch vor dem Abbinden, durch Aufstreichen, Aufspritzen oder in anderer Weise eine Schicht aus einer M. aufgetragen wird, die aus einem hydraul. Bindemittel u. einem wasserabstoßenden Stoff, z. B. Montanwachs, Cercsin, Harz o. dgl., u. gegebenenfalls einem Zusatz von Farb- oder Füllstoffen besteht, u. daß die Formlinge dann der Dampfhärtung unterworfen werden. — Die Verb. zwischen beiden Schichten ist so innig, daß sie auch durch heftige mechan. Eingriffe nicht gelöst wird. (D. R. P. 398390 Kl. 80b vom 11/5. 1922, ausg. 8/7. 1924. Oe. Prior. 27/4. 1922.) KÜHLING.

**Rudolf Schnabel**, Berlin, *Herstellung hochfeuerfester Massen* von großer D., hoher mechan. Festigkeit u. hohem Wärmeleitvermögen durch Brennen feuerfester Stoffe mit einem Zusatz von  $Fe_2O_3$  oder einem ähnlich wirkenden Oxyd, dad. gek., daß aus chem. reiner  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  u. dgl. hergestellte Körper mit  $Fe_2O_3$  oder einem ähnlich wirkenden Metalloxyd bedeckt u. gebrannt werden, so daß ähnlich dem Zementierungsprozeß eine Diffusion des Fe in den Körper stattfindet. — Eine ähnliche Wrkg. wird beim Glühen der Körper in einer Atmosphäre von Eisen-carbonyl o. dgl. erzielt. (D. R. P. 398158 Kl. 80b vom 17/11. 1920, ausg. 4/7. 1924.) KÜHLING.

**Novo-Mörtel, G. m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von Baustoffen aus Asche*, insbesondere aus Braunkohlenasche, dad. gek., daß bei hohen Temp. (über 900°) gewonnene Aschen mit Bisulfaten, insbesondere  $NaHSO_4$ , versetzt werden. — Der in den Aschen vorhandene totgebrannte Gips wird durch das Bisulfat wieder bindungsfähig gemacht. (D. R. P. 398514 Kl. 80b vom 28/7. 1922, ausg. 10/7. 1924.) KÜH.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**R. M. Pinckney**, *Wirkung der Stickstoffdüngung auf den Cyanwasserstoffsäuregehalt von Sorghum*. Im allgemeinen entsprach der HCN-Gehalt (0—0,1313%) in den Pflanzen etwa der Stärke der Nitratdüngung oder dem Vorrat an assimilierbarem N im Boden. In den leicht gelb bis gelblich grün gefärbten Pflanzen war wenig u. in einigen Fällen gar kein HCN enthalten, dagegen enthielten die dunkel gefärbten Pflanzen größere Mengen. Die höchsten HCN-Gehalte wurden in den jungen Pflanzen gefunden. Es scheint der HCN-Gehalt im Sorghum einen guten Maßstab für die Beurteilung des N-Bedürfnisses des Bodens abzugeben. (Journ. Agricult. Research 27. 717—23. Minnesota, Agric. Exp.-Stat.) BERJU.

**D. Chouchack**, *Einfluß der Nährstoffe auf die Entwicklung der Bodenbakterien*. (Vgl. S. 879.) Unter Benutzung der vorher beschriebenen Methode zur Best. des Bodenindex zeigt Vf., daß sich die Bodenbakterien unter dem Einflusse von wachsenden Gaben N- oder P-Düngemitteln wie höhere Pflanzen verhalten. Die Erträge wachsen mit jenen bis zu einem Maximum, jenseits dessen keine weitere oder sogar schädliche Wrkg. sich geltend macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2001 bis 2002.) SPIEGEL.

**August Rippel**, *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Mikroorganismen und ihre Tätigkeit im Boden*. Zusammenfassendes Referat über neuere Veröffentlichungen, welche die Beziehungen der Bodenrk. zu den Mikroorganismen-

vorkommen u. deren Tätigkeit behandeln. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. A 3. 221—27. Göttingen, Inst. f. landw. Bakt.) BERJU.

**August Rippel**, *Versuche aus dem Nachlaß von Alfred Koch. Als Beitrag zur Kenntnis der Stickstoffwirkung des Ackerbodens.* Freilandverss. u. Verss. in eingegrabenen Cylindern zum Studium der Abnahme der Erträge bei unzureichender oder ganz fehlender N-Düngung, des Einflusses der Brache auf den N-Haushalt des Bodens, u. der Wrkg. von Zucker, Cellulose u. Stroh auf die N-Bindung im Boden. (Journ. f. Landw. 72. 18—52.) BERJU.

**A. Densch**, *Wesen und Bedeutung der Bodenacidität.* Die beobachteten Schädigungen des Pflanzenwachstums sind in den meisten Fällen nicht der Bodensäure an sich sondern der Kalkarmut der Böden zuzuschreiben u. können daher häufig durch ausreichende Kalkdüngung beseitigt werden. Die bisher zur Best. der Kalkbedürftigkeit der Böden angewendeten colorimetr., elektrometr. u. titrimetr. Methoden sind nicht scharf genug, um die Grenze der Kalkbedürftigkeit der Böden festzustellen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. A 3. 218—21.) BERJU.

**Th. Arnd**, *Bestimmung und Wesen der Acidität von Moorböden.* Die nach der von TACKE u. SÜCHTING ausgearbeitete Methode der Best. der Acidität der Moorböden ausgeführten Unterss. ergaben bei der Unters. von mit Peptonlsgg. versetzten u. mit W. zu einem Brei verrührten Moorböden, daß mit zunehmender Neutralisation der Bodensäure durch CaCO<sub>3</sub>, von einem bestimmten Sättigungsgrade ab auch die Wirksamkeit der Bakterien zunahm. Die Nitrifikation setzte erst nach vollständiger Neutralisierung der Säuren ein u. nahm von da ab schnell zu. Die Best. der [H<sup>+</sup>] in Bodenaufschwemmungen oder Filtraten, deren Säuren ganz oder teilweise durch CaCO<sub>3</sub> neutralisiert u. mit KCl-Lsgg. versetzt wurden, zeigte bei allen untersuchten Moorproben zuerst eine schnelle u. dann, je nach den zugesetzten Kalkmengen, eine verlangsamte Abnahme der H-Werte, die nach der Neutralisation den Wert 10<sup>-7</sup> erreichten. Die mit CaCO<sub>3</sub> neutralisierten Bodenaufschwemmungen blieben auch nach Zusatz von KCl-Lsg. neutral u. hatten die gleiche [H<sup>+</sup>] wie die nicht mit KCl behandelten Bodenaufschwemmungen. Aus diesen Ergebnissen folgert Vf., daß die Methode nach TACKE-SÜCHTING die Gesamtmenge aller pflanzenphysiolog. schädlich wirkenden sauren Stoffe der Moorböden festzustellen ermöglicht u. alle nach dieser Methode bestimmten Säuren in elektrolythaltiger wss. Aufschwemmung H-Ionen liefern, u. daß die gesamte Acidität der nach diesem Verf. untersuchten Moorböden akt. Acidität ist. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. A 3. 227—35.) BERJU.

**O. Lemmermann** und **L. Fresenius**, *Besprechung der Methode zur Bestimmung der Bodenacidität.* Es werden die Fehlermöglichkeiten u. die method. Einzelheiten der wichtigsten, zur Best. der Bodenacidität vorgeschlagenen Methoden erörtert u. von dem Verbands landwirtschaftlicher Versuchsstationen für die Ausführung dieser Bestst. die Einhaltung bestimmter Arbeitsweisen vorgeschlagen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. A 3. 247—56.) BERJU.

**Société dite Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain, Chauny & Civey**, Paris, *Vorrichtung zum mechanischen Abtragen von gelagertem erhärtetem Superphosphat*, 1. dad. gek., daß auf der Peripherie einer umlaufenden Trommel Messer oder Schneidklingen in 2 symmetr. nach den Erzeugenden der Trommel geeigneten Reihen angeordnet sind, so daß jede Klinge in einem gegebenen Augenblick nur mit einem Punkt der Angriffsseite der Superphosphatm. in Berührung kommt. — 2. dad. gek., daß die hohle umlaufende Trommel innen mit radialen vollen Plättchen versehen ist, die sich über die ganze Länge der Trommel erstrecken. — Das durch die Klingen zerkleinerte Gut wird von den Plättchen erfaßt u. nach hinten geworfen. (D. R. P. 398205 Kl. 16 vom 3/6. 1923, ausg. 5/7. 1924.) KÜHLING.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken, A. G. Zweigniederlassung Mannheim und Friedrich Rüsberg, Mannheim, Herstellung von Düngemitteln.** (D. R. P. 398531 Kl. 16 vom 24/3. 1921, ausg. 12/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 388130; C. 1924. I. 1256. — C. 1922. IV. 131.)

KÜHLING.

**Hermann Hildebrandt i. Fa. Endlangenalk-Gesellschaft m. b. H., Hamburg, Herstellung eines Düngemittels,** dad. gek., daß gemahlener gebrannter CaO mit magnesiumhaltigen Laugen der Kaliindustrie, z. B. Endlaugen, Bittersalzaugen o. dgl. unter ständigem Umrühren vereinigt wird. — Ein sofort verwendbares, streufähiges Erzeugnis entsteht im Laufe von 1—2 Stdn. (D. R. P. 398645 Kl. 16 vom 28/11. 1922, ausg. 14/7. 1924.)

KÜHLING.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Herstellung eines gut streubaren, nicht wasseranziehenden Kali-Stickstoffmischdüngers,** 1. dad. gek., daß konz., aber mehr als 2,5 Moll. W. enthaltende Lsgg. von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  mit der äquimolekularen Menge festen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bei 50—100° vermischelt werden u. das Gemisch bis zum Übergang in streubare Form ununterbrochen gerührt wird. — 2. dad. gek., daß ein Teil des anzuwendenden  $\text{K}_2\text{SO}_4$  durch andere Sulfate ersetzt wird. — Bei ausschließlicher Verwendung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  entsteht ein Erzeugnis, welches auf 1 Teil  $\text{N}_2$  etwa 3 Teile K enthält. (D. R. P. 397937 Kl. 16 vom 9/3. 1920, ausg. 3/7. 1924.)

KÜHLING.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., Pflanzenschutzmittel.** (D. R. P. 399137 Kl. 451 vom 22/6. 1920, ausg. 19/7. 1924. — C. 1924. I. 2200.)

SCHOTTLÄNDER.

**Friedrich Pichler und Thea Wöber, Verfahren zum Beizen von Früchten, Saatgut und Samen,** 1. dad. gek., daß das Beizgut unter W. angeordnet u. durch dieses ein verhältnismäßig schwacher elektr. Strom (Gleich- oder Wechselstrom) gesandt wird. — 2. dad. gek., daß dem W. Säuren, Basen, Salze allein oder in Mischung miteinander zugefügt sind. — 3. dad. gek., daß in dem W. 1%  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  gel. ist. — 4. dad. gek., daß in dem W. 0,5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. 0,5% NaCl gel. ist. — Durch Zugabe der Elektrolyten wird nicht nur das W. leitfähiger gemacht, sondern auch die baktericide oder sporentötende Wrkg. erhöht, trotz der angewendeten starken Verdünnung, die ohne Beeinflussung durch den elektr. Strom ohne jegliche Wrkg. sein würde. Das Verf. wird in einem Trog oder sonstigem mit W. gefüllten Behälter ausgeführt, in den ein besonderer, das Getreide oder sonstige Beizgut aufnehmender, für die Fl. durchlässiger Behälter eingesetzt wird. Der Boden des inneren Behälters ist aus Kohle oder einem anderen elektr. leitenden Stoff hergestellt u. dient bei Gleichstrom als Anode. Seine Seitenwände sind mit Durchbrechungen für den Durchtritt der Fl. versehen. Die Kathode besteht aus einem oder mehreren in die Fl. eingeführten Kohlenstäben. Die gleiche Anordnung kann auch bei Verwendung von Wechselstrom benutzt werden. Der das Saatgut aufnehmende Behälter kann auch ganz aus perforierter Kohle oder einem anderen elektr. leitenden Stoff, z. B. in sich- oder gitterartiger Anordnung, bestehen. Nach Zugabe des Elektrolyten wird während  $\frac{1}{2}$  Stde. ein Strom von 0,4 Amp. durch die Fl. gesandt. Das Verf. bietet den Vorteil einer ungefährlichen Handhabung. Ferner gibt das nach ihm behandelte Saatgut keinen Anlaß zu Vergiftungen, u. die Keimfähigkeit des gebeizten Saatgutes wird nicht geschädigt. (D. R. P. 398555 Kl. 451 vom 22/12. 1922, ausg. 7/7. 1924. Oe. Prior. 2/8. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

**Karl Giehne, Karlsruhe, Herstellung geformter patronenähnlicher Körper, die zur Vertilgung tierischer Schädlinge dienen,** bestehend aus wärmeliefernden Stoffen u. zu vergasenden bzw. verdampfenden Stoffen, die giftige oder abschreckende, jedoch bei Luftzutritt durch Oxydation unwirksam werdende Gase liefern, dad. gek., daß der Brand- u. Reaktionsmasse noch solche Stoffe zugemischt werden, die beim Erwärmen die Oxydation der wirksamen Gase verhindernde Gase liefern. —

Ein die Oxydation der wirksamen Gase verhinderndes Gas ist z. B. CO<sub>2</sub>, die durch Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> zu der Brandmasse entwickelt werden kann. Die Brandmasse ist zweckmäßig durch ein Bindemittel homogen zu gestalten. Das ganze Gemisch wird in einer starken Hülse untergebracht, so daß die entstehenden Gase unter Druck ausströmen u. sich durch Ausdehnung an der Luft noch tunlichst abkühlen. Man vermischt z. B. Kohlepulver mit Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Dinitrobenzol bezw. Chlorphenol, Kollodium u. NaHCO<sub>3</sub> — oder Dichlorbenzol bezw. Chlorphenol mit Mehlpulver, Holzkohlenpulver u. NaHCO<sub>3</sub>, — oder Dichlorbenzol bezw. Chlorphenol mit Kieselgurwachs u. Schwarzpulver. (D. R. P. 397924 Kl. 451 vom 27/3. 1923, ausg. 4/7. 1924.)  
SCHOTTLÄNDER.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Antonie France**, Lüttich, *Vorbereitung feinkörniger Mineralgemenge, welche in Stromapparaten aufbereitet werden sollen.* Um bei der Aufbereitung von Mineralgemengen in derartigen App. zu verhüten, daß unvollkommen angefeuchtete Mineralteilchen an der Wasseroberfläche schwimmen u. somit der Wrkg. der Ströme nicht unter denselben Bedingungen unterliegen wie die genügend angefeuchteten, werden die feinen Teilchen des Minerals zusammen mit dem Speisewasser in einen Behälter mit konstantem Niveau geführt, der durch eine geeignete Scheidewand in zwei an ihrem unteren Teile zu einem Stück vereinigte Abteile unterteilt ist, durch deren eine die feinen Teilchen gegen den Boden des Behälters getrieben werden, wo die Teilchen, welche vollkommen angefeuchtet sind, zu den Waschapp. abgetrieben werden, während die unvollständig angefeuchteten Teilchen durch das andere Abteil aufsteigen u. unter dem Einfluß eines aufsteigenden Stromes, der auf jede beliebige Weise geregelt werden kann, zum oberen Teil des besagten Behälters getrieben werden, wo sie durch einen Überlauf abgeführt u. in den Speisewassergraben zurückgeführt werden, um von dort aus wieder in die Anfeuchtungsvorr. zu gelangen. (D. R. P. 397849 Kl. 1a vom 28/1. 1923, ausg. 2/7. 1924.) OELKER.

**William H. Bissell**, **Frank S. Sinnicks** und **George J. Henry**, San Francisco, übert. von: **Hugo Edward Frederick**, Arizona, *Konzentrieren von Erzen mittels des Schaumschwimmprozesses.* Man vermischt die fein verteilten Erze, insbesondere sulfid. Cu-Erze, mit W. u. einer Verb. der Pyridinreihe u. leitet dann Luft oder ein indifferentes Gas in die M. ein, um die metallhaltigen Teilchen von der Gangart zu trennen. Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß sich die Pyridinverb. vorzüglich als schaumzeugende Mittel eignen. (A. P. 1490736 vom 11/12. 1918, ausg. 15/4. 1924.)  
OELKER.

**Thomas A. Janney**, Garfield, Utah, *Erzkonzentration nach dem Schaumswimmverfahren.* Man setzt dem Erzbrei vor der Behandlung mit Luft ein Kohlenteeröl zu, welches vorher mit einem Alkalisulfid gekocht, abgekühlt u. dann gegebenenfalls über S dest. ist. — Durch diese Behandlung werden die Öle leichter emulgierbar u. ergeben daher beim Flotationsprozeß eine bessere Wrkg. als wenn die Öle wie bisher dem Erzbrei ohne weiteres zugesetzt werden. (A. P. 1491863 vom 21/10. 1920, ausg. 29/4. 1924.)  
OELKER.

**Anton Victor Lipinski**, Zürich, *Verhüttung von Eisenerz.* Mischungen von gekörntem Eisenerz, gekörnter Kohle u. Zuschlägen werden im stetigen Betriebe einem Drehrohrofen zugeführt, in dem sie unter der Einw. hoch erhitzter reduzierender Gase zu Metall reduziert, geschmolzen u. mit der Schlacke in einen Sumpf abgelassen werden. Die reduzierenden Gase können im Ofen selbst aus den vollständig verbrannten Feuerungsgasen u. der gekörnten Kohle oder durch ungenügende Luftzufuhr zu den Brennstoffen (Kohlenstaub oder Öle) erzeugt werden. Das Verf. soll die Verwendung von billiger Kohle u. von Gaskoks an Stelle des

bisher verwendeten Hüttenkoks gestatten. (Schwz. P. 104841 vom 8/3. 1923, ausg. 16/5. 1924.) KÜHLING.

**Fritz Hansgirk**, Graz, *Elektrolytische Aufarbeitung zinkhaltiger Materialien*. (D. R. P. 398699 Kl. 40c vom 10/6. 1920, ausg. 8/7. 1924. Oe. Prior. 1/6. 1920. — C. 1924. I. 962 [Oe. P. 94281]; 1922. IV. 632.) KÜHLING.

**Franz Juretzka**, Breslau, und **Elektrothermische Metallgesellschaft m. b. H.**, Charlottenburg, *Kondensationsvorrichtung für die elektrothermische Gewinnung von Zink*, deren oberer Fassungsraum durch nach unten hin ragende Wände in Abteilungen geteilt ist u. bei welcher die h. Ofenprodd. im ersten Abteil zum Auftrieb gezwungen werden, bevor sie in weitere Abteilungen strömen, dad. gek., daß abgesehen von dem Hauptabzug in der zweiten Abteilung in der Decke beider Abteilungen einstellbare Abzugsvorr. für das CO vorgesehen sind. — Die Abzugsvorr. besteht aus einem Ventil mit trichterförmigem Sitz. (D. R. P. 397774 Kl. 40c vom 23/4. 1922, ausg. 9/7. 1924.) KÜHLING.

**Ernst Andreas**, Eberswalde, *Mitgewinnung des metallischen Zinks bei der Rückgewinnung von Kupfer aus kupfer- und zinkhaltigen Legierungen*, 1. dad. gek., daß das in den Abgasen enthaltene ZnO durch zugeleitetes CO zu Zinkdampf reduziert u. dieser durch Abkühlung des Gemisches zu fl. Zn niedergeschlagen wird. — 2. dad. gek., daß die Red. des ZnO bei einer Temp. von etwa 700—350° erfolgt. — 3. dad. gek., daß die Abkühlung des den Zinkdampf enthaltenden Gemisches auf Schmelztemp. des Zn, aber nicht unter 350° erfolgt. — Das Verf. beruht auf der Tatsache, daß bei den angegebenen Temp. O<sub>2</sub> eine größere Affinität zu C bezw. CO als zu Zn hat. (D. R. P. 397292 Kl. 40a vom 11/6. 1921, ausg. 3/7. 1924.) KÜHLING.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Unverbrenlichmachen von Metallspänen*, insbesondere Leichtmetallspänen, zwecks Einschmelzens unter Verwendung einer Salzlsg., dad. gek., daß die Salzlsg. oder die wss. Lsg. eines Salzgemisches so stark salzhaltig ist, daß auch das kleinste Spänchen nach Entfernung der überschüssigen Fl. mit einer Salzkruste überzogen ist. — Das Verf. ist besonders für das Zusammenschmelzen von *Magnesiumspänen* wichtig. (D. R. P. 398025 Kl. 31c vom 23/1. 1923, ausg. 3/7. 1924.) KÜHLING.

**Amand Braun**, Basel, *Gewinnung von Edelmetallen aus sie enthaltenden Flüssigkeiten*. Die Fl. werden einem stehenden zylindr. Behälter zugeführt, in dessen Mitte sich ein konachsialer Zylinder befindet. Ersterer dient als Kathode, letzterer als Anode eines Gleichstroms. Beide werden mit großer Geschwindigkeit um ihre senkrechte Achse gedreht, wobei unter der Wrkg. der Zentrifugalkraft Hg gegen die innere Oberfläche des Außenbehälters geschleudert wird. Die edelmetallhaltige Fl. tritt in den inneren Behälter ein u. fließt von diesem an der mit Hg bedeckten Wand des äußeren Behälters einem Überlauf zu. Hierbei u. unter der Einw. des elektr. Stromes amalgamiert sich das Edelmetall. Es wird von dem Hg in üblicher Weise getrennt. (Schwz. P. 105040 vom 30/4. 1923, ausg. 2/6. 1924. A. Prior. 1/5. 1922.) KÜHLING.

**British Thomson Houston Co., Ltd.**, London, übert. von: **General Electric Co.**, Schenectady, V. St. A., *Legierungen*. Nicht mehr als 0,02% C, 0,04% Schwefel, 0,03% P u. 0,15% Si enthaltender Stahl wird mit 15—35%, zweckmäßig 25% Cr u. 5—12%, vorzugsweise 10% Al zusammengeschmolzen. Zur Verbesserung der Kornfeinheit u. Reinigung kann etwa 1% Ti, Zr, Mo, U oder V zugegeben werden. Die Gußformen sind mit N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> zu füllen, oder es ist das Gießen bei Ggw. von Kryolith auszuführen. (E. P. 215231 vom 1/8. 1923, ausg. 29/5. 1924.) KÜ.

**Max Volmer**, Hamburg, *Herstellung von Kupferüberzügen, besonders von Kupferspiegeln auf nicht metallischen Flächen*. (D. R. P. 398108 Kl. 32b vom 13/11. 1919, ausg. 4/7. 1924. — C. 1921. II. 853.) KÜHLING.

**Henry Harris**, London, *Entzinkung von Blei*. (D. R. P. 398771 Kl. 40a vom 27/1. 1920, ausg. 12/7. 1924. E. Prior. 16/5. 1919. — C. 1922. II. 323.) KÜ.

**Ferdinand Riemann**, Neuß a. Rh., *Rostschutzmittel*. Verf. zur Herst. eines Rostschutzmittels, dad. gek., daß Ricinusöl mit 5—10% Metalloxyden gemischt auf 280—300° erhitzt u. danach erkalten gelassen wird, worauf die wachsartige M. in üblicher Weise mit Farbstoffen u. Lösungsmm. angemacht wird. (D. R. P. 397825 Kl. 22g vom 30/12. 1922, ausg. 30/6. 1924.) KAUSCH.

**Franz von Wurstemberger**, Zürich, *Vermeidung selektiver Korrosionen an Konstruktionsteilen aus Kupfer und kupferhaltigen Legierungen*. Die Korrosionen werden durch Ansätze von Metalloxyd- oder Metallsalzkristallen bedingt. Diese Krusten werden gemäß der Erfindung mittels Lsgg. weggebeizt, welche mit wenigstens einem der krustenbildenden Metalle komplexe Salze bilden. Geeignete Lsgg. sind die von oxal- oder weinsäuren Salzen bezw. der freien Oxal- oder Weinsäure bei Ggw. von Alkaliionen. Die gleichzeitige oder abwechselnde Behandlung mit Lsgg. von Ammoniumverbb. kann empfehlenswert sein. (Schwz. P. 104570 vom 23/4. 1923, ausg. 16/5. 1924.) KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**The Barrett Company**, New York, V. St. A., *Herstellung organischer Verbindungen durch Oxydation* mit O<sub>2</sub> in Ggw. von Katalysatoren. Kurzes Ref. nach E. P. 153877; C. 1921. II. 347. Nachzutragen ist, daß die Wiedergewinnung der Oxydationskatalysatoren, wie V- u. Mo-Oxyden aus der Katalysatormasse leicht durch Behandeln der M. mit konz. HNO<sub>3</sub> erfolgen kann, in der nur die Oxyde l. sind, während das Al ungel. zurückbleibt. (D. R. P. 397080 Kl. 12o vom 4/11. 1920, ausg. 21/6. 1924. A. Prior. 13/11. 1919.) SCHOTTLÄNDER.

**Rudolf Wilkendorf**, Dessau, und **Max Trénel**, Berlin-Dahlem, *Herstellung von Nitroäthylalkohol* (2-Nitroäthanol), darin bestehend, daß man 2-Halogenderivv. des 2-Nitropropan-diols-1,3 mit alkal. reagierenden Mitteln behandelt u. die dabei erhaltenen 2-Halogen-2-nitroäthanoole mittels H<sub>2</sub> bei Ggw. katalyt. wirkender Mittel, wie Ni oder Pd, u. den entstehenden Halogenwasserstoff bindender Mittel, wie Pyridin, in Nitroäthanol überführt (hierzu vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 611; C. 1923. I. 1151.) (D. R. P. 397601 Kl. 12o vom 23/2. 1923, ausg. 1/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Lommel**, Wiesdorf-Eigenheim und **Rudolf Engelhardt**, Leverkusen), *Alkylschwefelsäuren durch Absorption von Äthylen und seinen Homologen*. (D. R. P. 397685 Kl. 12o vom 10/9. 1921, ausg. 24/6. 1924. — C. 1924. I. 1101.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Jürgen Callsen**, Eiberfeld), *Darstellung von Derivaten basischer Oxyalkyläther*, dad. gek., daß man entweder auf aliphat. Alkamine oder ihre Halogenide Alkylenglykole oder Alkylenchlorhydrine oder Alkylenoxyde einwirken läßt u. die so entstandenen Dialkylaminoalkoxyalkyläther mit Alkylierungsmitteln behandelt, oder daß man die durch Anlagerung von alkylierenden Mitteln an die Alkamine erhältlichen quaternären Verb. in ihre Oxyalkyläther überführt oder die halogenierten Oxyalkyläther mit tertiären Aminen behandelt. — Durch die Substitution des H-Atoms der OH-Gruppe des Cholins oder seiner N- u. C-Homologen durch einen Oxyalkylrest in der oben angegebenen Weise gelangt man zu verhältnismäßig wenig giftigen Verb. von ausgesprochener *Arecolinurkg.*, die als wertvoller Ersatz dieses Alkaloids Verwendung finden können. Z. B. behandelt man ein Gemisch aus Dimethylaminoäthylalkohol, Xylol u. Na mit Äthylenchlorhydrin bei erhöhter Temp., oder erhitzt den Aminoalkohol mit Äthylenoxyd unter Druck auf 140° oder

läßt unter Erwärmen auf Mononatriumglykol Dimethylaminoäthylechlorid einwirken, wobei man das *Dimethylaminoäthylglykol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , fast farblose Fl., Kp.<sub>40</sub> 88—98°, erhält. — Durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf dieses Glykol in  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lsg. gewinnt man das *Oxyäthyläthertrimethylammoniumjodid*, aus h. absol. A. Krystalle, F. 116—117°, ll. in W. u. A., fast unl. in Ä. Dieselbe Verb. kann man auch durch Einw. von Trimethylamin auf *Jodäthylglykol*, das aus Jodäthylalkohol u. Äthylenoxyd darstellbar ist, bezw. durch Einw. von Äthylenoxyd auf Cholinjodid erhalten. — Ersetzt man das  $\text{CH}_3\text{J}$  durch  $\text{CH}_3\text{Br}$ , so geht das Dimethylaminoäthylglykol in das *Oxyäthyläthertrimethylammoniumbromid*, aus A. Krystalle, F. 83—86°, ll. in W. u. A., fast unl. in Bzl. u. Ä., über. — Beim Behandeln des Oxyäthyläthertrimethylammoniumjodids mit  $\text{AgNO}_3$  in wss. Lsg., fällt  $\text{AgJ}$  aus. Beim Verdunsten des Filtrats bleibt das *Oxyäthyläthertrimethylammoniumnitrat*, farblose, in W. u. A. ll., stark hygroskop. Krystalle, zurück. Das Nitrat läßt sich auch durch Einw. von  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$  auf das Dimethylaminoäthylglykol oder durch Neutralisieren der aus *Oxyäthyläthertrimethylammoniumjodid* mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  dargestellten Ammoniumbase mit  $\text{HNO}_3$  gewinnen. — Das durch Erhitzen von in Bzl. suspendiertem Mononatriumglykol mit Diäthylaminoäthylechlorid erhaltliche *Diäthylaminoäthylglykol*, nahezu farblose Fl., geht beim Behandeln mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lsg. in den *Oxyäthyläther des Methyläthylammoniumjodids*, aus h. A. Krystalle, F. 117—120°, ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. W., fast unl. in Ä., über. — In Xylol gel. Diäthylaminoäthylalkohol wird Na eingetragen u. allmählich Dichlorhydrin zu der Lsg. des Alkoholats gegeben. Die Umsetzung wird durch mehrstd. Erhitzen beendet, das  $\text{NaCl}$  entfernt u. das Xylol abdest. Bei der Dest. im Vakuum erhält man den *Glyceryläther des Diäthylaminoäthylalkohols*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , nahezu farblose Fl. Man verd. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. versetzt allmählich mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Auf Zusatz von Ä. scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch der *Glyceryläther des Bismethyläthylammoniumjodids*, dicksirupöse, in A. u. W. ll., in Ä. u. Bzl. fast unl. M., ab. Wie manche Derivv. des Glycerins zeigt er wenig Neigung zu kristallisieren. (D. B. P. 398010 Kl. 12q vom 25/5. 1922, ausg. 3/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Herbert Auerbach**, Charlottenburg, *Herstellung von Formiaten* durch Einw. von CO auf Alkali- oder Erdalkalihydrate bezw. solche enthaltende oder erzeugende Gemische, dad. gek., daß man hierfür von den wertvollen kondensierbaren Bestandteilen befreites Holzgas, nach vorheriger Umwandlung seines  $\text{CO}_2$ -Gehaltes in CO verwendet. — Zu 90—95% aus einem Gemisch von  $\text{CO}_2$  u. CO, neben geringen Mengen  $\text{H}_2$  u.  $\text{CH}_4$  bestehendes Holzgas wird bei 1000—1200° über feinverteilten C, am besten Koks oder Holzkohle, geleitet. Hierbei setzt sich das  $\text{CO}_2$  bis auf einen geringen Rest in CO um, unter gleichzeitiger Vermehrung des Vol., da 1 Mol.  $\text{CO}_2$  2 Mol. CO liefert, u. man erhält ein Gesamtgas mit nur sehr geringfügigen Beimengungen. Dieses weist gegenüber dem bisher zur Formiatherst. benutzten Generatorgas verschiedene Vorteile auf. So beträgt der für die Formiat-synthese notwendige Druck bei Verwendung von CO ungefähr den dritten Teil des für Generatorgas benötigten, da bei diesem der Partialdruck infolge der Ggw. großer Mengen  $\text{N}_2$  entsprechend herabgesetzt wird. Ferner ist der zur Kompression notwendige Kraftverbrauch in keinem Fall höher als  $\frac{1}{9}$  des bisher üblichen. Die Zeitdauer der Rk. wird bei Verwendung des konz. Gases in entsprechendem Maße herabgesetzt. Bei Verwendung von Generatorgas muß der  $\text{N}_2$  während der ganzen Dauer der Rk. abgeblasen werden, wobei große Mengen CO ungenützt mit ins Freie gehen, während bei Verwendung von reinem CO diese Verluste überhaupt nicht vorhanden sind. Schließlich ist das Holzabgas frei von schädlichen Verunreinigungen, wie S. (D. B. P. 397310 Kl. 12o vom 14/9. 1921, ausg. 21/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Albert Mendel Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung von Aluminiumformiatlösungen*, dad. gek., daß man Alkaliformiate zusammen mit etwa äquivalenten Mengen von Alaunen in so großen Mengen W. auflöst, daß weder die Ausgangsstoffe noch eines der Umsetzungsprodd. abgeschieden werden. — Man löst z. B. Na-Formiat zusammen mit der äquivalenten Menge Alaun in W. auf. Die dauernd klar bleibende, d. h. nicht infolge Abscheidung bas. Salze sich trübende Lsg. findet sowohl techn. als auch therapeut. Verwendung. Der Al-Formiatlsg. kommen noch stärkere styp. Wrkgg. zu als dem Al-Acetat. (D. R. P. 398406 Kl. 12o vom 3/6. 1916, ausg. 7/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Anton Depp Söhne und Otto Zeitschel**, Hamburg-Billbrook, *Verfahren zur Gewinnung von Erdalkalisalzen organischer Säuren*, dad. gek., daß man in weiterer Ausbildung des D. R. P. 366714 die gemäß dem Hauptpatent durch Erhitzen von eingedampften Sulfitablaugen mit trockenen Erdalkalioxyden, -hydroxyden oder -carbonaten erhaltenen Prodd. mit W. auszieht, gegebenenfalls die überschüssigen Erdalkalien mit CO<sub>2</sub> füllt, abfiltriert u. eindampft. — Die entstandene Lsg. enthält in der Hauptsache die *Erdalkalisalze* der CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. Die Ausbeute an diesen beträgt auf 100 kg Röstgut nach D. R. P. 366714 ca. 5—10% in fester Form. Die Weiterverarbeitung auf Alkalisalze oder die freie Säure selbst erfolgt in üblicher Weise. (D. R. P. 399467 Kl. 12o vom 16/12. 1919, ausg. 23/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 366714; C. 1923. II. 620.)

SCHOTTLÄNDER.

**Frank E. Lichtenthaler**, Newton Highlands, Massachusetts, V. St. A., *Verfahren zum Konzentrieren wässriger Lösungen flüchtiger organischer Verbindungen*. Man vermischt die verd. wss. Lsg. einer organ. flüchtigen Verb., wie A., CH<sub>3</sub>OH, HCO<sub>2</sub>H, Aceton, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H u. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, mit wasserfreien, anorgan. hydratbildenden Salzen, wie CaCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder anderen Alaunen, bei nicht sauren Lsgg. auch mit Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, u. extrahiert die entstandene feste M., nach Zerkleinerung, mit einer gesätt. wss. Lsg. des zur Entwässerung verwendeten anorgan. Salzes fraktioniert. Beispiele sind angegeben für die Herst. von konz. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H aus einer 10%<sub>ig</sub>. Säure mit Hilfe von wasserfreiem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bezw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (A. P. P. 1492717 vom 11/8. 1922, ausg. 6/5. 1924 u. 1492718 vom 24/11. 1923, ausg. 6/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Darstellung von Essigsäureanhydrid* durch Erhitzen von Eg. mit CH<sub>3</sub>CO-Cl oder mit CH<sub>3</sub>COCl aus Eg. bildenden Stoffen, 1. dad. gek., daß der sich entwickelnde HCl einen auf Temp. unter 0°, zweckmäßig auf ca. —20° oder auf noch tiefere Temp., gehaltenen Rückflußkühler passiert. — 2. dad. gek., daß dem im Reaktionsgefäß sd. Eg. das CH<sub>3</sub>COCl bezw. der CH<sub>3</sub>COCl aus Eg. bildende Stoff allmählich — zweckmäßig unter Niveau — zugeführt wird. — 3. dad. gek., daß zwischen Reaktionsgefäß u. Rückflußkühler eine Fraktionierkolonne bekannter Konstruktion eingeschaltet ist. — CH<sub>3</sub>COCl aus Eg. bildende Stoffe sind z. B. P-Halogenide oder SOCl<sub>2</sub>. In diesen Fällen wirkt das zunächst gebildete CH<sub>3</sub>COCl, bei den P-Halogeniden zweckmäßig nach Abtrennung der sich abscheidenden H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bezw. H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, auf den überschüssigen Eg. unter B. von *Essigsäureanhydrid* ein. Das Verf. liefert nahezu quantitative Ausbeuten an Anhydrid. An die Fraktionierkolonne schließt sich am besten zunächst ein mit k. W. gespeister Rückflußkühler u. erst an diesen der Tiefkühler. Beispiele sind angegeben für die Herst. von Essigsäureanhydrid aus Eg. u. CH<sub>3</sub>COCl, sowie aus Eg. u. SOCl<sub>2</sub>. (D. R. P. 396696 Kl. 12o vom 15/10. 1920, ausg. 10/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: Franz Henle und Erik Schirm), Höchst a. M., *Darstellung von Carbonsäurechloriden* aus freien Carbonsäuren mit Hilfe von Sulfochloriden (chlorsulfosaurem Na oder Arylsulfochloriden, 1. darin bestehend, daß man dem Reaktionsgemisch feste Verdünnungsmittel zu-

setzt. — 2. dad. gek., daß man als Verdünnungs- u. reaktionsförderndes Mittel Alkalichloride zusetzt. — Die B. der Carbonsäurechloride erfolgt im Sinne der beiden Gleichungen: I.  $R \cdot CO_2H + 2 Cl \cdot SO_3Me = R \cdot COCl + HCl + Me_2S_2O_7$  u. II.  $2 C_6H_5SO_2Cl + CH_3CO_2H + NaCl = CH_3COCl + C_6H_5SO_2 \cdot O \cdot SO_2C_6H_5 + NaCl$ . In dem ersten Fall bewirkt der Zusatz von Alkalichloriden, Alkalisulfaten oder -pyrosulfaten, sowie von trocknen, chem. indifferenten pulverförmigen Verdünnungsmitteln, wie Kaolin oder Sand, mechan., daß das Reaktionsgemisch außerordentlich viel leichter durchrührbar wird, als das zum Sintern u. zur Klumpenbildung neigende chlorsulfonsaure Salz für sich allein, das mit Eg. statt Na-Acetat versetzt, ein ganz ungewöhnlich starkes Rührwerk erfordert. Von der leichten u. innigen Durchmischung hängt aber nicht nur die Betriebssicherheit, sondern auch die Ausbeute an  $CH_3CO \cdot Cl$  in erster Linie ab. Ferner bewirkt der Zusatz von Alkalichlorid, daß Reste freier, das  $Cl \cdot SO_3Na$  verunreinigender u. auf die organ. Säure zers. wirkender Säuren durch B. von Salzen unschädlich gemacht werden. In dem zweiten Fall, bei dem die Rk. ohne Zugabe von NaCl überhaupt nicht eintritt, muß dem Alkalichlorid auch eine chem. Wrkg. zugeschrieben werden. Wahrscheinlich entsteht als Zwischenprod. aus primär gebildeter freier Arylsulfosäure mit NaCl HCl u. arylsulfosaures Na, welches letzteres mit einem zweiten Mol. Sulfochlorid Arylsulfosäureanhydrid bildet u. hierbei NaCl regeneriert. Es genügen also schon weit geringere Mengen Alkalichlorid als im stöchiometr. Verhältnis. Neben Alkalichloriden können auch hier die anderen erwähnten Stoffe als Verdünnungsmittel Verwendung finden. Die bei dem Verf. als Rückstand erhaltenen Gemenge aus Alkalipyrosulfat u. -chlorid werden auf neutrales Alkalisulfat verarbeitet, indem man ihnen W. zusetzt oder mit Dampf behandelt u. dann das Disulfat-Alkalichloridgemisch bis zur Beendigung der HCl-Entw. erhitzt. Das aus Arylsulfochloriden entstehende Arylsulfonsäureanhydrid läßt sich durch Verseifen in Arylsulfonsäure bezw. arylsulfonsaure Salze überführen u. somit als Ausgangsstoff für die Farbstoffgewinnung nutzbar machen. Beispiele sind angegeben für die Herst. von  $CH_3COCl$  aus Eg. u.  $Cl \cdot SO_3Na$  unter Zusatz von NaCl bezw. von  $Na_2S_2O_7$ , sowie aus Eg. u. absol. trockenem p-Toluolsulfochlorid oder  $C_6H_5SO_2Cl$  unter Zusatz von NaCl. — Ferner von  $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$  aus  $Cl \cdot CH_2CO_2H$  — von Propionylchlorid aus Propionsäure — u. von Butyrylchlorid aus Buttersäure auf analogem Wege. (D.R.P. 397311 Kl. 12o vom 7/7. 1922, ausg. 1/7. 1924. F. P. 568331 vom 3/7. 1923, ausg. 22/3. 1924. D. Prior. 6/7. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Carl Beindl, Frankfurt a. M., *Blausäure*. Man leitet  $N_2$ ,  $H_2$  u. gasförmige Kohlenstoffverb. (CO) zusammen mit anderen die Rk. begünstigenden Gasen über erhitzte Kontaktstoffe (Ur, W, Ti, Rh, Os, Mo, Mg, Al, Fe, Co, Ni seltene Erdmetalle oder Legierungen dieser). (A. P. 1492193 vom 6/4. 1923, ausg. 29/4. 1924.)

KAUSCH.

Carl Beindl, Frankfurt a. M., *Blausäure*. Man läßt Gemische von flüchtigen N-Verb. ( $NH_3$ ) u. Kohlenstoffverb. (CO), sowie die Rk. fordernden Gasen ( $O_2$ ) über erhitzte Kontaktstoffe strömen. (A. P. 1492194 vom 6/4. 1923, ausg. 29/4. 1924.)

KAUSCH.

Foord von Bichowsky, Glendale, Californien, *Cyanverbindungen*. Cyanide werden mit W. u.  $CO_2$  bei geringerem als Atmosphärendruck behandelt u. die gebildete Cyanverb. (HCN) durch eine Alkaliverb. gebunden. (A. P. 1492871 vom 6/8. 1923, ausg. 6/5. 1924.)

KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., (Erfinder: Alwin Mittasch und Ernst Willfroth, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Kohlenoxydsulfid und Schwefelkohlenstoff* aus CO u. S bezw. S abscheidenden Verb., dad. gek., daß man Gemische dieser der Einw. eines geeigneten Katalysators bei er-

höher Temp. aussetzt. (D. R. P. 398322 Kl. 12i vom 17/12. 1922, ausg. 7/7. 1924.) KAUSCH.

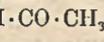
**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: Benno Homolka), Höchst a. M., *Diaminodiaryldialkylmethane*. (D. R. P. 399149 Kl. 12q vom 30/9. 1922, ausg. 23/7. 1924. — C. 1924. I. 2822. [E. P. 204722].) SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung reiner Phosphorsäureester von Phenolen*, dad. gek., daß man die phenolartigen Rohprodd. in fl. Zustände mit verd. Alkalilauge innig durchrührt bei solchen Temp., bei denen eine Verseifung nicht oder doch nicht in nennenswerter Weise eintritt u. andererseits die Zähigkeit des Prod. genügend herabgesetzt wird. — Für die Behandlung der Rohester mit verd. Alkalilauge haben sich Temp. zwischen 40—60° als geeignet erwiesen. Es gelingt so, die Triarylphosphate von den letzten Spuren Phenol, Kresol usw. zu befreien u. völlig geruchlos zu machen, was z. B. durch Dest. im Vakuum nicht möglich ist. Z. B. wird kresolhaltiges *o-Trikresylphosphat* wiederholt bei 50—55° mit verd. NaOH 3%ig. je 15—20 Minuten kräftig ausgerührt, bis eine mit CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H angesäuerte Probe der letzten Waschlage nicht mehr mit Diazolsgg. kuppelt. Das vollkommen geruchlose Prod. zeigt den bisher noch nicht erreichten E. 11°. — Man kann auch kresolhaltiges *Trikresylphosphat aus Rohkresol* bei denselben Temp. durch eine Turmanlage senden, durch welche im Gegenstrom verd. NaOH gepumpt wird, u. erzielt so ebenfalls eine schnelle u. völlige Reinigung des Rohprod. (D. R. P. 396784 Kl. 12q vom 11/1. 1922, ausg. 12/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**E. Merck** (Erfinder: Otto Wolfes und Amadeus Dützmann), Darmstadt, *Darstellung von Polyalkyloxyarylaminoopropanen bzw. deren am Stickstoff monoalkylierten Derivaten*, darin bestehend, daß man in weiterer Ausbildung des D. R. P. 274350 Allylpolyphenole mit mehr als zwei Alkyloxygruppen im Kern dem Verf. des Hauptpatents unterwirft. — Das Verf. ist insofern von wirtschaftlicher Bedeutung als die Ausgangsstoffe für die neuen Verbb. nicht mehr, wie diejenigen des Verf. des D. R. P. 374350, wie Safröl, aus dem Ausland bezogen werden müssen, sondern im Inland selbst aus Buchenholzteerdestillationsprodd. leicht synthet. gewonnen werden können, wie *o*-Eugenol aus Guajacal oder Elemicin aus Pyrogalloldimethyläther. Z. B. wird 1-Allyl-3,4,5-trimethoxybenzol (Elemicin) bei 0° in gesätt. wss. HBr eingetragen. Beim Ausgießen der dunklen Lsg. auf Eis scheidet sich das 1,7-Brompropyl-3,4,5-trimethoxybenzol als dickfl. schweres Öl ab. Behandelt man dieses unter Kühlung mit 30%ig. alkoh. Methylaminlsg. u. erhitzt dann unter Druck auf 100°, so geht es in die *Methylaminoverb.* über, K<sub>15</sub> 171—173°, F. 61—62°. — Ersetzt man das CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> durch alkoh. NH<sub>3</sub> u. erhitzt 4 Stdn. unter Druck auf 100 bis 120°, so erhält man das 1,7-Aminopropyl-3,4,5-trimethoxybenzol, dickes, stark lichtbrechendes, dem *Mezcalin* sehr ähnliches Öl, Kp<sub>16</sub> 174°. Die Prodd. finden als Ausgangsstoffe für die Darst. therapeut. wertvoller Verbb. Verwendung. (D. R. P. 398011 Kl. 12q vom 26/8. 1922, ausg. 4/7. 1924. Zue. zu D. R. P. 274350; C. 1914. I. 2079.) SCHOTTLÄNDER.

**Ernst Weitz**, Halle a. S., *Herstellung von Oxidoketonen*, darin bestehend, daß man  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Ketone, mit Ausnahme des Diphenylindenons u. seiner unmittelbaren Analogen, durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Peroxyde in alkal. Lsg. oxydiert. — Bei der Oxydation bleibt die CO-Gruppe unangegriffen. Die teilweise bisher nur auf Umwegen hergestellten Oxidoketone lassen sich vielseitig weiter verändern u. finden als Zwischenprodd. für pharmazent. Präparate Verwendung. Bei der Oxydation von Benzalaceton mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von NaOH bei Temp. bis zu 50° erhält man *Benzalacetonoxyd*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ CH·CO·CH<sub>3</sub>, teils als Öl, teils in Krystallen,

F. 53°; Öl u. Krystalle haben die Zus. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, so daß sie vermutlich als *cis-trans*-

isomere Phenylacetyläthlenoxyde aufzufassen sind. — Oxydiert man Benzalacetophenon mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkal. Lsg., so geht es in Benzalacetophenonoxyd, Krystalle, F. 90°, über. — Durch Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. NaOH auf in CH<sub>3</sub>OH gel. Mesityloxyd erhält man das Oxyd des Mesityloxyds, Öl, Kp.<sub>13</sub> 44—48°, von der Zus. C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> . An Stelle des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lassen sich auch die Superoxyde der

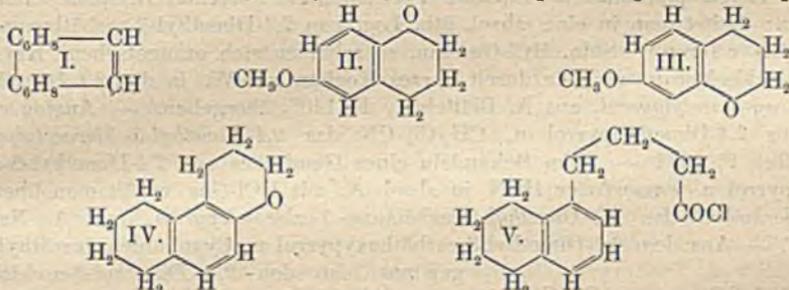
Alkalien, Erdalkalien, des Zn, ferner Percarbonate, Perborate, Carosche Säure oder lockere Additionsprodd. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wie die Harnstoffverb. verwenden. (D. R. P. 395435 Kl. 12o vom 14/5. 1921, ausg. 19/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Karl Kindler, Hamburg, Darstellung von primären, sekundären und tertiären Aminen, dad. gek., daß man Carbonsäureamide der allgemeinen Formeln: R·CO·NH<sub>2</sub>, R·CO·NH·R' oder R·CO·N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> (R = Aralkyl oder Aryl; R<sup>1</sup> = Alkyl) unter Erwärmen, am besten auf 40—50°, in sauren Lsgg. unter Zusatz von A., Aceton, CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H, H·CO<sub>2</sub>H oder ähnlichen in W. l. organ. Lösungsm. bei Ggw. von solchen Metallen, die, wie As, Sb, Bi, Sn u. Pb, H<sub>2</sub>-Verb. zu bilden vermögen, derart elektrolyt. reduziert, daß diese Metalle entweder in dem Elektrodenmaterial enthalten sind oder in Form von Salzen dem Elektrolyten zugesetzt werden. — Z. B. wird C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH<sub>2</sub> in alkoh. HCl oder alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel., mit etwas Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzt u. bei 40—45° u. einer Stromdichte von 0,2—0,3 Amp./qcm an einer Pb-Kathode elektrolyt. reduziert. Als Anode dient ein in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stehender Pb-Zylinder. Die Ausbeute an Benzylamin, Kp. 184,5°, ist nach 6-std. Reaktionsdauer fast quantitativ. — Analog gibt N-Methylphenylacetamid bei der Red. N-Methyl-β-phenyläthylamin, Kp. 203°. — Behandelt man in derselben Weise das p-Nitro-N-dimethylphenylacetamid, so geht es unter gleichzeitiger Red. der NO<sub>2</sub>- u. CO-Gruppe in das p-Aminophenyläthyl-dimethylamin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sup>1</sup>·(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>1</sup>, Kp.<sub>18</sub> 150°, F. 41—42°, über. Das Diamin gibt beim Verkochen der Diazoverb. das Alkaloid Hordenin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>1</sup>·(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>1</sup>, wodurch seine Zus. erwiesen ist. (D. R. P. 396453 Kl. 12q vom 13/3. 1923, ausg. 5/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Max Lange), Höchst a. M., Darstellung von Derivaten der Oxyanthranilsäuren, dad. gek., daß man die wss. Lsg. bezw. Suspension dieser Säuren in Ggw. des Salzes einer organ. Säure mit acylierenden Mitteln behandelt. — Das Verf. liefert in glatter Rk. N-Monoacylaminoderiv. der Oxyanthranilsäure, ohne gleichzeitige Veresterung der OH-Gruppe, wenn man die Acidylierung nicht in Ggw. von Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten, sondern in Ggw. eines Salzes einer organ. Säure, wie Na-Acetat oder eines Salzes der Oxyanthranilsäuren selbst, bewirkt. Die N-Acylderiv. finden als Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen Verwendung. Z. B. wird 4-Oxy-2-aminobenzol-1-carbonsäure in W. suspendiert u. mit so viel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt, daß ein Teil der Säure als Na-Salz gel. wird, darauf läßt man Essigsäureanhydrid hinzulaufen. Man erhält so die 4-Oxy-2-acetylaminobenzol-1-carbonsäure, aus A. perlmutterglänzende Blättchen, F. 246° unter Zers., unl. in Bzl., Toluol, Xylol, auch in der Siedehitze, etwas leichter l. in Ä. oder Aceton, in h. W., A. oder Eg. zl. — Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die wss. Suspension von 5-Oxy-2-aminobenzol-1-carbonsäure u. Na-Acetat erhält man die 5-Oxy-2-acetylaminobenzol-1-carbonsäure, aus W. dünne, glänzende Nadeln, aus A. oder Eg. körnige Krystalle, F. 232° unter Zers., unl. in Bzl., Toluol, Xylol, swl. in Aceton oder Ä. — Behandelt man die 4-Oxy-2-aminobenzol-1-carbonsäure in Ggw. ihres Na-Salzes u. W. mit Benzoylchlorid u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so geht sie in die 4-Oxy-2-benzoylaminobenzol-1-carbonsäure, aus A. verfilzte Nadelchen, F. 265° unter Zers., fast unl. in sd. Bzl., Toluol, Xylol, Ä. u. W., zwl. in Eg., l. in A., über. (D. R. P. 397750 Kl. 12o vom 26/5. 1921, ausg. 28/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, Herstellung von cyclischen Ketonen, dad.

gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 346948 an Stelle von Tetrahydronaphthalin dessen Substitutionsprodd. oder ähnlich gebaute polycycl. Hydroverbb. mit CrO<sub>3</sub> oder CrO<sub>3</sub>-Gemischen behandelt. — Die Rk. verläuft unter B. von  $\alpha$ -Keto-derivv. Auch die polycycl. Hydroderivv. mit aromat. Kern verhalten sich analog, indem z. B. beim *s. Octohydrophenanthren* (I.) die  $\alpha$ -Stellung des dem intakten aromat. Kern benachbarten hydrierten Ringes in eine Ketogruppe umgewandelt wird. Die Ketoderivv. sollen teils als Gelatinierungs- u. Lösungsmm. für Nitrocellulose teils zur weiteren Umwandlung in Arzneimittel Verwendung finden. Folgende Beispiele sind angegeben: Oxydiert man in CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H gel. ar. Tetrahydro- $\beta$ -naphtholmethyläther mit CrO<sub>3</sub>, so geht er in den *4-Keto-ar-tetrahydro-7-oxynaphthalinmethyläther* (II.), Prismen aus Lg., F. 80°, Kp.<sub>11</sub> 171°, von angenehmem Geruch; *Semicarbazon*, F. 233°, Oxim, Krystalle, F. 133°, über. Die p-Stellung der CO-Gruppe zur

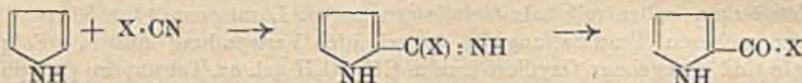


Methoxygruppe wird durch Parallelsynthese des theoret. noch möglichen stellungs-isomeren *m*-Methoxyketons bewiesen. Man reduziert hierzu die  $\beta$ -Anisoylpropionsäure zu der  $\beta$ -Anisylbuttersäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>·(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sup>1</sup>, F. 62—63°, u. kondensiert diese mit AlCl<sub>3</sub> zu *1-Keto-ar-tetrahydro-7-oxynaphthalinmethyläther* (III.), F. 63—64°; *Semicarbazon*, F. 222°, der mithin von dem durch Oxydation des ar-Tetrahydro- $\beta$ -naphtholmethyläthers erhaltenen Keton verschieden ist. — In analoger Weise lassen sich ar-1- oder ar-2-Nitrotetrahydronaphthalin zu den beiden  $\alpha$ -Ketonen (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O)·NO<sub>2</sub>, u. zwar dem *ar-1-Nitro-5(8)-ketotetrahydronaphthalin*, aus A. Krystalle, F. 102°; *Semicarbazon*, F. 231°, swl. in A., u. dem *ar-2-Nitro-5(8)-ketotetrahydronaphthalin*, aus A. Krystalle, F. 118°; *Semicarbazon*, F. 235°, swl. in A., oxydieren. — *s. Octohydrophenanthren* gibt bei der Oxydation *1-Keto-s-octohydrophenanthren* (IV.), F. 81—82°, Kp.<sub>12</sub> 206—208°; *Semicarbazon*, F. 254—256°; Oxim, F. 185—186°. Dieses Keton verhält sich auch durch Ringkondensation des *ar-4-Tetrahydronaphthalinbuttersäurechlorids* (V.) erhalten, das durch Erhitzen für sich unter HCl-Abspaltung in das Keton übergeht, womit seine Struktur als Keto-octohydrophenanthren erwiesen ist. (D. R. P. 397150 Kl. 12o vom 20/11. 1920, ausg. 14/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 346948; C. 1922. II. 1141 [GEORG SCHROETER.] SCHOTTL.

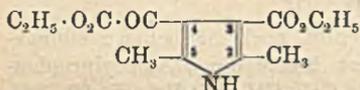
**British Dyestuffs Corporation Limited**, London, und **Arthur George Perkin**, Leeds, England, *Anthranol*. Zu den Ref. nach E. P. 151707; C. 1921. II. 314 [PERKIN] u. A. P. 1375972; C. 1921. IV. 514, ist nachzutragen, daß die Red. des *Anthrachinon* mit Kohlenhydraten in alkal. Lsg. durch Erhitzen unter Druck auf Temp. über 200°, zweckmäßig von 230°, erfolgt. Gegenüber den bisher bekannten Verff. ist es möglich, auch in eisernen Gefäßen zu arbeiten. Ferner wird die B. von Anthracen neben dem Anthranol, wie dies bei der Red. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S der Fall ist, vermieden. (D. R. P. 398309 Kl. 12o vom 6/5. 1920, ausg. 7/7. 1924. E. Prior. 26/6. 1919.) SCHOTTLÄNDER.

**Kalle & Co., Akt.-Ges.**, Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Hans Fischer**, München), *Darstellung von Aldehyden und Ketonen der Pyrrolreihe*, dad. gek., daß man auf die Derivv. des Pyrrols oder des Indols CN-Verbb. einwirken läßt. — Durch Einw.

von HCN auf die Derivv. des Pyrrols oder des Indols gelangt man unter intermediärer B. von Iminen zu  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aldehyden, bei Verwendung von Cyankohlen säureestern dagegen zu Ketocarbonsäureestern der Pyrrole, die sich leicht in die zugehörigen Aldehyde überführen lassen. Ersetzt man die HCN durch Nitrile aliph. oder arom. Säuren, so erhält man über die Imine Ketone nach folgendem Schema:



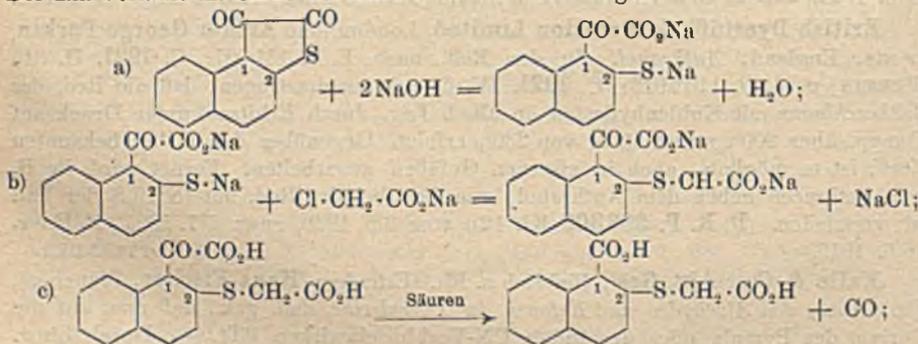
Hierbei wird die  $\alpha$ -Stellung bevorzugt, bei besetzter  $\alpha$ -Stellung tritt dagegen der Acylrest in die  $\beta$ -Stellung. Die Aldehyde u. Ketone finden als Zwischenprodd. für die Herst. pharmazent. Präparate Verwendung. Folgende Beispiele sind angegeben: Leitet man in eine absol. äth. Lsg. von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol u. CH<sub>2</sub>CN während 4 Stdn. HCl-Gas ein, so scheiden sich orangefarbene Krystalle des *Iminchlorhydrats* ab, die durch kurzes Kochen mit W. in das 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol, aus A. Blättchen, F. 140°, übergehen. — Analog erhält man aus 2,4-Dimethylpyrrol u. CH<sub>2</sub>(Cl)·CN das 2,4-Dimethyl-5-chloracetylpyrrol, Krystalle, F. 136°. — Beim Behandeln eines Gemisches von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol u. wasserfreier HCN in absol. Ä. mit HCl-Gas erhält man über das *Iminchlorhydrat* das 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-aldehydopyrrol, aus A. Nadeln, F. 165°. — Aus dem 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol u. Cyankohlen säureäthylester

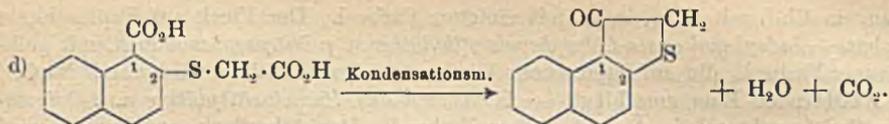


gewinnt man deu-2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-glyoxylsäureester der nebenstehenden Zus., aus W. Nadeln, F. 102°. — Durch Einw. von Cl·CH<sub>2</sub>·CN auf 2-Methylindol (Methylketol) in Chlf. unter Einleiten von HCl-Gas u.

Zers. des Imins mit h. W. gewinnt man das 2-Methyl-3-chloracetylindol, aus Bzl. Prismen, F. 207°, — u. beim Ersatz des Cl·CH<sub>2</sub>·CN durch wasserfreie HCN den 2-Methylindol-3-aldehyd, Nadelchen, F. 198° (vgl. PLANCHER u. PONTI, C. 1907. I. 1135). (D. R. P. 395092 Kl. 12p vom 14/5. 1922, ausg. 14/5. 1924.) SCHOTTI.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel (Schweiz), übert. von: **Richard Tobler** und **Robert Stocker**, Basel, **Jakob Müller**, Münchenstein b. Basel, und **Armin Bucher**, Basel (Schweiz), *Herstellung von Naphththioindoxylen und deren Halogensubstitutionsprodukten*. Thionaphthisatine oder deren kernhalogenierte Derivv. werden in Alkali gel., die Alkalisalze der Thionaphtholglyoxylsäuren mit Cl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H zu Naphthalinthioglykolglyoxylsäuren kondensiert, aus diesen CO durch Einw. von Säuren abgespalten u. die so erhaltenen Naphthalinthioglykol-o-carbonsäuren mit Ringschließung bewirkenden Kondensationsmm. behandelt. — Die Rk. verläuft im Sinne der nachstehenden Gleichungen:





Z. B. wird 1,2-Naphththioisatin in 10%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gel., zu der rötlichgelben Lsg. allmählich  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  gegeben, wobei die Lsg. entfärbt wird. Beim Ansäuern mit verd.  $\text{HCl}$  fällt die *Naphthalin-1-thioglykol-2-glyoxylsäure*, aus W. Nadeln, F. 171—172°, aus. Diese wird im Verlauf einer Stde. bei 20—30° in 90—94%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetragen. Unter Schäumen erfolgt B. einer dunkelbraunen Lsg. Ist die Abspaltung von CO beendet, wird in W. gegossen u. der Nd. abfiltriert. Man erhält so die *Naphthalin-1-thioglykol-2-carbonsäure*, aus W. Krystalle, F. 144—145°. Beim Behandeln der Säure mit Essigsäureanhydrid oder mit Alkalien tritt Ringschluß zum *1,2-Naphththioindoxyl*, aus verd. A. oder PAe. nahezu farblose Nadeln, F. 142°, ein. — Analog entsteht aus 2,1-Naphththioisatin über die *Naphthalin-2-thioglykol-1-glyoxylsäure*, aus W. gelbe Nadeln, u. die *Naphthalin-2-thioglykol-1-carbonsäure* das *2,1-Naphththioindoxyl*, — aus dem 4-Chlor-1,2-naphththioisatin das *4-Chlor-1,2-naphththioindoxyl*, F. 165°, — aus dem 5-Chlor-2,1-naphththioisatin das *5-Chlor-2,1-naphththioindoxyl*, F. 146°, — aus dem 5-Brom-2,1-naphththioisatin das *5-Brom-2,1-naphththioindoxyl*, F. 170°, — aus dem 8-Chlor-2,1-naphththioisatin das *8-Chlor-2,1-naphththioindoxyl*, F. 179°, — aus dem 1-Chlor-2,3-naphththioisatin das *1-Chlor-2,3-naphththioindoxyl*, *Acetylderiv.*, F. 106°, — aus 1-Brom-2,3-naphththioisatin das *1-Brom-2,3-naphththioindoxyl*, F. 155°, — aus 7-Chlor-2,1-naphththioisatin das *7-Chlor-2,1-naphththioindoxyl*, F. 155°, — sowie aus 5-Chlor-1,2-naphththioisatin das *5-Chlor-1,2-naphththioindoxyl*, F. 176°. Die schwach gefärbten, in W. unl., in organ. Lösungsmm. u. Ätzalkalien l. Thioindoxylderiv. sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen. (A. P. 1492 054 vom 23/11. 1923, ausg. 29/4. 1924. Schwz. P. 105 233 vom 1/12. 1922, ausg. 2/6. 1924. E. P. 216 347 vom 7/6. 1923, ausg. 19/6. 1924.)

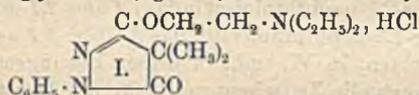
SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Bruno Helmer, Biebrich a. Rh.), *Darstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten*, dad. gek., daß man in der Alkylseitenkette substituierte Phenolalkyläther oder Phenylalkylamine, einschließl. von Carbazolalkylen, mit freier p-Stellung, mit p-Nitrosophenolen kondensiert. — Als Kondensationsmittel dienen z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 60° Bé. oder konz.  $\text{HCl}$ . Die Indophenole finden in üblicher Weise zur Herst. von Schwefelfarbstoffen Verwendung. *Indophenol* aus *Phenoloxäthyläther* u. *p-Nitrosophenol* braunes, mit Alkali blau werdendes Pulver, dessen Farbe neutral nach Orange, sauer nach Kirschrot umschlägt, in  $\text{Na}_2\text{S}$  mit brauner, an der Luft blau werdender Farbe l. Aus der Lsg. wird durch verd. Säuren die *Leukoverb.* abgeschieden. — *Indophenol* aus  $\beta$ -*Bromäthylphenyläther* u. *p-Nitrosophenol*, dunkler Nd., der durch  $\text{NaOH}$  kirschrot u. mit  $\text{HCl}$  orange bis braun wird, in  $\text{Na}_2\text{S}$  mit brauner Farbe l. — *Indophenol* aus *Oxäthylanilin* u. *p-Nitrosophenol* blaues Pulver, das mit  $\text{NaOH}$  kirschrot, mit  $\text{HCl}$  oder an der Luft wieder blau gefärbt wird, in  $\text{Na}_2\text{S}$  mit bräunlicher, an der Luft allmählich wieder kirschrot werdender Farbe l. — *Indophenol* aus *m-Kresoloxäthyläther* u. *p-Nitrosophenol* orangebrauner Nd., in Ä. mit gelber Farbe l. Ein Fleck dieser Lsg. auf Papier wird beim Trocknen orange, durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  blau, durch Alkali blau, durch verd.  $\text{HCl}$  schwach rötlich, durch konz.  $\text{HCl}$  violett gefärbt. Der *m-Kresoloxäthyläther* durch Erhitzen von *m-Kresol*-Na mit  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  in wss. Lsg. erhältlich ist ein in W. u. verd.  $\text{NaOH}$  wl. Öl, Kp. 250—255°. — *Indophenol* aus *Carbazol-N-essigsäureäthylester* u. *p-Nitrosophenol* in Ä. mit roter Farbe l., der Fleck auf Papier wird rasch violett gefärbt, die Farbe wird durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{NaOH}$  kaum verändert, durch  $\text{HCl}$  wird er schwach

blau, in Chlf. mit roter, in A. mit violetter Farbe l. Der Fleck auf Papier bleibt violett. — *Indophenol aus o-Chlorphenoloxäthyläther* u. *p-Nitrosophenol*, in Ä. mit gelbbrauner Farbe l., die auf Papier beim Verdunsten des Ä. rötlich wird u. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NaOH nach Blau umschlägt. — *Indophenol aus Phenoloxäthyläther u. 4-Nitroso-3-methyl-1-oxybenzol* in Ä. mit gelber Farbe l. Der Ätherfleck auf Papier wird beim Verdunsten des Ä. orange, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NaOH blau; mit HCl zieht er eine Spur nach Rot. — *Indophenol aus Oxäthylanilin u. 4-Nitroso-2-chlor-1-oxybenzol* in Na<sub>2</sub>S mit brauner, an der Luft bläulich werdender Farbe l., in Ä. wl. mit gelber Farbe; der Fleck auf Papier wird trocken orange, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zunächst violett, dann allmählich blau, mit NaOH violett u. mit HCl bläulich gefärbt (hierzu vgl. auch D.R.P. 379953; C. 1924. I. 1103). (D.R.P. 397814 Kl. 12q vom 30/10. 1920, ausg. 2/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Hans Hahl** und **Ludwig Schütz**, Elberfeld), *Darstellung von Pyrazolonderivaten*, dad. gek., daß man Oxyypyrazolone, ihre Homologen oder Substitutionsprodd. in Ggw. alkal. wirkender Mittel mit bas. Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel: (Alkyl)<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Halogen behandelt oder die Oxyypyrazolone zunächst durch Einw. von Alkylendihalogeniden in die Halogenalkyläther u. diese mit sekundären aliph. Aminen in die Aminoalkyläther überführt. — Durch Kochen einer alkoh. Lsg. von 1-Phenyl-4-dimethyl-3-oxy-5-pyrazolon mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. Diäthylaminoäthylchlorid erhält man den *β-Diäthylaminoäthyläther* des *1-Phenyl-4-dimethyl-3-oxy-5-pyrazolons*, gelbes, in der Kälte krystallin. erstarrendes Öl, Kp<sub>10</sub> 210—215°;



*Chlorhydrat* aus Aceton, Krystalle, F. 157°, besitzt die Zus. (I). — *β-Diäthylaminoäthyläther* des *Diäthyl-3-oxy-5-pyrazolons*, gelbes Öl,

Kp<sub>10</sub> 228—235°, aus Diäthylaminoäthylchlorid u. Diallyloxyypyrazolon erhalten. — Erhitzt man das Na-Salz des Diäthylloxyypyrazolons mit Dimethylaminoäthylchlorid einige Stdn. im Ölbad auf 120°, so geht es in das *Diäthyl-3,β-dimethylaminoäthyl-3-oxy-5-pyrazolon*, gelbes, in der Kälte krystallin. erstarrendes Öl, Kp<sub>10</sub> 220—225°, über. Die stark bas., mit Säuren neutral reagierende, in W. l. Salze bildenden Äther finden therapeut. Verwendung. Gegenüber den als Fiebermittel verwendeten, bas. Alkylreste am C-Atom enthaltenden Pyrazolonderivv. (vgl. Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, D.R.P. 293287; C. 1916. II. 531 u. Oe. P. 86136; C. 1922. II. 575) unterscheiden sie sich dadurch, daß sie neben den antipyret. auch gefäßzusammenziehende Eigenschaften aufweisen. (D.R.P. 396507 Kl. 12p vom 12/3. 1922, ausg. 2/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik,** Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim und **Karl Saurwein**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten*, dad. gek., daß man auf 1-Amino-2-methylanthrachinon oder seine Kernsubstitutionsprodd. NOCl einwirken läßt. — Man leitet z. B. in eine Suspension von 1-Amino-2-methylanthrachinon in Nitrobenzol oder Bzl. NOCl ein. Je nach den innegehaltenen Temp., der Menge u. Schnelligkeit des Einleitens des NOCl erhält man nebeneinander wechselnde Mengen von *Anthrachinon-1,2-isoxazol* (vgl. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, D. R. P. 360422; C. 1923. II. 190); — eines *N-haltigen Reaktionsprod.* unbekannter Zus.; gelbbraunes Pulver, aus Cyclohexanon oder Eg. Krystalle, F. 173—175°, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit brauner Farbe l.; aus dieser Lsg. fällt W. einen dunklen, violett-schwarzen Nd., — sowie von *Anthrachinon-1,2-indazol*, aus Nitrobenzol gelbe Krystalle. — 4-Chlor-1-amino-2-methylanthrachinon gibt mit NOCl ein *Reaktionsprod.*, aus Cyclohexanon orangegelbe Nadeln, das in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter N<sub>2</sub>-Entw. mit orangener Farbe l. ist u. aus der Lsg. durch W. als violetter, in Alkali l. Nd. gefällt wird.

Die Prodd. finden als Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen Verwendung. (D. R. P. 396509 Kl. 12p vom 28/5. 1922, ausg. 5/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)**, Berlin, **Hans Horsters**, Nowaves b. Potsdam, und **Max Dohrn**, Charlottenburg, *Darstellung von Homologen des 2-Aminopyridins*, dad. gek., daß man Pyridinhomologe in Ggw. von hochsd., indifferenten Verdünnungsmm. bei Temp. über 150° amidiert. — Als Amidierungsmittel dient Na·NH<sub>2</sub> oder metall. Na u. NH<sub>3</sub>-Gas, als Verdünnungsmittel hochsd. aromat. KW-stoffe, wie Xylol, Cumol oder Mesitylen. Beispiele sind angegeben für die Herst. von *6-Amino-2-methyl-5-äthylpyridin* Krystalle, F. 51°, Kp.<sub>10</sub> 110—112°, l. in Ä., PAe., Bzl., wl. in W., aus 2-Methyl-5-äthylpyridin (Aldehydeollidin), — von *2-Amino-4-äthylpyridin*, aus Ä.-PAe. blättchenförmige Krystalle, Kp.<sub>10</sub> 134—139°, aus 4-Äthylpyridin — sowie von *2,2-Diamino-4,4-dipyridyl*, aus Bzl. schwach gelbe Nadeln, F. 183°, aus 4-Pyridylpyridin (4,4'-Dipyridyl) durch Erhitzen in techn. Cumollsg. mit NaNH<sub>2</sub> auf 200°. Die Verb. finden therapeut. Verwendung oder dienen als Zwischenprodd. für therapeut. Präparate. (D. R. P. 398204 Kl. 12p vom 31/7. 1921, ausg. 2/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Darstellung leicht-löslicher Verbindungen der C, C-Dialkyl- und C, C-Arylalkylbarbitursäuren*, dad. gek., daß man auf C, C-Dialkyl- oder C, C-Arylalkylbarbitursäuren Alkylamine einwirken läßt. — *Diäthylbarbitursäures Diäthylamin* durch Verreiben der Komponenten gewonnen, Krystalle, sl. in W., in den üblichen organ. Lösungsmm. ll., besonders in h. A., — *diallylbarbitursäures Diäthylamin* verfilzte Nadeln, sl. in k. W., — *phenyläthylbarbitursäures Dimethylamin* derbe Prismen, ll. in W., — beim Lösen von *Diäthylbarbitursäure* in wss. *Diäthylaminlsg.* erhält man eine für therapeut. Zwecke gebrauchsfertige Lsg., — *Monomethylaminsalz der Diäthylbarbitursäure*, Krystalle, durch Erwärmen der Komponenten in absol. alkoh. Lsg. auf 100° u. Krystallisation, — *Cholinsalz der Diäthylbarbitursäure* in W. mit alkal. Rk. sl. Krystalle. Die Salze zeigen gegenüber den freien Säuren eine erheblich verstärkte hypnot. Wrkg. ohne gleichzeitige Steigerung der Toxizität. Infolge der leichten Löslichkeit in W. wird ihre Verwertung in Form von Injektionen ermöglicht. Die Na-Verb. der Dialkyl- u. Arylalkylbarbitursäuren werden von den Aminsalzen durch größere Beständigkeit der wss. Lsgg. übertroffen. (Hierzu vgl. auch Schwz. P. P. 94623 u. 94624; C. 1924. I. 2824.) (D. R. P. 398851 Kl. 12p vom 7/6. 1918, ausg. 17/7. 1924. Schwz. Prior. 4/8. 1917.) SCHOTTLÄNDER.

**Kalle & Co. Aktiengesellschaft** (Erfinder: **Erich Bartholomäus** und **Otto Schaumann**), Biebrich a. Rh., *Darstellung eines Reduktionsproduktes des Anhydrolupinins*, dad. gek., daß man Anhydrolupinin, dessen Halogenderiv. oder deren Salze mit reduzierenden Mitteln behandelt. — Z. B. wird das ungesätt. Alkaloid Anhydrolupinin in Eg. gel. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Pt-Mohr, bzw. Chlorlupinan (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N)·CH<sub>2</sub>·Cl (vgl. D. R. P. 386936; C. 1924. I. 2636) in sd. A. mit Na behandelt. Das Reduktionsprod., *Lupinan*, von der wahrscheinlichen Zus. (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N)·CH<sub>3</sub>, farbloses Öl, Kp.<sub>12</sub> 89—91°; *Pikrat*, hellgelbe Blättchen, F. 185°, findet als Zwischenprod. für die Herst. therapeut. wirksamer Präparate Verwendung. (D. R. P. 396508 Kl. 12p vom 17/9. 1922, ausg. 3/6. 1914.) SCHOTTLÄNDER.

**J. D. Riedel Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, *Darstellung von Apocholsäure*, dad. gek., daß man Cholsäure oder Glykocholsäure durch Erhitzen mit W. abspaltenden Mitteln zunächst in neutrale Prodd. überführt, diese mit Alkali behandelt u. aus dem erhaltenen Prod. die Apocholsäure in Form ihrer im D. R. P. 338736; C. 1921. IV. 1226, beschriebenen Additionsverb. abscheidet. — Z. B. wird Cholsäure mit 20% ig. HCl eine Stde. gekocht, wobei zunächst ein harziges, später fest werdendes Prod. abgeschieden wird. Nach Entfernung der HCl wird mit verd. NH<sub>3</sub> verrieben, mit W. ausgewaschen, die neutrale M. mit 8% ig. KOH gekocht, der A.

abdest. u. der Rückstand in W. gel. Aus der Lsg. fällt w. HCl ein fast farbloses Pulver, das nach dem Trocknen in Eg. w. gel. wird. Beim Erkalten scheidet sich die *Eg.-Verb. der Apocholsäure* krystallin. ab. — Bei Verwendung von Glykocholsäure muß das Erhitzen mit HCl auf 2—3 Stdn. ausgedehnt werden. Das Verf. hat gegenüber demjenigen des D. R. P. 339350; C. 1921. IV. 1227, den Vorzug, daß das neutrale Verh. der entstehenden Zwischenprodd. eine sehr einfache Trennung von etwa unverändertem Ausgangsstoff gestattet. (D. R. P. 397312 Kl. 12o vom 29/7. 1920, ausg. 24/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Aktiengesellschaft, Berlin-Britz, und Fr. Boedecker, Berlin-Dahlem, *Darstellung von kolloidallöslichen Schwermetallsalzen*, 1. gek. dadurch, daß man die in verd. Lsg. erzeugten Schwermetallsalze der Glykohyocholsäure durch Aussalzen abscheidet. — 2. darin bestehend, daß man an Stelle der Glykohyocholsäure einzelne der in Schweinegalle vorkommenden Gallensäuren oder die entsprechenden ungeparten Säuren verwendet. — Beispiele sind angegeben für die Herst. von: *glykohyocholsaurem Ag* bzw. *Hg* aus dem Na-Salz der Säure u.  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{HgCl}_2$ , in W. kolloidal l., inorgan. Lösungsm. unl. Pulver — von:  *$\alpha$ -glykohyocholsaurem Sb* aus dem Na-Salz der Säure u.  $\text{SbCl}_3$ , weißes Pulver, von analogen Eigenschaften, — sowie von  *$\alpha$ -hyocholsaurem Ag* aus  $\text{AgNO}_3$  u. dem Na-Salz der Säure, in W. ll., in organ. Lösungsm. unl. Pulver. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 396298 Kl. 12q vom 13/12. 1921, ausg. 27/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

Wilder D. Bancroft, *Schwarz und Blau*. Nach BECKMANN (History of Inventions S. 103 [1814]) dürften zur Zeit des VITRUVIUS u. PLINIUS sowohl Indigo als auch indische (chinesische) Tusche aus Indien importiert u. beide als „Indicum“ bezeichnet worden sein. Wegen der schwarzblauen Farbe im gepulverten Zustand u. in gesätt. Lsg. scheint Indigo öfters „Indicum nigrum“ genannt worden zu sein. Vf. weist darauf hin, daß auch der modernen Färberei (vgl. z. B. KNECHT, RAWSON u. LOEWENTHAL, Theorie u. Praxis d. modernen Färberei II. 44. [1903]) Übergänge zwischen Blau u. Schwarz nicht unbekannt sind. (Journ. Physical Chem. 28. 715—19. CORNELL Univ.) HERTER.

L. M., *Die kolloidalen Eigenschaften der Tannine und ihre Adsorption durch Baumwolle*. Die Ergebnisse einer Reihe von Veröffentlichungen werden zusammengefaßt: Tannin verhält sich wie ein negatives Kolloid. In dissoziierenden Fl. (W.) bilden sich kolloidale Lsgg., in essigsäurem Medium können sie nicht existieren. Starke Säuren koagulieren negative Kolloide u. fällen Tannin. Alle Säuren wirken bei gleicher  $[\text{H}^+]$  gleich. Die Ionen von Salzen mit entgegengesetztem Vorzeichen als das Kolloid koagulieren Tannin, z. B. Na-Acetat. Handelstannine sind stets sehr unrein, sie zeigen sehr verschiedene kolloide Eigenschaften, unreine Tannine geben beständigere kolloidale Lsgg. als reine u. werden besser von den Fasern aufgenommen. Sumach- u. andere Extrakte müssen reich an Schutzkolloiden sein. Cachou, der aus Catechin u. Catechugerbssäure besteht, kann hinsichtlich seiner Adsorption durch Baumwolle als ein Tannin betrachtet werden, Zusatz von etwas Essig- oder Ameisensäure zu den Bädern gibt nach dem Chromen kräftigere u. schönere Färbungen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 28. 129—31.) SÜ.

M. B., *Verfahren, die zur Entfernung durch Metalle in Bleichlaugen entstandener Flecken benutzt werden*. Verschiedene Vorschriften. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 28. 179—80. Nach Wäscherei-Zentralblatt 1923. 6./12.) SÜ.

D. B., *Notizen über den Druck mit Küpenfarbstoffen*. (Forts. u. Schluß zu Rev. gén. des Matières colorantes etc. 28. 39; C. 1924. I. 2637.) Ältere Verf. des Indigodrucks (Red. mittels  $\text{FeSO}_4$ , Fe-Tartrat, Glykose u. NaOH), das Schlieper-

Baumsche Verf. in seinen verschiedenen Ausführungsformen, das Fixieren des Indigos mit Na-Hydrosulfit u. -Sulfoxylat sowie mit Formaldehydsulfit werden besprochen. Eingehend ist die Verwendung des Indigosols von DURAND u. HUGUENIN behandelt. Zum Schluß wird das Arbeiten mit dem Kalleschen Indigosalz u. das Drucken mit Dehydroindigobisulfit nach KALB erläutert. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **28**. 70—73. 103—05. 131—35. 165—66.) SÜVERN.

**René Clavel** und **Théophile Stanisz**, *Betrachtungen über das Färben der Acetatseide*. (Vgl. Rev. gén. des Matières colorantes etc. **28**. 167; C. 1924. I. 2034.) Das Verh. OH-Gruppen enthaltender Farbstoffe, u. zwar von Oxyketon-, wasserl. Azo- u. unl. Farbstoffen, der Ionamine, sulfonierten Azo- u. Küpenfarbstoffe zur Acetatseide ist beschrieben. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **28**. 94—96. 158—60. Basel.) SÜVERN.

**Ed. Justin-Mueller**, *Die Wirkung der Oxalsäure auf die Anilinschwarzbildung*. Prioritätsansprüche gegenüber J. PICCARD (Helv. chim. Acta **6**. 1029; C. 1924. I. 515.) Die beschleunigende Wrkg. der C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> bei der Erzeugung von Anilinschwarz mittels K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist dieselbe wie bei Chromatätzen. Es bildet sich intermediär das Oxyd CrO<sub>2</sub> oder CrO<sub>3</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches sich sofort in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. naszierenden O<sub>2</sub> zerlegt. O<sub>2</sub> bildet sofort Anilinschwarz. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **28**. 126—27.) SÜVERN.

**Gelsenkirchener Bergwerk-Akt.-Ges.**, Gelsenkirchen, *Herstellung von schnell trocknenden Öl- und Schutzfarben*, dad. gek., daß die bei chem. u. metallurg. Prozessen in feinsten Form gewonnenen Metallteilchen unter Vermeidung des Luftzutritts mit einem Farbträger, trocknendem Öl u. a. verrieben werden. (D. R. P. **391916** Kl. 22 g vom 5/4. 1921, ausg. 28/6. 1924.) KAUSCH.

**Dorr-Company**, New York, *Herstellung einer Anstrichfarbe*, dad. gek., daß die durch Naßvermahlung von Kreide, Kalkstein erzielte Trübe einem Überlaufseparator zugeführt wird, aus dem am Boden ein an feinem Material reicher Sand abgeschoben wird, u. daß dieser Sand zur Gewinnung des Feinen in einen Klassierungsapp. gebracht wird, von wo das Feine in den Überlauf behälter zurückgeführt wird. (D. R. P. **397221** Kl. 22 g vom 15/3. 1923, ausg. 28/6. 1924.) KA.

**C. F. Beer Söhne**, Köln a. Rh., *Herstellung von rostschützenden Anstrichmitteln für Metall*, aus Lsgg. von natürlichen oder künstlichen Asphalten mit oder ohne Zusatz von Harzen u. trocknenden Ölen, dad. gek., daß man diesen Lsgg. die durch Kochen von Anilin oder dessen Homologen mit S entstehenden Polysulfide zusetzt. (D. R. P. **397824** Kl. 22 g vom 14/1. 1923, ausg. 30/6. 1924.) KAUSCH.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**Dr. J. Perl & Co. Komm.-Ges. Chemische Fabrik**, Berlin-Tempelhof, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, dad. gek., daß man als Katalysatoren Campher oder campherhaltige Öle oder Präparate, insbesondere campherhaltige äth. Öle verwendet. — Vom Campher oder diesen enthaltenden äth. Ölen, wie Gaultheriaöl, Menthol, Borneol, Baldrianöl, Corianderöl, Hopfenöl, Linalocöl, Kamillenöl, genügt ein Zusatz von 2% bei der Kondensation, der nach beendeter Rk. durch Übertreiben mit gespanntem Wasserdämpfen restlos wiedergewonnen werden kann. Beispiele sind angegeben für die Kondensation von Phenol mit 30%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. in Ggw. von Campher, — von Phenol mit Paraformaldehyd in Ggw. von Gaultheriaöl, — sowie von Phenol mit 40%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. in Ggw. von Menthol. Die hellgelb bis dunkelbraun gefärbten, nicht klebenden, geruchlosen Harze sind ll. in CH<sub>3</sub>OH, A. u. deren höheren Homologen, in Aceton, in HCO<sub>2</sub>H u. Essigsäureestern oder Gemischen dieser Lösungsm., in k. Bzl. unl., l. in KOH u. NaOH, unl. in Alkalicarbonaten. Gegenüber den nach den bisherigen

Verff. gewonnenen harzartigen Kondensationsprodd. aus Phenolen u. CH<sub>2</sub>O weisen sie den Vorteil auf, sich ohne Rk. mit empfindlichen Bronzen u. Farben mischen zu lassen. (D. R. P. 396 510 Kl. 12q vom 22/7. 1919, ausg. 2/6. 1924.) SCHOTTL.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: Arthur Voß), Höchst a. M., *Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolderivaten und Formaldehyd*, dad. gek., daß man Diarylacetale (Alkylendiaryläther) mit CH<sub>2</sub>O oder CH<sub>2</sub>O abspaltenden Mitteln behandelt. — Wendet man bei der Kondensation den CH<sub>2</sub>O zum Acetal im molekularen Verhältnis 1 : 2 oder noch weniger CH<sub>2</sub>O an, so erhält man viscoese Öle, bezw. weiche, beim Erhitzen auf höhere Temp. schm. oder dünnflüssiger werdende, sich nicht verändernde Harze, die in A., Aceton, Ä., aromat. KW-stoffen u. Chlf. ll. sind. Steigert man dagegen die Aldehydmenge, so erhält man harzartige Prodd. von größerer Zähigkeit u. schwerer Schmelzbarkeit, sowie geringerer Löslichkeit in organ. Lösungsm. Gegenüber den aus Phenolen u. CH<sub>2</sub>O erhältlichen Resolen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie in Alkalien unl., dagegen in aromat. KW-stoffen u. Leinöl l. sind u. beim Erhitzen auf Temp. über 100° nicht gleich vollständig erhitzen, sondern eine gewisse Plastizität bewahren. Sie eignen sich nicht nur zur Herst. von *Sprittacken*, sondern auch von nachhärtbaren *Öllacken*. Ein weiterer Vorteil gegenüber den Resolen u. Resiten ist ihre größere Lichtechtheit. Beispiele sind angegeben für die Herst. eines *viscosen Öles* aus *Diphenylmethylal* (Methylendiphenyläther) u. 30%ig. CH<sub>2</sub>O in Ggw. von CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H u. konz. HCl bei 100°, — eines *zähen, plast. Harzes* durch Erhitzen des durch Umsetzung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Rohkresol erhältlichen *Dikresolmethylals* mit *Paraformaldehyd*, Eg. u. ZnCl<sub>2</sub>, — sowie eines *weichen, plast. Harzes* durch Erhitzen des aus Phenol u. Äthylendichlorid erhältlichen *Diphenylacetals* mit CH<sub>2</sub>O u. HCl. (D. R. P. 397 315 Kl. 12q vom 16/5. 1922, ausg. 21/6. 1924.) SCHOTTL.

**Elektrochemische Werke G. m. b. H., Heinrich Boßhard und David Strauss**, Bitterfeld, *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte* aus Naphthalin nach den D. R. PP. 354864 u. 380577; C. 1924. I. 1715, dad. gek., daß an Stelle des Naphthalins Halogenderiv. des Naphthalins, welche noch mindestens ein H-Atom enthalten, mit Glykolsäure, Glykolid oder Oxalsäure in Ggw. saurer Kondensationsmm. bis zur Harzbildung erhitzt werden. — Aus *α-Chlornaphthalin* u. *Glykolsäure* erhält man z. B. beim Erhitzen in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine weißliche, kittartige, in den meisten organ. Lösungsm. l., in W. u. Alkalien unl. M. — Erhitzt man *1,4-Dichlornaphthalin* u. *Glykolid* in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> auf 130°, so wird ein schwarzes, mäßig festes, *pechartiges Prod.*, l. in Ä., Chlf., CCl<sub>4</sub>, Bzl., Tetralin, Ameisensäureester, wl. in Aceton u. Eg., unl. in Bzn. u. A., Erweichungspunkt 110°, E. 76°, erhalten. Morawski'sche Rk. negativ. — Das beim Erhitzen von *1,4-Dichlornaphthalin* mit *Oxalsäure* in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> auf 100° erhältliche braunschwarze, mäßig feste *Harz*, ist in Aceton, Ä., Bzl., Chlf., CCl<sub>4</sub>, Tetralin l., wl. in Bzn., A. u. Ameisensäureester; Erweichungspunkt 115°, E. 110°, Morawski'sche Rk. negativ. — *α-Bromnaphthalin*, gibt beim Erhitzen mit *Glykolid* in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> auf 130° ein schwarzes, mäßig sprödes, *asphaltartiges Prod.*, l. in CCl<sub>4</sub>, Chlf., Tetralin, Bzl., wl. in Ä., Ameisensäureester, Eg., unl. in Aceton, A. u. Bzn., Erweichungspunkt 67°, E. 50°; Morawski'sche Rk. negativ. — Die beim Erhitzen von *α-Bromnaphthalin* mit *Oxalsäure* in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> auf 100° gewonnene schwarze, *pechartige, harzige M.* ist in Aceton, Ameisensäureester, Chlf., Bzl., CCl<sub>4</sub> u. Tetralin l., in Ä. wl., in Bzn. u. A. unl.; Erweichungspunkt 80°, E. 68°; Morawski'sche Rk. schwach violett. (D. R. P. 398 256 Kl. 12o vom 24/10. 1920, ausg. 8/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 354 864; C. 1922. IV. 397.)

SCHOTTLÄNDER.

**Ignaz Kreidl**, Wien, *Darstellung von harzartigen Produkten*, dad. gek., daß man die monomeren Di-(arylolefin)-ketone bezw. Arylolefinketone von der allgemeinen Formel: R·(CH : CH)<sub>n</sub>·CO·(CH : CH)<sub>n</sub>·R<sup>1</sup> u. R·(CH : CH)<sub>n</sub>·CO·R<sup>2</sup>, R u.

$R^1 = \text{Aryl}$ ;  $R^2 = \text{Aryl oder Alkyl}$ ;  $n = 1$  u.  $2$ , über ihren F. erhitzt. — Z. B. wird *Dibenzylidenacetone*, F. 112—112,5°, ca. 8 Stdn. im  $\text{CO}_2$ -Strom auf ca. 170—180° erhitzt. Man erhält ein rotbraunes, sprödes, nicht destillierbares, in Ä., Bzl., KW-stoffen, Chlf. u. Tetrahydronaphthalin II., in Terpentinöl u. fetten Ölen mäßig l., in A. wl., in Bzn. u. PAc. unl. Harz. Die Lsgg. hinterlassen nach dem Verdunsten des Lösungsm. einen festhaftenden, dauerhaften, licht-, luft- u. wasserbeständigen Lacküberzug. — *Dicinnamylidenacetone*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} : \text{C}_6\text{H}_5$  :  $\text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} : \text{H}$ , F. 142°, gibt analog ein rotbraunes Harz, F. 130—145°, von ähnlichen Eigenschaften. — *Anisalcinnamalacetone*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot (\text{CH} : \text{CH} : \text{CO} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4) : \text{CH} : \text{CO} : \text{H}$ , F. 138° gibt ein Harz, F. 135—140°. — *Anisalacetone*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot (\text{CH} : \text{CH} : \text{CO} : \text{CH}_3) : \text{CH} : \text{CO} : \text{H}$ , F. 72° ein rötlichgelbes, springhartes, durchsichtiges Harz vom F. 50—60°, — u. *Cinnamylidenacetone*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} : \text{CH}_3$ , F. 68°, ein Harz vom F. 55—70°. Die Löslichkeitseigenschaften dieser Harze entsprechen denjenigen des Harzes aus Dibenzylidenacetone. Infolge der Licht-, Luft- u. Wasserbeständigkeit eignen sich die Prodd. ganz besonders zur Herst. von *Lacken* auf Holz, Metall u. Glas. Als Lösungsmm. kommen vornehmlich Bzl.-KW-stoffe, gechlorte  $\text{CH}_4$ -KW-stoffe, wie Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , Di- u. Trichloräthylen, Ä. u. Tetrahydronaphthalin in Betracht. (D. R. P. 397603 Kl. 12o vom 5/4. 1922, ausg. 28/6. 1924. Oc. Prior. 30/3. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

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

**B. M. Margosches und Wilhelm Hinner**, *Über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette*. IV. Verhalten gegen Jod-Jodsäurelösungen. (III. vgl. S. 1032.) Bei der Einw. der braunen alkoh. oder wss. J-Lsgg. auf Fette haben Vff. die Anlagerung von JOH an die ungesätt. Bindungen festgestellt u. so das Auftreten von HJ erklärt. Da die mit den braunen J-Lsgg. erhaltenen J-Zahlen tiefer als die Hüblschen Zahlen liegen, versuchen Vff. durch Beseitigung der störenden HJ die JOH-Addition zu befördern. Carbonate u.  $\text{KJO}_3$  erweisen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in A. als ungeeignet. Vff. benutzen mit Erfolg  $\text{HJO}_3$ , welche in 2 Teilen W. gel. sich in 100 Teilen A. nicht ausscheidet. Die J-Zahlen ergeben sich aus den J-Bestst. der angesäuerten Lsgg., wobei die Differenz der Werte zwischen Leervers. u. eigentlicher Best. in Ggw. von Fett die J-Zahl ergibt. Durch Leervers. u. Best. in Ggw. von Fett in neutraler Lsg. wird die entstandene HJ ermittelt, da diese durch  $\text{HJO}_3$  umgesetzt u. in J zurückverwandelt u. durch das gefundene Minus an  $\text{HJO}_3$  erkannt wird. Die Titerbeständigkeit der  $\text{HJO}_3$ -Lsgg. ist gering. Die Titerabnahme beträgt nach 17 Tagen bei Aufbewahrung im Dunkeln 20,41%, bei Aufbewahrung im Licht 43,06%.

Vff. bestimmen die J-Zahlen von *Ölsäure*, *Olivenöl* u. *Mohnöl* mit alkoh. J- $\text{HJO}_3$ -Lsgg. Bei den beiden letzten Fetten setzen Vff. etwas  $\text{CCl}_4$  hinzu. Nach 2 bis 24 Stdn. sind die Werte der Hüblschen Zahl erreicht. Ein gleicher Erfolg wird mit J-Lsgg. in Eg. nach Zugabe von  $\text{HJO}_3$  bei der Best. von Ölsäure erreicht. Bestst. von Ölsäure u. Mohnöl mit wss. J-KJ-Lsgg. geben bei Zusatz von  $\text{KJO}_3$  u. 24-std. Einw. fast die Hüblschen Zahlen. Nur KJ-arme Lsgg. (J : KJ = 1 : 1) geben brauchbare Werte. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 47. 349 bis 355.)

K. LINDNER.

**B. M. Margosches, Wilhelm Hinner und Ludwig Friedmann**, *Über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette*. V. Wirkungsweise alkoholischer Jodlösungen. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die im 1. Teil (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 97; C. 1924. I. 2648) mitgeteilten günstigen der Hüblschen Zahl entsprechenden Jodzahlwerte, die Vff. für Ölsäure u. andere Fette bei Einw. alkoh. J-Lsgg. erzielten, werden bei erneuter Prüfung des Verh. alkoh. J-Lsgg. nicht wieder erhalten. Die Zahlen fallen beträchtlich niedriger aus. Ähnlich ungünstige Ergebnisse gibt WALLER (Chem.-Ztg.

19. 1786) an. Vf. stellen fest, daß bei gealterten alkoh. J-Lsgg. sich reichlich HJ gebildet hat, welche die J-Aufnahme beeinträchtigt. Vf. erhalten mit nahezu gesätt. alkoh. Lsgg. Jodzahlen für *Ölsäure*, die der Hüblschen Jodzahl entspricht. Eine Aufklärung für die schwankenden Werte mit den verd. J-Lsgg. haben Vf. nicht gefunden. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 205—7. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.)

**J. Bonnet**, *Das Traubenkernöl*. Die Trennung der Kerne von den Trestrern, das Mahlen, Trocknen u. Extrahieren mit  $C_2HCl_3$  u. die Verwendung der Abfälle ist beschrieben. (Rev. chimie ind. 33. 97—100. Nach Bulletin des Matières grasses 1923. Nr. 8.)

**H. Oestermann**, *Beitrag zur Anlagerung von Brom an Fette und Öle*. Bei der Nachprüfung des Verf. von SABALITSCHKA u. DIETRICH (S. 254) wurden bei Erdnuß-, Lein-, Olivenöl, Lebertran u. Ölsäure Werte gefunden, die mit denen nach HÜBL-WALLER ermittelten gut übereinstimmten. Bei Ricinusöl wurde dagegen das überschüssige Br nicht restlos abgegeben; es scheint auch eine Br-Substitution stattzufinden. Bei techn. Olein u. bei Lanolin versagte das Verf. Verwendet wurden Platten von  $3,2 \times 6$  cm, u. zwar geschliffene Objektträger, als Gefäß zur Rk. ein Wäagegläschen von 5 cm lichter Weite u. 9,2 cm Höhe, sowie geringere Mengen Öl. (Pharm. Ztg. 69. 663—64.)

**Rob. Jungkunz**, *Über ein colorimetrisches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in sauerstoffentwickelnden Salzen und Waschmitteln*. Vf. benutzt die B. der gelben Lsgg. von Perpolybdänsäure zur analyt. Best. von aktivem O. Als Vergleichsfl. dient  $\frac{1}{10}$ -n.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg., die in der Farbe einer Perpolybdänsäurelsg. entspricht, welche aus gleichen Teilen einer 0,8% akt. O enthaltenden Lsg., 20%ig. Citronensäurelsg. u. 10%ig.  $NH_4$ -Molybdatlsg. entsteht. Vf. prüft  $NaO_3$ , Na-Perborat, perborathaltiges Waschlupfer u. K-Persulfat. Letzteres gibt die Gelbfärbung nicht. Zum Ansäuern kann bei Abwesenheit von Phosphaten auch  $H_2SO_4$  benutzt werden. Bei Prüfung auf Phosphate ist auf akt. O Rücksicht zu nehmen. Zur qualitativen Prüfung genügt es, 1 g Substanz in wenig W. zu lösen u. einen Überschuß von 20%ig. Citronensäurelsg. zuzusetzen. Die Gelbfärbung tritt sofort auf. Zur quantitativen Best. löst Vf. 10 g Substanzen in 50—60 g w. W., fügt einen Überschuß von Citronensäure hinzu u. füllt auf 250 ccm auf. Dann wird mit 1 g Kieselgur durchgeschüttelt u. filtriert. 5 ccm des Filtrates werden mit 5 ccm Citronensäurelsg. + 5 ccm Molybdatlsg. umgesetzt u. mit der geeichten  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. verglichen. (Seifensieder-Ztg. 51. 463—64. Basel.) K. LI.

**Rob. Jungkunz**, *Nachweis und Bestimmung von Boraten in Seifen und Waschlupfern*. Der qualitative Nachweis von Boraten in Seife gelingt leicht durch Prüfung der schwach salzsauren Lsg. (1% HCl Überschuß in der Lsg.) mit Kurkuminpapier. Dieses wird mit 0,2%ig. alkoh. Kurkuminlsg. dargestellt u. gibt mit freier Borsäure insbesondere beim Trocknen Rotfärbung. Mit 2%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg. wird die rote Farbe blau. Die quantitative Best. von Boraten in  $Na_2CO_3$  enthaltenden Waschmitteln führt Vf. nach einer bereits beschriebenen Methode azidimetr. durch. Seifen, die  $Na_2CO_3$  oder Salze kaum enthalten, werden gel., mit HCl angesäuert u. von den abgeschiedenen Fettsäuren filtriert. Dann wird mit  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH-Lsg. unter Verwendung von Methylorange neutralisiert u. schließlich die Borsäure nach Zusatz von Mannit unter Verwendung von Phenolphthalein titriert. (Seifensieder-Ztg. 51. 349—50. Basel.)

K. LINDNER.

**Ernst Wecker**, Heilbronn a. N., *Abtrennung flüchtiger Stoffe von schweren oder nichtflüchtigen*, z. B. von Fettsäuren aus Ölen oder Fetten, 1. dad. gek., daß in das auf höhere Temp., zweckmäßig z. B. 220—280° erhitzte, unter niederem Druck, z. B. 30—40 mm Hg stehende Gut, z. B. das Öl, geeignete Fil., wie W., Bzl., Toluol,

A. usw., in feiner, vorteilhaft nebelartiger Verteilung u. zweckmäßig im vorgewärmten Zustande eingeleitet werden. — 2. dad. gek., daß als Träger der fein verteilten Fl. neutrale Gase, wie H, CO<sub>2</sub>, N oder überhitzter Dampf, oder Gemische solcher, zweckmäßig mit erhöhter Temp. verwandt werden. — Das Verf. kann derart durchgeführt werden, daß die zu behandelnden Prodd. (Öle oder Fette) in fl. Zustände in kontinuierlichem Strome durch hintereinandergeschaltete Reaktionsgefäße von zweckmäßig geringer Füllung unter solcher Regelung der Geschwindigkeit geleitet werden, daß die abfließenden Prodd. von den flüchtigen Anteilen prakt. befreit sind. Schädliche Nebenwirkungen auf das Öl oder Fett werden bei diesem Verf. vermieden. (D. R. P. 397332 Kl. 23a vom 21/3. 1923, ausg. 24/6. 1924.)

OELKER.

Theodor Legradi, Wien, *Herstellung von Rasierpulver*, dad. gek., daß der Seifenkörper aus reiner K-Seife, besonders K-Kernseife, hergestellt u. nach Bedarf in bekannter Weise mit Zusätzen versehen wird. — Während eine K-Seife aus K-Stearat im Stück nicht schäumt, tut dies ein aus ihr gewonnenes Pulver besser als die bisher bekannten Rasierseifen; gegenüber Rasierpulver aus gepulverter Na-Seife zeigt das Prod. eine leichtere Löslichkeit in W., so daß es, auf den nassen Pinsel gebracht, schnell zum Schäumen gelangt. — Zweckmäßig wird die Entwässerung der K-Seifen im Siedekessel bis auf ca. 75% u. mehr Fettsäuregehalt getrieben, gegenüber dem bisher üblichen Gehalt von höchstens 67%. (D. R. P. 391163 Kl. 30h vom 8/3. 1922, ausg. 9/7. 1924. Schwz. P. 104568 vom 1/11. 1922, ausg. 1/5. 1924. D. Priorr, 7/3. u. 7/10. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

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

A. Naigolé, *Graf Hilaire de Chardonnet, der Erfinder der Kunstseide*. Kurze Schilderung des Lebenslaufs Chardonnets u. der Entw. seiner Erfindung. (Melliands Textilverb. 5. 461—62.)

SÜVERN.

Gabriel Bertrand, *Untersuchungen über das Ersticken der Cocons der Seidenraupe. Studium eines Verfahrens mittels Chlorpikrins*. Ausführlichere Wiedergabe der S. 774 referierten Arbeit. Zum Abtöten wird Chlorpikrin, CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, verwendet, nicht, wie S. 774 irrtümlicherweise angegeben, Chlorpikrinsäure. (Ann. Inst. Pasteur 38. 529—62. Bull. soc. encour. industrie nationale 123. 519—47.)

BEHRLE.

—, *Die Entwicklung der Asbestindustrie 1871—1924*. (India Rubber Journ. 68. 109—13.)

BEHRLE.

Friedrich von Höfle, *Bayerische Papiergeschichte*. (Forts. zu S. 774.) Angaben über die Papiermühlen bei Mering, in Schrobenhausen, Stockau, Thierhaupten, Obergries, Gmund a. T., bei Miesbach, in Raitenhaslach, Weiding, Landshut, Deggen-dorf u. Marienthal. (Papierfabr. 22. 293—96. 319—21. 329—33.)

SÜVERN.

Rudolf Lorenz, *Einführung in die Kolloidwissenschaft für Papierfachleute*. Nach Bemerkungen über die Kolloidwissenschaft in ihrem Verhältnis zur Industrie u. zu den verwandten Naturwissenschaften wird eine Systematik der Kolloide gegeben u. bei der Besprechung der Methodik der papiertechn. Kolloidchemie wird die Sedimentationsanalyse, die Best. des Quellgrades von Gallerten u. Papierfasern, die Elastizitätsbest. einzelner Fasern, Messung der Luft- u. Gasdurchlässigkeit, die Dispersoidanalyse des Gelzustandes, Ultrafiltration, Oberflächenspannung u. die Röntgenunters. behandelt. Weitere Angaben beziehen sich auf die Leimung mittels verschiedener Mittel, die Beschleunigung der Fasermahlung im Holländer durch chem. Zusätze u. die Entquellung. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft. 43—59.)

SÜVERN.

**Wilhelm Stiel**, *Über den Energiebedarf der Papiermaschine*. Überblick über die Energieverhältnisse neuzeitlicher Maschinen. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft 80—98.) SÜVERN.

**P. M. Hoffmann Jacobsen**, *Ein neues Verfahren zur schnellen Bestimmung der Holländermahlung*. Das Verf. beruht auf der Ermittlung der Gramme Stoffaufgabe auf 1 Meter Schneide eines besonderen Messers. (Papierfabr. 22. 265—70. Nach Svensk Pappers Tidning 1923, Nr. 22.) SÜVERN.

**Th. E. Blasweiler**, *Der Einfluß des Mahlungsgrades auf Festigkeit und Selbstleimung der Papiere*. Mitgeteilte Versuchsreihen zeigen den starken Einfluß des Mahlungsgrades auf Festigkeit u. Selbstleimung der Papiere. In gleichem Schritt ändern sich Griff, Klang, Transparenz usw. Selbstleimung dürfte durchschnittlich erst bei einem Mahlungsgrade um 70° herum in hinreichendem Maße auftreten, das ist ungefähr der in der Praxis gebräuchliche Mahlungsgrad für fettreiches Pergament-Ersatzpapier. Die Reißlänge nimmt bis zu dem in der Praxis gebräuchlichen höchsten Mahlungsgrade kontinuierlich zu, während die Dehnung ihr Maximum oft bei einem tiefer liegenden Mahlungsgrade erreicht hat. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft 75—79.) SÜVERN.

**Carl Fenchel**, *Die Leimung mit Kautschukmilch*. Auf Grund über einen längeren Zeitraum ausgedehnter Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß der Ersatz der gesteigerten Normalien, der nur Wochen, bei Lumpenpapieren einige Monate dauert, sehr teuer erkauft ist. Höchstens bei einigen Spezialpapieren kann die Kautschukleimung prakt. Bedeutung haben. (Papierfabr. 22. 313—17.) SÜVERN.

**Ernst Strupp und Paul Rose**, *Kreide als Füllstoff für Papier*. Gründe gegen die Verwendung gestäubter Kreide liegen nicht vor, sie ist auch bei stark saurer Stoffmasse verwendbar. (Papierfabr. 22. 318—19. Darmstadt.) SÜVERN.

**Anton D. J. Kuhn**, *Mittel und Wege zur Verbilligung der Herstellungskosten in Zellstoff- und Papierfabriken*. Vorschläge für die Laugenbereitung, die Holzaufbereitung, das Kochen u. die Stoffbehandlung. (Papierfabr. 22. 325—28. Liebenwerda.) SÜVERN.

**Gustav Becker**, *Die Verwendungsweise der Gummiwalzen in der Papierfabrikation*. Es wird ausgeführt, in welcher Weise Gummiwalzen für die einzelnen Spezialmaschinen der Papierindustrie Anwendung finden. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft 114—19. Heidenheim a. d. Brenz.) SÜVERN.

**W. Herzberg**, *Mitteilungen aus dem Staatlichen Material-Prüfungsamt Berlin-Dahlem*. (Vgl. S. 566.) Satiniertes Druckpapier mit Schreibleimung muß ebenso leimfest sein wie Schreibpapier. Es wird mitgeteilt, welche Anforderungen engl. Zollbehörden an Pergamentpapier stellen. Ein als „Pure Leinen“ bezeichnetes Papier ausländ. Herkunft bestand aus 60% Baumwolle u. 40% Holzzellstoff. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft 120e—h.) SÜVERN.

**P. M. Hoffmann Jacobsen**, *Studien über einige Papiereigenschaften*. Verss. über Reißlänge, Eigenreißlänge u. Adhäsion. Vorschläge für Änderung einiger Bezeichnungen. (Svensk Pappers Tidning 1923, Nr. 23; Papierfabr. 22. 277—84.) SÜ.

**E. Belani**, *Papyroplastik*. Die Herst. von Papierhohlkörpern, besonders Versandgefäßen durch die Gesellschaft für Papierhohlkörper und Maschinenanlagen m. b. H. in Penig, Sachsen, wird beschrieben. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft 99—108.) SÜVERN.

**J. Frère**, *Die Herstellung von wasserdichtem Papier und wasserdichter Pappe*. Die Verwendung von Fetten, Seifen, Ölen, Leimen, Paraffin, Harzen u. harzsauren Salzen, Teer, Pech, Asphalt, Montanwachs, Wachsemlusionen, Latex u. S. ist beschrieben. (Rev. des produits chim. 27. 397—402.) SÜVERN.

**Rudolf Sieber**, *Über Klassifizierung von Zellstoffen für Papiererzeugung*. Gedanken zu einem zeitgemäßen Thema. Bei der Schaffung eines Klassifizierungs-

systems. haben Bedeutung; Weiße u. Farbe, Reinheit, Festigkeitseigenschaften, Aufschlußgrad, Bleichbarkeit, die Eigenschaften rösch u. schmierig, Raumgewicht, Weiche u. Härte, schädliches Harz, Asche, Vergilbungsneigung, Verwendungsmöglichkeit für Spezialzwecke. Die in neuerer Zeit zur Ermittlung dieser Eigenschaften gemachten Vorschläge werden besprochen. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft. 59—65.)

SÜVERN.

**Willi Schacht**, *Zellstoffaufschluß durch Chlorierung*. (Vgl. Papierfabr. 21. 521; C. 1924. I. 976 u. II. 130.) Der Chloraufschluß der Zellstoffherzeugung ist zunächst nur da angebracht, wo Kraft sehr billig ist. Der beste Chlorierungsaufschluß liefert immer einen Zellstoff, der sich durch große Härte gegenüber den anderen Zellstoffarten auszeichnet, also für Schreibpapier brauchbar ist. Diese Härte steigert die Schmierigkeit des Ganzzeugs in den Papierfabriken beträchtlich, wodurch die Arbeitsgeschwindigkeit der Papiermaschinen herabgemindert wird. Die Beweglichkeit des de Vains-Stoffes steht sowohl in der Zellstoff- als in der Papierfabrikation den nach den alten Verff. hergestellten Stoffen nach. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft. 72—74.)

SÜVERN.

**E. Eisenbeiß**, *Erfahrungen mit der Verbrennung von eingedickter Sulfitablauge*. Es macht keine Schwierigkeiten mehr, eingedampfte Sulfitablauge kontinuierlich u. unter bestem Wirkungsgrade als Zusatz zur Kohlenfeuerung restlos zu verheizen. Für eine Eindampfanlage sind erforderlich: selbstreinigende Heizflächen u. Unempfindlichkeit der Anlage gegen das für die Neutralisierung angewendete  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft. 108—14.)

SÜVERN.

**C. G. Schwalbe und Kurt Berndt**, *Die Herstellung von magnesiahaltigen Sulfitkochlaugen*. Es wurde versucht, aus den Abfallsalzen der Kaliindustrie (reiner  $\text{MgCl}_2$ - oder  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. sowie Kaliendlauge)  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ -Lauge herzustellen. Ob solche Lsgg. vor reinen  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ -Laugen Vorteile haben, wird untersucht. (Papierfabr. 22. Fest- u. Auslandsheft 65—71. Eberswalde.)

SÜVERN.

**J. A. Palmer**, *Die Darstellung von Linoleum*. Zusammenfassende Erörterung der Aufbereitung der Rohstoffe, deren wichtigste Leinöl u. Kork sind, der Darst. des *Linoleums* selbst, verschiedener Arten des *Linoleums* u. der chem. Umsetzungen, die bei der Aufbereitung des Leinöls eintreten. (Chem. Trade Journ. 75. 9—10. Lancaster [Pa.])

RÜHLE.

**Gustav Durst**, *Zur Bestimmung der Wasserdichtheit von Geweben*. Kritik der bekannt gewordenen u. meist angewendeten Prüfungsverff. (Melliands Textilber. 5. 473—77.)

SÜVERN.

**Brown Company**, Portland, Maine, V. St. A., *Behandlung von Faserstoffen mit Flüssigkeit und zum Abtrennen der von ihnen mitgeführten Flüssigkeit in aufeinanderfolgenden Arbeitsgängen*. 1. dad. gek., daß in den einzelnen Arbeitsgängen die aus dem die Arbeitsgänge der Reihe nach durchlaufenden Faserstoff abgetrennte Fl. nach ihrer Verd. mit aus den folgenden Arbeitsgängen herrührender Fl. im Kreislauf wieder in den sie liefernden Arbeitsgang zurückkehrt. — 2. dad. gek., daß zur Einleitung der Verd. der in den einzelnen im übrigen getrennte Kreisläufe darstellenden Arbeitsgängen auf das Fasergut einwirkenden Wasch- oder Behandlungsfl. in oder vor dem letzten Arbeitsgang gegebenenfalls beschränkte Mengen von W. oder Abwässern o. dgl. zugeführt werden. — 3. dad. gek., daß die Verb. der einzelnen getrennten, kreislaufförmigen Flüssigkeitsströmungen der einzelnen Arbeitsgänge durch einen sie verbindenden, abgestuften, im übrigen kontinuierlichen Mischvorgang geschieht, in welchem die nach dem letzten Arbeitsgang hin an Verd. zunehmenden, aus dem Faserstoff abfließenden Waschwässer die Verd. der in ihre Arbeitsgänge zurückfließenden Fl. bewirken. — 4. dad. gek., daß die aus dem Faserstoff abgeschiedene Fl. zwecks möglicher Entfernung mitgeführter

Luft u. der möglichsten Verhinderung des Mitreißens von Faserstoff vor ihrer Vermischung mit dem Verdünnungsmittel der Außenluft in möglichst hoher Schicht ausgesetzt wird. — Die zur Durchführung des Verf. dienende Einrichtung besteht aus einer Anzahl je einen Misch- u. einen Rührbehälter u. einen damit abwechselnden Abtrennbehälter für den Faserstoff enthaltenden Abteilungen, welche miteinander in Verb. stehen. — Es wird eine vollkommene Waschung des Zellstoffs unter Zuhilfenahme nur geringer Mengen von Waschl., die die wiederzugewinnende Lauge nicht wesentlich verdünnen können, u. unter Vermeidung von Zellstoffverlusten u. der schädlichen Wrkg. des Schäumens erreicht. (D. R. P. 396263 Kl. 55c vom 5/3. 1920, ausg. 4/6. 1924.)

OELKER.

**Champion Coated Paper Company**, Hamilton, Ohio, übert. von: **Logan G. Thomson**, Cincinnati, Ohio, *Herstellung von Papier*. — Man bereitet aus Sulficellulosebrei oder anderem Papierstoff in üblicher Weise Papier, imprägniert dieses mit etwa 14% seines Gewichtes Glycerin o. dgl. u. überzieht es dann mit einer Substanz, welche, wie z. B. Porzellanerde o. dgl., geeignet ist, die nicht trocknende Substanz in dem Papier zurückzuhalten. — Es wird trotz des Überzuges ein biegsames, nicht brüchiges Papier erhalten. (A. P. 1490523 vom 14/3. 1921, ausg. 15/4. 1924.)

OELKER.

**Friedrich May** und **Josef Ehrlich**, Wien, *Dauernd feuchtes, unmittelbar zum Kopieren zu benutzendes Papier*, dad. gek., daß das Papier mit Lsgg. getränkt ist, welche hygroskopische Stoffe, insbesondere Metallsalze, wie  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  u. dgl., u. einen Zusatz von A. enthalten. — Durch den Zusatz von A. zur Tränkungsfl. wird die Kopierfähigkeit bedeutend erhöht u. damit die Verwendung von Metallsalzen als hygroskop. Zusatzmittel zur Tränkungsfl. verbessert. Ferner werden infolge des Zusatzes von A. Teerfarbstoffe, welche hauptsächlich bei Schreibmaschinen zur Verwendung kommen, weit schneller gel., als dies W. vermag. (D. R. P. 398564 Kl. 55f vom 24/2. 1923, ausg. 7/7. 1924. Oe. Prior. 1/8. 1922.)

OELKER.

**Diamond Decorative Leaf Company**, Stapleton, Staten Island, N. Y., *Folienpapier aus einer vorzugsweise aus Pergamypapier bestehenden Papierunterlage* u. aus einer an dieser haftenden Bronze- oder Farbenbronze- oder Farbfolie, dad. gek., daß diese Papierunterlage auf der Folienseite einen an sich bekannten Wasserglasüberzug hat. (D. R. P. 398073 Kl. 22g vom 4/10. 1921, ausg. 1/7. 1924.) KA.

**Emil Eisenbeiß**, Perlen b. Luzern, Schweiz, *Verfahren zum Überführen von Sulfitablauge in trockenem Zustand*, 1. dad. gek., daß die vorkonz. Ablauge mit bereits getrocknetem Laugenrückstand von kleinstückiger Form oder mit ähnlich wirkenden Stoffen gemischt u. diese Mischung einem Trockenverf. unterworfen wird. — 2. dad. gek., daß die Vermischung durch Ausspritzen der fl. Lauge mittels h. Gase auf den Laugentrockenrückstand erfolgt. — Die Zuführung der fl. Lauge wird so geregelt, daß die zugeführten feuchten Laugenspritzer von den trockenen Laugenteilchen vollkommen aufgenommen oder umhüllt werden. Die ganze, in ein lockeres loses Material verwandelte M. wird dann durch h. Gase ohne Schwierigkeit von den Resten des W. befreit. Die h. Gase werden im Gegenstrom zum Trockengut geführt, ebenso ein Teil der bereits getrockneten Lauge im geschlossenen Kreislauf im Gegenstrom zu den Trockengasen. An Stelle von getrocknetem Laugenrückstand lassen sich andere aufsaugungsfähige Stoffe, wie Torf oder Flugasche, verwenden. (D. R. P. 396261 Kl. 55b vom 28/12. 1922, ausg. 27/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Gustav Mosebach**, Nordhausen a. H., *Wiedergewinnung der Lauge aus aufgeschlossenem Zellstoff*, dad. gek., daß der Zellstoff mit der unverd. Lauge unter Durchbrühen auf ungefähr 70° erhitzt u. die Lauge ausgepreßt wird, hierauf der ausgepreßte Zellstoff mit Heißwasser von etwa 70° behandelt, durchgerührt u. dieses

Heißwasser, das ungefähr 10% Lauge enthält, abgepreßt wird. — Gegenüber dem bisher üblichen Auswaschverf., bei dem ein Eindampfen stattfinden mußte, wird an Heizmaterial sowie an Zeit gespart. (D. R. P. 398041 Kl. 55b vom 8/8. 1923, ausg. 1/7. 1924.) OELKER.

**Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.**, Elberfeld, übert. von **Arthur Zart** und **Leonhard Monkemeyer**, Oberbruch, *Aufarbeitung des Kupfercelluloseschlammes*. Man erhitzt den Schlamm in Autoklaven etwa 3 Stdn. auf 3 atm. Dabei geht der organ. Bestandteil in Lsg. u. das Cu fällt als Cu<sub>2</sub>O vollkommen aus. Die übrigbleibende braune Lsg. enthält Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (A. P. 1490499 vom 20/10. 1923, ausg. 15/4. 1924.) KAUSCH.

**Frederick Kaye**, Manchester, Engl., *Herstellung von gemusterten Papieren, Lederersatz, Linoleumersatz usw.*, bei welchem auf eine Grundschrift aus Papierbrei andersfarbige Papierbreimuster aufgebracht u. durch Druck mit der Druckerschicht vereinigt werden, dad. gek., daß mehrere verschiedenfarbige Papierbreimuster von gleicher Dicke derart auf die Grundschrift aufgebracht werden, daß sich diese Muster in ihren Umrissen derart ergänzen, daß auf der Grundschrift eine volle Musterungsschicht von überall gleichmäßiger Dicke entsteht. — Es werden besonders schöne, haltbare Muster erzielt. (D. R. P. 397891 Kl. 55f vom 15/12. 1922, ausg. 30/6. 1924.) OELKER.

**Edmund L. Zukoski**, St. Louis, Missouri, *Behandlung von Sägemehl*. Man unterwirft das Sägemehl der Einw. einer Lsg. eines Alkalisilicats (etwa 1 Teil Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> auf 64 Teile W.), entfernt nach etwa 24 Stdn. die Fl., wäscht den Rückstand u. verwendet ihn dann in Verb. mit zementartigen Stoffen zur Herst. von plast. MM., Isoliermaterialien, Formmassen u. dgl. — Durch die Behandlung mit der Alkalisilicatlg. werden dem Sägemehl alle Stoffe entzogen, welche ein gutes Abbinden des Zementes verhindern. A. P. 1490719 vom 8/3. 1922, ausg. 15/4. 1924.) OELKER.

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

**Jerome J. Morgan**, *Tiefemperaturteer aus bituminösen Kohlen*. (Vgl. MORGAN u. SOULE, Ind. and Engin. Chem. 15. 693; C. 1924. I. 383). Vf. erörtert die verschiedenen in Deutschland, England u. den Vereinigten Staaten üblichen Verff. zur Darst. solchen *Urteers* u. seine Zus. an Hand von Tabellen u. Schaubildern. (Chemistry and Ind. 42. 1178—82. 1923. New York, Columbia Univ.) RÜHLE.

**M. E. Mueller**, *Natriumcyanid als ein Nebenprodukt der Koksbereitung*. Das im A. P. 1413762 (C. 1922. IV. 192) angegebene Verf. beruht darauf, daß die Gase vor der Entfernung von NH<sub>3</sub> durch in W. suspendiertes Cu<sub>2</sub>S u. CuCN geleitet werden. In Ggw. von NH<sub>3</sub> binden diese Verb. sehr stark HCN unter B. ll. Doppelcyanide von Cu u. NH<sub>3</sub> verschiedener Zus. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu(CN)<sub>4</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu(CN)<sub>3</sub>. Da Cu kann aus diesen Verb. weder in Ggw. von Eisen oder Stahl noch durch H<sub>2</sub>S entfernt werden. Durch Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird jedoch unter B. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abspaltung von HCN CuCN gefällt. Vf. bespricht dann den Fabrikationsgang, da das Gas noch andere Bestandteile enthält. Die gewonnene Blausäure wird in NaOH geleitet. Eine danach gebaute Anlage der Semet-Solvay-Co. in Ashland hatte gute Erfolge. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 978—80. Syracuse.) BEHRENDT.

**W. Forbes-Leslie**, *Die Ölschiefer von Somerset*. Vf. bespricht zusammenfassend die Bedeutung der *Ölschiefer* im Hinblick auf die sich erschöpfenden Petroleumvorkommen der Vereinigten Staaten u. die Bedeutung der Entdeckung des *Ölschieferlagers* in Somerset für die Entw. der engl. Industrie u. des engl. Handels, u. ferner die Zus. des *Ölschiefers* unter besonderer Bezugnahme des von Somerset u. des daraus gewonnenen Öles. Die Feuchtigkeit in dem *Ölschiefer* von

Somerset belüftet sich auf 4—5%, die Asche enthält (%) SiO<sub>2</sub> 26,56, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,22, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,26, CaO 36,83, MgO 1,10, SO<sub>3</sub> 10,52, Alkalien, CO<sub>2</sub> u. Verlust 1,51; die gesamten flüchtigen organ. Stoffe betragen 33% im Mittel. Ein Destillationsvers. mit dem Schieferöl von Somerset (40 Gallonen Öl aus 1 Tonne) ergab:

0—180° Motoröl . . . . .	9,9%	280—340° Leichtes Schmieröl . . . . .	27,5%
180—220° Kerosin . . . . .	11,9%	340—410° Schweres „ . . . . .	18,7%
220—280° Gasöl . . . . .	28,2%	Wachs, Rückstand, Verlust . . . . .	3,8%

Die Fraktionen des Rohöles (D. 0,940) hatten D. 180° 0,780—0,790, 280° 0,830 bis 0,850, 410° 0,960—0,990. Der Ölschiefer enthielt nichtflüchtigen C 20—25%, N 0,8%. Das Öl enthielt S in Form von Thiophenen (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>S), leicht auswaschbar 2,4%; ungesätt. Verb. 20%; gesätt., paraffinartige Stoffe 80%. Die Menge der bei dem Destillationsvers. entwichenen Gase war 3500 Kubikfuß. (Chemistry and Ind. 43. 532—39.)

RÜHLE.

**Benjamin T. Brooks**, *Petroleum als chemischer Rohstoff*. Vf. erörtert den Stand der *Petroleumchemie*, deren Entw. noch zum Teil rückständig ist hauptsächlich wegen des Mangels an theoret. oder selbst systemat. Entw. der Chemie der aliphat. KW-stoffe, u. zeigt die verschiedenen Richtungen, nach denen wertvolle Forscher-tätigkeit erfolgen kann; sie betrifft die Darst. von KW-stoffen aus Petroleum, die Unters. neuer typ. KW-stoffe, Fragen hinsichtlich ungesätt. KW-stoffe in Schmieröldestillaten, die Unters. ungesätt. KW-stoffe hinsichtlich ihrer Oxydations- u. Verharzungsfähigkeit, ihres Schmierwertes u. ihrer Reaktionsfähigkeit mit den verschiedensten Reagentien, die Darst. trocknender Öle aus Petroleum, die Entfernung u. Verwertung von Verunreinigungen des Petroleums, wie Diolefine, Aldehyde, Spuren von metall. Seifen u. a. (Ind. and Engin. Chem. 16. 185—89. New York [N. Y.])

RÜHLE.

**H. S. Spence**, *Bentonit, ein Hilfsmittel beim Asphaltmahlen*. Asphalt backt beim Mahlen, Zusätze von gewöhnlichem Ton, Kaolin, Talk helfen nicht. Mischt man dagegen 20 Teile *Bentonit* — einen kolloidalen Ton, der sich hauptsächlich im westlichen Canada findet — zu 80 Teilen Petroleumasphalt, so erhält man bei der Zugabe des zweifachen Gewichts W. nach 2½-std. Mahlen in 12 × 12 Zoll Kugelmühlen eine feine homogene Paste, die auch nach längerem Stehen kein W. absetzt. Der Asphalt wird vor dem Mischen bis zu ½ Zoll Korngröße zerkleinert u. der Bentonit bis zu Sieb 100 gemahlen. China-Ton u. ein Mahlen des trockenen Gemisches bewähren sich nicht in dem Maße. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 986. Ottawa, Depart. of Mines Branch.)

BEHRENDT.

**Hans Stäger** und **J. P. Bohnenblust**, *Über den katalytischen Einfluß von Metallen auf Mineralöle*. (Vgl. STÄGER, Helv. chim. Acta 6. 893; C. 1923. IV. 963.) Vf. untersuchen die Einw. von Metall auf 3 Transformatorenöle in bezug auf die katalyt. Beeinflussung des Zers- oder Verschlammungsprozesses. Metallplatten von Cu, Messing, Ni, Fe, Zn, Sn, Al, Pb, Konstantan u. Rheotan wurden einmal mit der ganzen, das andere Mal mit der halben Oberfläche bei 112 ± 2° in das Öl gehängt. Versuchsdauer: 1000 Stdn. Der Schlamm wurde mit niedrig-sd. Benzin ausgeflockt. Von einer Trennung in Neutralkörper u. Säuren wurde abgesehen, gleichzeitig wurde die SZ. des filtrierten Öles bestimmt. Zum Vergleiche wurde ein Öl ohne Metall erhitzt, das ohne vorangehende Filtration titriert wurde. Die SZ. stieg von Anfang an, nach 3 Tagen blieben die Werte während 3 weiterer Tage konstant, während welcher das Öl eine schwache Trübung zeigte. Dann stieg die SZ. wieder bis zum 10. Tage u. ging während 3 weiterer Tage zurück, wobei gleichzeitig eine starke Schlamm-bildung zu beobachten war. Dieser Vorgang — zunächst Oxydation unter Säurebildung u. nachfolgende Polymerisation u. Kondensation zu einem unl. Neutralkörper (Schlamm-bildung) wiederholte sich mehrere Male. Die Erscheinung konnte auch an Hand der SZ. des gebildeten

Schlammprod. bei den Ölen mit Katalysator verfolgt werden. Die Säurebildung wird durch die Metalle gefördert, zuerst ein Ansteigen der Werte, dann ein Abfallen. Cu, Messing, Rheotan, Konstantan erhöhen die SZ. stark, alle ändern nur in geringem Maße. Mit der Vergrößerung der aktiven Oberfläche (ganz eingetauchte Platte) nimmt die B. der Säure u. des Schlammes zu. Stark schlammbildend wirken Cu, Messing, Pb, Rheotan, Konstantan, Sn.

Vf. untersucht dann die Löslichkeit der verschiedenen Metalle. Cu, Messing, Zn werden bei ganz eingetauchter Metallplatte etwas gelöst, bei halbeingetauchter Platte findet infolge Oxydation an der Grenzschicht eine Gewichtszunahme statt. Al wird nicht angegriffen, während die halbeingetauchte Platte stark oxydiert wird. — Es wurde dann der Gehalt des Schlammes an Asphaltogensäuren u. Metall untersucht. — Der O-Gehalt des Öles nimmt verhältnismäßig stark zu. Der öllösliche Anteil des Schlammes enthält mehr Säuren als der unl. Anteil. Vf. stellt dann Bruttoformeln für einzelne Asphaltogensäuren — sie enthalten 2 OH-Gruppen — für die verschiedenen Metalle auf, u. bestimmt die Mol.-Geww. (264 bis ~ 650). — Zum Schluß berichtet Vf. über den von den anderen Metallen abweichenden Einfluß des Pb. Das Öl ist nach 1000 Stdn. nur schwach rosa gefärbt — es entstehen wahrscheinlich keine asphaltähnlichen Körper. Öllösliche Säuren werden nicht gebildet, die im Öl enthaltenen Säuren werden als Pb-Salze gefällt. Neben den Säuren von oben bildet sich ein sauerstoffreicherer, erdölharzähnliches Prod. — eine Monooxycarbonsäure. Die Oxydationswirkung des Öls auf die Bleiplatte wird an Hand von Photographien erläutert. (Bulletin des Schweizer. Elektrotechn. Vereins 1924, Heft 3, 13 Seiten. Sep.; A.-G. BROWN, BOVERI & Co. Baden.) BEHRENDT.

P. Razous, *Die Verkohlung und die Destillation des Holzes*. (Vgl. Ind. chimique 11. 12; C. 1924. I. 2040). Es werden transportable Anlagen für die *Verkohlung u. Dest. des Holzes* besprochen u. anschließend die Verwertungsmöglichkeiten für die verschiedenen Arten *Holzkohle*. (Ind. chimique 11. 252—53.) RÜHLE.

A. H. Gibson, *Die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung von der arbeitenden Gasmasse in einem Verbrennungsmotor*. (Philos. Magazine [6] 47. 883—95.) KYR.

C. Norman Kemp, *Die X-Strahlenanalyse von Kohle und eine neue X-Strahlenprüfungsvorrichtung*. Vf. versucht, aus der Absorptionswrkg. von *Kohle* oder *Koks* bei Röntgenstrahlen auf Inhomogenitäten in dem untersuchten Material zu schließen. Sind stärker oder schwächer absorbierende Einschlüsse stellenweise enthalten, dann muß nach dem Durchgang durch das Material ein Röntgenstrahlenbündel von verschiedener Intensitätsverteilung entstanden sein. Photograph. oder mittels einer Ionisationskammer ist dies nachweisbar, u. es können daraus Rückschlüsse auf die verschieden stark absorbierenden Substanzen gezogen werden. Vor der Untersuchung wurden die Kohlen mit einer schweren Fl. getränkt oder mit Pyridin durchfeuchtet, welches dann durch eine Suspension oder Lsg. eines Ba oder Bi-Salzes verdrängt wurde. Das Ergebnis war in allen Fällen negativ. Es zeigte sich stets eine gleichmäßige Schwärzung der photograph. Platte. Daraus folgt, daß die Aschenbestandteile gleichmäßig in der Kohle verteilt sind. Aus dem Grad der Schwärzung kann auf die Menge des Aschengehaltes geschlossen werden u. diese Methode somit als Aschenanalyse Verwendung finden. Die sehr einfache Apparatur des Vfs. bestand aus einem Stahltank, der durch einen Deckel aus Isoliermaterial abgeschlossen war. Darin befand sich ein Hochspannungstransformator u. eine Coolidgeöhre (ohne besonderen Gleichrichter), deren Strahlung durch ein Fenster im Deckel austrat. Der ganze Tank war zwecks Isolierung der Röhre vom Transformator mit Öl gefüllt. Außerdem waren automat. Anordnungen getroffen, daß die Belastung der Röhre stets dieselbe blieb. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T 234 bis 236.) BECKER.

**Adolf Friedrich Müller**, Wernigerode a. H., *Wiedergewinnung der Brennstoffe aus Feuerungsrückständen, insbesondere auf Schiffen*. Das Vf. wird unter Verwendung einer Scheidefl. mittlerer Dichte ausgeführt, wobei die endgültige Trennung der durch die hydrostat. Wrkg. der Scheidefl. von den untersinkenden Schlackenbestandteilen geschiedenen schwimmenden koksartigen Bestandteile durch Umkippen des Scheidebehälters ohne Verwendung eines besonderen Trennungsmittels derart erfolgt, daß zunächst das Schwimmgut mit einem Teil der Scheidefl. u. beim weiteren Kippen erst das Sinkgut ausgeschüttet wird. Die Scheidebehälter werden zweckmäßig zu mehreren vereinigt an einer in senkrechter oder schräger Richtung umlaufenden endlosen Kette angebracht, die in einem mit dem die Scheidefl. aufnehmenden Behälter verbundenen geschlossenen Gehäuse umläuft. — Weitere Verbesserungen beziehen sich auf die besondere Ausbildung der Scheidebehälter, sowie der Führung u. der Steuerung dieser Behälter, durch die das getrennte Ausschütten der verschiedenartigen Bestandteile begünstigt wird. (D. R. P. 398399 Kl. 1a vom 4/6. 1922, ausg. 9/7. 1924.) OELKER.

**Wallace Coke, Oil and By-Products Company**, East St. Louis, Illinois, übert. von: **George W. Wallace**, East St. Louis, und **Arthur W. Warner**, Media, Pa., *Carbonisieren von Kohle*. Man erhitzt die Kohle in einer Verkokungskammer u. läßt die sich bei den anfänglichen tiefen Temp. — d. h. zu dem Zeitpunkt, wo das Material in der Kammer eine plast. Schicht bildet u. eine koksartige Struktur anzunehmen beginnt — entwickelnden Fl., Gase u. Dämpfe durch den kühlestn Teil des Materials aus der Kammer entweichen, wobei durch Aufrechterhaltung der plast. Schicht dafür gesorgt wird, daß beim nachfolgenden Carbonisieren des Rückstandes bei höherer Temp. jene Fl., Gase u. Dämpfe vor weiterer Zers. u. der Berührung mit den während dieser Arbeitsperiode sich entwickelnden h. Gasen geschützt werden. — Man erhält einen harten guten Koks bei gleichzeitiger Gewinnung wertvoller Nebenprodd. (A. P. 1490354 vom 21/12. 1921, ausg. 15/4. 1924.) OELKER.

**Hermann Meyer**, Ballenstedt a. H., *Einrichtung zur Teerdestillation mit vollständiger Ausnutzung der Wärme*, 1. dad. gek., daß sowohl in der Destillationsblase als auch in der Pechvorlage u. in dem Wärmeaustauscher Wärmeausgleichsvorrichtungen (Schlangen o. dgl.) eingebaut sind, welche durch Rohrleitungen derart mit dem höher gelegenen Rohteerbehälter in Verb. stehen, daß ein selbsttätiger Umlauf des Rohteers unter gleichzeitiger Erwärmung stattfindet. — 2. dad. gek., daß die Heizkörper für die Erwärmung des in die Destillationsblase eingefüllten Rohteers außerhalb der Blase in einer besonderen Feuerung angeordnet sind. — 3. dad. gek., daß nur ein Heizkörper u. eine Feuerung für sämtliche Destillationsblasen vorgesehen sind, wobei die Heizgase selbst noch die Destillationsblasen umspülen. (D. R. P. 397135 Kl. 12r vom 25/4. 1923, ausg. 17/6. 1924.) OELKER.

**James B. Jenson**, Salt Lake City, Utah, *Behandlung von Ölschiefer*. Man unterwirft den Schiefer in einer Mehrzahl von mit Bewegungsorganen (Rührschnecken) ausgestatteten Retorten einer Hitzebehandlung bei verschiedenen Hitze-graden, kondensiert die entwickelten Dämpfe in besonderen Kammern u. leitet dann die Kondensate über den Ölschiefer, welcher sich in der am höchsten erhitzten Kammer befindet, wodurch feste Kohlentelchen u. dgl. sich auf dem erschöpften Schiefer abscheiden u. mit diesem entfernt werden. (A. P. 1490213 vom 18/9. 1919, ausg. 15/4. 1924.) OELKER.

**William Davis Merry Howard**, Boston, Mass., *Herstellung einer gasförmigen Brennstoffmischung*. Der Brennstoff, welcher hauptsächlich für Verbrennungskraftmaschinen verwendet werden soll, wird hergestellt, indem man ein Gemenge von fein zerstäubtem KW-stoff u. Luft mit einer Mischung aus atmosphär. Luft, freiem H u. h. Wasserdampf vereinigt. Letztere Mischung kann in der Weise erzeugt

werden, indem man Luft durch schwache HCl leitet u. sie danach mit Zn in Berührung bringt, wobei sich H u. Wasserdampf entwickelt. (A. P. 1490975 vom 15/6. 1918, ausg. 22/4. 1924.) OELKER.

Paul Nettmann, Köln a. Rh., *Einrichtung bei automatisch arbeitenden Gasuntersuchungsapparaten zur Verdichtung des bei Atmosphärendruck in den Gasraum eingesaugten Gasvolumens auf Atmosphärendruck*, gemäß Patent 387545, dad. gek., daß durch den Einbau von Capillareinsätzen in die Rohre das Arbeiten gegen beliebigen Saugwiderstand mit Sicherheit erfolgt. — Die Anordnung ist besonders bei Rauchgasprüfern wichtig, bei denen fast stets mit Saugwiderstand in den Gasleitungen zu rechnen ist. (D. R. P. 398278 Kl. 421 vom 1/12. 1923, ausg. 11/7. 1924. (Zus zu D. R. P. 387545; C. 1924. I. 949.) KÜHLING.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

—, *Über die Reaktionen von reinem, von sulfitiertem und von mit Celluloseextrakt vermischtem Quebrachoextrakt*. Es wird berichtet über die Ergebnisse quantitativer Unterss., nach dem Löwenthalverf., der Procter-Hirstschen Rk., der Bromwasserrk., der Rk. mit Gelatine u. mit Kochsalz-Gelatine, der Rk. mit HCOH u. HCl, der HCOH-Fällungszahl, der Essigätherlöslichkeit, sowie über die Ergebnisse von Ausalzungsverss. bei unbehandeltem Quebrachoauszug, Celluloseextrakt „Hansa“, Celluloseextrakt „Saxonia“, Löseextrakt Queol u. bei Gemischen von Quebrachoauszug u. Celluloseextrakten. Bei Viscositätsmessungen bei einem behandelten Quebrachoauszug, einem Kastanienauszug u. einem Celluloseextrakt wurde gefunden, daß die Ergebnisse die nach der Mischungsrechnung sich ergebenden Werte überschreiten, woraus geschlossen wird, daß eine Teilagglomeration stattfindet. (Collegium 1924. 162—79. St. Gallen, Schweizer Versuchsanst.) LAUFFMANN.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, 1. darin bestehend, daß man die Blößen mit den Prodd., die durch Einw. von Oxydationsmitteln auf S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phenolharze oder homologe Harze bzw. auf Schweflungsprodd. des Phenols, seiner Homologen oder Derivv. erhalten werden, in saurer Lsg. bzw. Suspension behandelt. — 2. darin bestehend, daß man an Stelle der mit Oxydationsmitteln nachbehandelten Prodd. die gleichen nicht nachbehandelten Prodd. in alkal. bis saurer Brühe auf die Blößen einwirken läßt. — Die nach dem Verf. des D. R. P. 388186; C. 1924. II. 764 durch Behandeln von geschwefelten Phenolen mit Oxydationsmitteln, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Dichromat oder Persulfat, erhaltlichen Prodd. verwandeln tier. Hautblöße in sauer Lsg. bzw. Suspension in kurzer Zeit in vollwertiges, nach k. oder w. erfolgtem Trocknen auch ohne Stollen hellfarbiges, geschmeidiges u. reißfestes Leder. Beispiele sind angegeben für die Verwendung des mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydierten Phenol-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Harzes in mit HCl oder CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H schwach angesäuerter Lsg., — sowie des mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkal. Lsg. oxydierten, durch Erhitzen von Phenol, mit NaOH, S u. W. während 30 Stdn. auf 120—180° erhaltlichen Prod. — Auch die nicht oxydierten geschwefelten Phenole, z. B. die durch Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder SCl<sub>2</sub> bzw. durch Sulfidierung mit S in alkal. Lsg. aus Phenol, dessen Homologen, Urterphenolen, Halogenphenolen, Nitrophenolen, Naphtholen, teilweise hydrierten Naphtholen, hydroxylierten Anthracenen, Phenanthrenen, Carbazolan, Anthrachinonen, substituierten Naphtholen, Dioxy- u. Trioxybenzolen oder Phenolcarbonsäuren erhaltlichen Prodd. lassen sich zum Gerben verwenden, wenn sie in feiner Verteilung oder in kolloidaler Lsg. oder im status nascens zur Einw. gelangen. Man geht hierbei von den in W. gel. Na-Salzen aus u. läßt vor, während oder nach der Behandlung im Walkfaß oder in der Hängefarbe Säuren auf die Na-Salze einwirken. So werden z. B. die durch vorheriges Ansäuern erhaltenen fein dispersen Ndd. bei der Faßgerbung von der Blöße auf-

genommen. Setzt man andererseits vor dem Säuern den Lsgg. Schutzkolloide, wie Stärke, Dextrin, Gummi arabicum oder Sulfitpech, zu, so bleiben die Fällungen aus, u. die kolloidal gel. sauren Prodd. lagern sich allmählich in der Blöße ab. Schließlich kann man auch mit der Blöße unmittelbar in die schwach alkal. reagierenden Na-Salzlsgg. eingehen u. allmählich Säure zusetzen derart, daß eine saure Rk. der Gerbbrühe erst gegen Ende des Gerbvorgangs oder gar nicht eintritt. Eine übermäßige Schwellung der Haut wird hierbei nicht bewirkt. Der Säurezusatz kann erst gegen Ende des Walkens gemacht oder in einem zweiten Bad das Absäuern vorgenommen werden. In den Brühen übrig gebliebener abgesehener Gerbstoff kann durch Lösen in Alkali für weitere Gerbungen nutzbar gemacht werden. Beispiele sind angegeben für die Verwendung der durch Einw. von  $S_2Cl_2$  auf rohes Kresol bezw.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol in Ggw. der zur Lsg. der Phenole gerade erforderlichen Menge NaOH erhältlichen S-haltigen Prodd., — sowie des bei längerem Erhitzen von *o*-Chlorphenol, S u.  $Na_2S$  mit W. erhältlichen amorphen Stoffes. (D. R. PP. 388628 [Erfinder: Karl Daimler, Höchst a. M.] Kl. 28a vom 7/5. 1921, ausg. 19/1. 1924 u. 389579 [Zus.-Pat.] [Erfinder: Karl Daimler u. Alfred Eckardt, Höchst a. M.] Kl. 28a vom 13/5. 1921, ausg. 4/2. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Thomas Burnell Carmichael, Waterloo b. Liverpool, und William Henry Ockleston, Bourn Hall Bourn, England, *Kombinierte Chrom- und vegetabilische Gerbung tierischer Häute*. (D.R.P. 394948 Kl. 28a vom 24/5. 1922, ausg. 13/5. 1924. — C. 1923. IV. 863.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Haltingen, Jucker & Co., Haltingen i. B., *Herstellung von Lederbeizen aus Kot durch Vergären*, bei welchem die Gärung der Kotbrei-masse durch Hinzufügung von einem die Beizwrkg. nicht beeinträchtigenden Mittel unterbrochen u. die Beize auf bestimmte Beizkraft eingestellt sowie desinfiziert wird nach D.R.P. 379298, dad. gek., daß man das Beizmittel zwecks Erzielung besonders reiner Blößen vorher bleicht oder dasselbe mit Bleichmitteln, wie  $NaHSO_3$ ,  $Na_2S_2O_4$ , den sogenannten Formaldehydsulfoxylaten u. dgl., vermischt. — Die nach dem Verf. gebeizten Blößen sind reinweiß u. können für die Herst. von weißen oder hellfarbigen Ledern benutzt werden. Die Vereinigung des Beizens u. Bleichens der Blößen in einem Arbeitsgang bedeutet eine Ersparnis an Arbeit, Geräten u. Zeit u. bedingt gleichzeitig eine Verbesserung der Häute. (D.R.P. 396956 Kl. 28a vom 14/1. 1920, ausg. 16/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 379298; C. 1923. IV. 971 [Chemische Fabrik König].)

SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: Fritz Günther, Ludwigshafen a. Rh., und Louis Blangey, Zürich), *Herstellung von in kaltem Wasser leicht löslichen Gerbstoffpräparaten*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 284119 u. der früheren Zus.-Patt. 299857; C. 1917. II. 512 u. 299988; C. 1917. II. 513 hier Sulfosäuren von im Kern durch die Propyl- oder Isopropylgruppe substituierten aromat. KW-stoffen, insbesondere des Naphthalins bezw. anderer mehrkerniger KW-stoffe, oder ihre Salze verwendet. — Während die bisher zum Löslichmachen natürlicher pflanzlicher Gerbextrakte benutzten Sulfosäuren selbst gerbende Eigenschaften besitzen, sind solche der im Kern propylierten oder isopropylierten aromat. KW-stoffe nicht bekannt. Man erhält z. B. beim Vermischen von festem *Quebrachoextrakt* mit einer konz. wss. Lsg. von *isopropyl-naphthalinsulfosaurem Na* in der Wärme ein beim Erkalten völlig gel. bleibendes, mit W. beliebig verdünnbares, gut gerbendes Prod. (D. R. P. 393697 Kl. 28a vom 15/1. 1921, ausg. 5/4. 1924. Zus. zu D. R. P. 284119; C. 1915. I. 1389.)

SCHOTTLÄNDER.