# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II. Nr. 12. 17. September.


## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Wilhelm Prandtl** und **Albert Grimm**, *Über die Aufsuchung des Elementes Nr. 61.* Aus Ausgangsmaterial zum Aufsuchen dienten ca. 10 kg rohe Monaziterden, je 2 kg hochprozentiges Praseodym- u. Neodymoxyd, 2 kg eines Gemisches von Sm-Oxyd, Nd-Oxyd u. Yttererden u. 10 kg rohe Yttererden. Aus den Cererden wurden in höchster Reinheit u. in großen Mengen (0,5—3 kg) Oxyde des La, Ce, Pr, Nd u. Sm erhalten, aus den Yttererden Sm, Gd, Eu u. Terbinerden. Alle Beimengungen u. alle dargestellten Verbb. wurden untersucht, 7 Fraktionen auch röntgenspektroskop. Dennoch ist keine Spur eines unbekannten Elementes gefunden worden. Die Tatsache kann schwerlich zufällig sein. Wenn man die seltenen Erden ins *period. System* so einordnet, daß Ce unter Zr, Pr unter Nb, Nd unter Mo, Sm unter Ru, Yt unter Te, Cp unter La usw. kommt, so sieht man, daß das Element 61 als ein Homologes des Mn erscheint, wie die auch noch unbekannten Elemente 43, 75 u. 95. Es ist möglich, daß diese Lücken period. u. nicht ausfüllbar sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 283—88. München, Chem. Lab. d. Bay. Akad. Wiss.) BIK.

**T. M. Lowry**, *Neue Gesichtspunkte der Valenztheorie.* Vf. gibt in einem Vortrag eine zusammenfassende Übersicht über seine in vielen Veröffentlichungen (vgl. Chemistry and Ind. **42**. 43. 316. 412. 623. 711. 1048; C. **1923**. III. 1388. 278. 279. 1245. 1245; **1924**. I. 1733 u. **1924**. II. 418. 419) niedergelegte Valenztheorie. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 815—37. 905—21. Cambridge, Univ.) BEHRLE.

**Robert Martin Caven** und **Thomas Corlett Mitchell**, *Gleichgewicht in den Systemen Kupfersulfat-Kaliumsulfat-Wasser und Kupfersulfat-Ammoniumsulfat-Wasser bei 25°, 51° und 61°.* (Vgl. CAVEN u. FERGUSON, S. 1060.) Zweck der Unters. war die Best. der Existenzbereiche von $CuSO_4, K_2SO_4, 6H_2O$ u. $CuSO_4, (NH_4)_2SO_4, 6H_2O$ im Gleichgewicht mit ihren Komponenten u. mit W., sowie Nachweis der Doppelsalze in Lsg. Jedes System wurde in 3 Serien angesetzt, nämlich mit den beiden Sulfaten u. mit dem Doppelsalz als Bodenkörper. Zur sicheren Einstellung des Gleichgewichts wurden die Lsgg. unter häufigem Umschütteln mehrere Wochen im Thermostaten aufbewahrt. Bei Verhältnissen von

$$Cu : 2K = 6 : 1—1 : 6 \quad u. \quad Cu : 2NH_4 = 2,5 : 1—1 : 60$$

bildet bei 25° das Doppelsalz die feste Phase, außerhalb dieser Grenzen besteht sie aus einem einfachen Sulfat oder einem Gemisch von einfachem u. Doppelsalz. Die Doppelsalze sind beständig innerhalb der Konzentrationsgebiete bei 25°

$$Cu : 2K = 7 : 1—1 : 8 \quad u. \quad Cu : 2NH_4 = 3 : 1—1 : 137.$$

Die Temp. hat keinen großen Einfluß auf die Beständigkeitsgrenzen. Die Löslichkeit der 3 einfachen Sulfate steigt bei Zusatz der zweiten Komponente bis zum Tripelpunkt, wo die Ausscheidung des Doppelsalzes beginnt. Man kann daraus auf die Existenz des Doppelsalzes oder seiner Ionen in Lsg. schließen. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1428—31. Glasgow, Kgl. Techn. Hochsch.) HERTER.

**U. Sborgi** und **E. Gallichi**, *Über das Studium der doppelten Umsetzung* $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ *in wässriger Lösung.* I. *Ternäres System* $(NH_4)_2B_4O_7, Na_2B_4O_7, H_2O$. II. *Ternäres System* $(NH_4)_2B_4O_7, (NH_4)_2SO_4, H_2O$. *Bemerkung zum ternären System* $(NH_4)_2SO_4, Na_2SO_4, H_2O$. (Vgl. SBORGI u. FERRI, Memorie R. Accad. Nazionale dei Lincei, Classe de Science Fisiche, Mat. e Nat. [5] **13**.

569; C. **1923**. III. 103.) Vff. haben die kryohydrat. Punkte u. Sättigungskurven in den Systemen den Umwandlungspunkt des Borax in Ggw. von $(NH_4)_2B_4O_7$ (50,5°), die Löslichkeitskurven der einzelnen Salze u. ihre Isothermen bei zahlreichen Tempp. tabellar. u. teilweise auch graph. zusammengestellt u. daraus die Flächen- u. Raumdiagramme ihrer Löslichkeiten konstruiert. Aus ihnen ersieht man, wie die Löslichkeiten beider Salze bis 20° einander vermindern, oberhalb 20° dagegen erhöhen; ferner ergeben sich aus ihnen die Existenzfelder der drei Komponenten des Systems. Hinsichtlich des Systems $(NH_4)_2SO_4$-$Na_2SO_4$-$H_2O$ wird namentlich auf die Arbeit von Dawson (vgl. Journ. Chem. Soc. London **113**. 675; C. **1919**. I. 698) verwiesen, dessen Ergebnisse hier nochmals aufgezählt werden. (Gazz. chim. ital. **54**. 255—82. 283—97.) Dehn.

**U. Sborgi, E. Bovalini** und **L. Cappellini**, *Über das Studium der doppelten Umsetzung* $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ *in wässriger Lösung.* (II. vgl. vorst. Ref.) III. *Ternäres System* $Na_2B_4O_7$, $Na_2SO_4$, $H_2O$. Wieder haben Vff. neben den Beststs. der Umwandlungspunkte von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in $Na_2SO_4$ bei Ggw. von Borax (31,9°) u. von $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ in $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ bei Ggw. von Na-Sulfat (49,3) die gleichen Zusammenstellungen gemacht wie in den beiden ersten Teilen, nur konnten sie hier wegen des Fehlens der $NH_4$-Salze im System die Isothermen bis zum Kp. fortsetzen, wo bemerkenswerterweise Borax leichter l. war als Na-Sulfat. (Gazz. chim. ital. **54**. 298—321.) Dehn.

**U. Sborgi** und **L. Stefanini**, *Studium der doppelten Umsetzung* $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ *in wässriger Lösung.* IV. *Thermometrische Untersuchungen im quaternären System.* (III. vgl. vorst. Ref.) Nach Beschreibung der angewandten App. u. der Unterss. über die Umwandlungstempp. des Doppelsalzes $(NH_4)_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$ in das gleiche wasserfreie Doppelsalz bei Ggw. der Komponenten u. $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ (55,7°), des Borax-10-Hydrates in 5-Hydrat u. des $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in $Na_2SO_4$ bei Ggw. der anderen Systemkomponenten, über den Existenzbereich des eben erwähnten Doppelsalzes u. seine Zers.-Temp. bei Ggw. von Borax (ca. —16°) stellen Vff. ein vollständiges, allerdings stark schematisiertes Diagramm des Systems auf, aus dem etwa folgendes zu ersehen ist: Kürzt man $(NH_4)_2SO_4$ durch SA, $Na_2SO_4$ durch SS, $(NH_4)_2B_4O_7$ durch BA u. $Na_2B_4O_7$ durch BS u. den jeweiligen Krystallwassergehalt durch Hintansetzen der entsprechenden Zahl ab, so existieren oberhalb 59,3° SA, SS, BA4 u. BS5 mit dem stabilen Paar SS-BA4; bei 59,3° kommt das Doppelsalz (SD4) hinzu, dessen Feld sich von 55,7° ab zwischen die von SS u. SA schiebt. Bei 50,55° berührt das Feld des schon bei 60° entstandenen BS10 das Feld BA4, bei 49,3° SS u. bei 41,7° beide gleichzeitig; unterhalb 49,3° wird BS5 zers. Bei 38,7° kommt man in das SD4-Intervall, das bei —11,3° wieder aufhört, während SD4 bei —16° zers. wird. Dicht oberhalb —16° kann es noch mit seinen Komponenten (SS10 u. SA) u. BS10 bestehen, unterhalb —16° bleiben nur SA, SS10, BA4 u. BS10 mit dem stabilen Paar SA-BS10 zurück. (Gazz. chim. ital. **54**. 322—38. Pisa.) Dehn.

**D. Balarew**, *Die Rolle des Wassers bei den Reaktionen im festen Zustande.* II. (I. vgl. S. 296.) Auch die Erhitzungskurve der Mischung $BaO + PbO_2$ zeigt bei der für das $Ba(OH)_2$ charakterist. Temp. 360—65° einen Knick; die dabei beginnende Rk. dauert fort, bis das ganze $PbO_2$ verbraucht ist, was daraus zu schließen ist, daß die Erhitzungskurve kein Haltintervall bei der Dissoziationstemp. des $Pb_3O_4$ (600°) mehr aufweist. Die Art der Vermischung ist belanglos. Das Gemisch $BaO + MnO_2$ reagiert bei 240°, wenn es vorher stark zusammengepreßt war, bei 330°, wenn die Vermengung ohne Druck erfolgte. Mit $U_3O_8$ reagiert BaO bei 328—360° in Abhängigkeit von der Innigkeit des Vermischens. Der Beginn der Wechselwrkg. zwischen BaO u. $SnO_2$ liegt stets bei 360°. Die Reaktionstemp. des Systems $CaO + MoO_3$ wird, außer dem Zusammenpressen, auch durch Feuchtigkeit

erniedrigt: von 480° auf 280°. Die Rk. zwischen BaO u. *Mg* setzt bei 360° ein, bei 490° wird sie explosionsartig. Die meisten Ergebnisse deuten darauf hin, daß das fl. $Ba(OH)_2$ der reagierende Stoff ist, daß also keine Rk. im festen Zustande vorliegt; in den Fällen, wo die Reaktionstemp. unterhalb 360° liegt, sollen örtliche Überhitzungen stattgehabt haben, die zu exothermen Rkk. führten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 216—20. Sofia, Univ.) Bikermann.

**Karl Schaum** und **Konrad Rosenberger**, *Zur Kenntnis der Aggregatzustandsänderungen und des Polymorphismus.* IV. *Über die Bildung des metastabilen Benzophenons.* (III. vgl. Schaum u. Unger, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **132**. 90; C. **1924**. I. 1310.) Von der Beobachtung ausgehend, daß HCl die B. der $\beta$-Modifikation (niedrig schm.) aus der $\alpha$-Schmelze (höher schm.) begünstigt, haben Vff. die Einw. von Fremdstoffen auf die Krystallisation u. Umwandlungen der beiden Modifikationen untersucht. Das Durchleiten vom trockenen HCl durch eine $\beta$-Schmelze (22,8—23,9°) erniedrigt zuerst den E., bei längerem (> 20 Min.) Durchleiten fängt der E. wieder an zu steigen (auf ca. 25°), die Lebensdauer der sich dabei abscheidenden $\beta$-Krystalle nimmt mit steigender Dauer des HCl-Stromes vom Anfang an ab; die Erstarrung wurde in allen Fällen durch Animpfung mit einem $\beta$-Keim bewirkt. Bei folgenden Verss. wurden die mit betreffenden Fremdstoffen vermengten $\alpha$-Schmelzen in Kältemischung (Eis + NaCl oder Ä. + $CO_2$) eingestellt u. die Häufigkeit der B. von $\beta$-Krystallen mit u. ohne Animpfung, sowie die Lebensdauer der Krystalle bestimmt. *HCl* (seine Löslichkeit im *$\alpha$-Benzophenon* bei 50° : 0,053 g in 1 g) erhöht die Anzahl freiwilliger $\beta$-Krystallisationen, wie auch die Beständigkeit der Krystalle, ähnlich wirken $H_2SO_4$, $HNO_3$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_4$ u. $SbCl_5$, wogegen sich KCl, NaCl, $Na_2SO_4$, $ZnSO_4$ u. $AgNO_3$ als unwirksam erwiesen; die Konz. des Fremdstoffes war 1 bis 2% (molare). 13 indifferente organ. Stoffe beeinflussen die $\beta$-Krystallisation kaum, 4 additionsfähige (*Phenol*, *$\alpha$-Naphthol*, *Diphenylamin* u. *Pikrinsäure*) u. 4 mischkrystallbildende (*Benzhydrol*, *Triphenylmethan*, *4,4'-Dichlorbenzophenon* u. *Ditolylketon*) begünstigen dieselbe im Ä. + $CO_2$-Gemisch; die Konz. des Fremdstoffes war 1—5 Mol%. — Mögliche Erklärung: die additionsfähigen anorgan. u. organ. Substanzen beanspruchen einen Teil der $\alpha$-Moll. des Gleichgewichtes $\alpha \rightleftharpoons \beta$, was die Wahrscheinlichkeit der $\beta$-Krystallenabscheidung steigert. — Einige der erwähnten Systeme wurden auch nach der Methode der therm. Analyse untersucht. Benzophenon-Diphenylamin: Eutektica bei 29,5° (70 Mol.-% D.) u. 25° (30 Mol.-% D.), *Verb.* bei 32,5° (50 Mol.-%); Benzophenon-Benzhydrol: Eutekticum bei 23° (39 Mol.-% Bzh.); Triphenylmethan-Benzophenon: Eutekticum bei 33° (24 Mol.-% Triph.); 4,4'-Dichlorbenzophenon-Benzophenon: Eutekticum bei 43° (10 Mol.-% D.); Ditolylketon-Benzophenon: Eutekticum bei 34° (26 Mol.-% D.) — 2,4'-Dichlor-, 4,4'Dichlor-, 3,3'Dinitro-, 3,3'-Dinitro-4,4'-dichlor-, p-Amino-, 3,3'-Diamino-, 4-Dimethylamino- u. 4,4'-Tetramethyldiaminobenzophenon zeigen keinen Polymorphismus. *Ditolylketon* ist polymorph; die unstabile Modifikation geht oberhalb 30° rasch in die stabile über. Das System 4,4'-Dichlorbenzophenon u. Diphenylamin hat ein Eutekticum bei 47,5° (14 Mol.-% Dichl.), bei 103,5 ist ein Umwandlungspunkt festgestellt. — Die Mischungen des $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ u. seiner Substitutionsprodd. mit den Fremdstoffen sind meistens gefärbt, was wieder auf Additionsverbb. hindeutet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 329—36. Gießen, Univ.) Bikerman.

**J. Berger**, *Die van der Waalsche Zustandsgleichung und der flüssige Aggregatzustand.* I. Man ermittelt die Konstanten *a* u. *b* entweder aus den krit. Daten oder aus der empir. Zustandsgleichung des betreffenden Gases, hier werden sie aus den empir. Zustandsgleichungen der Fll. berechnet u. die so gewonnenen Gleichungen nur auf den fl. Zustand angewandt, wo sie sich viel besser bewähren als die Gleichungen mit für die Gase gültigen *a* u. *b*. So wird z. B. das Vol. beim Kp. gleich 1,28—1,37*b* für verschiedene n. u. anormale Fll. Es wird auch für die Fll.

eine „relative" Zustandsgleichung aufgestellt $(p_r + 1/w^2)(w - 1) = T_r$, wo $p_r = pb^2/a$, $w = v/b$, $T_r = TRb/a$. Für die Wärmeausdehnung unter dem Druck des gesätt. Dampfes wird eine empir. Beziehung abgeleitet, deren Gültigkeit ein um so größeres Temperaturgebiet umfaßt, je weniger die Fl. assoziiert ist. Mit den neuen $a$ u. $b$ werden die Verdampfungswärmen nach der Stephanschen Formel berechnet u. mit den Versuchsdaten verglichen. (Ztschr. f. physik. Ch. **111.** 129—56.) Bikerman.

**W. Herz**, *Über Schwingungszahlen bei Salzen.* Neue Berechnung der Schwingungszahlen einer Reihe von Salzen nach der Formel von Lindemann (vgl. Physikal. Ztschr. **11.** 609; C. **1910.** II. 715), wobei die Atomvolumina auf die Schmelztempp. u. Schmelzpunktsdichten bezogen werden, wodurch eine noch bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungen erzielt wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138.** 135—36. Breslau, Univ.) Ulmann.

**Alfred Benrath** und **W. Standop**, *Über die Fluidität krystallisierter Salze.* Es wurde die Ausflußgeschwindigkeit fester Salze aus einer Stahldüse unter dem Druck eines geeignet gewölbten Stempels untersucht. Da die Schwermetallsalze mit dem Stahl unter Druck reagieren u. Alkalichloride nur bei sehr hohen Tempp. zu fließen beginnen, wurden Alkalinitrate benutzt. Zwischen der der Ausflußgeschwindigkeit proportionalen Fluidität $f$, der Temp. $t$ u. dem Druck $p$ besteht die Beziehung $\log f = a \cdot p + b \cdot t + c$, wo $a$, $b$ u. $c$ Konstanten sind. $KNO_3$: $a = 0{,}7233$, $b = 0{,}02816$, $c = -9{,}8378$, wenn $f = 1000/z$ ($z$ die Ausflußzeit in Sek.); die Größen sind also in willkürlichen Einheiten ausgedrückt. $NaNO_3$: $a = 0{,}4953$, $b = 0{,}0283$, $c = -11{,}6141$. Der Temperaturbereich war 210—320° bezw. 270 bis 295°, der Druck 320—550 at. bezw. 640—760 at. $KNO_3$-$NaNO_3$-Gemische fließen auch dicht unterhalb des Erweichungspunktes nicht. $NH_4NO_3$ wird bei Erhitzung unter Druck zersetzt. $RbNO_3$ ist bedeutend plast. als $KNO_3$. — Beobachtungen der ausgepreßten Salzfäden ergaben, daß es sich hier nicht um feste krystallin., sondern um unterkühlte amorphe Körper handelt: sie sind äußerst biegsam u. völlig durchscheinend. In einigen Stunden (bei Zimmertemp.) werden sie trübe u. zerfallen beim Drücken in kleine Krystalle. Die Zunahme der Fluidität bei Temperaturerhöhung kann also den Anstieg der Leitfähigkeit der Salze nicht erklären, weil die Leitfähigkeit an festen Krystallen gemessen ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136.** 367—80. Bonn, Univ.) Bikerman.

**W. Herz**, *Über innere Reibung und freien Raum.* Ist $\eta$ die Viscosität, $\Delta$ der freie molekulare Raum, d. h. die Differenz zwischen dem Mol.-Vol. bei der Versuchstemp. u. dem bei 0° abs., so stellt das Prod. $\eta \cdot \Delta$ eine charakterist. Größe dar. Es nimmt für alle untersuchten Stoffe mit steigender Temp. ab, der Abfall wird aber bei höheren Tempp. langsamer, so daß bei noch höheren Tempp. eine einfache Beziehung zwischen $\eta$ u. $\Delta$ zu erwarten ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136.** 325—28. Breslau, Univ.) Bikerman.

**H. Tertsch**, *Wachstumsfragen bei Krystallen.* Das Fortschreiten einer krystallin. Fläche ist proportional 1. der Strecke, um welche sich die Fläche vorschiebt, wenn ihr eine neue einfache Bausteinschicht angelagert hat, d. h. dem Netzebenenabstand in der zur Fläche senkrechten Richtung; 2. der Geschwindigkeit, mit welcher diese Anlagerung vor sich geht. Diese Geschwindigkeit ist in erster Näherung der Anzahl freier, aus der Fläche herausragender Bindungen proportional, wobei nicht die strüktur-chem., sondern die krystallograph. Bindungen gemeint sind (z. B. jedes $Na^{\cdot}$ im NaCl-Krystall hat 6 solche Bindungen.) Für ein NaCl-Krystall ergibt die Theorie: das Vorschieben der (100)-Fläche: Vorschieben der (110-)Fläche: Vorschieben der (111)-Fläche $= 1 \times 1 : 2 \times \sqrt{2}/2 : 3 \times \sqrt{3}/3$; die Anlagerungsgeschwindigkeit ist am kleinsten, die Beständigkeit der Fläche also am größten für die (100), was mit der Erfahrung übereinstimmt. Für eine detaillierte Erklärung der relativen Häufigkeit der beobachteten Flächen muß noch die verschiedene Neigung der Bindungen

gegen die Fläche in Betracht gezogen werden: die größte Außenwrkg. weisen die Bindungen auf, die senkrecht auf der Fläche stehen. In einigen Fällen (*Zinkblende*) kommt man mit diesen Vorstellungen nicht aus; hier vermutet Vf. die Existenz von komplexen Ionen ($ZnS_4$), die das Aussehen eines positiven Tetraeders (im Gegensatz zu Niggli, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 55; C. **1920**. III. 76) haben sollen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Ion aus der Lsg. festzuhalten, wird auch durch ihre Konz. mit bestimmt; daraus folgen Erklärungen für das Skelettwachstum u. die Stufenbildung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 203—15. Wien, Univ.) Bik.

**A. A. Kasanzew**, *Einfluß der Salpetersäure auf die Löslichkeit der Nitrate im Wasser.* Die Sättigung der Lsgg. wurde in 1—2 Stdn. beim ununterbrochenen Rühren erreicht. $y$ = die Anzahl von g wasserfreier Substanz in 100 g Lsg. $AgNO_3$: im W. $y = 55{,}650 + 0{,}86123\,t - 0{,}0096165\,t^2 + 0{,}00004439\,t^3$. Die Abhängigkeit von der $HNO_3$-Konz. $x$ (g in 100 g Lsg.): 0°. $y = 39{,}8\,e^{-0{,}046\,x} + 15{,}8\,e^{-0{,}175\,x}$, 15° $y = 66{,}55\,e^{-0{,}055\,x}$, 30° $y = 98{,}0\,e^{-0{,}053\,x} - 23{,}9\,e^{-0{,}0778\,x}$, 100° $y = 200{,}0\,e^{-0{,}045\,x} - 110\,e^{-0{,}0677\,x}$. Unterhalb 50° hat die Löslichkeit von $AgNO_3$ ein Minimum in der Nähe von 80—85% $HNO_3$. Die D.D. der gesätt. Lsgg. bei 15°: $x = 0$ D. 2,1196, $x = 3{,}0$ D. 1,8745, $x = 18{,}4$ D. 1,4001, $x = 28{,}7$ D. 1,3528, $x = 59{,}3$ D. 1,4016. — $Cu(NO_3)_2$ in W.; der Bodenkörper ist $Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$: $y = 46{,}49 + 0{,}45397\,t - 0{,}012305\,t^2 + 0{,}0006331\,t^3$; der Bodenkörper ist $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$: $y = 57{,}78 + 0{,}09228\,t + 0{,}0004515\,t^2$; die beiden Kurven scheiden sich bei 25,4°, dem Tripelpunkt. Die Änderung der $y$ des Hexahydrats mit der $HNO_3$-Konz. wird durch die Formeln $y = y_0\,e^{-kx}$ wiedergegeben; die Konstanten $y_0$ u. $k$ sind: 0° 46,3 u. 0,0276; 10° 50,3 u. 0,0212; 12,5° 51,5 u. 0,0182; 15° 52,4 u. 0,0166; 17,5° 54,1 u. 0,15; 20° 55,4 u. 0,0122. Für das Trihydrat ist bei 10° $y = 56{,}3 - 0{,}882\,x$, oberhalb 15° ist $y = y_0 - b\,x + d\,e^{kx}$, bei 20° sind $y_0 = 57{,}9$, $b = 0{,}976$; $d = 1$; $k = 0{,}0327$, bei 25° 58,5; 1,05; 18; 0,0334; bei 75° 67,3; 0,843; $57 \cdot 10^{-6}$; 0,1529. Die Abhängigkeit der Temp. des Tripelpunktes $t$ von der $HNO_3$-Konz.: $t = 25{,}4 - 0{,}439\,x$. Das Löslichkeitsminimum des Trihydrats wird deutlicher bei Temperaturerhöhung. — $KNO_3$. Das Löslichkeitsminimum verschiebt sich zu größeren $x$ bei Temperaturerhöhung; bei 0° wird es in 16,5%ig. $HNO_3$ beobachtet; 15° in 23,3%ig. ($y = 10{,}1$); 30° in 27,2%ig.; 75° in 32,2%ig. ($y = 36{,}7$). — $NH_4NO_3$. $y$ wurde für die beiden rhomb. Modifikationen bestimmt; der Übergangspunkt liegt zwischen 37—38°. Das Löslichkeitsminimum in $HNO_3$ liegt bei $x = 31$—33% zwischen 0 u. 30°; bei 75° ist es nicht mehr zu sehen; im Minimum ist $y = 31{,}0$ (0°), 39,2 (15°), 47,2 (30°). — $NaNO_3$. Löslichkeitsminimum in ca. 75% $HNO_3$ besteht bei 15° u. 75°; $y = 2{,}7$, bezw. 5,9. (Arbeiten aus d. Inst. f. chem.-reine Reagenzien [russ.], Lief. **2**. 10—27. 1923. Moskau. Sep.) Bikerman.

**R. Fricke** und **H. Schützdeller** †, *Untersuchungen über Hydrate in wässeriger Lösung.* II. *Citrat-, d-Tartrat-, Acetat- und Oxalation.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **131**. 130; C. **1924**. I. 407.) Es wurden an Lsgg. des neutralen *K-Citrats, -Tartrats, -Acetats u. -Oxalats* Viscositäts- u. Gefrierpunktsbestst. ausgeführt bei verschiedenen Konzz. bis 3,3-n. Die Viscosität wächst mit der Äquivalentnormalität am steilsten im Falle des Citrats, dem Acetat > Tartrat > Oxalat folgen. Die Molardepression des Oxalats u. Tartrats nimmt mit steigender Konz. stetig ab, die vom Acetat u. namentlich vom Citrat besitzt ein Maximum in 0,4—0,5-n. Lsgg. Die Volumkontraktion beim Auflösen der Salze in W. wurde an Hand der Literaturangaben berechnet; für die D.D. von fester $K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ u. $KC_2H_3O_2$ wurde bei 18° 1,995 bezw. 1,519 gefunden. Die Ionenbeweglichkeiten steigen von Acetat < $\frac{1}{2}$ Tartrat < $\frac{1}{3}$ Citrat < $\frac{1}{2}$ Oxalat. Die Reihenfolge der Hydratation fällt also verschieden aus, je nach der Methode; die starke Hydratisierung der Ionen (außer dem $C_2O_4''$) steht aber außer Zweifel. — Einige Daten für die Viscosität bei 25°:

$KC_2H_3O_2$ 0,012902 (1,785-n.), $K_2C_2O_4$ 0,01099 (1,854-n.), $K_2C_4H_4O_6$ 0,01343 (2,328-n.), $K_3C_6H_5O_7$ 0,01383 (1,8645-n.). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 295—304. Münster i. W., Univ.) Bikerman.

**Edward Mortimer Crowther** und **John Reginald Horder Coutts**, *Eine Unstetigkeit bei der Entwässerung von einigen Salzhydraten.* Vff. nehmen mit Hilfe der automat. registrierenden Wage (Coutts, Crowther, Keen u. Odén, S. 1238) die Entwässerungskurven von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ auf. Dabei zeigt sich, daß bei Vornahme der Entwässerung an fein gepulverten Krystallen in dünnen Schichten bei 100° niedere metastabile Hydrate $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ u. $BaCl_2 \cdot H_2O$ auftreten. Werden Einzelkrystalle oder dickere Schichten von fein gepulverten Krystallen verwendet, dann tritt dieser Haltepunkt in den Entwässerungskurven nicht auf. Bei der Wiederwässerung des $CuSO_4$-Anhydrids wurden keinerlei Anzeichen für die Existenz dieser niederen Hydrate beobachtet. Vff. erklären diese Verss. mit Hilfe der Langmuirschen Theorie (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 2221; C. **1917**. I. 470) der Reaktionsgeschwindigkeit in einem heterogenen System. (Proc. Royal Soc. London, Serie A **106**. 215—22. Rothamsted Experim. Stat.) Becker.

**Ulrich Lietz**, *Untersuchungen über die Darstellung des Nickelkatalysators und seine reduktionskatalytische Wirksamkeit.* Der *Ni-Katalysator* wurde unter verschiedenen Bedingungen nach der Vorschrift von Kelber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 55; C. **1916**. I. 289) in drei Stufen dargestellt: 1. Fällung einer $NiSO_4$-Lsg. mit $Na_2CO_3$-Lsg., 2. Trocknen des Nd., 3. Red. des bas. Nickelcarbonats zu Ni: Die Wirksamkeit des Katalysators wurde durch die Geschwindigkeit der Hydrierung von zimtsaurem Na in W. gemessen. Aus den tabellar. im Original zusammengestellten Versuchsergebnissen ergibt sich folgendes: die Fällung der $NiSO_4$-Lsg. mittels $Na_2CO_3$ ist bei Zimmertemp. auszuführen; die Trocknung muß in möglichst hohem Vakuum erfolgen; die Reduktionsdauer bei ca. 300° darf, wenn bas. Carbonat, das nicht mehr als 0,5 g Ni enthält, reduziert werden soll, 30 Min. nicht überschreiten. Sieben des Katalysators durch ein Sieb von feinster Seidengaze erhöht die Wirksamkeit. Reines $CO_2$ vergiftet den Katalysator nicht. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der angewandten Katalysatormenge. Die $H_2$-Aufnahme läßt sich mit der Schüttelgeschwindigkeit stark steigern, Verdoppelung der Schüttelgeschwindigkeit bedingt ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 1,43-fache; es folgt hieraus, daß die Geschwindigkeit der Hydrierung durch die Diffusionsgeschwindigkeit des $H_2$ oder der zu hydrierenden Substanz zum Katalysator bestimmt wird. Im Falle der Hydrierung von zimtsaurem Na verläuft die Geschwindigkeit der Hydrierung abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit des $H_2$ zum Katalysator, denn eine Änderung der Konz. des zimtsauren Na hatte keinen Einfluß auf die Schnelligkeit der Hydrierung. — Daß metall. Ni das katalyt. Wirksame bei der Hydrierung ist, folgt daraus, daß bei der Red. von bas. $NiCO_3$ bei 24,5° u. Verdrängung von $H_2$ durch CO sich *Nickelcarbonyl* bildet. (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 52—60. Gießen, Univ.) Haberland.

## $A_1$. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**M. v. Laue**, *Atomaufbau und Atomzertrümmerung.* Vortrag im Berliner Bezirksverein des Vereins Deutscher Ingenieure am 7/5. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **68**. 769—73. Berlin.) Pflücke.

**Otto Feussner**, *Bohrsche Atomtheorie und elektrische Leitfähigkeit.* Vf. vervollständigt die Bohrsche Tabelle der Elektronenbahnentypen der Elemente (vgl. Bohr, Über den Bau der Atome, 1924) u. findet, daß die Maxima in der Kurve „atomare Leitfähigkeit-Ordnungszahl" von Elementen besetzt sind, die 1 Elektron in äußerster Schale haben. Ausnahme bilden Cr, Mo u. W, die in einer Spalte des period.

Systems stehen u. andere gemeinschaftliche Eigenschaften aufweisen. (Ztschr. f. Physik **25.** 215—19. Hanau.) Bikerman.

**Kurt Oelkers**, *Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Wasserstoff und Luft.* Vf. fand, daß der eigentlichen Glimmentladung eine Reihe von sehr unregelmäßigen Stößen vorhergehen, welche bei wachsender Spannung häufiger u. intensiver wurden. Schließlich erreichte die Spannung ein Maximum u. fiel dann bei weiterem Wachsen des Stromes. Durch die Natur der benutzten Gase ($H_2$ u. Luft) werden die Erscheinungen kaum beeinflußt, wohl aber durch das Elektrodenmaterial. *Al* gibt eine andere Spannungskurve als *Cu*, *Ag* u. *Stahl*. Vf. sucht dieses Verh. auf die B. elektr. Doppelschichten, die sich in der Gashaut der Elektrodenoberfläche ausbilden, zurückzuführen. Starke Ströme verstärken die Doppelschichten, während schwache sie verkleinern; bei gewissen Stromstärken tritt eine Art Gleichgewicht ein. Beim Al scheint diese Schicht fester u. dauerhafter als bei den anderen untersuchten Metallen zu sein. (Ann. der Physik [4] **74.** 703—21. Halle, Univ.) Ulmann.

**G. Hoffmann**, *Über die Messung schwacher Radioaktivitäten und über die Radioaktivität der Alkalien und einiger anderer Substanzen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **24.** 475; C. **1924.** I. 873.) Für sehr schwach radioakt. Substanzen, die keine eigene $\alpha$-Aktivität haben, ist die übliche Methode, bei der die gesamte Ionisation gemessen wird, wenig geeignet, weil die unvermeidliche $\alpha$-Aktivität der Beimengungen u. des App. zu sehr ins Gewicht fällt. Bei Vfs. Methode erzeugt die $\beta$-$\gamma$-Aktivität eine gleichmäßige Aufladung des Elektrometers, jedes $\alpha$-Teilchen bewirkt eine merkliche Beschleunigung; gleich darauf wird der Elektrometer entladen u. bis zum nächsten $\alpha$-Strahl der Gang der Aufladung beobachtet. — Die $\alpha$-Aktivität von *K* u. *Rb* übersteigt kaum die des Cu, die $\alpha$-Aktivität des *Na* ist noch kleiner; es handelt sich offenbar um Verunreinigungen. Definitive Werte für die auf $K = 1$ bezogene $\beta$-$\gamma$-Aktivität: Na $< 0{,}002$ (harte Strahlung), $< 0{,}02$ (weiche u. harte Strahlung), Rb 4,1 bezw. 7,6, *Cs* $< 0{,}03$ (Gesamtstrahlung), *U* 460 (harte Strahlung). — Frisches *Pb* hat gegen Cu eine ca. 10-fache $\alpha$-Aktivität, das alte (140 Jahre alte) Pb keine die anderen Körper übertreffende Aktivität. — Die $\alpha$-Aktivität gefärbter *Flußspate* zeigt, daß sie $0{,}27$—$2{,}24 \cdot 10^{-12}$ g Ra auf 1 g enthalten. (Ztschr. f. Physik. **25.** 177—99. Königsberg, Univ.) Bikerman.

**Victor F. Hess** und **Robert W. Lawson**, *Die Zahl der von Radium ausgesendeten $\alpha$-Teilchen.* (Philos. Magazine [6] **48.** 200—07. — C. **1924.** II. 913.) Be.

**P. Ludewig** und **F. Reuther**, *Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgebrachten Farbänderung von Krystallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens. II. Bestrahlung von farblosem und blauem Steinsalz.* (I. vgl. Ztschr. f. Physik **18.** 183; C. **1924.** I. 124.) Vff. messen mit der in der 1. Mitt. (l. c.) angegebenen Versuchsanordnung die Farbänderung von Spaltstücken von farblosen, hellblauen u. dunkelblauen *Steinsalz* bei Bestrahlung mittels eines 40 mg Ra-Präparats mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverf. Die farblosen Steinsalzspaltstücke wurden bis 137 Tage bestrahlt. Sie zeigten jedoch in dieser Zeit noch nicht den Sättigungswert der Verfärbung. Hellblaue Stücke gingen über farblos in schmutziggelb über. Dunkelblaue Präparate wurden bei der Bestrahlung eisblau bis seegrün, wobei der Schwarzgehalt zunahm. Farblose Spaltstücke, die aus der Nachbarschaft von blauem Steinsalz stammen, verfärben sich schneller als normales farbloses NaCl, wobei aber der Farbton der gleiche bleibt. Es wird z. B. ein bestimmter Grad der Verfärbung schon nach einem Tag erreicht statt nach sechs Tagen bei dem normalen Präparat. (Ztschr. f. Physik **26.** 45—53. Freiberg i. Sa., Bergakademie.) Becker.

**P. A. Ross**, *Zerstreute Röntgenstrahlen.* Anschließend an frühere Verss. (Proc. National Acad. Sc. Washington **9.** 246; C. **1924.** I. 1150) mißt Vf. die Wellenlängen der Streustrahlung von *Paraffin*, *Graphit*, *Al*, *Cu*, *Ag*, *Pb* unter ver-

schiedenem Winkel, bei Verwendung von K-Mo-Strahlung als Primärbündel. Bei allen Verss. zeigte sich eine Linie, welche der Wellenlänge der Primärstrahlung entsprach u. eine zweite, von dieser verschobene Linie. Der Betrag der Verschiebung entsprach in allen Fällen der Wellenlängenänderung, welche die Comptonsche Theorie (Physical Review [2] **21.** 483; C. **1924.** I. 395) der Streuung von Röntgenstrahlen erfordert. Diese Erscheinung rührt also nicht von der Tertiärstrahlung her. (Proc. National Acad. Sc. Washington **10.** 304—6. Stanford Univ.) Beck.

**W. Bothe**, *Die Emissionsrichtung durch Röntgenstrahlen ausgelöster Photoelektronen.* Vf. bestimmt nach der Geigerschen Zählmethode die Richtungsverteilung der von harten Röntgenstrahlen in *Luft*, *Methyljodid*, *Äthylbromid* u. *Chloroform*dampf ausgelösten Photoelektronen. Dabei machte sich eine starke Abhängigkeit der Stärke der Photoemission vom At.-Gew. bemerkbar, da diese bei $CH_3J$ am größten u. abnehmend über $C_2H_5Br$, $CHCl_3$ bei Luft am kleinsten war. Mit abnehmender Strahlenhärte nahm die Asymmetrie (Verhältnis der Austrittsstrahlung zur Eintrittsstrahlung) ab. Bei höherer Röhrenspannung von 40—60000 V effektiv nimmt die Asymmetrie mit abnehmendem At.-Gew. des Halogens zu. Dagegen scheint bei einer Strahlenhärte von 25000 V die Asymmetrie in $CH_3J$ größer zu sein als in $C_2H_5Br$. Die Photoemission in Luft war bedeutend geringer (im Vergleich zu $CH_3J$ etwa wie 1 : 100) u. es mußte hier deshalb bei höheren Gasdrucken gearbeitet werden. Bei $H_2$ konnte keine Elektronenemission mit Sicherheit beobachtet werden. Mit abnehmendem Druck nimmt die Asymmetrie zu, da hier offenbar die Zerstreuung der Photoelektronen abnimmt. (Ztschr. f. Physik **26.** 59—73. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.) Becker.

**S. K. Allison** und **William Duane**, *Die Reflexion von charakteristischer Brom-Röntgenstrahlung durch einen Krystall von Kaliumbromid.* (Vgl. Clark u. Duane, Proc. National Acad. Sc. Washington **10.** 48; C. **1924.** I. 1742.) Vff. nehmen das von der (100)-Fläche eines *KBr*-Krystalls reflektierte Spektrum einer Coolidgeröhre mit Mo-Antikathode bei 63000 V u. 2 Milliampère Belastung auf. Wie bei den früheren Verss. an KJ treten auch hier im Spektrum der reflektierten Strahlung neben den Mo-Linien die Br-Linien der K-Serie bis zur dritten Ordnung auf. Auffällig erscheint hierbei, daß die zweite Ordnung des Br-Spektrums intensiver ist als die erste. Auch diesmal erscheint die $K_\beta$-Linie des Br von stärkerer Intensität als die $K_\alpha$-Linie. Den von anderen Seiten vorgebrachten Einwand, daß die starke $K_\beta$-Linie der gestreuten charakterist. Strahlung des Krystalls mit der Absorptionsgrenze des betreffenden Elements ident. sei, wird von den Vff. dadurch begegnet, daß diesmal die $K_\beta$-Br-Linie in der dritten Ordnung in ein Dublett ($\beta$ u. $\gamma$) aufgespalten erscheint. Daß im Gegensatz zu dem mittels Ionisationskammer aufgenommenen Spektrum der Vff. bei photograph. Registrierung des Spektrums von Walter (Ztschr. f. Physik **20.** 257; C. **1924.** I. 1149) diese charakterist. Sekundärstrahlung des *Br* nicht gefunden wurde, führen Vff. auf die Versuchsanordnung zurück. Damit diese Erscheinung scharf auftritt, muß vor die photograph. Platte ein enger Spalt eingeschoben werden, um das reflektierte Strahlenbündel einzugrenzen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **10.** 298—302.) Becker.

**Cecilia H. Payne**, *Eine Übersicht über die Ionisierungspotentiale der Elemente.* Vf. gibt eine tabellar. Zusammenstellung der Ionisierungspotentiale der Elemente u. trägt diese in einem Koordinatensystem in Abhängigkeit von ihrer Reihennummer im period- Systems auf. Es ergibt sich für jede der 8 Elementereihen eine Zickzackkurve, aus welcher man einige Gesetzmäßigkeiten herauslesen kann. (Proc. National Acad. Sc. Washington **10.** 322—28. Cambridge, Mass.) Becker.

**W. Heisenberg**, *Über eine Abänderung der formalen Regeln der Quantentheorie beim Problem der anomalen Zeemaneffekte.* (Ztschr. f. Physik **26.** 291—307. Göttingen.) Behrle.

**A. Kratzer**, *Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Tartakowsky „Zur Theorie der Bandenspektra“.* Vf. wendet gegen den Ansatz von Tartakowsky (S. 1052) ein, daß die Schwingungsenergie als obere Grenze die Dissoziationsarbeit der Moll. hat, was aber im allgemeinen keine Grenze für die Quantenzahl bedingt. Eine solche Maximalquantenzahl ist aus den von Tartakowsky angegebenen Formeln nicht zu berechnen. (Ztschr. f. Physik **26**. 40—43. Münster.) Becker.

**Hermann Krefft**, *Bericht über den Dopplereffekt von Bogen- und Funkenlinien.* Literarische Übersicht von 1917—1924. (Physikal. Ztschr. **25**. 352—66.) Behrle.

**P. Laffitte**, *Über die Spektroskopie der Explosionen.* In einem Glasrohr wurde das Gemisch $CS_2 + 3O_2$ zur Explosion bezw. Verbrennung gebracht. Das durch einen Spalt in der Umhüllung aus schwarzem Papier austretende Licht wurde spektroskop. untersucht. Das Spektrum der Verbrennungsperiode war kontinuierlich u. enthielt eine Anzahl von Linien, nämlich bei 5890—5896 Å. (Na), 5580—5600, 4227 u. manchmal 4425—4455 u. 4280—4320 Å. (sämtlich Ca). Wurde auf die Innenwand des Rohres etwas $SrCl_2$ gebracht, so trat die Sr-Linie 4607 Å. auf. Nach dem Überziehen der Wände mit Collodium waren alle Linien verschwunden. Analog verhielt sich das Spektrum der Explosionswelle, in dem jedoch nur die 3 erstgenannten Linien auftraten; mit wachsender Explosionsgeschwindigkeit sank die Intensität der Linien, bei der Explosion von *Dynamit* wurde nur ein kontinuierliches Spektrum ohne Linien erhalten. Im Spektrum der Stoßwelle (vgl. S. 1303) dagegen, d. h. in Luft wurden sämtliche genannten Ca-Linien, außerdem die Ca-Linien 3969 u. 3964 Å. gefunden. Bei Einführung eines Cu-Drahtes in das Rohr erschien dessen Linie 4651 Å., eines Mg-Drahtes die Mg-Linien 4480 u. 4352 Å. Es geht also aus den Verss. hervor, daß das Spektrum einer Explosion kontinuierlich ist u. Linien der Elemente des Rk.-Gefäßes enthält, die für die Explosionswelle schwächer u. weniger zahlreich als für die Verbrennungsperiode sind. Die meisten u. stärksten Linien zeigt das Spektrum der Stoßwelle; einige der hier erhaltenen Linien waren bisher nur im Funken- oder Bogenspektrum beobachtet worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 2176—78.) Herter.

**W. Gerlach** und **Fr. Gromann**, *Der Nachweis einer Absorptionslinie des Jodatoms.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Emissionsspektrum des *J* fanden Vff. bei 2063 Å. eine isolierte Linie äußerst großer Intensität. Dieselbe ist bei niederem Dampfdruck scharf, bei hohem Druck u. besonders im J-Bogen wesentlich verbreitert. Bei Einschaltung eines mit J beschickten, evakuierten Quarzrohres zwischen Emissionsrohr u. Spektrograph, wird bei zunehmender Erhitzung desselben, die Linie durch Absorption schwächer u. verschwindet schließlich ganz. Sie tritt auch bei gesteigerter Belichtungszeit nicht wieder auf. Der Partialdruck der J-Atome liegt zwischen $10^{-5}$ u. $10^{-6}$ mm (J-Druck = 300 mm, 150°). Die überraschend starke Absorption erklärt sich durch die sehr starke Verbreiterung der Absorptionslinie bei dem hohen Druck des elektronegativen J. (Naturwissenschaften **12**. 578 bis 579. Frankfurt a. M.) Ulmann.

**P. Lindau**, *Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden.* I. (Vgl. Mecke u. Lindau, S. 582.) Beschreibung des benutzten Meßverf. u. Beispiel seiner Genauigkeit ($5—9 \cdot 10^{-3}$ Å). (Ztschr. f. Physik **25**. 247—52. Bonn, Univ.) Bik.

**E. Hulthèn** und **G. Johansson**, *Untersuchung über das zweite positive Stickstoffspektrum. Messungen der Banden 3536, 3755, 3805.* Einordnung der zweiten positiven Stickstoffbanden in ein Niveauschema. (Ztschr. f. Physik **26**. 308—22. Lund.) Behrle.

**R. C. Johnson** und **W. H. B. Cameron**, *Der Einfluß von Argon auf einige Spektren.* (Vgl. S. 801.) Nach Besprechung der Literatur über den Einfluß von He auf Gasspektren führen Vff. ihre eigenen Verss. über die Änderung der *C*, $O_2$, *S*, $SO_2$-Spektren durch die Ggw. von Ar an. Der Einfluß von *Ar* auf das Kohlespektrum

(Entladungsröhre mit Kohle- u. Silberelektroden bei 25 mm Ar) macht sich in einem starken Hervortreten der Swanbanden bemerkbar, dagegen treten die Kometenschweifbanden, im Gegensatz zu den analogen Verss. mit He, nicht auf. Das Triplettsystem tritt ebenso wie bei He hervor. Wird $H_2$ zu dem unter hohen Ar-Druck stehenden Entladungsrohr zugesetzt, dann verschwinden die Swanbanden, u. das Triplettsystem tritt auf. Auch tritt die CH-Bande 4315 stärker in den Vordergrund. Die CO-Banden bleiben scheinbar unverändert. — Entladungsröhren, welche mit $O_2$-Ar-Gemischen gefüllt sind, zeigen bei geringen Mengen Ar u. kleinem $O_2$-Druck eine Intensitätsvereinigung des Serien- (O I) u. des elementaren Linienspektrums (O II). Mit zunehmendem $O_2$-Druck nehmen beide Spektren an Stärke zu. Bei mittlerem Ar-Druck (etwa $^1/_4$ mm) wird das O II-Spektrum unterdrückt, während sich der Einfluß des Ar auf das O I-Spektrum nur als Verdünnungsmittel bemerkbar macht. Bei hohem Ar-Druck tritt das Serienspektrum sehr stark auf. — Weiter wird das Spektrum des S zwischen 7000 u. 3900 Å vermessen u. der Einfluß ermittelt, den eine Ar-Atmosphäre auf das Spektrum eines Funkens ausübt, welcher zwischen zwei mit S gefüllten Kohleelektroden überschlägt. Es hatte den Anschein, als ob bei einem bestimmten $O_2$-Druck die Linien von S I stärker auftreten, während das Spektrum von S II verschwindet. Gemische von $SO_2$ u. Ar zeigten keine andere Wrkg. auf die Bandenspektren, als daß bei hohen Ar-Drucken das Auftreten mancher Banden begünstigt wurde.

Aus diesen Verss. geht hervor, daß ein viertes Gas in dreifacher Weise einen Einfluß auf ein Spektrum ausüben kann. 1. Auftreten eines neuen, oder von den unter anderen Umständen erhaltenen, verschiedenen Spektrums, 2. Verschiebung der spektralen Energie, gewöhnlich gegen Rot, 3. Verbreiterung oder Verengung der Linien. — Das Auftreten eines teilweise neuen Spektrums wurde sowohl bei Ar als auch bei He beobachtet, bei extrem tiefen Drucken jedoch nur bei He. Es scheint sich hier um spezif. Wrkgg. von verschiedenen Ursachen zu handeln. Die Energieverschiebung gegen Rot durch die Ggw. eines inerten Gases kann dadurch eine Erklärung finden, daß die Wahrscheinlichkeit zunimmt, mit welcher Bahnen von geringeren Energieniveaus auftreten. Die Verbreiterung der Spektrallinien mit zunehmender Konz. des leuchtenden Dampfes ist auf die Wrkg. von benachbarten elektr. Feldern zurückzuführen, die von benachbarten Atomen herrühren. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **106**. 195—215. Belfast, Univ.) Becker.

**H. Schüler**, *Das Spektrum des einfach ionisierten Lithiums.* (Vorläufige Mitteilung.) Mit einer für Funkenspektra besonders geeigneten Lichtquelle ist es Vf. gelungen, das $Li^+$-Spektrum so weit zu erhalten, daß das Serienschema des $Li^+$ ungefähr festgelegt werden konnte. Die rohen Beststs., Aufnahmen mit einem Hilger-Quarzspektrographen u. okulare Messungen mit einem Hilger-Glasspektrographen ergaben, daß analog zum He-Bogenspektrum das $Li^+$-Spektrum 2 Systeme besitzt. Vf. bringt die stärksten Linien. (Naturwissenschaften **12**. 579. Tübingen-Potsdam.) Ulmann.

**W. Jevons**, *Über die Bandenspektren von Siliciumoxyd und -Chlorid und der Chloride von Kohlenstoff, Bor und Aluminium.* (Vgl. S. 430. 913.) Vf. nimmt in einem Entladungsrohr die Spektren von $AlCl_3$-, $SiCl_4$- u. $BCl_3$-Dampf auf. Bei allen Verss. macht sich Cl-Spektrum mit einer Anzahl von Linien u. Banden bemerkbar u., sowohl bei Verwendung von $AlCl_3$ als auch bei Verwendung der anderen Chloride u. Al-Elektroden, liegt in Nähe von 2610 ein dichter Haufen von Banden, die dem $AlCl_3$ zu gehören. Nur sind diese im letzten Fall schwächer als bei der Aufnahme mit reinem $AlCl_3$. Die für $SiCl_4$, $CCl_4$ u. $BCl_3$ charakterist. Bandenspektren werden beschrieben u. das Zahlenmaterial ausführlich angegeben. Wird dem Dampf Luft oder $O_2$ zugemischt, dann treten Oxydbanden auf, welche von einem Si-, C- oder B-Oxyd herrühren. Diese Siliciumoxydbanden sind auch in der

Si-Flamme u. im Si-Funken schon beobachtet. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **106**. 174—94. Woolwich, Artillery Coll.) Becker.

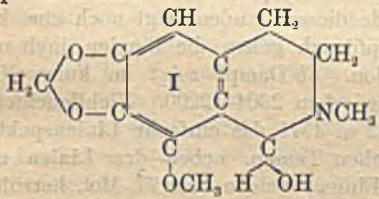
**E. v. Angerer** und **G. Joos**, *Die Absorptionsspektren der Elemente der Eisengruppe.* Als Lichtquelle wird der kondensierte Funken unter W. verwandt, zur Erzeugung der Metalldämpfe ein näher beschriebener kleiner Lichtbogenofen. Der benutzte Quarzspektrograph besaß eine Dispersion von 15 Å./mm bei 3000 Å. u. von 4,4 bei 2000. Für *Fe* (vgl. Naturwissenschaften **12**. 140; C. **1924**. I. 2230) erhielten Vff. an Absorptionslinien nur die stärksten für *M* 1,3 u. 6; günstiger lagen die Verhältnisse bei *M* 2,4 u. 7. Vom Interkombinationsmultiplett *M* 23 war nur die stärkste Linie zu erkennen. Die Multipletts 5 u. 8 erhielten Vff. vollständig. Noch 2 weitere Gruppen schwacher Absorptionslinien werden von Vff. gemessen. Es muß als erwiesen angesehen werden, daß der $d^1$-Term zum Grundzustand des Fe-Atoms gehört. Da das letzte Elektron bei Fe an einer azimutalen 3-quantigen Bahn gebunden ist, folgt die Magnetonenzahl des Fe-Atoms zu 6. Vom *Co* u. *Ni* teilen Vff. eine größere Reihe von Absorptionslinien mit, Gesetzmäßigkeiten sind noch keine aufgefunden. — Unterss. an bis 1050° erhitztem *J*-Dampf ließen keine Absorptionslinien erkennen. Atomares J ist im Spektralgebiet von 6700—2300 Å. durchsichtig. (Ann. der Physik [4] **74**. 743—56. München, Techn. Hochsch.) Ulm.

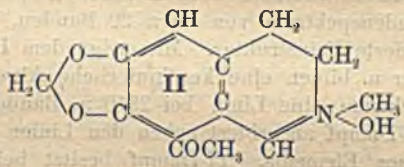
**A. L. Narayan, G. Subrahmaniam, D. Gunnaiya** und **K. Rangadhamarao**, *Absorptionsspektren von Metalldämpfen.* (Vgl. S. 1157.) Vf. messen die Absorptionsspektren von *Pb*, *Bi*, *Sb*, *Tl* u. *Mg*-Dampf. Bei 1100° zeigt *Pb*-Dampf neben der starken Linie 2833 eine Anzahl schwächerer Linien u. ein schwaches Bandenspektrum zwischen 3000 u. 3320. *Bi*-Dampf besitzt neben der Linie 3067 ein typ. Bandenspektrum von etwa 20 Banden. Jede dieser Banden zeigt noch eine komplizierte Feinstruktur. Mit steigendem Dampfdruck gehen die Banden ineinander über u. bilden eine kontinuierliche Absorption. *Sb*-Dampf zeigt im kurzwelligen Spektrum eine Linie bei 2310 u. Banden zwischen 2304—2200. Nichtleuchtender *Mg*-Dampf absorbiert neben den Linien 2852 u. 4571 das einfache Linienspektrum dieses Elements. *Tl*-Dampf besitzt bei hohen Tempp. neben den Linien einer scharfen u. diffusen Serie einige Banden u. Linien, welche vom $Tl_2$-Mol. herrühren. Die Linien 3775 u. 5350,6 zeigen anomale Dispersion. (Nature **114**. 194. Vizianagaram.) Becker.

**M. A. Catalán**, *Beziehung zwischen Druckverschiebung, Temperaturklasse und Spektraltermen.* Vf. erweitert diese seinerzeit (S. 583) für das *Fe*-Spektrum gegebenen numerischen Beziehungen u. wendet sie auch auf das *Ti*-Spektrum an. (Nature **114**. 192—93. Madrid.) Becker.

**Pierre Steiner**, *Spektrographische Untersuchung der Pflanzenalkaloide. Die Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkaloide der Isochinolin- und Morphinklasse.* Die Ergebnisse der Arbeit sind teilweise schon früher veröffentlicht worden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 744. 1379; C. **1923**. I. 1428. III. 1572; ferner H. Fischer u. Steiner, C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 882; C. **1923**. III. 389 u. Henri u. Steiner, C. r. d. l'Acad. des sciences **175**. 421; C. **1923**. III. 48); nachzutragen ist: das Absorptionsspektrum der *Opiansäure* in Ä.-A. zeigt eine Absorptionsbande bei $\lambda$ 2810 Å, $\varepsilon$ = 4100; *Mekonin* in A. bei 3072 Å, $\varepsilon$ = 3300; *Hemipinsäure* bei $\lambda$ 2889—2793, $\varepsilon$ = 2700 u. $\lambda$ 2488, $\varepsilon$ = 8200. — *Hydrohydrastinin* in Hexan zeigt 4 schwache Banden zwischen $\lambda$ 3023—2859, ein Minimum bei $\lambda$ 2546, von hier ohne neues Maximum zu zeigen, gegen Ultraviolett ansteigend. Ein Vergleich dieser Absorptionskurve mit der des Isochinolins in Hexan zeigt keine Ähnlichkeit der Kurven; nur die Absorptionsintensität hat sich nicht wesentlich verändert. Beim *Hydrokotarnin*, das sich vom Hydrohydrastinin nur durch das Mehr einer $OCH_3$-Gruppe unterscheidet, sind die 4 schwachen Banden zu einer einzigen breiten nach Ultraviolett verschobenen verschmolzen (vgl. C. r. d.

l'Acad. des sciences **176**. 244; C. **1923**. I. 1189). — *Berberin* in A. hat Absorptionsbanden bei $\lambda$ 4285 Å, $\varepsilon$ = 4850; $\lambda$ 3460, $\varepsilon$ = 20300; $\lambda$ 6259, $\varepsilon$ = 27000; $\lambda$ 2330, $\varepsilon$ = 32500. Das Chlorhydrat der Base in W. hat eine ähnliche Absorptionskurve, die Absorptionsbanden sind etwas nach den kleinen Wellenlängen verschoben; eine der Bande bei $\lambda$ 2330 entsprechende tritt nicht auf. Der Vergleich dieser beiden Kurven mit der des Isochinolins zeigt, daß keine Ähnlichkeit besteht. — Bei der spektroskop. Unters. von *Kotarnin* u. *Hydrastinin* bezw. ihrer Chlorhydrate konnte Vf. die früheren Unterss. von Dobbie, Lauder u. Tinkler (Journ. Chem. Soc. London **83**. 598 [1903]) sowie von Dobbie u. Tinkler (Journ. Chem. Soc. London **85**. 1005 [1904]) bestätigen. Hydrastinin in Hexan hat ein ähnliches Spektrum wie Hydrohydrastinin (vgl. oben); das des Hydrastinins ist gegenüber dem des Hydrohydrastinins schwach nach den kleinen Wellenlängen verschoben, die Absorptionsintensität hat zugenommen. In Ä. zeigt die Absorptionskurve im allgemeinen dieselbe Form wie in Hexan, es sind jedoch nur noch 2 Banden zu unterscheiden. Lsgg. von Kotarnin in Hexan u. Ä. zeigen qualitativ ident. Kurven: eine breite Bande, die ähnlich der des Hydrokotarnins in Hexan ist. Vf. ist gleichfalls der Ansicht wie die engl. Autoren, daß Hydrastinin u. Kotarnin in diesen Lösungsmm. der Formel der Pseudobase (I, Kotarnin) entsprechen. In wss. Lsgg. geben die beiden Alkaloide eine ganz andere Absorptionskurve, so daß auf eine Veränderung des Mol. geschlossen werden muß; die Kurven gleichen denen der Chlorhydrate in W., u. da das Chlorhydrat allgemein von der Formel der echten Base (II) abgeleitet wird, muß angenommen werden, daß auch die freie Base in W. dieser Konst. entsprechen muß.




Es wurden Absorptionsbanden gefunden für *Hydrastinin* in Hexan bei $\lambda$ 2990, $\varepsilon$ 5500; $\lambda$ 2944; $\varepsilon$ 5900; $\lambda$ 2885, $\varepsilon$ 5800; $\lambda$ 2859, $\varepsilon$ 5500; $\lambda$ 2550 (Minimum), $\varepsilon$ 400; Hydrastinin in Ä. bei $\lambda$ 2910, $\varepsilon$ 5900 u. $\lambda$ 2550 (Minimum), $\varepsilon$ 400; Hydrastinin in W. bei $\lambda$ 3667, $\varepsilon$ 8700; $\lambda$ 3048, $\varepsilon$ 7000 u. $\lambda$ 2475, $\varepsilon$ 11600; für *Kotarnin* in Ä. bei bei $\lambda$ 2845, $\varepsilon$ 1700; $\lambda$ 2578, $\varepsilon$ 450 u. Kotarnin in W. $\lambda$ 3326, $\varepsilon$ 17500; $\lambda$ 2747, $\varepsilon$ 540; $\lambda$ 2548, $\varepsilon$ 13700. Unters. alkoh. Lsgg. der beiden Alkaloide führte zu folgenden Schlüssen: die verschieden konz. Lsgg. in A. folgen nicht dem Beerschen Gesetz. Die erhaltenen Absorptionskurven gleichen den beiden vorher beschriebenen nicht. Je nach Konz. u. Alter der Lsg. variiert das Absorptionsspektrum. Auf Grund vergleichender Unterss. u. theoret. Berechnungen, wobei sich in beiden Fällen nahezu ident. Kurven ergaben, schließt Vf., daß bei beiden Alkaloiden in A. sich je nach den Bedingungen ein wechselndes Gleichgewicht zwischen I u. II einstellt, u. zwar haben Verss. ergeben, daß im Laufe der Zeit in einer 0,0001-n. Lsg. I auf Kosten von II zunimmt, während in 0,01- u. 0,001-n. Lsgg. der umgekehrte Fall eintritt. Die Konz. übt auf die Umwandlungsgeschwindigkeit einen großen Einfluß aus. — Wss. Lsgg. der Chlorhydrate von Morphinderivv. zeigten ähnliche Absorptionskurven wie die freien Basen. Absorptionskurven wurden gefunden für die *Chlorhydrate* nachstehender Verbb.: a) *Apomorphin* bei $\lambda$ 3200, $\varepsilon$ 3500; $\lambda$ 3078, $\varepsilon$ 3500; $\lambda$ 3026, $\varepsilon$ 3500; $\lambda$ 2785, $\varepsilon$ 20000; b) *Thebain* $\lambda$ 2834, $\varepsilon$ 7000; c) *Morphin* $\lambda$ 2838, $\varepsilon$ 1500; d) *Kodein* $\lambda$ 2826, $\varepsilon$ 1300 u. e) *Heroin* bei $\lambda$ 2762, $\varepsilon$ 1300. Gegenüber *Phenanthren* zeigt die Kurve von a noch eine gewisse Ähnlichkeit, das Spektrum des Phenanthrens ist nur einfacher

geworden, gegen Rot verschoben, u. die Absorptionsintensität ist um das 2—3-fache vermindert. Diese Vereinfachung ist bei b u. c noch weiter vorgeschritten, c zeigt gegenüber b aber schon erhebliche Unterschiede, während d u. e mehr ähnlich sind. Gegenüber der Kurve des Phenanthrens ergibt sich, daß in dem Maße, wie die Doppelbindungen des Phenanthrens abgesätt. werden, das Spektrum sich mehr u. mehr vereinfacht; gleichzeitig wird die Absorptionsintensität schwächer, der Anfang des Spektrums wird mehr nach den kleinen Wellenlängen verschoben. Die spektroskop. Unterss. bestätigen somit in gewisser Weise die von Knorr u. Hörlein für Thebain u. Morphin aufgestellten Formeln. — Vf. weist dann schließlich darauf hin, daß die spektrograph. Methode auch gut zur quantitativen Best. eines Alkaloids angewandt werden kann, wenn für eine bestimmte Bande ε sowie Schichtdicke u. Expositionszeit bekannt sind. Im Original ist für eine Reihe von Alkaloiden die Empfindlichkeit dieser Methode tabellar. angegeben.

Das Schlußergebnis der Arbeiten des Vfs. ist folgendes: besteht das Mol. eines Alkaloids aus einigen mehr oder minder großen Teilen, so entspricht sein Absorptionsspektrum nicht dem der Summe der Konstituenten, sondern wird nur von einem Konstituenten deutlich bedingt; der Einfluß des anderen tritt zurück. Die absorbierenden Eigenschaften eines Alkaloids hängen vor allen Dingen ab von dem Grade der Sättigung des aromat. Hauptkerns. Ist dieser Kern nicht (Papaverin) oder wenig (Apomorphin) gesätt., so zeigen sich im Absorptionsspektrum des Alkaloids noch Eigenschaften dieses Kerns. Ist der Kern stark verändert (Berberin) oder stark gesätt. (Morphin u. Derivv.), so ist im Absorptionsspektrum dieser Alkaloide der ursprüngliche Kern nicht wiederzuerkennen. Ein Vergleich der einzelnen Spektren der Alkaloide zeigt, daß die Verbb., die denselben aromat. Kern enthalten, in der Hauptsache auch ähnliche Absorptionskurven aufweisen. Konstitutionsunterschiede, die auf Substitution von Atomgruppen zurückzuführen sind, bedingen nur eine geringe Veränderung der Kurven. (Bull. Soc. Chim. Biol. **6**. 231—87. Zürich, Univ.) Haberland.

**T. Varahalu**, *Untersuchungen über Phototropie.* II. *Quecksilberverbindungen.* (I. vgl. Venkataramaiah u. Rao, Nature **111**. 775; C. **1923**. III. 299.) Wird eine alkoh. $H_2S$-Lsg. allmählich zu einer Quecksilberhaloidlsg. oder Suspension in A. gegeben, so entstehen Verbb. der Form $2HgSHgX_2$, die in direktem Sonnenlicht sehr schnell ihre Farbe verändern; in diffusem Licht tritt der Farbwechsel nach einigen Min. ein. Durch 48-std. Stehen im Dunkeln nehmen die Derivv. ihre ursprüngliche gelbe oder orangegelbe Farbe wieder an. Die Geschwindigkeit der Rückverwandlung ist abhängig von der Temp. u. Lichtintensität; in gelbem oder rotem Licht tritt die ursprüngliche Farbe schneller auf als bei vollkommener Dunkelheit. Untersucht wurden: *Verb.* $2HgS \cdot HgJ_2$, orangegelb; Rückb. der ursprünglichen Farbe schon im Trockenschrank bei 100°. Wird die Belichtung im Laufe mehrerer Monate oft wiederholt, so findet allmähliche Umwandlung in eine grünliche, nicht mehr phototrope Verb. statt, die chem. dieselbe Zus. hat. — *Verb.* $Hg_3S_2Br_2$, kanariengelb, ebenfalls phototrop, Verh. ähnlich wie vorige. Mit $HgCl_2$ wurde vorübergehend eine gelbe Verb. erhalten, die sich jedoch sehr schnell in schwarzes HgS zersetzte. Mit $HgF_2$ wurde nur HgS erhalten. Es zeigt sich demnach, daß die Neigung zur B. der Hg-Komplexverbb. abnimmt, je mehr elektronegativ das Halogen ist.

**A. Janaki Ram**, *Halogenquecksilberthiocyanate.* Durch Einw. von $HgX_2$ auf $Hg(CNS)_2$ wurden nach dem Verf. von Mc Murty (Journ. Chem. Soc. London **1889**. 50) dargestellt: *Verb.* *BrHgCNS*, aus W. weiße Nadeln, in direktem Sonnenlicht nach einiger Zeit dunkel werdend, durch 48-std. Aufenthalt im Dunkeln wieder weiß. Der Rückstand aus der Mutterlauge wird nach 2—3 Stdn. in der Sonne schwarz, die Rückbildung der weißen Farbe tritt schneller ein als bei den Krystallen.

— *Verb. JHgCNS*, gelb, ebenfalls phototrop. Wird in einer Crookesschen Röhre sofort schwarz; an der Anode keine Veränderung.

**A. Janaki Ram** und **Bh. S. V. Raghava Rao**, *Komplexe Quecksilberhaloide. Verb. JHgCl*, Darst. nach nach Kohler (Journ. Chem. Soc. London **1879**. 1017); beide Formen (gelb u. rot) zeigen Phototropie, die gelbe mehr als die rote; in direktem Sonnenlicht werden sie in wenigen Min., in diffusem Licht in einigen Stdn. schwarz, Rückverwandlung in die ursprünglichen Formen erfolgt bei 100° in 3 Stdn., bei gewöhnlicher Temp. im Dunkeln in 36 Stdn. — *Verb. JHgBr* hellgelb, weniger phototrop als vorige. — *Verb. ClHgBr* weiße Krystalle, sehr wenig phototrop. Fluorderivv. konnten nicht erhalten werden. In $CO_2$ u. $H_2$-Atmosphäre zeigen die Verbb. dieselben Eigenschaften. Durch Mg-Licht nur geringe Veränderung, Röntgenstrahlen sind ohne Wrkg. (Journ. of the Sc. Assoc., Maharajah's Coll. Vizianagaram **2**. 107—13. Sep.) Haberland.

**E. C. C. Baly** und **R. A. Morton**, *Brechung und die Hypothese der molekularen Phasen.* (Vgl. Trans. Faraday Soc. **17**. 588; C. **1924**. I. 458.) In Fortsetzung der früher entwickelten Theorie der molekularen Phasen (Baly, Philos. Magazine [6] **40**. 1. 15; C. **1920**. III. 501. 502) geben die Vff. eine Ableitung der Sellmeyerschen Brechungsformel. Sie nehmen an, daß eine reine Substanz bei bestimmtem Druck u. bestimmter Temp. ein im Gleichgewichtszustand befindliches Gemisch von zwei oder mehreren Phasen eines Mol. darstellt. Jede dieser Phasen ist durch eine Frequenz charakterisiert, welche ein Vielfaches der Grundfrequenz des Mol. ist. Diese Grundfrequenz liegt im ultraroten Teil des Spektrums, während die Frequenzen der einzelnen molekularen Phasen in ultravioletten Gebiet liegen. Wenn mehrere Phasen auftreten, dann berechnet sich die Brechung als die Summe der von den einzelnen Phasen herrührenden Effekte, wobei jede Phase gemäß ihrer Konz. mitwirkt. Vff. gelangen so zu einer vereinfachten Dispersionsformel, nach welcher sie für bestimmte Wellenlängen die Brechungsindizes für $Cl_2$, $Br_2$ u. $O_2$, bezw. $O_3$ berechnen. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist sehr gut. Die Vorteile, die sich bei Anwendung dieser Formel ergeben, sind 1. die Definition der physikal. Bedingungen, unter denen das Gas besteht, vor allem die Anzahl u. das relative Vol. der einzelnen Phasen; 2. können die Werte der charakterist. Absorptionsbanden mit einer größeren Genauigkeit berechnet werden, als es durch direkte Messung möglich ist; 3. besteht die Möglichkeit, das charakterist. Energiequantum eines Mol. zu berechnen. — Die vollständige Berechnung ist an $Cl_2$ durchgeführt. $Cl_2$ besitzt zwei Absorptionsbanden in ultraviolett, woraus Vff. auf die Anwesenheit von zwei molekularen Phasen schließen. Eine dieser Banden liegt im extremen Gebiet u. ist noch nicht vermessen. Aus der Entwicklung der Dispersionsformel ergibt sich nun, daß die beiden molekularen Phasen sich im Verhältnis 1 : 349,6 vorfinden. Die Wellenlängen ihrer charakterist. ultravioletten Absorptionsbanden sind 3380,8 u. 926,73 Å. Die Grundfrequenz des $Cl_2$-Mol. beträgt 18,256 $\mu$, welche durch eine starke Absorptionsbande charakterisiert ist. Das molekulare Quantum berechnet sich zu $1{,}078 \cdot 10^{-13}$ erg pro Mol. oder 1613 cal. pro Grammol. Der Brechungsindex für eine unendliche Wellenlänge ergibt sich zu $(n - 1)_\infty = 1{,}000760158$. Für $Br_2$ werden nur die Brechungsindizes für verschiedene Frequenzen berechnet. Unter der Annahme, daß die molekulare Grundfrequenz für $O_2$ u. $O_3$ gleich ist, ergibt sich $(n - 1)_\infty = 0{,}000265308$ für $O_2$ u. 0,000488214 für $O_3$. Vff. schließen, daß bei *Ozon* noch freie Valenzen vorhanden sind u. schlagen deshalb die Formel $0 = 0 = 0$ vor. Die Ableitung u. Entwicklung der Formel ist ausführlich angegeben. (Journ. Physical Chem. **28**. 659—67. Liverpool, Univ.) Becker.

**Alfred Ramspeck**, *Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Celluloid.* (Mitarbeit von **O. Hartmann**†.) (Vgl. Ambronn, Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-

phys. Kl. **63.** 402; C. **1911.** II. 1574.) Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß *Celluloid* durch seine Anomalien ein vollkommen ungeeignetes Material ist, um aus der Verteilung der Doppelbrechung, bei gegebener elast. Beanspruchung, Schlüsse auf die Verteilung der inneren Spannung zu ziehen. Der Elastizitätsmodul des Celluloids liegt zwischen 225 u. 233 kg/qmm, die Elastizitätsgrenze bei 1,5% Dehnung (= Spannung von 3,5 kg/qmm). Die Doppelbrechung ist innerhalb der Elastizitätsgrenze der Spannung proportional, ihre Größe nimmt mit wachsendem Camphergehalt ab; die Zeitabhängkeit läßt sich durch eine Exponentialfunktion darstellen. bei wiederholten konstanten Dehnungen wird die zeitliche Abnahme der Doppelbrechung immer stärker; doch bleibt gewöhnliches Celluloid dabei bis zu 10% Dehnung positiv doppelbrechend, während campherfreies schon nach wiederholter Dehnung auf negative Werte abklingt. Die Dispersion der Doppelbrechung ist in untersuchten Fällen, die nicht weit über die Elastizitätsgrenze hinausgingen, sehr gering. *Gelatine*folien zeigen ähnliches Verh. Bei remanenter Dehnung ist die Doppelbrechung zunächst positiv, steigt dann bis zu einem Maximum, fällt dann ab u. geht in negative Werte über. Die Dispersion ist umgekehrt. Bei campherarmem Celluloid ist die remanente Doppelbrechung wesentlich größer, die Dispersion ebenfalls umgekehrt. (Ann. der Physik [4] **74.** 722—42. Gießen, Univ.) Ulmann.

**Harold Hunter,** *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution.* Teil XXI. *Die chemische Bedeutung der Rotationsdispersion.* (XX. vgl. Journ. Chem. Soc. London **123.** 1671; C. **1923.** III. 1352.) Mathemat. Betrachtungen über die Gleichung von Drude (vgl. Pickard u. Hunter, Journ. Chem. Soc. London **123.** 434; C. **1923.** III. 999) zusammen mit den experimentellen Ergebnissen früherer u. der XXIII. (vgl. zweitfolgendes Ref.) Veröffentlichungen führen Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der Verlauf der Kurve $1/\alpha : \lambda^2$ ($\alpha$ = Rotationsdispersion, $\lambda$ = Wellenlänge) gestattet keine Unterscheidung einfacher u. komplexer Rotationsdispersion, da er in verschiedenen Spektralgebieten u. bei verschiedenen Tempp. anders sein kann. 2. Es empfiehlt sich daher, zu der alten Unterscheidung zwischen n. u. anormaler Dispersion zurückzukehren. 3. Die chem. Bedeutung der eintermigen u. zweitermigen Drudeschen Gleichung kann bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht erklärt werden. 4. Dagegen kommt möglicherweise dem Vorzeichen der einzelnen Terme eine chem. Bedeutung zu. 5. Bei Anerkennung dieser Thesen ist dynam. Isomerie keine ausreichende Erklärung für opt. Heterogenität, die komplexe u. anormale Rotationsdispersion veranlaßt. (Journ. Chem. Soc. London **125.** 1198—1206. Battersea Polytechnic.) He.

**Harold Hunter,** *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution.* Teil XXII. *Einige Verbindungen, die das sekundäre Octylradikal an Sauerstoff gebunden enthalten.* (XXI. vgl. vorst. Ref.) Es wird unterschieden zwischen Verbb. mit einfacher Rotationsdispersion, die sich durch die eintermige Formel von Drude ausdrücken läßt, u. solchen mit komplexer Rotationsdispersion, die einen mehrtermigen Ausdruck erfordert. Zur zweiten Klasse gehören vornehmlich Verbb. mit doppelt gebundenem O, wie Ester u. Säuren. Die anscheinend einfache Dispersion der Carbonate u. Sulfite wird auf die s. Umgebung des ungesätt. O-Atoms durch die beiden gesätt. zurückgeführt. Unter besonderem Hinweis auf zwei Reihen anscheinend einfacher Ester (vgl. Kenyon u. Pickard, Journ. Chem. Soc. London **107.** 35; C. **1915.** I. 990 u. Hall, Journ. Chem. Soc. London **123.** 105; C. **1923.** III. 543) betont Vf., daß diese Einteilung nur eine vorläufige sein u. bei Ausdehnung der Unterss. auf andere Spektralgebiete wesentlich modifiziert werden kann. Jedenfalls trifft sie, soweit untersucht, für die *β-Octylverbb.* zu. Von den Ergebnissen ist hervorzuheben, daß *Di-d-β-Octylformal* (I) trotz seines hohen u. gegen Temp.-Änderungen sehr empfindlichen Drehungsvermögens anscheinend einfache Rotationsdispersion zeigt. Sein höheres Homologes, *Tri-l-β-*

*octylformiat* (II) hat ein niedriges Drehungsvermögen, trotz des Mehrgehalts eines asymm. Radikals u. im Gegensatz zu *Äthyl-d-β-octyl-* (III) *u. Di-d-β-octylcarbonat* (IV), von denen das letztere ungefähr doppelt so stark dreht als das erstere. Endlich sei erwähnt, daß *Di-d-β-octylsulfit* (V) links dreht.

Experimentelles. Alle Verbb. wurden aus opt. reinem β-Octanol, $[\alpha]_{5461}^{16} = \pm 11{,}72^0$ hergestellt. I, $CH_2(O \cdot C_8H_{17})_2$, durch 4 std. Erhitzen von Octanol mit Trioxymethylen u. $FeCl_3$ auf 100°, farblose bewegliche Fl., Kp.$_{16}$ 175—177°, D.$^{17}_4$ 0,8523, $n_D^{20,6} = 1{,}4314$, $[\alpha]_D^{20} = +35{,}14^0$. — *Chlorkohlensäure-d-β-octylester* (VI), $C_8H_{17}O \cdot CO \cdot Cl$, aus Phosgen in Toluol u. Octanol in Pyridin, Kp.$_{13}$ 92°, D.$^{19}_4$ 0,9748, $n_D^{20} = 1{,}4282$, $\alpha_D^{19} = +23{,}78^0$ ($l = 100$ mm). — III, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_8H_{17}$, aus A. u. VI in Pyridin, Kp.$_{14}$ 110°, D.$^{18}_4$ 0,9136, $n_D^{20} = 1{,}4175$, $[\alpha]_D^{20} = +7{,}37^0$. — IV, $(C_8H_{17}O)_2CO$, B. analog III, Kp.$_{13}$ 168°, D.$^{19}_4$ 0,8828, $n_D^{20} = 1{,}4305$, $[\alpha]_D^{20} = +15{,}00^0$. — II, $CH(O \cdot C_8H_{17})_3$, durch 30 std. Erhitzen von Äthylorthoformiat mit l-β-Octanol auf 140°, Kp.$_{ca.\,1}$ 202—203°, D.$^{15}_4$ 0,8592, $n_D^{15} = 1{,}4376$, $[\alpha]_D^{20} = -19{,}58^0$. — V, $(C_8H_{17}O)_2SO$, aus d-β-Octanol u. $SOCl_2$ in PAc. bei —10 bis —5°, prakt. farb- u. geruchlose Fl., Kp.$_1$ 133—134°, D.$^{17}_4$ 0,9264, $n_D^{20} = 1{,}4429$, $[\alpha]_D^{17} = -18{,}43^0$. — Werte für D., n u. $[\alpha]$ bei anderen Tempp. u. Wellenlängen im Original. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1389—95. Battersea Polytechnic.) He.

**Joseph Kenyon** und **Thomas Walden Barnes**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution.* Teil XXIII. *Die normalen aliphatischen Äther des d-γ-Nonanols.* (XXII. vgl. vorst. Ref.). Infolge des geringen Drehungsvermögens der *n-Alkyläther des d-γ-Nonanols* läßt die $1/\alpha : \lambda^2$-Kurve nicht klar erkennen, ob einfache oder komplexe Rotationsdispersion vorliegt. Da aber $\alpha_{4358} : \alpha_{5461}$, außer bei dem Methyläther, stets unterhalb 1,54, meist zwischen 1,40 u. 1,50 liegt, während einfache Dispersion nach der Formel von Drude mindestens 1,57 verlangt, so ergibt sich, daß die Verbb. opt. heterogen, aber wahrscheinlich chem. homogen sind. — Das Diagramm von $[\alpha]^{20}_{5461}$ gegen die C-Zahl des n-Alkyls ist eine glatte Kurve mit einer charakterist. Depression bei $C_3$ u. einer schwächeren bei $C_8$, also 5 C weiter. (Vgl. dazu Pickard, Kenyon u. Hunter, Journ. Chem. Soc. London **123**. 1; C. **1923**. III. 537.) Dargestellt u. untersucht wurden der *Methyl-*(1), *Äthyl-*(2), *n-Propyl-*(3) usw. bis *n-Nonyläther-*(9) des d-γ-Nonanols.

Experimentelles. Da K nicht racemisierend auf das Nonanol einwirkte, wurden alle Äther aus K-d-γ-Nonylat in Ä. u. Alkylhalogenid dargestellt. 1. Kp.$_{15}$ 74°, $n_D^{20} = 1{,}4154$. — 2. Kp.$_{21}$ 88°, $n_D^{20} = 1{,}4164$. — 3. Kp.$_{23}$ 103°, $n_D^{20} = 1{,}4193$. — 4. Kp.$_{19}$ 114°, $n_D^{20} = 1{,}4226$. — 5. Kp.$_{15}$ 123°, $n_D^{20} = 1{,}4257$. — 6. Kp.$_{17}$ 138°, $n_D^{20} = 1{,}4283$. — 7. Kp.$_{18}$ 155°, $n_D^{20} = 1{,}4310$. — 8. Kp.$_{17}$ 166°, $n_D^{20} = 1{,}4335$. — 9. Kp.$_{17}$ 176°, $n_D^{20} = 1{,}4356$. — Werte für $D.^t_4$, $\alpha^t_\lambda$ ($\lambda = 6708$, 5893, 5780, 5461, 4358, $l = 50$ mm) bei verschiedenen Tempp. sowie für $[\alpha]_\lambda$ bei gewöhnlicher Temp. in A. u. $CS_2$ siehe im Original. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1395 bis 1400. Bathersea Polytechnic.) Herter.

**R. de Mallemann**, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen über die elektromagnetische Doppelbrechung aktiver Körper.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **175**. 263. **176**. 380; C. **1923**. I. 12. **1924**. I. 13.) Die „wahre" Doppelbrechung wurde an *Pinen*, *d-Weinsäurediäthylester*, *Carvon* u. *Campher* ermittelt; sie scheint eine spezif. Stoffkonstante zu sein. Die Doppelbrechung eines opt.-akt. Körpers kann der seiner racem. Mischung gleich sein. Die Änderungen der Doppelbrechung einer opt.-akt. Substanz (z. B. mit der Temp.) stehen mit ihrem Drehungsvermögen im Zusammenhang. Die theoret. Deutung beruht auf der Vorstellung der molekularen Orientierung; sie gestattet, eine Theorie der Rotationspolarisation u. der elektromagnet. Doppelbrechung opt.-akt. Körper ohne eine speziellere Annahme zu

entwickeln. Sie zeigt die Gültigkeitsgrenzen der Gleichungen von Gouy (Journ. de Physique et le Radium **1885**. 149) an. (Ann. de Physique [10.] **2**. 5—239. Nancy, Univ.) Bikerman.

**J. C. Mc Lennan** und **G. M. Shrum**, *Über das Leuchten von Stickstoff, Argon und anderen kondensierten Gasen bei sehr tiefen Temperaturen.* (Vgl. S. 441.) Vff. untersuchen das Spektrum von leuchtendem $N_2$-Dampf, welcher durch Kathodenstrahlen von verschiedener Geschwindigkeit angeregt wurde, bei —252° in einem Entladungsrohr, das sich in einem Dewargefäß befand. Am grünen Teil des Spektrums wurden die Linien 5556, 5617 u. 5654 vermessen. Das unter den gleichen Bedingungen aufgenommene *Ar*-Spektrum enthielt die Linien 5648,3 u. 5607. Das Phosphorescenzspektrum des festen $N_2$ bei der Temp. des fl. $H_2$ besteht im sichtbaren Gebiet aus einer einzigen Linie bei 5231, jenes des festen Ar aus einer starken Linie bei 4750 u. einer schwächeren bei 5300. Die Luminescenz während der Anregung durch Kathodenstrahlen war bei festem $N_2$ sehr stark, u. das Nachleuchten nach dem Aufhören der Erregung dauerte einige Min. an, während die Phosphorescenz beim festen Ar innerhalb von einigen Sek. abgeklungen war. Festes *CO*, $NH_3$, $O_2$ u. $H_2O$-Dampf werden durch Kathodenstrahlen weder angeregt noch zeigen sie im sichtbaren Gebiet ein Nachleuchten. Da $N_2$ u. Ar bei tiefen Tempp. nicht die grüne Nordlichtlinie 5577 emittieren, schließen die Vff., daß diese nicht durch diese Elemente hervorgerufen ist. Doch besteht die Möglichkeit, daß diese Linie von leichten Elementen, wie $H_2$, *He* oder $H_2$-*He* Gemischen bei sehr tiefen Tempp. emittiert wird. Bei den Verss. der Vff. in diesen Gasen trat sie allerdings nicht auf. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **106**. 138—49. Toronto, Univ.) Be.

**B. Zanella**, *Über die behauptete Phosphorescenz bei den phototropen Umwandlungen.* Vf. hat die von Gallagher (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 961; C. **1922**. I. 729) ausgeführten Verss. über die Phosphorescenz phototroper Verbb. durch Erhitzen wiederholt, indem er zwischen photograph. Platte u. Substanz eine 0,7 mm dicke, durchlöcherte Messingplatte, ein wenige Zehntel mm starkes Gipsplättchen u. ein ganz dünnes Glasblättchen brachte. Da jetzt eine Schwärzung der photograph. Platte ausblieb, kann es sich bei den Verss. von Gallagher weder um Licht-, noch um Elektronenemissionen gehandelt haben, sondern nur um eine chem. Wrkg. infolge Zers. der angewandten Verbb. Benutzt hat Vf. für seine Verss. *Benzaldehydphenylhydrazon*, *Piperyl-o-tolylosazon*, *Salicyliden-β-naphthylamin* u. *Salicyliden-m-phenylendiamin.* (Gazz. chim. ital. **54**. 247—50. Brescia.) Dehn.

## $A_2$. Elektrochemie. Thermochemie.

**C. Drucker** und **G. Riethof**, *Untersuchungen über die Konstitution starker Elektrolyte.* I. *Kaliumchlorid*, *Natriumchlorid*, *Lithiumchlorid und Chlorwasserstoff.* Die Anomalien starker Elektrolyte können auf allgemeine, z. B. elektr. Eigenschaften des Gel. nicht zurückgeführt werden, weil verschiedene Substanzen bei gleichen Ionenkonzz. ganz verschiedene Anomalien aufweisen. Für eine befriedigende Erklärung braucht man aber nicht nur Summenwerte, wie die Gesamtleitfähigkeit oder die osmot. Totalkonz., sondern vor allem die Konzz. u. Eigenschaften einzelner Komponenten. Die Konzz. der Kationen wurden aus den EKK. der Ketten Meamalgam | MeCl | KCl gesätt. | n. KCl | HgCl | Hg ermittelt; die für NaCl u. LiCl neu gemessen, die für KCl der Arbeit Ringers (Ztschr. f. physiol. Ch. **130**. 270; C. **1924**. I. 54) entnommen; die [$H^+$] wurden aus den EKK. der Konzentrationsketten berechnet, wobei wiederum ein Vergleich der $H_2$-Elektrode mit der Chinhydronelektrode durchgeführt wurde. Die [$Cl^-$] wurde gleichfalls aus den EKK. der Konzentrationsketten, aber unter Benutzung vorliegenden Materials berechnet. Da die EKK. nur ein Verhältnis zweier Konzz. liefern, mußte eine Konz. als Bezugsgröße gewonnen werden; es wurden die Annahmen gemacht, daß 0,01-n. Lsgg.

gleiche Mengen elementare Kationen u. Anionen enthalten u. daß [K'] u. [Cl'] in 0,002-n. Lsgg. gleich $\lambda_{0,002}/\lambda_0$ sind ([K'] = Konz. elementarer Kationen). Bei größeren Bruttokonzz. ergibt das Verhältnis der Leitfähigkeiten $\lambda_c/\lambda_0 = L$ u. die aus Gefrierpunktserniedrigungen berechnete Größe $D = i - 1$ die Totalionenkonzz. Im ganzen Gebiet mäßig verd. Lsgg. (0,01—0,1-n.) liegen $L$ u. $D$ oberhalb der Einzelkonzz. Wenn $L$ zu groß ist, so sind also noch Ionen — außer den elementaren, also komplexe — vorhanden; wenn aber $D$ zu groß ist, obwohl der osmot. Druck durch Komplexbildung erniedrigt wird, so bedeutet es, daß die Ionen W. binden, also hydratisiert sind. Die Berechnung des Hydratationsgrades auf dieser Grundlage kann aber nur qualitative Ergebnisse liefern, wie auch die Berechnung der Polymerisation. (Ztschr. f. physik. Ch. **111.** 1—38. Leipzig, Univ.) Bikerman.

**James W. Mc Bain**, *Die Vorstellung und Eigenschaften von den elektrischen Doppelschichten und ihre Beziehung zur Ionenwanderung.* Nach Besprechung der gegenwärtigen Ansichten über das Wesen der elektr. Doppelschichten zwischen Fll. u. festen Oberflächen (Glas, Membrane, Kolloide) entwickelt der Vf. eine neue Annahme, nach welcher eine solche Doppelschicht aus einer monomolekularen Schicht beweglicher Ionen besteht. Doch haftet die weitaus größere Anzahl der Ionen an der festen Oberfläche, während nur einige wenige Ionen sich von dieser losgelöst haben u. in deren Nähe sich in der Fl. bewegen. Dadurch wird der Unterschied zwischen dem Elektronenpotential, welches von der Gesamtheit der Ionen herrührt, u. dem elektrokinet. Potential, für welches nur die frei beweglichen in der Fl. verstreuten Ionen maßgebend sind, erklärt. Auch die Elektroendosmose kann nach dieser Vorstellung gut gedeutet werden. (Journ. Physical Chem. **28.** 706—14. Bristol, Univ.) Becker.

**Mary Evelyn Laing**, *Eine allgemeine Formulierung der Bewegung in einem elektrischen Feld: Wanderung, Elektrophorese und Elektroosmose von Natriumoleat.* Vf. bestimmt durch Messung der Überführungszahlen in einer Anzahl von Verss. die elektrolyt. Wanderung von *Na-Oleat* als Sol, Gel u. Gallerte. Dabei zeigt sich, daß die elektrolyt. Wanderung, die Kataphorese u. die Elektroendosmose ident. Vorgänge sind. Für die Bewegung eines Teilchens relativ zum Lösungs-, bezw. Suspensionsmittel wird der Ausdruck $n_1 = c_1 m_1 f_1 / \mu$ abgeleitet, wobei $c_1$ die Konz., $m_1$ die Anzahl der elektr. geladenen chem. Äquivalente, $f_1$ die elektr. Leitfähigkeit eines chem. Äquivalents u. $\mu$ die totale Leitfähigkeit des gesamten Systems ist. Dabei ist es gleich, ob es sich um elektrolyt. oder kolloidale Teilchen, um einhüllende elektr. Doppelschichten oder um Diaphragmen handelt. Die Geschwindigkeit einer Kataphorese u. die Beweglichkeit eines Teilchens ist nur dann gleich, wenn das chem. Äquivalent nur eine einzige elektr. Ladung besitzt. Durch die Anzahl der Ladungen pro Äquivalent ist auch der Unterschied zwischen Krystalloiden u. Kolloiden festgelegt. Im Wesen verhalten sich aber beide gleich. Elektr. Doppelschichten oder die Oberflächen von kolloidalen Teilchen verhalten sich wie Ionen. Bei der Best. der relativen Beweglichkeit von W. in Seifengallerten kommt man zu denselben Werten, wenn sich das W. durch die Gallerte oder wenn sich Teilchen der Gallerte durch W. bewegen. Während in verd. Lsgg. sich das Na-Oleat wie ein Elektrolyt verhält, werden in konz. Lsgg. mehr Teilchen zur Anode als zur Kathode befördert. Von den zur Anode wandernden Teilchen kommen bis fünf Oleatäquivalente auf eine elektr. Ladung. Die für die elektr. Leitung maßgebenden Bestandteile der Lsg. sind Na'-Ionen, wenig Oleationen, Ionenmicellen u. schwach aufgeladene undissoziierte Seifenkomplexe. Die letzteren wandern nur etwa $^1/_3$ so schnell wie die Ionenmicellen. Damit stehen auch die Resultate von Mc Bain u. Bowden (Journ. Chem. Soc. London **123.** 2417; C. **1924.** I. 863) über die Wanderung des *K-Oleats* im Einklang. Bei *K-Laureat* ist jedoch die Wanderungsgeschwindigkeit der un-

dissoziierten Moll. größer als jene der Ionenmicellen. In Seifenlsgg. findet eine Hydratation statt. Ein Na-Oleatmol. ist mit 10 Wassermoll., ein K-Oleatmol. mit 13, u. ein K-Laureatmol. mit nicht mehr als 17 Wassermoll. assoziiert. (Journ. Physical Chem. **28.** 673—705. Bristol, Univ.) Becker.

**S. Gagnebin**, *Experimentelle Untersuchungen über die Temperaturänderung der Dielektrizitätskonstanten des krystallinischen Quarzes.* (Kurzes Ref. nach Arch. Sc. phys. et nat. Genève **5.** 494 vgl. C. **1924.** I. 1747.) Vorverss. wurden nach der Nernstschen Methode ausgeführt u. ergaben schwankende Werte; es ist eine Hysteresis zwischen 550 u. 650° gefunden worden. Für die Hauptverss. wurde die Resonanzmethode von Ferry (Philos. Magazine [5] **44.** 404 [1897]) angewendet, die ausführlich beschrieben wird. Die Dicke der senkrecht oder parallel zur Hauptachse ausgeschnittenen Quarzscheiben war 0,14—0,3 mm. Die Frequenz des Stromes war ca. 21000 $sec^{-1}$. Hysteresiserscheinungen wurden nicht beobachtet. Der Anstieg der DE. ‖ erfolgte zwischen 220 u. 300°, der der DE. ⊥ zwischen 510 u. 800°. Die beträchtliche Leitfähigkeit erschwerte die Messungen oberhalb 500°. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] **6.** 161—210. Lausanne u. Neuchâtel.) Bikerman.

**Otto Blüh**, *Die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen.* Vf. berechnet aus den von Born (Ztschr. f. Elektrochem. **26.** 401; C. **1921.** III. 987) angegebenen Ionenradien, die die wahren Radien darstellen sollen, u. aus den sich aus Ionenbeweglichkeit ergebenden Radien, die die Radien hydratisierter Ionen darstellen sollen, die Dicke der Wasserhüllen um die Ionen u. somit die dem Lösungm. entzogene Wassermenge. Da nun die DE. der Volumkonz. frei beweglicher Dipole proportional ist, so muß sie durch Auflsg. von Salzen erniedrigt werden. Vf. vergleicht die so berechneten Erniedrigungen mit den von Sommer (unveröffentliche Diss. Berlin 1923) bestimmten. Es ergeben sich große Diskrepanzen; die Reihenfolge KCl > NaCl ist aber in beiden Fällen dieselbe. Sommer fand für *KCl*-Lsg. von der Leitfähigkeit $1{,}65 \cdot 10^{-4}$ die DE. = 80,21, bei $\varkappa = 6{,}86 \cdot 10^{-4}$ ist DE. 78,29; für *NaCl*: $\varkappa = 1{,}41 \cdot 10^{-4}$, DE. = 78,75; $\varkappa = 4{,}99 \cdot 10^{-4}$, DE. = 77,47. (Ztschr. f. Physik **25.** 220—29. Prag.) Bikerman.

**Mieczyslaw Jezewski**, *Zur Veröffentlichung des Herrn W. Kast: Anisotropie der flüssigen Krystalle bezüglich ihrer Dielektrizitätskonstanten und ihrer elektrischen Leitfähigkeit.* Gegenüber Kast (Ann. d. Physik [4] **73.** 145; C. **1924.** I. 403) betont Vf. die Selbständigkeit seiner S. 403 referierten Unterss. (Ann. d. Physik [4] **75.** 108.) Behrle.

**G. Borelius**, *Bemerkungen zu einer Arbeit von W. Heraeus über die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Eisens von seiner Struktur.* Zurückweisung der Kritik von Heraeus (vgl. Ann. der Physik [4] **73.** 554; C. **1924.** I. 2911) u. Nachweis der Unbegründetheit aller Schlüsse auf vermeintliche Fehlerquellen bei den Unterss. von Borelius u. Gunneson (vgl. Ann. der Physik [4] **67.** 227; C. **1922.** III. 814, Borelius, Ann. der Physik [4] **67.** 236, **68.** 67; C. **1922.** III. 815; C. **1923.** I. 286). Die von Vf. u. Gunneson angegebenen Umwandlungserscheinungen treten außerdem erst bei Ggw. von geeigneten Fremdstoffen hervor, während Heraeus nur reinstes Fe untersucht hat. (Ann. der Physik [4] **74.** 757 bis 760. Stockholm.) Ulmann.

**George T. Southgate**, *Flammentemperaturen mittels des elektrischen Bogens.* Durch Kombination von Flammen, die erzeugt werden durch Verbrennung von zersprühtem Öl u. elektr. Lichtbogen erzeugt Vf. Tempp., die über der Verbrennungstemp. der Ölflamme (1700°) u. beträchtlich unter der Temp. des elektr. Flammenbogens liegen (3600°). Durch Änderung des Verhältnisses Öl : Elektrizität ist jede Temp. erreichbar. Bei einem Verhältnis von 80 Öl : 20 Elektrizität erreicht Vf. beispielsweise eine Temp. von 1893°. (Chem. Metallurg. Engineering **31.** 16—19.) Gottfried.

**Charles Henry**, *Über die Berechnung der Bildungswärmen und die Erklärung einiger Ausnahmen von der Regel der maximalen Arbeit.* Mathematisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 2248—50.) Behrle.

**Richard Lorenz**, *Einige Bemerkungen zur Theorie der Dampfspannungskurve.* Die Kenntnis des Kp. eines Stoffes von bestimmtem chem. Charakter genügt, um den Dühringschen spezif. Faktor berechnen zu können, u. um dann weiter nach dem Gesetz der korrespodierenden Siedetempp. ein Bild seiner Dampfspannungskurve zu entwerfen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138.** 104—08. Frankfurt a. M., Univ.) Ulmann.

**M. Centnerszwer** und **L. Andrusow**, *Über die Dissoziation des Cadmiumcarbonats und eine neue Methode zur Bestimmung der Dissoziationsspannungen.* Ein Ni-Schiffchen mit $CdCO_3$ liegt in einem elektr. geheiztem Glasrohr, welches mit einem $H_2SO_4$-Manometer kommuniziert; der Beginn der Zers. u. der $CO_2$-Entw. wird durch rasche Senkung der $H_2SO_4$ angezeigt. Wird, nachdem die Erwärmung einige Grade über die Dissoziationstemp. $T_d$ fortgesetzt war, Abkühlung begonnen, so steigt der Druck dennoch, fällt dann langsamer wieder u. nach dem Erreichen der $T_d$ geradlinig nach dem Gay-Lussacschen Gesetze. Die solcherweise bestimmte $T_d$ in $CO_2$-Atmosphäre bei 1 at Druck ist 357°; bei anderen $CO_2$-Tensionen ($p$) sind Werte erhalten, die die Gleichung $\log p = -12{,}44 + 0{,}02439\ T$ ($p$ in mm Hg.) befriedigen. Zwischen 250 u. 368° durchgeführte Messungen des $p$ nach der stat. Methode ergeben übereinstimmende Resultate. Nach der Nernstschen Näherungsformel berechnete Dissoziationswärme $CdCO_3 \rightarrow CO_2 + CdO$ beträgt 23,3 kcal. Die Aufnahme der $CO_2$ durch CdO erfolgt sogar bei Tempp. dicht unterhalb der $T_d$ sehr langsam, konnte aber sichergestellt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **111.** 79—97. Riga, Univ.) Bikerman.

## A₃. Kolloidchemie.

**G. Rossi**, *Kolloidaler Zustand.* Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen an kolloidalen S-Lsgg. ist Vf. der Ansicht, daß ganz allgemein kolloidale Dispersionen durch andere, von den einfachen Verhältnissen völlig verschiedenen Kräften erhalten werden. Wenn das Lösungsm. keine oder nur geringe Wrkgg. auf das Zustandekommen der Dispersion hat, u. diese nur durch die Wrkg. elekt. Ladungen erhalten worden ist, hat man suspensoide Lsgg., wenn dagegen das Lösungsm., selbst nicht imstande die Dispersion herzustellen, dennoch eine gewisse Wrkg. auszuüben vermag, die durch die elektr. Ladungen der Teilchen ergänzt wird, so spricht man von emulsoiden Kolloiden. Daraus ergibt sich, weshalb eine Substanz mit einem Lösungsm. eine echte Lsg., mit einem anderen eine kolloidale u. zwar mit dem einen eine suspensoide, mit dem anderen eine emulsoide Lsg. zu bilden vermag. Die Art der Lsg. hängt vom Verh. des Lösungsm. ab. (Gazz. chim. ital. **54.** 227—47. Bologna.) Dehn.

**R. Fricke** und **F. Wever**, *Röntgenspektrographische Untersuchungen von alternden Metallhydroxyden.* (Vgl. Fricke u. Ahrndts, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **134.** 344; C. **1924.** I. 2870.) Die Unterss. wurden nach dem Verf. von Debye-Scherrer ausgeführt. Frisch mit $NH_3$ gefälltes $Al(OH)_3$ erzeugte nur unbestimmte, verwaschene Interferenzen; die aus Aluminaten gefällten u. die mit $NH_3$ gefällte u. darauf 4 Jahre unter 3 n. NaOH liegen gelassenen Proben sind deutlich krystallin., sowie auch der künstliche u. der natürliche Hydrargillit. Ein mit $NH_3$ gefälltes u. bei 100° getrocknetes Präparat erwies sich auch als krystallin., sein Bau ist aber nicht dem von Hydrargillit, vielmehr dem von Bauxit ähnlich. — Frische u. gealterte $Cr(OH)_3$-Proben sind alle amorph. — Frisch mit $NH_3$ gefälltes $Zn(OH)_2$ ist amorph, dasselbe unter W. gestanden (14 Monate), sowie die aus Zinkat gefällte $Zn(OH)_2$ u. ZnO, ist krystallin. (Ztschr. f. anorg. u. all. Ch. **136.** 321—24. Münster i. W., Univ.; Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch.) Bikerman.

**W. Reinders**, *Die Struktur von Gelen.* In gemeinschaftlichen Verss. mit **G. van der Lee** über das $V_2O_5$-Sol, das nach Zusammenreiben von festem $NH_4VO_3$ mit HCl oder $HNO_3$, Auswaschen bis zur braunroten Lsg. (nach Bilz) entsteht, wurde in dem Sol beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen B. langgestreckter ultramkr. krystallin. $N_2O_5$-Nädelchen, schwebend in einer Lsg. von Polyvanadinsäure wahrgenommen. Durch vorsichtigen Zusatz von NaCl oder HCl kann man die Fl. zu einem durchsichtigen Gel koagulieren, wobei die Nädelchen eine bestimmte Richtung annehmen u. sich schließlich zu Bündeln u. Klumpen vereinigen. Die bei Seifengelen festgestellte spezif. Struktur scheint also auch bei anderen Gelen vorzukommen u. ist geeignet deren kolloidchem. Eigenschaften zu erklären. (Chem. Weekblad **21.** 347—49.) Groszfeld.

**Jean Effront**, *Über die absorbierende Kraft von Pflanzenpülpen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **90.** 103; C. **1924.** I. 1556.) *Rübenbrei* (= 4 g Trockensubstanz) wurde zu 100 ccm einer Salzlsg. von bekanntem Gehalt gegeben, das Gemisch 10 Min. unter Rühren auf 40° gehalten u. danach 4 Stdn. stehen gelassen; nach Filtrieren wurde im Filtrat der Salzgehalt festgestellt. 100 g Pülpe absorbierten auf diese Weise 15,95 g $CuSO_4$ aus einer $^1/_{10}$-n. Lsg. Die Menge kann auf 20 g gesteigert werden, wenn die Pülpe zu einer zweiten, stärker verd. $CuSO_4$-Lsg. gegeben wird. Die Intensität der Absorption hängt ab von der Dauer der Behandlung u. dem Verhältnis Pülpe : $CuSO_4$. Bei konstantem $CuSO_4$-Gehalt u. wachsender Pülpenmenge ist die von 100 g Pülpe absorbierte Salzmenge nahezu konstant. Das absorbierte Salz kann durch Waschen mit W. nicht entfernt werden, sondern nur durch Mittel, die die Absorption verhindern; so werden z. B. in Ggw. von Pepton 41,3% des absorbierten Salzes abgegeben. Bei $p_H = 2—7$ ist die [H'] der Salzlsg. ohne Einfluß auf die Absorption. Vorheriges Waschen der Pülpe mit Säuren ändert die Absorptionskraft des Breies nicht. Die Anionen u. Kationen des Salzes werden von der Pülpe gleichmäßig absorbiert. — Untersucht wurde ferner die Absorption folgender Salze (in wechselnder Konz.): $UO_2(NO_3)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $HgCl_2$, $J$, $BaCl_2$, $AgNO_3$, $ZnSO_4$, $Ni(C_2H_3O_2)_2$, $Ca(C_2H_3O_2)_2$. Ergebnisse tabellar. im Original. Starke Absorption zeigt sich bei den Metallen mit hohem Mol.-Gew.; die Menge wechselt je nach Konz. u. Art des Salzes. Gering ist die Absorption bei Ba-, Zn-, Ni-Salzen, am niedrigsten bei Ca-Salz. Diese Salze hindern, wie Pepton, auch stark die Absorption von Pb oder Cu-Salz; sie befördern ihre Loslösung vom Brei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 2032 bis 2035.) Haberland.

## B. Anorganische Chemie.

**N. Putochin**, *Über die Darstellungsmethoden des Hydrazins, seiner Salze und des Hydrazinhydrats.* Beschreibung des Verf. von Raschig, wie es im Moskauer Inst. f. chem. reine Reagenzien ausgearbeitet ist. (Arbeiten aus d. Inst. f. chem. reine Reagenzien [russ.], Lief. **2.** 50—56. 1923. Moskau. Sep.) Bikerman.

**David Bret Jehu** und **Lawson John Hudleston**, *Die Löslichkeit von Natriumfluorid in Flußsäure.* Wss. NaOH u. HF werden in einem Pt-Gefäß gemischt, Fl. u. Nd. in Paraffinflaschen übergeführt u. längere Zeit unter Umrühren im Thermostaten bei 20° gehalten. In beiden Phasen wurde Na durch Abrauchen mit $H_2SO_4$, HF durch Titration bestimmt. Die feste Phase bestand bis zu ca. 0,48 g HF in 100 g W. aus *NaF*, dann in einem sehr kleinen Intervall aus Gemischen von NaF u. $NaHF_2$, bei größeren Mengen HF aus $NaHF_2$. Die Löslichkeiten lagen alle etwas unter den von Ditte (C. r. d. l'Acad. des sciences **123.** 1283 [1896]) angegebenen. Durch Extrapolation wurde die Löslichkeit von NaF in W. zu 3,96 g in 100 g W. gefunden. Der Verlauf der Kurve wird diskutiert in Hinsicht auf

die B. des komplexen Ions $HF_2'$ u. auf die Aktivitäten der einzelnen Komponenten des Gleichgewichts. (Journ. Chem. Soc. London **125.** 1451—56. Aberystwyth, Univ.) Herter.

**Otto Ruff** und **Hans Golla**, *Über Aluminiumchlorschwefelverbindungen.* $S_2Cl_2$ reagiert in der Kälte auch mit frisch bereitetem $AlCl_3$ nur langsam, rascher beim Erhitzen unter B. einer tiefroten Fl. Die sich abtrennende untere Schicht enthält die Verb. $AlCl_3 \cdot 2S_2Cl_2$, D. ca. 1,784. Das daraus berechnete Mol.-Vol. beträgt 226, während die Summe der Atomvolumina 260 ist, diese bemerkenswerte Volumenkontraktion spricht für die B. einer komplexen Verb. $AlCl_3$ wird in merklicher Menge aufgenommen. Beim Einleiten von $Cl_2$ wird die Fl. heller, es treten 2 Schichten auf: $S_2Cl_2$ (gelb) über $AlCl_3 \cdot SCl_2$ (durchsichtig weinrot), weiterhin verschwinden dieselben u. Krystalle von $AlCl_3 \cdot SCl_4$ werden ausgeschieden. Wird nun S zugeführt, so tritt Rückbildung der beiden Schichten ein. Fügt man zu $AlCl_3 \cdot 2S_2Cl_2$ S, so wird dieser gebunden u. es lassen sich die Verbb. $AlCl_3 \cdot 2S_3Cl_2$ u. $AlCl_3 \cdot 2S_4Cl_2$ feststellen. Ein ähnliches Rk.-Prod. der Zus. $AlCl_3 \cdot 3S_3Cl_2$ tritt bei der Red. von $S_2Cl_2$ mit Al auf, In allen diesen schwefelhaltigen Verbb. erscheint der S fester gebunden als das $S_2Cl_2$. Beim Extrahieren mit $CS_2$ verlieren sie das $S_2Cl_2$, eventuell nebst einem Teil des S, u. es hinterbleiben die Verbb. $AlCl_3 \cdot 2S$, bezw. $AlCl_3 \cdot S_2$. Alle bisher gefundenen Verbb. sind nur in nicht völlig reiner Form als Fll. erhalten worden. Sie sind alle in $S_2Cl_2$ wl., von geringer Temperaturbeständigkeit, leicht ineinander überführbar u. von merkbarer Dissoziation. — Den Grund des verschiedenartigen Verh. von $S_2Cl_2$ u. $SCl_4$ bei der B. von Komplexen sieht Vf. in dem festen Bau des $S_2Cl_2$ Mol. von Dipolcharakter einerseits, u. dem mit leichter beweglichen Cl-Atomen ausgestatteten $SCl_4$ Mol. von Quadrupolcharakter andererseits.

Anhang. *Reinigung des technischen Schwefelkohlenstoffs von Kohlenwasserstoff.* Ein Überschuß von techn. $CS_2$ wird mit gesätt. $Na_2S$-Lsg. 24 Stdn. bei 35—40° geschüttelt. Die Natriumthiocarbonatlsg. abgetrennt, k. mit $CuSO_4$-Lsg. gefällt u. durch Einleiten von Wasserdampf das gebildete Kupferthiocarbonat zers., wobei gleichzeitig der reine $CS_2$ übergeht. (Ztschr. f. anorg. u. Ch. **138.** 17—32.) Ulm.

**Otto Ruff** und **Hans Golla**, *Schwefelchlorür und Schwefel.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Siedebestst. u. Berechnungen erscheint es Vff. als erwiesen, daß mit der Annahme der Ggw. von $S_4Cl_2$, $S_3Cl$ u. $S_8$-Moll. in den Lsgg. von S in $S_2Cl_2$ die Besonderheiten der molekularen Siedepunktserhöhung dieser Lsgg. eine zureichende Erklärung finden. An Hand von Kurven zeigen Vff., daß die Siedetemp. von frisch dest. $S_2Cl_2$ zunächst bis zu einem, je nach der Stärke des Siedens, mehr oder weniger hohen Betrag ansteigt, um hernach nur langsam zuzunehmen. Zusatz von $AlCl_3$ beschleunigt die Einstellungsgeschwindigkeit ungemein, weitere Zugaben erniedrigen die Siedetemp. allmählich. S bewirkt ein langsames Ansteigen der Kurven. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138.** 33—42. Breslau, Techn. Hochsch.) Ulmann.

**Wilhelm Prandtl** und **Karl Huttner**, *Über die Trennung der seltenen Erden durch basische Fällung.* VII. *Die Darstellung von reinem Praseodymoxyd.* (VI. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129.** 176; C. **1923.** IV. 847.) Das rohe Pr-Oxyd enthält La u. Nd. Vom La kann das Pr-Oxyd verhältnismäßig leicht durch bas. Trennung befreit werden, das ist aber unzweckmäßig, weil seine Ggw. die Trennung des Pd vom Nd erleichtert, die viel schwerer zu erreichen ist als die Entfernung des La. 2 kg hochprozentigen Pr-Oxyds wurden durch Mg-doppelnitrafraktionierung in 4 Anteile zerlegt; die beiden schwerer l. Fraktionen, die nur La u. kein. Nd enthielten, wurden in $HNO_3$ gel., mit 3facher Menge einer 2-n. $NH_4NO_3$-Lsg. vermischt u. bei Erwärmung mit verd. $NH_3$ fraktioniert gefällt. Nach zwanzigmaliger Wiederholung hat man 80% des Rohoxyds vollständig vom La befreit. Das reine

Pr-Oxyd ist tief schwarz, seine Zus. ist $Pr_6O_{11}$, vielleicht $2Pr_2O_3 \cdot Pr_2O_5$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 289—94. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) Bikerman.

**A. Benrath** und **W. Kohlberg**, *Über krystallwasserhaltige Salze komplexer Kobaltbasen.* Vff. bestimmt nach der Dampfdruckmethode von van Bemmelen an einer Reihe von komplexen CO-Salzen die Art u. die Menge des gebundenen $H_2O$. — *Hexaminkobalt-(3)-sulfat*, $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Verliert an trockener Luft 1 Mol. $H_2O$ (Diskontinuitätssprung bei p = 14,6—13,6), bei weiterem Entwässern noch 3 (p = 7,0—4,3). — *Hexaminkobalt-(3)-chloridsulfat*, $[Co(NH_3)_6]Cl \cdot SO_4 \cdot 3H_2O$. Verliert schon an mäßig trockener Luft alle 3 Mol. $H_2O$ (p = 8,8—7,0). — *Triäthylendiaminkobalt-(3)-chlorid*, $[Co\,en_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ (p = 8,8—4,5). — *Triäthylendiaminkobalt-(3)-bromid*, $[Co\,en_3]Br_3 \cdot 3H_2O$ (p = 7,0—4,5) — *Triäthylendiaminkobalt-(3)-jodid*, $[Co\,en_3]J_3 \cdot H_2O$ (unterhalb p = 1). — *Aquopentamminkobalt-(3)-sulfat*, $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 3H_2O$. Erst (p = 1,7—0,54) entweichen 2,5 Mol. $H_2O$, das zurückbleibende $^1/_2$ Mol. wird erst bei höherer Temp. ausgetrieben. — *Carbonatotetramminkobalt-(3)-sulfat*, $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (p = 9,1—7,5). — *Diaquotetramminkobalt-(3)-sulfat*, $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (p = 1,7—0,54). — *Chloropentamminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $[Co(NH_3)_5Cl]IrCl_6$; *Hexamminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $Co(NH_3)_6]_2 \cdot (IrCl_6)_3$; *Aquopentamminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(IrCl_6)_3$; *Triäthylendiamminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $[Co\,en_3]_2(IrCl_6)_3$; *cis-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $[Co\,en_2(OH)(OH_2)]IrCl_6$; *trans-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $[Co\,en_2(OH)(OH_2)]IrCl_6$ enthalten W., oft in beträchtlichen Mengen nur adsorbiert. — *trans-Dinitrotetramminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $[CO(NH_3)_4(NO_2)_2]_2IrCl_6 \cdot 3H_2O$ (p = 1,7—1). — *cis-Dichlorodiäthylendiaminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $[Cr\,en_2Cl_2IrCl_6 \cdot 4H_2O$. Beim Entwässern entweicht erst 1 Mol. $H_2O$ (p = 4,5), hernach die restlichen 3 (p = 1,7—1). — *trans-Dichlorodiäthylendiaminkobalt-(3)-hexachloroirideat*, $[Co\,en_2Cl_2]_2IrCl_6 \cdot H_2O$ (p = 17,6 — 13,6). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138**. 65—77. Bonn, Univ.) Ulmann.

**Peter Hidnert** und **W. B. Gero**, *Wärmeausdehnung des Molybdäns.* Der Ausdehnungskoeffizient von *Mo*, das durch Sintern von Mo-Pulver gewonnen wurde, beträgt für das Temp.-Gebiet von 25—100° $4,9 \times 10^{-6}$, für das Temp.-Gebiet von 25—500° $5,5 \times 10^{-6}$. Diese Werte sind Mittelwerte u. ändern sich, je nachdem die Probe aus feinerem oder gröberem Pulver hergestellt u. mehr oder weniger mechan. bearbeitet wird, in der Weise, daß feinem Pulver u. starker Bearbeitung der geringste Ausdehnungskoeffizient entspricht. (Scientific Papers of the Bureau of Standards **19**. Nr. 488. 429—44. Washington.) Lüder.

**W. Rekschinski**, *Osmiridium und die Darstellung von Metallen der Platingruppe.* Einen Teil der Pt-Rückstände bildet das Mineral Osmiridium, welches in Königswasser unl. ist. Es wird zerkleinert, mit Zn legiert, der Einw. von HCl unterworfen, wobei sich Zn auslöst, so daß feines Pulver des Osmiridiums übrig bleibt, u. mit 2 Teilen $KNO_3$ u. 1 Teil KOH in einem Ni-Tiegel verschmolzen. Die Schmelze wird im k. W. gel.: Rückstand A, Filtrat B. B wird mit $HNO_3$ versetzt u. wiederholt dest.: in der Vorlage sammeln sich $OsO_4$-Krystalle, die nachher mit $P_2O_5$ getrocknet werden; im Destillierkolben bleibt Fl. C. Der A wird mit HCl angesäuert, bis zum Vertreiben der $OsO_4$ gekocht, bis zum Trockne eingedampft, mit W. ausgezogen; zum Auszug ein Überschuß einer gesätt. $NH_4Cl$-Lsg. zugetragen; das Filtrat D; der Nd., $IrCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ wird durch Erhitzen zerlegt, *Ir* im $H_2$-Strom reduziert. Es wird vom Pt durch verd. Königswasser befreit, vom Ru durch KClO. D wird mit Zn + HCl reduziert, die ausgeschiedenen Metalle erhitzt (zwecks Zers. der Hydride) u. mit 10 Teilen $KHSO_4$ verschmolzen, der wss. Auszug (Rückstand E) mit Zn reduziert — es setzt sich das metall. *Rh* ab. C wird neutralisiert u. mit $Na_2S$ gefällt: Sulfide des Ir u. des Ru; durch Glühen gewinnt man das Gemisch der Metalle. Es wird mit E zusammen der Einw. von KClO-Lsgg. ausgesetzt,

welche das *Ru* auflöst. (Arbeiten aus d. Inst. f. chem. reine Reagenzien [russ.], Lief. 2. 28—41. 1923. Moskau. Sep.) BIKERMAN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Kunikaho Seto**, *Chemische Studien über einige Feldspate.* Für 10 Feldspäte verschiedenster Herkunft werden die Analysen, deren Auswertung u. die opt. Konstanten erwähnt. (Sci. Rep. of the Tôhoku Imp. Univ. III. 1. 219—31. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. **1924**. I. 303—4. Ref. R. BRAUNS.) ENSZLIN.

**Earl V. Shannon**, *Ein Vorkommen von Eisen-Kobalt-haltigem Gersdorffit in Idaho.* Das Mineral hat die Zus. (Ni, Fe, Co) AsS, worin Ni : Fe : Co ungefähr im Verhältnis 7 : 5 : 2 stehen. Stahlgraue, in chem. Agenzien unl. Kombinationen von Würfel u. Oktaeder. (Journ. Washington Acad. of Sciences **14**. 275—77.) ENSZLIN.

**P. Walther**, *Natriumcarbonatmineralien von den Mogadi-Seen (Britisch-Ostafrika).* In dem im Sommer trockenen See wurden bis 9 cm lange, an den Enden glänzend rote Krystalle von der Zus. $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ gefunden. D. 2,14. Die rote Farbe, die auf den Farbstoff der Flamingofedern zurückgeführt wird, kann mit Ä. ausgezogen werden, außerdem bleicht sie in der Sonne aus. An dem kleinen Mogadi-See wird reines $NaHCO_3$ ausgeschieden. (Amer. Min. **7**. 86—88. 1922; N. Jahrb. f. Mineral. **1924**. I. 299—300. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**Hj. Sjögren**, *Die chemische Zusammensetzung des Turmalins von Utö.* Vf. gibt verschiedene Analysen von Turmalinen wieder. Diese lassen sich mit der Ansicht PENFIELD's, wonach die Turmaline Abkömmlinge der Borokieselsäure $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ sind, in Einklang bringen. (Bl. Geol. Inst. Upsala **16**. 317—24. 1916; N. Jahrb. f. Mineral. **1924**. I. 308—9. Ref. P. ESKOLA.) ENSZLIN.

**T. L. Walker** und **A. L. Parsons**, *Die Zeolithe von Neu-Schottland.* Die Basaltströme der Fundy Bay, die zum Teil sehr reich an Zeolithen sind, werden beschrieben. Es wurden an sorgfältigst gereinigtem Material die Krystallformen, D., Lichtbrechung untersucht, außerdem wurden alle analysiert. Untersucht wurden: *Analcim, Apophillit, Chabasit, Diabantit, Gmelinit, Heulandit, Laumontit, Mesolith, Mordenit, Natrolith, Okenit, Skolezit, Stilbit* u. *Thomsonit.* (Contrib. to Canad. Miner. **1922**. 13—73; N. Jahrb. f. Mineral. **1924**. I. 309—14. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**E. T. Wherry**, *Bemerkung über die Zusammensetzung der Thomsonite.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Thomsonite haben die feste Zus. $NaCa_2(Al_5Si_5O_{20}) \cdot 6H_2O$. Das Ca ist darin nicht isomorph mit $Na_2$, auch vermag $Si_3O_8$ nicht die Gruppe $SiO_4$ zu ersetzen. (Amer. Min. **8**. 121—25. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. **1924**. I. 317. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**W. G. Chlopin**, *Die chemische Zusammensetzung des Zirkons aus dem Ilmengebirge.* Gelbbraune Krystalle von Mias, die beinahe der theoret. Zus. entsprechen. Messungen der Radioaktivität ergaben einen Gehalt an $U_3O_8$ von 0,04%. (Bull. Acad. St. Pétersburg **1915**; 1905—12; N. Jahrb. f. Mineral. **1924**. I. 303. Ref. P. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

**John Joly**, *Die Radioaktivität der Gesteine.* (Nature **114**. 160—64. Naturwissenschaften **12**. 693—99. — C. **1924**. II. 168.) BEHRLE.

**R. T. Stull**, *Vorkommen von Kaolin und Bauxit in der Küstenebene von Georgia.* Die abbauwürdigen Lager sedimentärer Kaoline kommen in der „unteren Kreide der Küstenebene vor. Die Kaoline variieren von „hartem" Kieselsäure haltenden zu weichem bildsamen Ton. Die harten Tone erweichen schwer u. sind schwierig in der Filterpresse zu behandeln. Die weichen Tone werden für Gerberei u. Keramik geschlemmt. Sie sind aus den harten durch Ablaugung von Kieselsäure entstanden. Bauxite haben sich aus Kaolinen durch Abgabe von $SiO_2$ gebildet; sie kommen als Linsen vor, die in größeren Kaolinlinsen eingeschlossen

sind. Eine Klassifizierung der verschiedenen Rohprodd. ist gegeben. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **7**. 513—22. Savannah, Industrial Departement Central of Georgia Railway.) L. MARCKWALD.

**P. Lasareff**, *Über die Anomalien des Erdmagnetismus und der Schwere im Gouvernement Kursk (Zentralrußland).* (Vgl. S. 1076.) Angabe der bei der magnet. Unters. der Eisenerzlager von Kursk verwendeten Methoden u. ihrer Ergebnisse. (Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 180—90.) BEHRLE.

**W. Kopaczewski** und **M. Bem**, *Elektrische Leitfähigkeit von Mineralwässern als Mittel zu ihrer Kontrolle.* Bzgl. der Leitfähigkeit konnten Vff. die untersuchten französ. Mineralquellen in 4 Gruppen einteilen: 1. starke Leitfähigkeit (40,0 bis 80,0 $\times 10^{-4}$) haben: Vichy, Vals, Bourboule, Saint-Nectaire. 2. mittlere Leitfähigkeit (unter 30,0 $\times 10^{-4}$) zeigen: Saint-Galmier, Vittel, Uriage, Pougues, Engien, Mont-Dore. 3. schwache Leitfähigkeit (unter 10,0 $\times 10^{-4}$) zeigen: Bourboule („Croizat" u. „Fenestre"), Evian, Aix-en-Provence; 4. unbedeutende Leitfähigkeit (unter 1,0 $\times 10^{-4}$): Bagnoles-de-l'Orne. — Durch Abgabe von $CO_2$ findet keine wesentliche Veränderung der Leitfähigkeit eines Mineralwassers statt. — Ein künstlich zusammengestelltes Mineralwasser hat eine um 15—20% geringere Leitfähigkeit als das entsprechende natürliche Prod. Eine Erscheinung, die vielleicht auf instabile chem. u. physikal. Gleichgewichte der letzteren zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 2117—20.) HABERLAND.

**A. P. Sokolow**, *Der innere Zustand der Erde im Zusammenhang mit ihrer Radioaktivität.* Vf. versucht die beobachteten hohen Tempp. der Lavamassen u. den Temperaturgradienten in der Erdkruste zu berechnen, unter der Annahme, daß die gesamte Wärme der Erde vom radioaktiven Zerfall der in der Erdkruste verbreiteten U-Familie herrührt. Die Berechnungen werden für verschiedene Fälle der U-Verbreitung (gleichmäßig, exponentiell abfallend zum Kern hin usw.) durchgeführt, jedoch mit negativem Ergebnis. Man findet entweder einen zu großen Temperaturgradienten oder eine zu tiefe Temp. (Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 153—60. Moskau, Univ.) BIKERMAN.

**L. Vegard**, *Über die Entstehung des Nordlichtspektrums. Bemerkung zu dem Artikel des Herrn Cario.* (Vgl. CARIO, S. 1172.) Vf. wendet sich gegen die Auffassung, daß die gelbgrüne $O_2$-Bande mit der starken Nordlichtlinie ident. sei. Die Ähnlichkeit der beiden $O_2$-Banden mit dem Effekt im festen $N_2$ ist eine rein äußerliche. Es kann der $N_2$-Effekt nicht durch Anreicherung von Spuren von $O_2$ an der Kondensationsfläche des festen $N_2$ erklärt werden, da 1. der Dampfdruck von $N_2$ u. $O_2$ bei der Temp. des fl. $H_2$ annähernd gleich groß ist, so daß sich beide Gase in der gleichen Weise niederschlagen würden; 2. gibt fester $O_2$ den im festen $N_2$ gefundenen starken charakterist. Effekt nicht; 3. wächst die Stärke dieses Effektes mit der Reinheit des $N_2$ u. Spuren von $O_2$ genügen, die Intensität herabzudrücken. Weiter zeigt die unter 35,5° absol. beständige $N_2$-Modifikation eine starke Phosphorescenz. Diese wurde vom Vf. unter Verwendung von sehr reinem *Bariumazid* als Ausgangsmaterial untersucht. Es zeigte sich, daß durch Kathodenstrahlen an der Fläche des festen $N_2$ ein sehr helles Leuchten hervorgerufen wurde. Das Nachleuchten war stärker ausgeprägt als im Luftstickstoff. Spuren von $O_2$ konnten in dem sorgfältig gereinigten $N_2$ nicht für diese Erscheinung verantwortlich gemacht werden, so daß die Phosphorescenz dem reinen chem. Element zuzuschreiben ist. (Naturwissenschaften **12**. 673—74. Leiden.) BECKER.

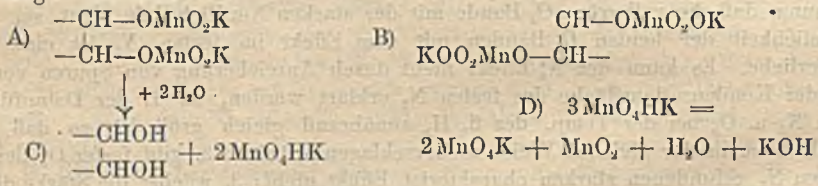
## D. Organische Chemie.

**Bawa Kartar Singh**, *Die Waldensche Umlagerung.* Geschichtliche Darstellung der darüber bekannten Tatsachen u. Besprechung der Theorien. (Journ. of the

Sc. Assoc. Maharajah's Coll. Vizianagaram **2.** 1—11. Cuttack [Indien], Ravenshaw Coll.; Sep.) Haberland.

**Remo de Fazi**, *Über die Herstellung des Thiocarbonylchlorids.* II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. **53.** I. 175; C. **1923.** I. 1571.) Vf. hat versucht, $CSCl_2$ durch Einw. von *S* u. S-Verbb. auf *$CCl_4$* zu erhalten; dabei zeigte sich, daß die entsprechenden Rkk. sich nur bei erhöhter Temp. u. selbst dann nur in ganz geringem Maße vollzogen. — $CCl_4$ u. S gaben nach 80 Stdn. nur ganz wenig $CSCl_2$ nach der Gleichung: $CCl_4 + 3S = CSCl_2 + S_2Cl_2$; Zusatz von J vermochte die Ausbeute etwas zu erhöhen, Ggw. von Fe-Pulver dagegen übte keinerlei Einfluß aus. Behandlung von $CCl_4$ mit S u. rotem P oder mit $P_2S_5$ auf dem Wasserbade führte überhaupt nicht zur $CSCl_2$-B., ebensowenig $CCl_4$ u. FeS. Setzte man jedoch dem $CCl_4$-FeS-Gemisch J zu, so erhielt man bereits beim Kochen etwas $CSCl_2$, ebenso nach 48-std. Erhitzen von $CCl_4$ u. FeS auf 200°, wobei sich gleichzeitig HCl, $CO_2$ u. $COCl_2$ entwickelten; auch hier wurde durch J-Zusatz die Ausbeute erhöht. (Gazz. chim. ital. **54.** 251—54. Rom.) Dehn.

**S. Nametkin**, *Über den Mechanismus der Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbindungen.* Aus ungesätt. KW-stoffen können $\alpha$-Glykole entstehen 1. durch Hydratation der entsprechenden $\alpha$-Oxyde u. 2. durch unmittelbare Oxydation mittels $KMnO_4$. Der Umstand, daß, wie aus der Literatur zu ersehen ist, die nach beiden Verff. erhaltenen Glykole verschiedenen F. haben, deutet darauf hin, daß die direkte Oxydation mittels $KMnO_4$ nicht über die Oxyde erfolgen kann. Auf Grund ihrer Entstehung müssen die aus den $\alpha$-Oxyden erhaltenen Glykole cis-, die durch direkte Oxydation der ungesätt. KW-stoffe zu erhaltenden Glykole trans-Konfiguration besitzen. Die Einw. von $KMnO_4$ auf Äthylenbindungen kann, unter Abänderung früherer Darlegungen von Wagner (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **27.** 219 [1895]), erfolgen, indem sich $KMnO_4$ z. B. an die Doppelbindung anlagert nach A) (cis) oder B) (trans); durch Einw. von W. erfolgt dann Umsetzung nach C); die Farbänderung der wss. Lsg. deutet tatsächlich darauf hin, daß in alkal. Lsg. zunächst ein Salz der Mangansäure entsteht, das aber schnell nach D) zerfällt. — Stereochem. läßt sich der Mechanismus der trans-Anlagerung nur mittels der Wernerschen Anschauungen erklären.




(Journ. f. prakt. Ch. **108.** 46—51. Moskau, II. Univ.) Haberland.

**H. Gault** und **Y. Altchidjian**, *Pyrogene Dissoziation des Hexadecens.* (Vgl. S. 304.) Zur pyrogenen Zers. von *Hexadecen* wurden 2 elektr. Öfen (a u. b) von 64 bezw. 16 cm Länge benutzt. Die Zers. wurde zwischen 400 u. 800° durchgeführt, indem stündlich 50 ccm des KW-stoffs verarbeitet wurden. Bei Ofen a) beginnt die Gasentw. bei 450° u. steigt, besonders zwischen 500 u. 600°, um so mehr, je höher die Temp. steigt. Bei Ofen b) beginnt die Gasentw. erst bei 580°. Die Analyse der Gase ergab, daß bei den niedrigeren Tempp. hauptsächlich gesätt. KW-stoffe entstehen, die mit steigender Temp. ein Minimum erreichen (bei Ofen a) 25—27% bei 600°) u. danach wieder zunehmen. Die ungesätt. KW-stoffe zeigen umgekehrtes Verh. (bei Ofen a Maximum mit 67—68% bei ca. 575°). $H_2$ erscheint bald am Anfang der Dissoziation u. steigt mit zunehmender Temp. (Kurven für alle Gase im Original). Die aus Ofen a) bei 500, 550 u. 600° mit Br behandelte Gasmischung hatte bei genannten Tempp. ungefähr dieselbe Zus.: 70—80% *Äthylen-*

u. *Propylenbromid* gemischt mit wenig *Butylen-* u. *Amylenbromid*; 4—7% bestanden aus *Butadientetrabromid*. KW-stoffe mit mehr als 5 C wurden ebenfalls festgestellt. Fll. KW-stoffe nehmen mit steigender Temp. ab. D. u. n dieses Gemisches nehmen ab, erreichen ein Minimum u. steigen wieder an. Diese Veränderungen werden in niedrigere Temp.-Bereiche verschoben, wenn die stündlich durchgehende Hexadecenmenge verringert wird; Verd. durch ein indifferentes Gas verschiebt sie nach höheren Tempp. Die Jodzahl des Gemisches steigt rasch mit zunehmender Temp., erreicht ein Maximum (210°) u. fällt dann wieder. Aus der bei niedrigen Tempp. erhaltenen Fl. erhält man Fraktionen schon bei 30°; die aus höheren Tempp. erhaltenen Gemische beginnen bei 80° zu dest. Bei 650° gewonnene Fl. enthielt *Naphthalin*. Die n-Werte deuten anfangs auf aliphat. Mono- u. Diäthylene, dann auf ungesätt. cycl. KW-stoffe u. schließlich bei höherer Temp. auf aromat. KW-stoffe. Alle Verbb. absorbieren Br. Diäthylenverbb. nehmen im Verhältnis des niedriger werdenden Mol.-Gew. zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 2092—95.) Ha.

**A. Castille** und **Victor Henri**, *Reinigungsmethoden für organische Lösungsmittel: Alkohol, Äther, Hexan.* Reinigung von *Hexan*: benutzt wird die aus PAc. erhaltene Fraktion Kp. 65—70°. 3 l werden 12 Stdn. lang mit 300 ccm $H_2SO_4$-Monohydrat geschüttelt, nach Dekantieren wird das Hexan mit frischem Monohydrat noch 2 mal je einen Tag lang geschüttelt, danach 12 Stdn. mit konz. $H_2SO_4$ (66 Bé.); dann zweimaliges Waschen mit dest. W. u. Schütteln mit 300 ccm 10%ig. NaOH, darauf mit einem Gemisch aus 200 ccm n. $KMnO_4$-Lsg. + 100 ccm 10%ig. NaOH, u. schließlich Schütteln mit 300 ccm n. KOH-Lsg. + 100 ccm 10%ig. $H_2SO_4$ (jedes Schütteln 12 Stdn.). Nach mehrmaligem Waschen mit dest. W. wird über Na getrocknet u. in einer Vigreuxkolonne dest. So dargestelltes Hexan läßt alle ultravioletten Strahlen bis $\lambda$ 1900 ohne Absorption passieren. — *Äther*: man schüttelt 12 Stdn. mit 10%ig. NaOH, dekantiert, trocknet über $CaCl_2$ u. dest. über Na; die Spitzenfraktionen werden verworfen; durch Schichten von 10 mm gehen Strahlen bis $\lambda$ 1944 unabsorbiert durch, bei 40 mm von 2050 ab. — *Alkohol*: 1 g J wird 1 Tag lang mit 1 l absol. A. stehengelassen, darauf dest. unter Entfernung des Vorlaufs. Mitgerissenes J wird entfernt durch nochmalige Dest. mit 1 g sehr reinem Zn-Staub. Danach trocknen über CaO u. langsam dest. Verh. gegen Strahlen wie Ä. (Bull. Soc. Chim. Biol. **6**. 299—302. Zürich, Univ.) Haberland.

**Anton Skrabal** und **Karl H. Mirtl**, *Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale und Ketale.* (Vgl. Skrabal u. Schiffrer, Ztschr. f. physik. Ch. **99**. 290; C. **1922**. I. 446.) Die Lsg. des Acetals wird mit Katalysator versetzt u. Proben daraus werden nach Zusatz von $Na_2SO_3$, welches mit dem freigewordenen Aldehyd sich umsetzt, zurücktitriert; die Titrierfl. ist 0,1-n. HCl, der Indikator Rosolsäure, deren Wrkg. aber theoret. nicht klar ist. Bei anderen Titrationsmethoden wird nicht nur das überschüssige, sondern auch das $Na_2SO_3$ in der Bisulfitverb. mittitriert. Als Katalysator erwies sich das $H^{\cdot}$: im W. u. in alkal. Lsgg. zerfällt das Acetal nicht. In sauren Lsgg. ist die Rk. in bezug auf Acetal monomolekular. Für das Gemisch 0,2248 $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ + 0,0005 HCl (Mol/l) ist die Konstante (25°) $1{,}22 \cdot 10^{-2}$ (Briggsche Logarithmen, Minuten), was für die Konstante der sauren Verseifung $k_s = 1{,}22 \cdot 10^{-2} \cdot 2{,}3/0{,}0005$ den Wert 56 ergibt. Ein Vers. mit Eg.-Acetatgemisch ergab $k_s = 80$. — Das *Diäthylacetonal* $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$, wurde mit einem Primär-Sekundärphosphatgemisch versetzt, das abgespaltene Aceton durch einen J-Überschuß ins $CHJ_3$ übergeführt u. das übrige J mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Eine Lsg. von 0,08455 Ketal + 0,01 $KH_2PO_4$ + 0,01 $Na_2HPO_4$ lieferte die monomolekulare Konstante $= 1{,}3 \cdot 10^{-2}$, woraus sich die Konstante der sauren Verseifung zu $k_s = 1{,}5 \cdot 10^5$ berechnet; die Hydrolyse der Ketale ist demnach tausendmal heftiger, als die von Acetalen. (Vgl. Parfentiew, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 455; C. **1923**. III. 999.) Das steht im Einklang mit der allgemeinen Regel der Äther-

verseifung (SKRABAL u. SCHIFFRER, l. c.), kann aber durch ster. Betrachtungen allein nicht abgetan werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Quotient aus der „kinet. Tendenz" $T$ u. dem „kinet. Widerstand" $W$; $T$ ist durch die Reaktionsbedingungen gegeben, $W$ durch den Reaktionsweg. Die Anhäufung von Radikalen am reagierenden Radikal steigert $W$, wenn der primäre Vorgang die Addition des verseifenden Agens an das zu verseifende Mol. ist. Sind bei einer $T$ drei Wege, d. h. drei $W$ möglich (z. B. alkal., saure u. Wasserverseifung), so geht die Rk. mit kleinstem $W$ vor sich. Durch Radikalenanhäufung wird die $T$ erhöht, gleichzeitig aber $W$ — aber für alle drei Fälle verschieden —; der einfachste Weg der Wasserverseifung wird von der Raumerfüllung am wenigsten beeinflußt, weshalb mit steigender $T$ die Wasserverseifung die Oberhand gewinnt. Eine Erhöhung der $T$ kann auch durch eine Ringspannung bewirkt werden: $\gamma$- u. $\delta$-Laktone werden nur in alkal. oder sauren Lsgg. hydrolysiert, $\beta$-Laktone auch im $W$. (Ztschr. f. physik. Ch. **111.** 98—108.) BIKERMAN.

**Anton Skrabal, Erich Brunner** und **Hieronymus Airoldi**, *Über die Hydrolysegeschwindigkeit der Mischacetale.* (Vgl. vorst. Ref.) Das *Äthoxymethanolacetat*, $C_2H_5O \cdot CH_2OOC \cdot CH_3$, wurde bei Ggw. von HCl bezw. $Na_2CO_3$ oder $NaBO_2 + HBO_2$ hydrolysiert; die frei gewordene Eg. mit 0,1-n. $Ba(OH)_2$ titriert. Für $k_a$ folgt der Wert 0,520 (vgl. PALOMAA, Ann. Acad. Fennicae, [A], **5.** Nr. 4 [1914]); für $k_a$ 59, obwohl die Geschwindigkeit der alkal. Verseifung in der zweiten Hälfte der Rk. zu groß ist, so daß sich größere $k_a$ ergeben. Da wie $k_a$ so auch $k_s$ merkliche Größe haben, haben die Alkylacetylacetale die „Esternatur". — Das *Methyläthylformal*, $CH_3OCH_2OC_2H_5$, wurde in Ggw. von HCl hydrolysiert, der abgespaltene HCOH, nachdem die Rk. mittels 0,1-n. NaOH zum Stillstand gebracht war, mit $H_2O_2$ zu HCOOH oxydiert u. der NaOH-Überschuß zurücktitriert. Für $k_s$ wurde 0,00543 gefunden, was genau dem arithm. Mittel aus den $k_s$ des Methyl- u. des Äthylformals entspricht. — Die Hydrolyse des *Äthylacetylacetals des Acetaldehyds* $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)(OOC \cdot CH_3)$ erfolgt so rasch, daß ihre Geschwindigkeit nur annähernd gemessen werden konnte; sie erwies sich als von der $[H^+]$ unabhängig, die Hydrolyse ist also eine Wasserverseifung; $k_w = 0{,}74$, die Halbierungszeit = 1 Minute. — Da die Geschwindigkeitskonstante der Methyläthylformalhydrolyse mit keiner der Konstanten der Reinacetale zusammenfällt, muß die B. von *Halbacetalen* $CH_2(OH)(OC_2H_5)$ bezw. $CH_2(OH)(OCH_3)$ die meßbare Rk. sein, ihre Weiterrk. zu Aldehyd verläuft dagegen momentan. Die Tautomerie der $\gamma$-Oxyaldehyde u. $\gamma$-Oxyde (HELFERICH u. KÖSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 2088; C. **1923.** III. 1615), das Gleichgewicht $ClCH_2OH \rightleftharpoons HCl + CH_2O$ (KLEVER, Chem.-Ztg. **48.** 6 [1924]) usf. sprechen für das Bestehen u. die rasche Einstellung von Gleichgewichten $RR'C(OH)(OX) \rightleftharpoons RR'CO + XOH$; bei Verdünnung soll das Gleichgewicht zugunsten der Dissoziation verschoben werden, was in der Tat beobachtet wird. Bei Vollacetalen ist das Gleichgewicht $RR'C(OX)_2 \rightleftharpoons RR'CO + X_2O$ möglich. Die erhöhte Hydrolysegeschwindigkeit des $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)(OOC \cdot CH_3)$ gegen die des $HCH(OC_2H_5)(OOC \cdot CH_3)$ steht im Einklang mit allgemeiner Reaktionsfähigkeit der sekundären Bigeminole. Bei Hydrolyse der Acetale werden gleichzeitig zwei Bindungen gelöst. Wenn die abzuspaltenden Radikale einander nicht beeinflussen, so ist die Geschwindigkeit der Verseifung der Mischacetale das arithmet. Mittel der Geschwindigkeiten der betreffenden Reinacetale; das ist der Fall bei Alkylalkylacetalen, die auch in anderen Hinsichten eine Mittelstellung einnehmen: so ist der Kp. des $CH_2(OCH_3)_2$ 45°, des $CH_2(OC_2H_5)_2$ 89°, des $CH_2(OCH_3)(OC_2H_5)$ 67°. Anders bei Alkylacylacetalen, wo die spezif. Beeinflussung der physikal. Konstanten u. der chem. Aktivität stark hervortritt. Für die *Verseifung der* gewöhnlichen *Ester* läßt das Vorangehende folgern, daß die anhydrid. u. die Ätherbindung bei allen Verseifungsarten gleichzeitig angegriffen werden (vgl. SMITH u. OLSSON,

Ztschr. f. physik. Ch. **102**. 26. **1923**. I. 294.) (Ztschr. f. physik. Ch. **111**. 109—28. Graz, Univ.) Bikerman.

**Otto Diels, Rudolf Beckmann** und **Gerrit Tönnies**, *Über das Kohlensuboxyd.* Die Darst. des $C_3O_2$ nach Ott u. Schmidt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2126; C. **1922**. III. 825) wurde durch vollkommene Abtrennung der gebildeten Essigsäure u. durch Verdoppelung der Länge des Zersetzungsdrahtes verbessert. — Die Angabe von Ott u. Schmidt, daß das nach ihrem Verf. gewonnene $C_3O_2$ infolge der Abwesenheit von P-Verbb. nicht zur Polymerisation fähig sei, ist irrig. Es polymerisiert sich in Ä. (Zimmertemp., einige Tage) in derselben Weise wie die nach dem älteren Verf. hergestellten Prodd. unter B. eines carminroten, pulverigen Nd., $(C_3O_2)_x$, der sehr hygroskop. ist u. nur in reinster Form von k. W. eosinrot gel. wird. Vff. halten die Formel I. eines Ketenderivv. für möglich. — Die Fortsetzung der früheren Verss. zur Darst. von *Malonsäureanhydrid* (vgl. Diels u. Lalin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3430 [1908]) führte auch jetzt nicht zum Ziel. $C_3O_2$ wurde in fl. $SO_2$, Ä., $CH_3CN$, Acetanhydrid mit Essigsäure zur Rk. gebracht u. das Prod. im Hochvakuum dest. Immer wurde reichlich Acetanhydrid erhalten, aber der Rückstand gab mit W. Malonsäure u. Essigsäure, war also immer noch ein gemischtes Anhydrid beider Säuren. Die Rk. verläuft demnach nicht nach der Gleichung: $CH_2(CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2 = CH_2(CO)_2O + (CH_3CO)_2O$. Beim Arbeiten in fl. $SO_2$ wurde in geringer Menge ein aus je 1 Mol. $C_3O_2$ u. $C_2H_4O_2$ zusammengesetztes Nebenprod. erhalten. Nädelchen aus $CH_3CN$, F. 124—125°, wl. in Ä., $CS_2$, ll. in Bzl., w. Chlf., Essigester, $CH_3CN$. — Bringt man $C_3O_2$ mit wasserfreier Oxalsäure in Aceton bei —20° zusammen u. überläßt die Lsg. bei 0° mehrere Tage sich selbst, so entwickeln sich CO u. $CO_2$, u. beim Verdunsten im Vakuum hinterbleibt *β-Oxyisopropylmalonsäurelacton*, $C_6H_8O_4$ (II.). Nadeln aus W., F. 96—97° (Zers.) (vgl. Ott, Liebigs Ann. **401**. 159; C. **1914**. I. 124). Das $C_3O_2$ hat also der Oxalsäure $H_2O$ entzogen unter B. von Malonsäure, die sich mit dem Aceton zu II. umsetzt, während das Oxalsäureanhydrid in CO u. $CO_2$ zerfällt. — Läßt man wasserfreie Malonsäure auf $C_3O_2$ in Ä. einwirken, so bleibt die Polymerisation aus, u. es bildet sich ein neues Prod. Glatter verläuft die Rk. in Essigester in einem besonderen App. (vgl. Original). Ausbeute 60—70%. Zus. u. Verh. der neuen Verb. führen zur Formel III. eines gemischten Anhydrids. $C_{18}H_8O_{16}$, bräunlichgelbes, äußerst hygroskop. Pulver, unl. in indifferenten Lösungsmm., zerfließt bei ca. 60° unter Zers. Von W. wird es unter B. von $CO_2$ u. Malonsäure lebhaft zers. Das zweifellos entstehende Zwischenprod. IV. ist nicht faßbar. — Mit Anilin bezw. Phenylhydrazin gibt III. entsprechend Malonanilid u. Malonylbisphenylhydrazid (F. 186,5°). — Die Einw. von Alkoholen auf III. verläuft teilweise analog der von W., d. h. unter B. von Malonester u. $CO_2$. Zu einem geringen Anteil bilden sich ferner die der Säure IV. entsprechenden Ester, deren Mol.-Größe durch Mol.-Gew.-Best. der Äthylverb. festgestellt wurde. Schließlich entstehen auch reichliche Mengen *Acetondicarbonsäureester* infolge tiefgreifender Alkoholyse:

$$C_{18}H_8O_{16} + 8ROH = 2CH_2(CO_2H)_2 + 2CO(OR)_2 + 2CO(CH_2\cdot CO_2R)_2.$$

Man gibt die Komponenten bei —20° zusammen, schüttelt bis zur Lsg. u. läßt das Filtrat längere Zeit stehen, wobei sich Krystalle (Ester von IV.) ausscheiden, die durch Einengen vermehrt werden. Die Mutterlaugen werden im Vakuum fraktioniert. Die Verss. wurden mit Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol angestellt u. demgemäß folgende Ester von IV. erhalten: *Dimethylester*, $C_{14}H_8O_{10}$, aus $CH_3OH$, F. 183,5° (Zers.). *Diäthylester*, $C_{16}H_{12}O_{10}$, aus A., F. 150—151° (Zers.). *Dipropylester*, $C_{18}H_{16}O_{10}$, F. 132—133°. Sie bilden seidenglänzende Büschel, sind in verd. Alkali l., geben mit $FeCl_3$ eine braune Färbung, beim Erhitzen auf dem Pt-Blech naphtholähnlichen Geruch, im Röhrchen $C_3O_2$. — In der Existenz von III. u. seinen

Spaltprodd. erblicken Vff. eine Stütze für ihre Auffassung von der Struktur des polymeren $C_3O_2$.

I. $O{=}C{=}C{<}^{CO}_{CO}{>}[C{<}^{CO}_{CO}{>}C]_x{<}^{CO}_{CO}{>}C{=}C{=}O$

II. $(CH_3)_2{=}C{-}CH{\cdot}CO_2H$ (O—CO)

III. $CO_2H{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}CO{>}C{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{H}_{CO{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H}$

IV. $^{H}_{CO_2H}{>}C{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{H}_{CO_2H}$

V. $H_2C{<}^{CO-S-CO}_{CO-S-CO}{>}CH_2$

Weiter wurde die Einw. von $H_2S$ auf $C_3O_2$ untersucht. Mit einem Überschuß des Reagens bildet sich hauptsächlich *Thioessigsäure*, offenbar über Dithiomalonsäure: $C_3O_2 + 2H_2S = CH_2(COSH)_2 = COS + CH_3COSH$. — Kondensiert man jedoch bei —80° molekulare Mengen der Komponenten u. überläßt die Mischung im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Tage sich selbst, so bildet sich bei gutem Verlauf eine fast trockene Krystallmasse, die nach Auskochen mit Essigester analysenrein ist. Vff. fassen die Verb. als *dimolekulares Malonsäurethioanhydrid*, $(C_3H_2O_2S)_2$, von der Struktur V. auf. F. 120—125° (Zers.), swl. Sie gibt folgende Rkk.: Mit konz. $NH_3$ entsteht das *$NH_4$-Salz der Thiomalonamidsäure*, $C_3H_8O_2N_2S$, nach der Gleichung: V. + $4NH_3 = 2NH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}COSNH_4$. Krystalle aus $CH_3OH$. — Mit Anilin in Ä. zerfällt sie in $H_2S$ u. *Malonanilid*. — Bei der Dest. im Hochvakuum bei 200° bildet sich *Thioessigsäure*. Zwischenprod. ist wahrscheinlich wieder Dithiomalonsäure (vgl. oben): V. = $C_3O_2 + CH_2(COSH)_2$. — Dest. man eine innige Mischung von V. mit der 10-fachen Menge $P_2O_5$ in einer geeigneten Apparatur (vgl. Original) im Hochvakuum aus einem Bad von 200° unter starker Kühlung der Vorlagen, so erhält man außer $C_3O_2$, $H_2S$, $C_3S_2$, COS in beträchtlicher Menge eine Verb. von der Zus. des Ausgangsmaterials, aber von einfacher Mol.-Größe u. deutlich saurem Charakter. Ihr ganzes Verh. rechtfertigt die Auffassung als *Ketenthiocarbonsäure*, $CO{=}CH{\cdot}COSH$, entstanden nach der Gleichung: V. = $C_3O_2 + H_2S + C_3H_2O_2S$. Gelbstichige Blätter aus Bzl., F. 60°, von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Zers. sich je nach Größe der Krystalle in wenigen Min. bis Stdn. zu einer gelblichen, stechend u. nach $H_2S$ riechenden Fl. Mit Dimethylanilin in Bzl. bildet sich ein himbeerfarbiges Öl (Salz?). Mit W. unter Vermeidung jeder Erwärmung entsteht eine krystallin. Verb., wahrscheinlich *Monothiomalonsäure*:

$$C_3H_2O_2S + H_2O = CH_2(CO_2H)(COSH);$$

andernfalls erfolgt unter Selbsterhitzung Zers. in $H_2S$ u. Malonsäure:

$$C_3H_2O_2S + 2H_2O = H_2S + CH_2(CO_2H)_2.$$

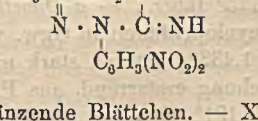
Ähnlich ist die Rk. mit A. — Aus diesen Unterss. dürfte sich einerseits ein neuer Weg zur Darst. des $C_3S_2$, andererseits vielleicht ein Weg zur Auffindung des noch unbekannten $O{=}C{=}C{=}C{=}S$ ergeben. (LIEBIGS Ann. **439**. 76—96. Kiel, Univ.) LINDENBAUM.

**C. Bülow** und **F. Seidel**, *Über die Umsetzungen des Chloraceton-2,4-dinitrophenylhydrazons.* BÜLOW u. WEITEMEYER (noch nicht veröffentlicht) haben gefunden, daß sich das swl. *Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon* zum Nachweis minimaler Mengen Aceton eignet. Die Rk. vollzieht sich in salzsaurer Lsg. u. ist besonders gut für Harn anwendbar. — Chloraceton reagiert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (für dieses wird eine verbesserte Darst. angegeben) zunächst nur unter B. von Hydrazon, in diesem ist jedoch das Cl recht beweglich. — *Chloraceton-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $CH_3{\cdot}C(:X){\cdot}CH_2Cl$ [I, X = $N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}$, auch in den folgenden Formeln]. Aus den Komponenten in h. A. u. konz. HCl. Gelbe Nädelchen aus A., F. 124—125,5°, sll. in Aceton, Bzl., Chlf., l. in Eg., Ä., wl. in PAc. Lsg. in Pyridin rot (auf Zusatz von HCl gelb), in konz. $H_2SO_4$ gelb, in Alkali (+ A.) carminrot. Durch längeres Kochen der alkoh. Lsg. bildet sich in

kleiner Menge *Brenztraubenaldehyd-2,4-dinitrophenylosazon*, $CH_3 \cdot C(:X) \cdot CH(:X)$ (**II**) nach der Gleichung:

$$3\,\mathbf{I} + 2H_2O = \mathbf{II} + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl + NH_4Cl + C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2.$$

Rote Krystalle aus Pyridin, F. 298°, stark elektr., swl. außer in Eg., Pyridin. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ gelbbraun, in NaOH tiefblau. — Verb. $C_{18}H_{19}O_8N_9 = CH_3 \cdot C(:X) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(:X) \cdot CH_3$. Mit konz. alkoh. $NH_3$ (Zimmertemp., 4 Tage). F. ca. 215° (Zers.), swl. außer in Pyridin (tiefrot, beim Erwärmen gelb). $H_2SO_4$-Lsg. k. gelb, h. rot. — Verb. $C_{19}H_{21}O_8N_9$. Ebenso mit $CH_3NH_2$. Mkr. gelbe Nadeln aus Aceton, F. 222°, meist wl., besser in Aceton, ll. in Chlf., Eg., Pyridin. $H_2SO_4$-Lsg. rotbraun. — Verb. $C_{28}H_{35}O_8N_9$. Mit Camphylamin in sd. A. Aus Bzl., F. 184—185°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., Eg., sonst wl. Verd. HCl färbt die Verb. rot ohne Lsg., NaOH zers. sie. — Quart. Salz $C_{11}H_{11}O_4N_5Cl, {}^1/_2\,H_2O = CH_3 \cdot C(:X) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5 \cdot Cl$. Mit Pyridin in sd. A. Grüngelb, F. 201—203°, ll. in W., A., $CH_3OH$, Eg., Pyridin, sonst fast unl. — Verb. $C_{14}H_{19}O_4N_5 = CH_3 \cdot C(:X) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Mit Piperidin in sd. Ä. Mkr. goldgelbe Nädelchen aus $CH_3OH$, F. 120 bis 122°, wl. in W., Ä., Aceton, Lg., zl. in Bzl., A., $CH_3OH$, ll. in Chlf., Eg., HCl. — Quart. Salz $C_{18}H_{16}O_4N_5Cl, H_2O$. Mit Chinolin. Gelbe Täfelchen aus A., F. 185°. Nebenprod.: **II**. — Gemischtes Osazon $C_{15}H_{14}O_4N_6 = CH_3 \cdot C(:X) \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$. Mit Phenylhydrazin in sd. A. Carminrote Nädelchen aus Aceton, F. 232°, fast unl. in Lg., wl. in A., Ä., zl. in Bzl., Chlf., ll. in Aceton, Pyridin. — Ebenso bildet sich **II** mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. — *Acetolacetat-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $CH_3 \cdot C(:X) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Mit wasserfreiem Na-Acetat in sd. A. Gelbe Tafeln aus Lg., F. 106—107°, meist ll., weniger in Ä. $H_2SO_4$-Lsg. gelb. — *Rhodanaceton-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $CH_3 \cdot C(:X) \cdot CH_2 \cdot SCN$. Mit KSCN in sd. A. neben wenig **II**. Dunkelbraune, goldglänzende Krystalle aus A., F. 127 bis 128°, meist ll. mit gelber Farbe, unl. in PAe. Pyridinlsg. rot, $H_2SO_4$-Lsg. gelb. Beständig gegen h. konz. HCl. — Behandelt man die Acetonlsg. dieser Verb. unter Kühlung mit Cl u. das ausgeschiedene Prod. in Acetonsuspension nochmals ebenso, so tritt Atomverschiebung ein, wahrscheinlich entsprechend nebenst. Formel. Man erhält die neue Verb. als Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}O_4N_5ClS$. Hellgelb, ohne F., meist wl., leichter in Eg. Wird mit W. rotbraun (Hydrolyse). Goldsalz, $2\,C_{10}H_9O_4N_5S, HAuCl_4, HCl$. Goldglänzende Blättchen. — Xanthogensäureester $C_{12}H_{14}O_5N_4S_2 = CH_3 \cdot C(:X) \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$. Aus **I** mit K-Xanthogenat in A. (Zimmertemp., 12—15 Stdn. rühren). [Derselbe Ansatz in viel sd. A. lieferte **II**.] Gelbe Nädelchen aus A., F. 77—78°, ll. außer in $CH_3OH$, Lg. Gibt mit $N_2H_4, H_2O$ in Eg. unter B. von viel $H_2S$ **II**. Ringschluß unter Abspaltung von A. zu einem Thiobiazolon (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 358; C. **1924**. I. 2265) gelang nicht. (Liebigs Ann. **439**. 48—58. Tübingen, Univ.) Lindenbaum.



**P. A. Levene** und **L. A. Mikeska**, *Über die Waldensche Umkehrung.* II. *Die optische Drehung der Thiomilchsäure und der entsprechenden α-Sulfopropionsäure.* (I. vgl. S. 1172.) Während bei der Umwandlung des *α-Alanins* in *α-Brompropionsäure* mittels NOBr die opt. Drehung umschlägt, bleibt der Drehungssinn beim Austausch des Br gegen SH, sowie bei der Oxydation der gewonnenen *Thiomilchsäure* mit Br zur *α-Sulfopropionsäure* erhalten. Hier zeigt sich also gegenüber der in der I. Mitteilung beschriebenen Reaktionsfolge der deutliche Einfluß der Polarität der bereits vorhandenen Substituenten des as. C-Atoms. — *l-α-Brompropionsäure* aus *d-α-Alanin*, $[\alpha]_D^{20} = -21{,}65°$. Daraus mit K-Xanthogenat der *Xanthogensäureester der Thiomilchsäure* mit $[\alpha]_D^{20} = +38{,}5°$ (Ä., c = 4,73), der mit alkoh. $NH_3$ zerlegt *Thiomilchsäure* vom Kp.$_{16}$ 95—100° u. $[\alpha]_D^{20} = +19{,}90°$ lieferte. — *d-α-Sulfopropionsäure*, als Ba-Salz, $C_3H_4O_5BaS$, isoliert, zeigte in verd. HCl $[\alpha]_D^{20} =$

+10,51° (c = 3,14). (Journ. Biol. Chem. **60**. 1—3. Rockefeller-Inst. for Med. Research.) Ohle.

**J. J. Lynst Zwikker**, *Übersicht über Fortschritte in der Erforschung der Polysaccharide in den letzten Jahren.* Zusammenfassende Darst. Der Bau der Polysaccharide ist wesentlich einfacher als früher angenommen wurde. Besondere Fortschritte sind von den physikal. Untersuchungsverff. (Röntgenspektrographie, Beobachtung der ultravioletten Fluorescenzspektren) zu erwarten, weil hierbei in den Bau des Moleküles weniger stark eingegriffen wird. (Chem. Weekblad **21**. 349 bis 352.) Groszfeld.

**H. Gault** und **M. Urban**, *Lösliche Celluloseester der höheren ungesättigten Fettsäuren.* (Vgl. Gault u. Ehrmann, C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 124; C. **1923**. III. 1214.) Durch Einw. von Undecylensäurechlorid auf Hydrocellulose in Toluol + Pyridin (bei 110—120°) wurde der *Triundecylenester der Cellulose* erhalten. Nach 1—2std. Einw. wird das Reaktionsprod. mit A. gefällt, der Nd. mit Bzl. behandelt, die benzol. Lsg. mit A. gefällt: Fasern, l. in aromat. KW-stoffen, Chlf., Pyridin, unl. in W., A. u. Aceton; aus Chlf. oder Bzl. durch Eindampfen durchsichtige Häutchen, F. unscharf über 190°; sehr schwer verseifbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 333—34.) Haberland.

**A. Haller** und **R. Cornubert**, *Untersuchung der beiden symmetrischen und asymmetrischen Dimethylpentanone.* Zwecks genauer Feststellung der Konst. des durch direkte Alkylierung von α-Methylcyclopentanon in Ggw. von $NaNH_2$ erhaltenen *Dimethylcyclopentanons* (vgl. Haller, Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 1101; C. **1923**. III. 1350) wurden die *a.* u. *s. Dimethylcyclopentanone* dargestellt u. bezüglich ihrer Derivv. untersucht. — *s. Dimethylcyclopentanon*: $Kp._{744}$ 147° (korr.), $D.^{17,5}_4$ 0,8918, $n_D^{17,5}$ = 1,4312; Geruch weniger campherartig als das a. Deriv. Durch Kondensation mit $C_6H_5CHO$ in Ggw. von HCl entsteht *Verb.* $C_{21}H_{22}O_2$ (aus 2 Mol. $C_6H_5CHO$ + Keton — $H_2O$), aus Ä. weiße Nadeln, F. 129,5° (korr.), ll. in Bzl., l. in Ä. u. sd. A. In Ggw. von $C_2H_5ONa$ tritt keine Kondensation ein. — *Oxim des s. Dimethylcyclopentanons*, $C_7H_{13}ON$, fl., $Kp._{33}$ 11,5°, in der Wärme stark nach Campher riechend; *Semicarbazon*, $C_8H_{15}ON$, F. 175° (korr.). — *a-Dimethylcyclopentanon*, erhalten durch Alkylierung von α-Methylcyclopentanon in Ggw. von $NaNH_2$, $Kp._{740}$ 143—144° (korr.), $D.^{19,5}_4$ 0,8938, $n_D^{19,5}$ = 1,4322, Geruch stark nach Campher u. Menthon; *Oxim*, $Kp._{38}$ 110°, durch Kältemischung erstarrend, aus PAe. Prismen, F. 65,5°, Geruch borneolartig; *Semicarbazon* F. 191°, daneben noch Krystalle mit F. unter 190°, daher ist anzunehmen, daß ein Gemisch von a. u. s. Keton vorliegt. Kondensation des Ketons mit $C_6H_5CHO$ in Ggw. von $C_2H_5ONa$ führt zu *Benzylidendimethylcyclopentanon*, F. 36,5—37° (vgl. Blanc, Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 780 [1908].) Wird die Kondensation in Ggw. von HCl ausgeführt, so wird außer eben genannter Verb. (F. 36—37°) eine kleine Menge der obigen *Verb.* $C_{21}H_{22}O_2$ erhalten. Hieraus folgt ebenfalls, daß das durch direkte Alkylierung in Ggw. von $NaNH_2$ erhaltene Dimethylcyclohexanon ein Gemisch der s. u. der a. Form ist. — Der als Zwischenverb. bei der Darst. von α,α'-Dimethylcyclopentanon erhaltene *α-Methylcyclopentanon-α'-methyl-α'-carbonsäureäthylester* hat folgende Konstanten: $Kp._{32}$ 121° (korr.), $D.^{15}_4$ 1,0157, $n_D^{15}$ = 1,4431. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 315—20.) Haberland.

**R. Descamps**, *Neue Darstellung von α-Phenylamido-α-phenyläthan, -propan, -butan.* Die Verbb. wurden dargestellt durch Kondensation von $C_6H_5NH_2$ (4 Mol.) u. $(C_6H_5)$ (Alk.)·CHOH (1 Mol.) in Ggw. von 1% p-Toluolsulfonsäure als Kondensationsmittel bei 175—190°. *Methylphenylcarbinol*, aus $C_6H_5MgBr$ + $CH_3CHO$, F. 20,1°, $Kp._{15}$ 96°, $Kp._{12}$ 93,75°, $D.^{0}_4$ 1,0290, $D.^{15}_4$ 1,0178, $D.^{20}_4$ 1,0129, $n_{H\alpha}^{20}$ = 1,5232, $n_D^{20}$ = 1,5275, $n_{H\beta}^{20}$ = 1,5388, $n_{H\gamma}^{20}$ = 1,5485. — *α-Phenylamido-α-phenyläthan*, $C_{14}H_{15}N$, aus vorigem, ölige Fl., bisweilen zu Nadeln erstarrend, F. 26,4°, $Kp._{15}$ 178°,

Kp.$_2$ 137°, D.$^0_4$ 1,0610, D.$^{15}_4$ 1,0492, D.$^{20}_4$ 1,0453, D.$^{100}_4$ 0,9819; $n_{H\alpha}^{20}$ = 1,5939, $n_D^{20}$ = 1,6004, $n_{H\beta}^{20}$ = 1,6178, $n_{H\gamma}^{20}$ = 1,9332. Ausbeute 47,5%, nebenbei entsteht *Styrol*. — *Nitrosamin*, $C_{14}H_{14}N_2O$, orangegelbes Öl, Kp.$_2$ 168—169° (leichte Zers.), D.$^0_4$ 1,1172, D.$^{20}_4$ 1,1010, $n_D^{20}$ = 1,5948, $n_{H\alpha}^{20}$ = 1,5881, $n_{H\beta}^{20}$ = 1,6118. — *α-Phenylamido-α-phenylpropan*, aus Äthylphenylcarbinol, schwach gelbliche Fl., in fl. Luft glasartig erstarrend, Kp.$_{10,5}$ 176,6°, Kp.$_3$ 148°, D.$^0_4$ 1,0501, D.$^{15}_4$ 1,0383, D.$^{20}_4$ 1,0343, $n_{H\alpha}^{20}$ = 1,5877; Ausbeute 41%; 16% des Carbinols werden in *β-Methylstyrol* übergeführt; Nitrat F. 174°. — *α-Phenylamido-α-phenylbutan*, aus n. Propylphenylcarbinol, gelbliche Fl., in $CO_2$-Schnee oder fl. Luft glasartig, Kp.$_{30}$ 209,5°, Kp.$_{12,5}$ 187,8°, Kp.$_{3,75}$ 167°, D.$^0_4$ 1,0353, D.$^{15}_4$ 1,0239, D.$^{20}_4$ 1,0190, $n_{H\alpha}^{20}$ = 1,5798; Ausbeute 55,7%; Chlorhydrat F. 205°. Die *Nitrosamine* der beiden letztgenannten Verbb. sind gelbliche, mit Wasserdampf nicht flüchtige Öle, die sich im Hochvakuum beim Kp. zers. — Die Spaltung des rac. α-Phenylamido-α-phenyläthans in die opt.-akt. Verbb. erfolgte mittels Reychlerscher d-Camphersulfonsäure (vgl. REYCHLER, Bull. Soc. Chim. Paris **19**. 120 [1898]) in Bzl. bei 80° u. Fällen mit Ä. *d-Camphersulfonat des α-Phenylamido-α-phenyläthans* weißes Pulver, F. 162°; die aus Bzl. + Ä. erhaltenen ersten Krystalle haben $[\alpha]_D^{20}$ = +93,20° (10%ig. Lsg. in absol. A.), $[\alpha]^{20}_{4358}$ = +214,70°; nach 6 maligem Umkrystallisieren $[\alpha]_D^{20}$ = +104,68° u. $[\alpha]^{20}_{4358}$ = +243,02° (11,73%ig. alkoh. Lsg.), F. danach 165,7°. Die aus $[\alpha]$, $\lambda^2$ u. $[1/[\alpha]]$, $\lambda^2$ konstruierten Kurven zeigen, daß einfache Rotationsdispersion vorliegt (Einzelheiten, Tabellen u. Abbildungen vgl. Original). Das Salz ist ll. in Chlf. u. Tetrachloräthan; aus A. oder Bzl. bei langsamem Verdunsten Prismen. Die $[\alpha]_D$-Werte der nach der 1. u. 2. Krystallisation erhaltenen Verbb. deuten darauf hin, daß diese ein Gemisch der Antipoden sein müssen, die nahezu gleiche Dispersion haben. Im Original sind $[\alpha]$-Werte für das Salz in folgenden Lösungsmm. veröffentlicht: Chlf., Tetrachloräthan, $CH_3OH$, A., n-Propyl- u. n-Butylalkohol, woraus die Abhängigkeit von $[\alpha]$ von der Natur des Lösungsm. ersichtlich ist. In allen Lösungsmm. zeigt die Verb. einfache Dispersion. Mit steigender Temp. nehmen (für A. u. Tetrachloräthan) die $[\alpha]$-Werte ab. — Durch Behandeln einer wss. Suspension des Salzes mit $Ba(OH)_2$ wird *opt.-akt. α-Phenylamido-α-phenyläthan* erhalten; F. 49,2°, Kp.$_{1,5}$ 130,2—130,3°; Kp.$_{13}$ 140°, Kp.$_{12}$ 170,5°, D.$^{50}_4$ 1,0253, D.$^{100}_4$ 0,9879; nach einmaliger Dest. bei 1,5 mm u. 4-maliger Dest. bei 12 mm $[\alpha]_D^{18,5}$ = +0,84° in 6,51%ig. benzol. Lsg., 2 dm Rohr. Bei langsamem Verdunsten aus A. Prismen, ll. in organ. Mitteln. Die Abhängigkeit von $[\alpha]$ vom Lösungsm. zeigt die Tabelle. Die im Original veröffentlichten Kurven zeigen für

| Lösungsm. | Konz. % | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\alpha]^{20}_{4358}$ |
|---|---|---|---|
| 1. Pyridin | 19,99 | —74,98° | —130° |
| 2. α,β-Dibromäthan | 19,95 | —47,06° | — 73,97° |
| 3. Cyclohexen | 20,03 | —40,62° | — 73,38° |
| 4. Cyclohexan | 19,94 | —34,51° | — 61,07° |
| 5. Aceton | 18,87 | —29,40° | — 40,76° |
| 6. Äthylalkohol | 19,96 | —21,85° | — 27,55° |
| 7. Methylalkohol | 19,99 | —18,18° | — 20,94° |
| 8. α,α,β,β-Tetrachloräthan | 20,00 | —15,82° | — 12,46° |
| 9. Chloroform | 20,06 | — 9,00° | — 1,60° |
| 10. Benzol | 19,46 | — 6,82° | + 4,44° |

die Lösungsmm. 1., 3. u. 4. n. komplexe Rotationsdispersionen, für die übrigen Lösungsmm. ist die Dispersion anomal komplex im Sinne der Lowryschen Bezeichungen (vgl. LOWRY u. DICKSON, Journ. Chem. Soc. London **103**. 1067; C. **1913**. II. 1111). Bei einer bestimmten Temp. u. demselben Lösungsm. ist $[\alpha]$ von der Konz. abhängig. Die $[\alpha]$, $\lambda^2$-Kurven in 5,07—100%ig. alkoh. Lsg. bei 50°

zeigen, daß anomale komplexe Rotationsdispersion vorliegt. Die alkoh. Lsgg. verhalten sich opt. wie ein Gemisch wechselnder opt. Antipoden. Änderung der $[\alpha]_D$-Werte in verschiedenen Lösungsmm. bei verschiedenen Tempp. (20 u. 50°) vgl. Tabelle im Original. Die geschmolzene freie Base hat $[\alpha]_D^{50} = -0{,}12°$ u. $[\alpha]_D^{100} = +5{,}15°$, die bei letzterer Temp. erhaltene $[\alpha], \lambda^2$-Kurve deutet auf komplexe anomale Rotationsdispersion bei 100°. — *Chlorhydrat des opt.-akt. α-Phenylamido-α-phenyläthans* aus A. F. 199—200°, $[\alpha]_D^{20} = +137{,}85°$, $[\alpha]^{20}_{4358} = +285{,}10°$ in 4,74%ig. alkoh. Lsg. Die Lsgg. zeigen einfache Rotationsdispersion. — Aus den Ergebnissen der Arbeit folgert Vf., daß die Anomalien der Rotationsdispersion auf zwei in dynam. Gleichgewicht befindliche opt.-akt. Isomere zurückzuführen ist. Daß es sich um ein Gleichgewicht zwischen einer monomeren u. polymeren Verb. handelt, ist unwahrscheinlich. Das opt. Verh. der Salze deutet darauf hin, daß sie als Derivv. des einen der beiden Isomeren aufgefaßt werden müssen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **33.** 269—326. Brüssel, Univ.) HABERLAND.

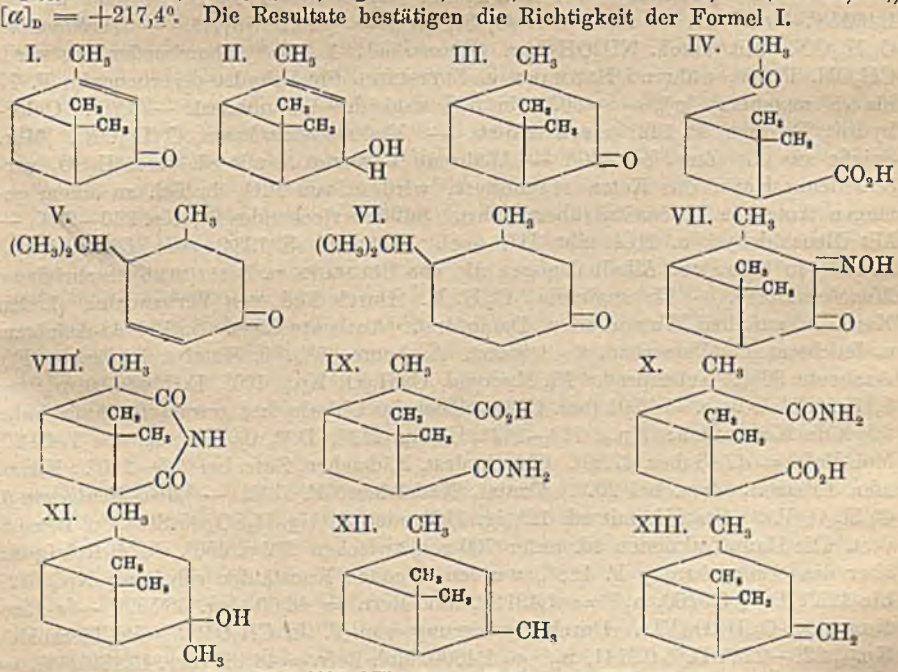
**André Job** und **René Reich**, *Katalytische Aktivierung von Äthylen durch organometallisches Nickel.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 1439; C. **1924.** I. 1656.) Sättigt man eine äth. $C_6H_5MgBr$-Lsg. unter guter Kühlung bei 6° mit $C_2H_4$ u. fügt pro Mol. Mg-Verb. 0,036 Mol. $NiCl_2$ (wasserfrei) hinzu, so wird nach kurzem Rühren erneut reichlich $C_2H_4$ absorbiert; nach 6 Stdn. waren pro Atom Ni 42 Mol. $C_2H_4$ aufgenommen worden. Über die Konst. der entstandenen Verb. kann einstweilen nichts ausgesagt werden; Zers. durch W. lieferte neben $C_2H_6$ eine Fl., in der identifiziert wurden: *Äthylbenzol*, *Styrol* u. *Diphenyl*; außerdem KW-stoffe mit Kp. über 270°. Einw. von $CO_2$ auf das Reaktionsprod. führte zu einem Säuregemisch, in dem *HCOOH*, *Propion-* u. *Phenylpropionsäure* festgestellt wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 330—32.) HABERLAND.

**A. Uspenski**, *Die Isomerisationserscheinungen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Äthylalkohol auf die stereoisomeren Dimethyl-1,1-dibrom-3,5-hexamethylene.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **51.** 257; C. **1923.** III. 757.) Der Zweck der Unters. war es, festzustellen, ob u. welchen Einfluß die Raumisomerie der cis- u. trans-Dibromide auf ihre Isomerisation ausüben wird. Das cis-Dibromid lieferte bei Entfernung von 2 HBr nur das *Dimethyl-5,5-bicyclo-[0,1,3]hexan* (I), erfuhr also keine Isomerisation, das trans-Dibromid dagegen gab zwei KW-stoffe: neben I einen ungesätt. KW-stoff, der durch Umlagerung von I entstanden ist. — Verss. 9 g Dibromid + 9,3 g Zinkstaub + 23,1 g 80%ig. A. werden 10 Min. bei 75°, dann 2¼ Stdn. beim Kochen digeriert. Aus dem festen Dibromid entsteht I, $C_8H_{14}$, $Kp._{740}$ 114,0—114,1°, $D.^{20}_4$ 0,8131, Mol-Refr. 35,33, Inkrement 0,61. Das fl. Dibromid gibt mit theoret. Ausbeute ein Gemisch, das mit $KMnO_4$ reagiert u. dessen Inkrement 1,48 beträgt. Das feste Dibromid stellt also die cis-, das fl. die trans-Verb. dar. (Arbeiten aus d. Inst. f. chem.-reine Reagenzien, [russ.], Lief. **2.** 5—8. 1923. Moskau. Sep.) BIKERMAN.

**Marcel Delépine**, *Über den Ursprung des Fenchols bei der Reaktion von Bouchardat und Lafont.* Die genannten Autoren hatten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **113.** 551 [1891]) beim Erhitzen von Terpenen $C_{10}H_{16}$ mit $C_6H_5COOH$ Ester erhalten, die sich von Terpineolen oder einem Gemisch von *Borneol* u. *Fenchol* ableiteten. Die KW-stoffe, die solch eine Umwandlung ermöglichten, waren bisher noch nicht sicher festgestellt. Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß *α-* u. *β-Pinen* für die B. der Fenchylester verantwortlich zu machen sind. Es wurden gleiche Mengen Benzoesäure u. α-d-Pinen längere Zeit auf 150° erhitzt; es wurde ein Gemisch von Alkoholen erhalten, das sich trennen ließ in feste Bestandteile: *d-Borneol* + wenig *l-Isoborneol* u. in fl. Bestandteile: *l-Fenchol* + *Borneole*, dieses letztere Gemisch hatte Kp. 196—205° u. war kaum merklich rechtsdrehend, ist also reich an Fenchol; durch Oxydation entstand ein Gemisch fl. Ketone $[\alpha]_D = +56°$ (in A.),

hieraus wurden erhalten *l-Campheroxim* u. *β-Fenchonoxim*, $[\alpha]_D = +119^0$, F. 123°. Die nicht umgesetzte KW-stoffmenge bestand aus *d-Limonen* ($[\alpha]_D = +90^0$), sowie *akt. Pinen* u. *Camphen*. — Analoge Behandlung von *l-β-Pinen* (kürzere Zeit) gab *l-Borneol* + *d-Isoborneol* neben fl. Alkoholgemisch, das Ketone gab mit $[\alpha]_D = -60^0$, u. woraus *l-β-Fenchonoxim* isoliert wurde. Der nicht umgesetzte Anteil bestand aus *l-Limonen*, das β-Pinen war verschwunden. — Einw. von Trichloressigsäure auf α-d-Pinen u. β-l-Pinen gab dieselben Alkohole (in Form der Trichloressigsäureester) wie $C_6H_5COOH$. Die nicht umgesetzten Anteile waren weniger akt. als die Ausgangsverbb., akt. Limonen konnte nachgewiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 2087—89.) HABERLAND.

**Heinrich Wienhaus** und **Paul Schumm**, *Zur Chemie der Terpengruppe. I. Bildung und Umwandlungen des Verbenons und Verbenols aus Terpentinöl.* Die Gewinnung von *Verbenon* (I.) durch Autoxydation von Terpentinöl — Zwischenstufe ist *Verbenol* (II.) — verläuft ohne Katalysator äußerst langsam. Das Öl wird am besten in weiten, locker verschlossenen Flaschen der Luft ausgesetzt. Sonnenlicht u. Wärme beschleunigen den Vorgang, aber es bildet sich reichlich Harz. Schneller kommt man unter Verwendung von kolloidalem Os u. reinem O bei 10° zum Ziel. Es wird etwas mehr als 1 Mol. O aufgenommen. Das viscose Prod. zers. nicht KJ, enthält also kein Moloxyd (ENGLER). Nach Trennung von Harz durch Dampfdest. wurden 5—6 g *l-Verbenonsemicarbazon* (Zers. bei 200—206°) aus 26 g l-α-Pinen gewonnen. Das Destillat enthält $H_2O_2$. — Zu den folgenden Unterss. diente ein *d-Verbenon*, das aus einer 17% Keton enthaltenden Fraktion aus autoxydiertem griech. Terpentinöl nach der Sulfitmethode von BLUMANN u. ZEITSCHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1178; C. **1913**. I. 1818) gewonnen wurde. Konstanten: $Kp._{37}$ 125° $Kp._{740}$ 233—234°, $D.^{20}_4$ 0,979, $n_D^{20} = 1,49570$, Mol.-Refr. = 44,765 (ber. 44,753), $[\alpha]_D = +217,4^0$. Die Resultate bestätigen die Richtigkeit der Formel I.




*Verbenoxim.* Mit 1 Mol. $NH_2OH$. Kryställchen aus $CH_3OH$, F. 119—120° (gegen 115° nach BLUMANN u. ZEITSCHEL), $[\alpha]_D = +80,0^0$ (in Ä.). — *Verbenoxaminoxim*, $C_{10}H_{18}O_2N_2$. Mit überschüssigem $NH_2OH$. Das 2. Mol. lagert sich an die Doppel-

bindung an, typ. für $\alpha,\beta$-ungesätt. Ketone. Prismen aus $CH_3OH$, Zers. bei 165 bis 170°, weniger l. als das Oxim. — Hydrierung des Oxims mit 1 Mol. H in $CH_3OH$ (+ Pd-Tierkohle) gab kein krystallisiertes Prod. Hydrierung bis zur Sättigung (3 Mol. H) lieferte neben $NH_3$ u. *Verbanylamin* (vgl. unten) als Hauptprod. *Verbanon* (III., vgl. unten), ferner im Nachlauf des letzteren eine Verb. vom F. 140 bis 150° u. Camphergeruch. — *Verbenonoxyd*, $C_{10}H_{14}O_2$. Addition von O an die Doppelbindung von I., typ. für $\alpha,\beta$-ungesätt. Ketone. In $CH_3OH$-Lsg. + 4-n. NaOH mit 15%ig. $H_2O_2$ bei 0°, Fällen mit W. Kp.$_{16}$ 115°, F. 6,5°, D.$^{20}_4$ 1,0561, $n_D^{20}$ = 1,48312, Mol.-Refr. = 44,930 (ber. 43,833), $[\alpha]_D$ = +101,9°. *Semicarbazon*, aus A., F. 220° (Zers.). — Ozonisierung von I. in PAc. gab ein zähes gelbes Ozonid u. dieses, mit W. u. $CaCO_3$ zers., *Pinononsäure* (IV.). Aus Ä., F. 131—132°. *Semicarbazon*, aus verd. $CH_3OH$, F. 204—206°. — *d-Verbanon*, $C_{10}H_{16}O$ (III.). Isomer mit dem Pinocamphon von Wallach. Durch Hydrierung von I. (+ Pd-Tierkohle). Infolge hartnäckig anhaftender Schwefelverbb. ist ziemlich viel Katalysator nötig. Reinigung durch $KMnO_4$ u. Dampfdest. Erstarrt in fester $CO_2$ + Ä. Kp.$_{20}$ 104 bis 105°, Kp.$_{749}$ 223—224°, D.$^{20}$ 0,961, $n_D^{20}$ = 1,47518, Mol.-Refr. = 44,583 (ber. 44,389), $[\alpha]_D$ = +52,55°.

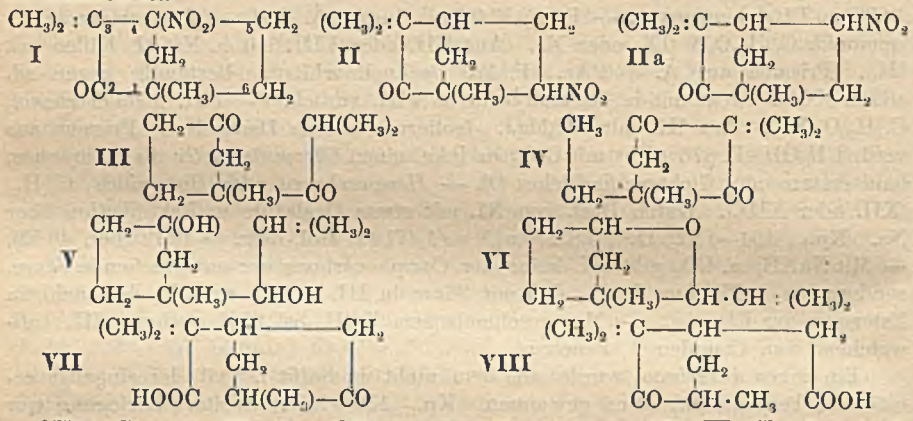
Durch Red. von III. mit Na u. feuchtem Ä. über starker NaOH entstehen: 1. *Verbanol*, $C_{10}H_{18}O$. Kp.$_{13}$ ca. 100°, F. 58°. 2. *Pinakon* $C_{20}H_{34}O_2$, zunächst als bernsteingelbes zähes Öl, Kp.$_{22}$ 250—254°, das mit $CH_3OH$ krystallisiert. Aus Ä., F. 211—212°, ll. in Chlf., Bzl., zl. in A., $CH_3OH$, wl. in Ä. — *Verbanhydrazon*, $C_{10}H_{18}N_2$. Aus III. mit $N_2H_4,H_2O$ (160—170°, 12 Stdn.). Das Hauptprod., Kp.$_{22}$ 146°, erstarrt in der Kälte. Nädelchen, F. 27°, ll. in A., Ä., PAc. D.$^{27}_4$ 0,986, $n_D^{27}$ = 1,51743, Mol.-Refr. = 51,02 (ber. 50,476), $[\alpha]_D^{27}$ = —29,18°. Geht mit $C_2H_5ONa$-Lsg. (Rohr, 140—160°, 15 Stdn.) über in *d-Pinan*. Kp.$_{760}$ 168—170°, D.$^{20}_4$ 0,8565, $n_D^{20}$ = 1,46058, Mol.-Refr. = 44,22 (ber. 44,38), $[\alpha]_D$ = +20,2° (in Ä.). — *Verbanoxim*, $C_{10}H_{17}ON$. Mit alkoh. $NH_2OH$-Lsg. (Wasserbad, 1 Stde.) Rhomboeder aus verd. $CH_3OH$, F. 88°, während Blumann u. Zeitschel für Dihydro-d-verbenoxim F. 77 bis 78° angeben. $[\alpha]_D$ = —30,5° (in Ä.), nach der Vakuumdest. —23,76°. Chlorhydrat, Prismen, F. 142° (rasch erhitzt). — *Verbansemicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_3$. Mkr. Spieße aus A., Zers. bei 230°. — Während Verbanoxim mit sd. verd. $H_2SO_4$ verschiedener Konz. das Keton regeneriert, wird es von $P_2O_5$ in Bzl. zu einem geringen Anteil in *Verbanitril* übergeführt. Süßlich riechendes Öl, Kp. 230—236°. — Mit Benzaldehyd u. HCl gibt III. nach Wallach (S. 1084) eine *Dibenzalverb.*, F. 143°, in Ggw. von Alkali dagegen die von Blumann u. Zeitschel beschriebene *Monobenzalverb.* — *Verbanylamin*, $C_{10}H_{19}N$. Durch Red. von Verbanoxim. 1. Mit Na u. A. auf dem Wasserbad u. Dampfdest. Ausbeute 85%. 2. Mit Al-Amalgam u. feuchtem Ä. (Wasserbad, 6—8 Stdn.). Ausbeute 35%. 3. Katalyt. in Eg. (+ Pt). Ausbeute 90%. Nebenprod.: *Fl. Verbanol*, $C_{10}H_{18}O$, Kp.$_{18}$ 104°, D.$^{20}_4$ 0,9480, $n_D^{20}$ = 1,47780, Mol.-Refr. = 46,01 (ber. 45,90). Über das Chlorhydrat gereinigtes Amin hatte folgende Konstanten: Kp.$_{20}$ 113—114°, Kp.$_{750}$ 211°, D.$^{20}_4$ 0,9184, $n_D^{20}$ = 1,48125, Mol.-Refr. = 47,48 (ber. 47,80). Chlorhydrat, Nädelchen, Zers. bei 245—250°. Nitrat, mkr. Prismen, Zers. bei 200°. Oxalat, Nädelchen, F. 131°. — *$\Delta^3$-o-Menthenon-5*, $C_{10}H_{16}O$ (V.). Aus III. mit sd. 12%ig. HCl oder 20%ig. $H_2SO_4$ (5 Stdn.) u. Dampfdest. Die Hauptfraktionen sd. unter 760 mm zwischen 232 u. 250°. Nach Reinigung über das *Semicarbazon*, F. 188°, wurden folgende Konstanten erhalten: Kp.$_{22}$ 120 bis 123°, D.$^{20}_4$ 0,9460, $n_D^{20}$ = 1,49127, Mol.-Refr. = 46,60 (ber. 46,552). — *o-Menthanon-5*, $C_{10}H_{18}O$ (VI.). Durch Hydrierung von V. in $CH_3OH$ (+ Pd-Tierkohle). Kp.$_{741}$ 226—228°, D.$^{20}_4$ 0,9141, $n_D^{20}$ = 1,4600, Mol.-Refr. = 46,185 (ber. 46,189), $[\alpha]_D$ = +9,9° (in Ä.). Ein Vergleich mit den bekannten isomeren Ringketonen bestätigt die Wallachsche Regel, daß der Kp. bei möglichster Nahestellung der schwersten Substituenten zum O am niedrigsten, bei möglichster Fernstellung am höchsten

liegt. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}ON_3$. Mkr. Spieße, F. 177°. — Durch Red. von III. nach Clemmensen wird ein KW-stoff $C_{10}H_{20}$ erhalten. Kp.$_{752}$ 169—170°, D.$^{20}_4$ 0,8297, $n_D^{20}$ = 1,45649, Mol.-Refr. = 45,961 (ber. 46,178), $[\alpha]_D$ = +14,9°. Es dürfte wesentlich *cis-o-Menthan* vorliegen (inakt. trans-o-Menthan vgl. Sabatier u. Murat, C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 184; C. **1913**. I. 919). Ein p-Menthan ist schon wegen der opt. Aktivität ausgeschlossen. — *Isonitrosoverbanon*, $C_{10}H_{15}O_2N$ (VII.). Aus III. mit Isoamylnitrit u. Na in Ä. unter Eiskühlung oder durch Erwärmen mit $NaNH_2$. Gelbliche Prismen aus Bzl., Tafeln aus Lg., F. 139—140°, ll. in A., $CH_3OH$, Ä., ziemlich unbeständig. Das entsprechende Diketon konnte nicht erhalten werden. Wird von h. Acetanhydrid zu VIII. umgelagert, das Vff. als *Imid der Pinocamphersäure* ansprechen (vgl. Wallach u. Engelbrecht, Liebigs Ann. **346**. 236 [1906], ferner Gildemeister u. Köhler, Wallachfestschrift 428 u. 436 [1909]). Täfelchen aus Ä. + PAc., F. 96°, ll. in A., Ä., Bzl. — *Pinocamphersäuremonamid*, $C_{10}H_{17}O_3N$ (IX. oder X.). Aus VII. oder VIII. mit h. NaOH, Fällen mit HCl. Prismen aus Ä. + PAc., F. 120° (schnell erhitzt). Beständig gegen sd. alkoh. KOH. Geht mit h. Acetanhydrid in VIII. zurück. — *Tert. Methylverbanol*, $C_{11}H_{20}O$ (XI.). Aus III. mit $CH_3MgJ$. Isolierung durch Dampfdest. Prismen aus verd. $CH_3OH$, F. 87°. Gibt mit $CrO_3$ in PAc. einen *Chromsäureester* als rotbraunes, bald erstarrendes, lichtempfindliches Öl. — *Homoverbanen* oder *Homopinen*, $C_{11}H_{18}$ (XII. oder XIII.). Durch Dest. von XI. mit etwas Oxalsäure u. Rektifikation über Na. Kp.$_{748}$ 184—188°, D.$^{20}_4$ 0,8538, $n_D^{20}$ = 1,47144, Mol.-Refr. = 49,19 (ber. 48,53). — Mit $NaNH_2$ u. $CO_2$ gibt III. keine der Camphocarbonsäure entsprechende Säure, sondern ein weißgraues Prod., daß mit Säure in III. u. $CO_2$ zerfällt, demnach ein Estersalz der $CO_2$ ist. — Mit geschmolzenem KOH bei 250° verharzt III., abweichend von Campher u. Fenchon.

Ein rohes *d-Verbenol* wurde aus dem nicht in Sulfit l. Teil der eingangs erwähnten Terpentinölfraktion gewonnen. Kp.$_{17}$ 130—150°. Weitere Zerlegung war erfolglos. — Hydrierung desselben in $CH_3OH$ (+ reichlich Pd-Tierkohle) lieferte ein *fl. d-Verbanol*, $C_{10}H_{18}O$, aus dem sich das aus III. erhaltene krystallisierte Prod. (vgl. oben) nicht abscheiden ließ. Es liegt wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren vor. Eine Mittelfraktion zeigte: Kp.$_{20}$ 102°, D.$^{20}$ 0,940, $n_D^{20}$ = 1,47018, Mol.-Refr. = 45,77 (ber. 45,90), $[\alpha]_D$ = +24,41°. *Phthalestersäure*, aus verd. $CH_3OH$, F. 127°. Der Alkohol wird von $CrO_3$ in Eg. zu III. oxydiert. — Wird festes Verbanol mit Na in Toluol in die Na-Verb. übergeführt, mit Ä. verd., mit $CS_2$ u. $CH_3J$ 4 Stdn. erwärmt u. das entstandene Prod. (Verbanylxanthogensäuremethylester) dest., so resultiert nach wiederholter Rektifizierung ein KW-stoff, $C_{10}H_{16}$, mit mit folgenden Konstanten: Kp.$_{758}$ 156—157°, D.$^{20}_4$ 0,8604, $n_D^{20}$ = 1,46672, Mol.-Refr. = 43,75 (ber. 43,911), $[\alpha]_D$ = —6,22° (in Ä.). Das Prod. aus fl. Verbanol zeigte ein ähnl. Verh. bis auf $[\alpha]_D$ = +8,35°. Der KW-stoff (*δ-Pinen*) verhält sich gegen HCl u. Oxydation abweichend vom *α*-Pinen, seine Doppelbindung muß also anders liegen, wahrscheinlich wie in XII. (Liebigs Ann. **439**. 20—48. Göttingen, Univ.) Lindenbaum.

**S. Nametkin**, *Über die Nitrofenchone und einige ihrer Umwandlungen*. Durch Einw. von verd. $HNO_3$ auf *Fenchon* erhielt Konowaloff (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 953; C. **1904**. I. 282) neben Oxydationsprodd. auch zwei *Nitrofenchone*, denen man die beiden Formeln I u. II geben muß. Aus der tertiären Nitroverb. (I) erhielt Konowaloff durch Red. eine N-freie Verb., die er als Oxyketon auffaßte. Vf. zeigt jedoch auf Grund der erhaltenen experimentellen Ergebnisse, daß dieses Reduktionsprod. ein *Diketon* ist. Es läßt sich u. a. zu einem *Glykol* reduzieren, das leicht in das *Oxyd* überführbar ist. Da das Diketon opt.-akt. ist, muß man annehmen, daß die Spaltung von I an 3—4 oder 4—5 stattgefunden hat, dem Diketon also Konst. III oder IV zukommen muß. Das aus III zu erhaltende Glykol

muß ein $\gamma,\delta$-, das aus IV ein $\beta,\gamma$-Glykol sein. Da das Oxyd aus dem Glykol sich sehr leicht bildet, nimmt Vf. an, daß die Stellung der OH-Gruppen $\gamma,\delta$ sein muß, das Diketon entspricht demnach III, das Glykol Formel V u. das Oxyd VI. — Die bisher noch unvollständig untersuchte *sekundäre Nitroverb.* (II) hat sich als typ. sekundäre Nitroverb. erwiesen (vgl. Versuchsteil). Durch Red. entsteht aus ihr eine *Ketosäure*, die Konst. VII oder VIII haben kann. Vf. zieht auf Grund unserer Kenntnisse über den Übergang des bicycl. Systems des Fenchons in ein monocycl. System Formel VII vor (vgl. SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2578 [1906]). Als Konst. des sekundären Nitrofenchons könnte außer II auch noch IIa in Frage kommen, gegen diese letztere Konst. spricht jedoch, daß Fenchon durch konz. $HNO_3$ zu *Isocamphoronsäure* (IX) oxydiert wird, einer Verb., deren B. aus II leicht zu erklären ist.




Versuche. Mit **W. Chochrjakoff.** *Tertiäres Nitrofenchon* (I), Darst. nach KONOWALOFF (l. c.); aus Bzl. (1 Teil) + PAe. (4 Teile), F. 96,4°, l. in h. alkoh. KOH oder $C_2H_5OK$, hieraus durch W. unverändert fällbar. — *Diketon* (KONOWALOFFs „Oxyfenchon"), $C_{10}H_{10}O_2$ (III), aus vorigem mittels Sn + HCl, mit Wasserdampf abdest., mit $K_2CO_3$ ausgefällt; angenehm riechendes Öl, an Luft allmählich dunkel werdend, Kp.$_{11}$ 126,5—127°, D.$^{20}_4$ 1,0028, $n^{20}$ = 1,4641, $[\alpha]_D$ = —46,59° (l = 1 dm, p = 10,51%, in A.), läßt sich der Formel entsprechend nicht verestern; *Disemicarbazon*, $C_{10}H_{10}(N\cdot NHCONH_2)_2$, aus sd. A. Zers. bei 220° ohne F., anscheinend noch mit Monosemicarbazon verunreinigt; *Dioxim*, $C_{10}H_{16}(NOH)_2$, aus A. Nädelchen, F. 123—124°. — *Glykol, Verb.* $C_{10}H_{20}O_2$ (V), aus III durch Red. mittels Na + A., Kp.$_{11}$ 151—152° (nebenbei entsteht bei der Dest. etwas VI), $[\alpha]_D$ = +44,54° (in A., p = 11,24%, l = 1 dm); *Diacetylderiv.*, $C_{14}H_{24}O_4$, bewegliche, fast geruchlose Fl., Kp.$_{12}$ 152—153°, D.$^{20}_4$ 1,0189, $n^{20}$ = 1,4530. — *Oxyd*, $C_{10}H_{18}O$ (VI), aus V + 3-facher Menge 50%ig. $H_2SO_4$ bei 50—60°; nach Wasserdampfdest. übergegangenes Öl, Kp.$_{749}$ 169—180°, das ein Gemisch von Oxyd, ungesätt. Alkoholen u. KW-stoffen ist, wird bei 0° mit 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. behandelt, danach durch Wasserdampfdest. Oxyd übergetrieben, weitere Reinigung durch Kochen mit K; danach Kp.$_{749}$ 171—172°, D.$^{20}_4$ 0,8985, $n^{20}$ = 1,4478; farblose Fl., in der Kälte beständig gegen $KMnO_4$, Geruch cineolartig; aus den höher sd. Fraktionen wurde bei Kp.$_{770}$ 190—195° ein ungesätt. Alkohol erhalten, dessen Konst. noch nicht ermittelt ist.

Mit **K. Lübowzoff.** *Sek. Nitrofenchon*, $C_{10}H_{15}NO_3$ (II), Darst. nach KONOWALOFF (l. c.), aus PAe. Nadeln, F. 88°, $[\alpha]_D$ = —42,88° (in Bzl., p = 9,14%, l =

1 dm), ll. in Ä., A., Aceton, wl. in PAc., l. in Alkali, hieraus durch HCl unverändert fällbar; alkal. Lsg. + $FeCl_3$ gibt Rotfärbung, ebenso die Rk. von V. Meyer auf Pseudonitrole; äth. Lsg. + $FeCl_3$ keine Färbung, aceton. $KMnO_4$-Lsg. wird nur langsam entfärbt. — *Bromnitrofenchon*, $C_{10}H_{16}BrNO_3$, aus alkal. Lsg. des vorigen + Br; aus A. Täfelchen, F. 53°, beim Erwärmen (150° in $CO_2$-Strom) nur geringe Verharzung. — *Ketonsäure*, Verb. $C_{10}H_{16}O_3$ (VII?), durch Red. von II mittels Zn-Staub + Eg., Sn + HCl oder $SnCl_2$, saure Lsg. mit Ä. extrahiert, Rückstand hieraus gibt bei Kp.$_{17}$ 187° nur wenig Destillat, das krystallin. erstarrt; am besten wird das Rohprod. mit Ä. + PAc. (1 : 1) extrahiert, danach aus PAc. + wenig Ä. Beginn des Schmelzens 73°, bei 76° trübe Fl., klar bei 79—80°; das Prod. ist wahrscheinlich ein Gemisch von 2 Isomeren; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, aus A. Zers. ohne F. bei ca. 188°. — Wird die bei der Nitrierung des Fenchons erhaltene Säureschicht auf dem Wasserbad eingedampft, so besteht die Krystallmasse hauptsächlich aus *α,α-Dimethyltricarballylsäure*, $C_8H_{12}O_6$, durch $CH_3COCl$ ins *Anhydrid* überführbar, dieses aus Chlf. F. 143—146°; bei längerem Stehen der sauren Mutterlauge scheidet sich IX aus.

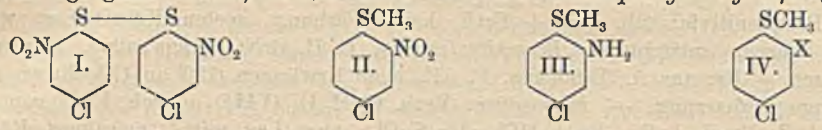
Mit **E. Grekoff** und **A. Chuchrikoff**. Einw. von verd. $HNO_3$ auf Camphenilon unter denselben Bedingungen wie beim Fenchon führte unter den in Alkalien unl. Verbb. zu zwei anscheinend isomeren *tert. Nitrocamphenilonen*, eins fl., eins F. 90—92°. Die saure Reaktionslsg. gab *Isocamphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$ (IX), F. 166 bis 167°, aus Essigester + Chlf. (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 29—45. Moskau, II. Univ.) Haberland.

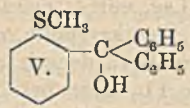
**Hans Schmalfuß**, *Über ein neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen.* (Vgl. D. R. P. 374368; C. **1923**. IV. 722.) Vf. beschreibt die Darst. von *Diphenylmethylcarbinol* aus $CH_3MgCl$ u. $(C_6H_5)_2CO$: 10 g Mg werden in einem geeigneten, mit Rührer versehenen Kolben mit einigen J-Krystallen u. wenig Ä. versetzt, das Reaktionsprod. wird mit trockenem Ä. überschichtet u. unter Erhitzen auf dem Wasserbad wird durch konz. $H_2SO_4$ gewaschenes $CH_3Cl$ eingeleitet, so daß es vollständig absorbiert wird. Nach 3-stdg. Rühren ist fast alles Mg verbraucht, es entsteht ein weißer, bald schwarzgrau aussehender Nd. Hierzu läßt man nun eine Lsg. von $(C_6H_5)_2CO$ in trockenem Ä. allmählich zutropfen; danach wird auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt (unter Rühren) u. mit verd. $CH_3COOH$ zers. Ausbeute 98%. (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 88—90. Hamburg, Univ.) Haberland.

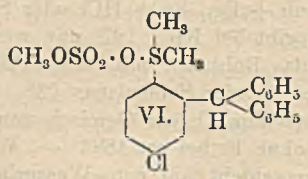
**K. Brand** und **W. Groebe**, *Über Thiophenole.* VIII. *Über 2-Methylmercapto-5-chlortriphenylcarbinole.* (VII. vgl. Brand u. Vogt, S. 646.) Ausgehend von *2,2'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenyldisulfid* (I.) wurde über Verbb. II. u. III. das Deriv. IV. (X = Cl, Br, J, CN) hergestellt. Aus der MgBr-Verb. von IV. (X = MgBr) + $(C_6H_5)_2CO$ wurde neben *4-Chlorphenylmethylsulfid* erhalten *2-Methylmercapto-5-chlortriphenylcarbinol* (V.), aus dem Verbb. Va (H statt OH) u. Vb (Cl statt OH) dargestellt wurden. Verb. Va lagert $(CH_3)_2SO_4$ an u. geht dadurch über in das *Sulfoniummethylsulfat* (VI.), das mit KJ sich leicht in das *Sulfoniumjodid* umsetzt. — Aus IV. (X = MgBr) u. $C_6H_5CO_2C_2H_5$ wurde neben 4-Chlorphenylmethylsulfid *2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenylcarbinol* (VII.) erhalten, woraus Verbb. VIIa (H statt OH) u. VIIb (Cl statt OH) dargestellt wurden. — *2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylcarbinol* (VIII., X = OH) wurde aus IV. (X = MgBr) + 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäuremethylester (IV., X = $COOCH_3$) bereitet; es existiert, ähnlich wie das Cl-freie Analogon (vgl. Brand u. Stallmann, S. 644), ebenfalls in zwei Formen; auch dieses Deriv. ließ sich in das entsprechende *Trichlortriphenylmethan* (VIII., X = H) u. *Trichlortriphenylchlormethan* (VIII., X = Cl) überführen.

Versuche. *2,2'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenyldisulfid* (I.). Darst. nach Wohl-

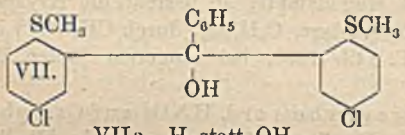
FAHRT (Journ. f. prakt. Ch. **66**. 551 [1902]) aus 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol + $Na_2S$, aus h. Eg. gelbe Tafeln, F. 212—213°. — *4-Chlor-2-nitrophenylmethylsulfid* (II.).

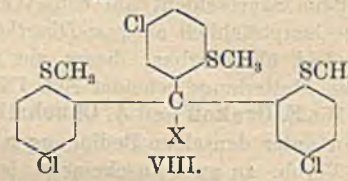






Va. H statt OH
Vb. Cl „ OH





VIIa. H statt OH
VIIb. Cl „ OH

VIII.

Darst. nach BRAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3463 [1909]), aus h. A. gelbe Nädelchen, F. 132°. — *4-Chlor-2-aminophenylmethylsulfid*, $C_7H_8NClS$ (III.), aus vorigem in $CH_3OH$ + W. + $CuCl_2$ durch Red. mittels Fe-Pulver + konz. HCl bei 60—70°; Übertreiben durch Wasserdampfdest.; aus Lg. Blättchen, F. 29°, Kp. 273 bis 274°, $Kp._{15}$ 165—170°; $D.^{25}$ 1,2754, $n_D^{25}$ = 1,63118; Chlorhydrat, $C_7H_8ClNS \cdot HCl$, aus HCl weiße an Luft grün werdende Nadeln, F. 198—199°; Nitrat, $C_7H_8 \cdot ClNS \cdot HNO_3$, schwer umkrystallisierbar, $HNO_3$ wird schon bei gewöhnlicher Temp. abgespalten, F. unscharf 148—158°; Sulfat, $(C_7H_8ClNS)_2 \cdot H_2SO_4$, aus verd. $H_2SO_4$ weiße Nädelchen, F. 138—140° (Zers.). — *4-Chlor-2-formylaminophenylmethylsulfid*, $C_8H_8ONClS$ (III., statt $NH_2 : NHCOH$), aus III. + HCOOH (95%ig), aus A. Blättchen, F. 79—80°, ll. in Bzl., Eg. u. A., wl. in Bzn. u. PAe. — *4-Chlor-2-acetylaminophenylmethylsulfid*, $C_9H_{10}ONClS$, aus A. Nädelchen, F. 95—96°, ll. in organ. Mitteln. — *4-Chlor-2-benzoylaminophenylmethylsulfid*, $C_{14}H_{12}ONClS$, aus A. Spieße, F. 105—106°, ll. in organ. Mitteln. — *2-Brom-4-chlorphenylmethylsulfid*, $C_7H_6ClBrS$ (IV., X = Br), aus Diazoniumsulfat von III. nach SANDMEYER; nach Ansäuern übertreiben durch Wasserdampfdest.; aus Lg. F. 32—33°, $Kp._{15}$ 140—150°; ll., $D.^{25}$ 1,6315, $n_D^{16}$ = 1,64223. — *2,4-Dichlorphenylmethylsulfid*, $C_7H_6Cl_2S$ (IV., X = Br), B. analog vorigem, $Kp._{15}$ 135—140°, ll. in organ. Mitteln, $D.^{25}$ 1,3633, $n_D^{25}$ = 1,61678. — *2-Jod-4-chlorphenylmethylsulfid*, $C_7H_6ClJS$ (IV., X = J), $Kp._{15}$ 175—185°, gelbliches Öl, zu Nädelchen erstarrend, F. 26—27°, ll. — *2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlorbiphenyl*, $C_{14}H_{12}Cl_2S_2$, aus vorigem + Cu-Bronze C bei 260—280°; aus Xylol oder Bzl. rhomb. Tafeln, F. 160°, swl. in h. A., Bzl. u. Xylol. — *2-Cyan-4-chlorphenylmethylsulfid*, $C_8H_6NClS$ (IV., X = CN), aus $CH_3OH$ gelbliche Nädelchen, F. 104—105°, ll. in Chlf., Aceton, A., $CH_3OH$. — *2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure*, $C_8H_7O_2ClS$ (IV., X = COOH), aus A. Nadeln, F. 184—185°, wl. in k., l. in h. W. u. organ. Mitteln. — *Methylester*, $C_9H_9O_2ClS$ (IV., X = $COOCH_3$), aus $CH_3OH$ Blättchen, aus A. Nädelchen, F. 65—66°. — *2-Oxy-4-chlorphenylmethylsulfid* (IV., X = OH), Ausbeute gering, gelbliches Öl, $Kp._{15}$ ca. 100°; *Benzoylderiv.*, $C_{14}H_{11}O_2ClS$, aus PAe. Blättchen, F. 72°; *Acetylderiv.* fl. — *2-Methylmercapto-5-chlortriphenylcarbinol*, $C_{20}H_{17}OClS$ (V.); Kolbenrückstand nach Wasserdampfdest. (wobei 4-Chlorphenylmethylsulfid übergeht) aus A. rhomb. Tafeln, F. 111—112°, ll. in h. A., Eg. u. Bzl., mit Wasserdampf wenig flüchtig; Eg.-Lsg. + konz. HCl schwache, mit konz. $H_2SO_4$ oder $HClO_4$ stärkere gelbgrüne Farbe, die auf Zusatz von W. wieder

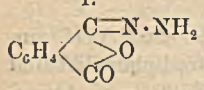
verschwindet. — *2-Methylmercapto-5-chlortriphenylmethan*, $C_{20}H_{17}ClS$ (V., H statt OH), aus vorigem mittels Eg. + Zn-Staub; aus h. A. Nadeln, F. 97—98°; *Sulfoniummethylsulfat*, $C_{22}H_{23}O_4ClS_2$ (VI.), aus vorigem durch Erwärmen mit $(CH_3)_2SO_4$; aus h. A. prismat. Blättchen, F. 186—187°; konz. wss. Lsg. + KJ gibt weißen, käsigen Nd., der sich nach kurzer Zeit unter Abspaltung von $CH_3J$ zers. — *2-Methylmercapto-5-chlortriphenylchlormethan*, $C_{20}H_{16}Cl_2S$ (V., Cl statt OH), aus V. in Ä. + HCl-Gas, Nädelchen, F. 128°, bei 114° beginnt Zers., durch Lösen in A. wird V. zurückgebildet; Lsg. in Eg.-$H_2SO_4$ gelbgrün. — *2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenylmethan*, $C_{21}H_{18}OCl_2S_2$ (VIII.), aus sd. A. Oktaeder, F. 134—135°; Lsg. in Eg.-$HClO_4$ u. Eg.-$H_2SO_4$ gelbstichig-grün, in letzterer baldiger Umschlag der Farbe nach rot. — *2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenylmethan*, $C_{21}H_{18}Cl_2S_2$ (VII., H statt OH), aus vorigem durch Unterschichten mit A. u. Einleiten von HCl in der Wärme; aus h. A. rhomb. Krystalle, F. 120—121°, ll. in Ä., Bzl., h. A. u. Eg.: Lsg. in Eg.-$H_2SO_4$ rot. — *2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenylchlormethan*, $C_{21}H_{17}Cl_3S_2$ (VII., Cl statt OH), F. unscharf; Sintern beginnt bei 115° unter Rotfärbung, geschmolzen bei 126°; sehr unbeständig, Zerfall (besonders an feuchter Luft) unter Rotfärbung. — *2,2',2''-Triphenyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylcarbinol*, $C_{22}H_{19}OCl_3S_3$ (VIII., X = OH), Kolbenrückstand nach Wasserdampfdest. zunächst aus $CH_3OH$, dann aus h. Bzl. umkrystallisiert; aus letzterem Rhomben, F. 181 bis 182°, aus h. A. prismat. Säulen, F. 171—172°; werden diese aus Bzl. umkrystallisiert, so entstehen die vorigen Rhomben, die sich nicht in die Säulen umwandeln lassen. Wl. in h. Ä., A. u. Eg., l. in Chlf., Essigester, Bzl.; Lsg. in Eg.-$H_2SO_4$ oder Eg.-$HClO_4$ gelbgrün, bald in gelb umschlagend, schließlich farblos. Das Wasserdampfdestillat enthält reichlich 4-Chlorphenylmethylsulfid. — *2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylmethan*, $C_{22}H_{19}Cl_3S_3$ (VIII., X = H), aus Chlf. + Ä, Nadeln, F. 125—126°; mit Eg.-$H_2SO_4$ nur langsam schwach grüne Färbung. — *2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylchlormethan*, $C_{22}H_{18}Cl_4S_3$ (VIII., X = Cl), aus Ä. säulenartige Prismen, Rotfärbung bei 160°, F. 170° (Zers.); Lsg. in Eg.-$H_2SO_4$ schwach grün. — *4-Chlorphenylmethylsulfid*, $C_7H_7ClS$, Kp. 170°, ölig, ll. in organ. Mitteln, $D.^{25}$ 1,2224, $n_D^{25}$ = 1,60234. (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 1—18.) Haberland.

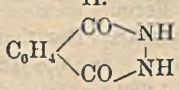
**K. Brand** und **H. Stein**, *Über Thiophenole.* IX. *Über o-Äthylmercaptotriphenolcarbinole.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die im experimentellen Teil aufgeführten *o-Äthylmercaptoverbb.* wurden entsprechend den früher beschriebenen Methylmercaptoderivv. dargestellt. Die Herst. von *o,o'*,-Diäthylmercaptotriphenylchlormethan (VII. des vorigen Ref., Cl statt OH, $SC_2H_5$ statt $SCH_3$ kein Cl im Kern) ist bisher noch nicht gelungen. — Das *Triäthyltrimercaptotriphenylcarbinol* (VIII., X = OH, $SC_2H_5$ statt $SCH_3$, kein Cl im Kern) existiert nur in einer Form.

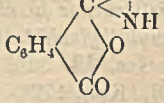
Versuche. *o-Nitrophenyläthylsulfid*, $C_8H_9O_2NS$, Darst. nach dem Verf. von Brand (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3463 [1909]), aus o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid + $C_2H_5Br$, dunkelgelbes Öl, $Kp._{10}$ 172°, $D.^{18}$ 1,262, $n_D^{18}$ = 1,62126. — *o-Aminophenyläthylsulfid*, $C_8H_{11}NS$, aus vorigem in A. + W. + $CuCl_2$ durch Fe-Pulver + konz. HCl, mit Wasserdampf übergetrieben, schwach gelbes Öl, $Kp._{15}$ 144°, $D.^{18}$ 1,087, $n_D^{18}$ = 1,60324. — *o-Bromphenyläthylsulfid*, $C_8H_9SBr$, nach Wasserdampfdest. übergegangenes Öl mit NaOH u. HCl gewaschen, farbloses Öl, $Kp._{15}$ 148°, $D.^{18}$ 1,4224, $n_D^{18}$ = 1,60904. — *o-Jodphenyläthylsulfid*, $C_8H_9SJ$, schwach gelbliche Fl., $Kp._{10}$ 181°, $D.^{18}$ 1,677, $n_D^{18}$ = 1,65687. — *o-Cyanphenyläthylsulfid*, $C_9H_9NS$, fl., $Kp._{15}$ 170°, $D.^{18}$ 1,110, $n_D^{18}$ = 1,58570. Zur Darst. dieser Verbb. vgl. Brand u. Stallmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1578; C. **1921**. III. 627). — *o-Äthylmercaptotriphenylcarbinol*, $C_{21}H_{20}OS$, aus o-$C_6H_4(SC_2H_5)(MgBr)$ [Darst. gelingt nur mit völlig reinem $C_6H_4(SC_2H_5)Br$] + $(C_6H_5)_2CO$ in Ä. Kolbenrückstand nach Wasserdampfdest. aus h. A. umkrystallisiert. Nädelchen, F. 94°, unl. in W., Löslichkeit in organ. Mitteln

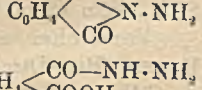
wie Methylderiv.; Eg.-Lsg. + konz. $H_2SO_4$ oder HCl satt gelbgrün. — *o-Äthylmercaptotriphenylmethan*, $C_{21}H_{20}S$, aus h. A. Nadeln, F. 52°. — *o-Äthylmercaptotriphenylchlormethan*, $C_{21}H_{19}ClS$, aus Ä. Nadeln, F. 117°, Lsg. in konz. $H_2SO_4$ grün unter Entw. von HCl. — *o,o'-Diäthyldimercaptotriphenylcarbinol*, $C_{23}H_{24}OS_2$, aus o-$MgBrC_6H_4SC_2H_5$ + $C_6H_5CO_2C_2H_5$ in Ä.; Kolbenrückstand nach Wasserdampfdest. aus A. umkrystallisiert, Nadeln, F. 124°, Lsg. in Eg. + $H_2SO_4$ oder + HCl grün. — *o,o'-Diäthyldimercaptotriphenylmethan*, $C_{23}H_{24}S_2$, durch Einleiten von HCl in sd. alkoh. Lsg. des vorigen; aus h. A. F. 98°. — *o-Äthylmercaptobenzoesäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_2S$, Darst. nach D.R.P. 197520 (C. **1908**. I. 1748), gelbstichiges Öl, Kp.$_{10}$ 152°, F. 28°, D.$^{30}$ 1,118, $n_D^{30}$ = 1,56309. — *o,o',o''-Triäthyltrimercaptotriphenylcarbinol*, $C_{25}H_{28}OS_3$, aus vorigem in Ä. + o-$SC_2H_5C_6H_4MgBr$; Kolbenrückstand nach Wasserdampfdest. aus h. A. F. 96°, Lsg. in Eg. + konz. HCl oder $H_2SO_4$ grün, rasch wieder farblos werdend. — Red. mittels Eg. + Zn-Staub oder A. + HCl lieferte eine spröde, nicht krystallisierende M. — *o,o',o''-Triäthyltrimercaptotriphenylchlormethan*, $C_{25}H_{27}ClS_3$, aus Chlf. + Ä., F. 134°. (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 19—28. Gießen, Univ.) HABERLAND.

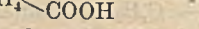
**M. A. Mihăilescu** und **L. Florescu**, *Über das symmetrische N-Aminophthalimid.* Aus Phthalsäureanhydrid oder Phthalimid u. Hydrazin können theoret. die Verbb. I. bis IV. hervorgehen. Bekannt sind: I. (vgl. ROTTEMBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 691 [1894]) u. II. (vgl. FÖRSTERLING, Journ. f. prakt. Ch. **51**. 371). Die neue, unter anderen Bedingungen (Ggw. von Essigsäure) entstehende Verb. unterscheidet sich von I. schon durch ihren viel höheren F. Auch von II., mit dem sie anfangs für ident. gehalten wurde, ist sie durchaus verschieden. Sie sublimiert nicht (entgegen II.), gibt über ein labiles Diacetylprod. (F. 132°) hinweg ein Monoacetylprod., während II. nur ein Diacetylprod. (F. 114°) liefert, u. reagiert mit aromat. Aldehyden (entgegen II.). Eine Verb. der Formel III. müßte beim Erhitzen in $N_2$ u. Phthalid zerfallen u. von HgO zu einer Azoverb. oxydiert werden. Beides trifft nicht zu. Oxydation der neuen Verb. mit NaOBr oder $HNO_2$ liefert Phthalimid. Auch könnte III. sich nicht mit Aldehyden u. Ketonen umsetzen. Sämtliche Eigenschaften der Verb. sind in guter Übereinstimmung mit Formel IV. Auch die Festigkeit gegen verd. Säuren spricht nicht gegen sie, denn auch I. wird unter gleichen Bedingungen nicht hydrolysiert. — Für die B. der Verb. wird angenommen, daß die Essigsäure ein $NH_2$ des Hydrazins bindet, letzteres sich mit dem freien $NH_2$ an Phthalsäureanhydrid anlagert u. das (nicht isolierbare) Zwischenprod. — N-Aminophthalaminsäure (V.) — $H_2O$ abspaltet, alles unter dem Einfluß der relativ hohen Temp. (ca. 110°).

I. 

II. 

III. 

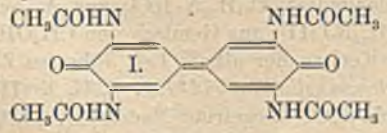
IV. 

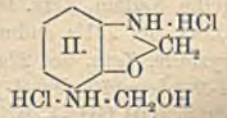
V. 

*s. N-Aminophthalimid*, $C_8H_6O_2N_2$ (IV.). 10 g Phthalsäureanhydrid in 200 ccm Eg. werden mit 7 g Hydrazinsulfat u. 8,5 g kryst. Na-Acetat in 100 ccm W. gekocht. Ausbeute fast quantitativ. Krystalle aus Eg. oder A., schm. nicht bis 340°, swl. Die wss. Lsg. ist schwach sauer (Hydrolyse zu V.). Löst sich unzers. in konz. $H_2SO_4$. Ll. in Ätzalkali, Alkalicarbonat u. -bicarbonat unter B. von Monometallsalzen, die aus konz. Lsgg. auskrystallisieren u. zweifellos der Säure V. angehören, denn die Lsgg. werden von $CO_2$ nicht gefällt. Das K-Salz hat die Formel $C_8H_7O_3N_2K$ u. dürfte ident. sein mit dem von FÖRSTERLING (l. c.) beschriebenen Salz der Verb. II. Vff. begründen ausführlich, weshalb dessen Interpretierung, nach welcher ein Imid-H durch K ersetzt ist, unrichtig ist. — *Diacetyl-N-aminophthalimid*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$. Mit sd. Acetanhydrid. Krystalle, F. 132°. —

*Monoacetyl-N-aminophthalimid*, $C_{10}H_8O_3N_2$. Aus dem vorigen mit sd. A. oder W. Nadeln, F. 170°. — *Benzoyl-N-aminophthalimid*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Mit $C_6H_5COCl$ u. Pyridin. Krystalle aus Eg. oder A., F. 220—222° (im geschlossenen Röhrchen), sublimiert bei 200°. Wird von HCl nicht hydrolysiert. — *Cinnamyliden-N-aminophthalimid*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. Mit sd. Zimtaldehyd. Gelbliche Prismen, F. 224°. Wird von Säuren u. Alkalien in die Komponenten gespalten. — *Anisyliden-N-aminophthalimid*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$. Gelbliche Prismen, F. 188—190°. — Kondensationsprodd. mit Aceton, aliphat. Aldehyden u. Benzaldehyd konnten nicht isoliert werden. (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 8. 303—20. 1923.) LINDENBAUM.

**Emil Fromm** und **Ralf Ebert**; *Über Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols. Benzoyl-2,6-dinitrophenol*, $C_{13}H_8O_6N_2$, aus A. Nadeln, F. 112°. — *4-Brom-2,6-dinitrophenol*, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 78°; *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_7O_6N_2Br$, aus A. weiße Nadeln, F. 154. — *4-Brom-2,6-dinitroanisol*, $C_7H_5O_5N_2Br$, aus $CH_3OH$ Nadeln, F. 88°. — Red. von 2,6-Dinitrophenol mittels Zn + HCl u. Erhitzen des Chlorhydrats des Diaminophenols (5 g) mit $C_6H_5COCl$ (12 g) auf 195° (1/2 Stde.), ergibt, nach Behandeln des Reaktionsprod. mit NaOH, *o-Benzoylamino-μ-phenylbenzoxazol*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus A. weiße Nadelbüschel, F. 222°; in der NaOH-Lsg. befindet sich *Dibenzoylamidophenol*, $C_{20}H_{16}O_3N_2$, darstellbar auch aus der nächsten Verb. mittels alkoh. KOH (gewöhnl. Temp.) u. Fällen durch $CO_2$; aus A. gelbliche Nädelchen, F. 181°, Lsg. in Alkali gelblich. — Wird das salzsaure Diaminophenol nach SCHOTTEN-BAUMANN benzoyliert, so entsteht *Tribenzoyldiaminodiphenol*, $C_{27}H_{20}O_4N_2$, aus A. weiße Nadeln, F. 220°, unl. in Säuren u. Alkalien. — *Pentaacetyldiamidophenol*, $C_6H_3(OCOCH_3)^1(N[COCH_3]_2)_2^{2,6} = C_{16}H_{18}O_6N_2$, aus Bzl. rhomb. Tafeln, F. 167°. — *Triacetyldiamidophenol*, $C_{12}H_{14}O_4N_2$, durch kurzes Kochen des salzsauren Diaminophenols mit $CH_3COOK$ + Acetanhydrid oder durch Auflösen von 1 Teil salzsaurem Diaminophenol in konz. Lsg. von 3 Teilen $CH_3COONa$ + überschüssigem Acetanhydrid u. 2-stdg. Stehen; aus W. weiße Nadeln, F. 224°. — *Diacetylamidophenol*, $C_6H_3(OH)^1(NHCOCH_3)_2^{2,6} = C_{10}H_{12}O_3N_2$, aus vorigem in NaOH durch schwaches Ansäuern mit HCl; aus W. Nadeln, F. 165°. — *o-Acetylamido-μ-methylbenzoxazol*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus der Triacetylverb. durch Erhitzen auf 230—235°; aus Bzl. Nadeln, F. 148°. — *Monotoluolsulfonyldiaminophenol*, $C_6H_3(OSO_2C_7H_7)^1(NH_2)_2^{2,6} = C_{13}H_{14}O_3N_2S$, aus A. Nadeln, F. 141°. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{27}H_{22}O_5N_2S$, aus vorigem in Pyridin mittels $C_6H_5COCl$; aus Bzl. perlmutterglänzende Blättchen, F. 191°. — *Di-o-toluolsulfonylamidophenol*, $C_6H_3(OH)^1(NHSO_2C_7H_7)_2^{2,6} = C_{20}H_{20}O_5N_2S_2$, aus Bzl. weiße Nadeln, F. 190°. — *Dichlorhydrat des Di-o-aminoanisols*, $C_7H_{12}ON_2Cl_2$. — *Di-o-benzoylamidoanisol*, $C_{21}H_{18}O_3N_2$, aus vorigem nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus Eg. mit Lg. gefällt Nädelchen, F. 157°. — *Diacetylderiv.*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, aus Xylol weiße Blättchen, F. 222°. — *Di-o-toluolsulfonylamidoanisol*, $C_{21}H_{22}O_5N_2S_2$, aus Bzl. mit 1 Mol. Krystallbenzol, F. 185°; Bzl. wird bei 120° abgegeben. — *Dichlorhydrat des Di-o-aminophenetols*, $C_8H_{14}ON_2Cl_2$, aus W. Nadeln; im Exsiccator über KOH wird HCl allmählich abgegeben; *Diacetylderiv.*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$, aus A. F. 240°. — *Dichlorhydrat des Di-o-amino-p-kresols*, $C_7H_{12}ON_2Cl_2$, Nadeln; *Triacetylderiv.*, $C_{13}H_{16}O_4N_2$, aus A. weiße Nadeln, F. 228°. — *Di-o-acetylamido-p-kresol*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, aus lauwarmer Lsg. des vorigen in NaOH + HCl; aus A. mit W. gefällt, F. 225—227°. — *Tetraacetylamidodiphenochinon*, $C_{20}H_{20}O_6N_4$ (I.), aus N,N'-Diacetyl-2,6-diamidophenol in NaOH, schwach an-



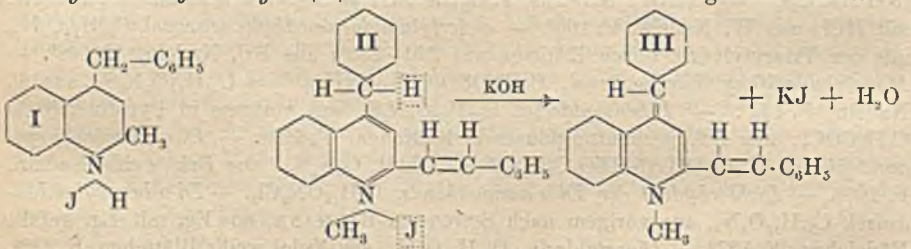




gesäuert, mit HCl + $FeCl_3$ zum Kp. erhitzt; aus $C_6H_5NH_2$ dunkelblaues Pulver. — *Tetraacetylamidodiphenol*, $C_{20}H_{22}O_6N_4$, aus vorigem in alkal. Suspension mittels

$Na_2S_2O_4$, Ausfällen durch $CO_2$; aus 70%ig. A. (Luftabschluß) je nach der Temp. ohne W. oder mit $3H_2O$ krystallisierend; weißes Pulver. — *Verb.* $C_8H_{12}O_2N_2Cl_2$ (II.), aus salzsaurem Diaminophenol (5 g) in Pyridin (4,2 g) + 100 ccm 4%ig. $CH_2O$. Nd. in konz. HCl gel., mit alkoh. HCl wieder ausgefällt. — *Tribenzoylamidoanisol*, $C_6H_2 \cdot (OCH_3)^1(NHCOC_6H_5)_3^{2,3,6} = C_{28}H_{23}O_4N_3$, Darst. 3,5 g salzsaures Diaminoanisol in 50 ccm W. schwach alkal. gemacht u. gekuppelt mit Sulfanilsäurediazochlorid (aus 3,3 g Sulfanilsäure); nach 2 Stdn. ansäuern mit 50 ccm konz. HCl, zugeben von 13 g $SnCl_2$ in 70 ccm konz. HCl, auf 60° erwärmen, einige Stdn. unter Luftabschluß stehen lassen, mit KOH alkal. machen, mit $C_6H_5COCl$ schütteln. Aus Bzl., danach aus A. mit W. gefällt weiße Nädelchen, F. 225—226°. — *Chinoxalinderiv. des Triaminoanisols*, $C_{21}H_{16}ON_3Cl$, aus Triaminoanisol + Benzil in A. bei 50°, Ausfällen durch wenig W., Reinigung des Nd. von Benzil durch Extrahieren mit Ä., Rückstand aus A. + wenig W. umkrystallisiert. (Journ. f. prakt. Ch. **108.** 75—87.) Ha.

**S. Yamaguchi** und **T. Matsumoto**, *Über das Nebenprodukt bei der Chinaldinsynthese.* Die Nebenprodd. bei der Chinaldinsynthese nach Döbner u. Miller (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16.** 2465) bestehen hauptsächlich aus den N-Äthylderivv. der angewandten Amine. — Aus m-Toluidin, $C_2H_4O$ u. HCl wurde *n-Äthyl-m-toluidin* erhalten. Kp. 218—219°. Chlorhydrat, F. 159°. Pt-Salz, F. 182°. Hg-Doppelsalz, F. 88°. Zn-Doppelsalz, F. 128°. Oxalat, F. 111°. Benzoylverb., F. 72°. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1924.** No. 508. 2.) Lindenbaum.

**Erich Rosenhauer**, *Über das 2-Methyl-4-benzylchinolin.* (Unter Mitwirkung von **Th. Grafenberger.**) Das HJ-Salz genannter Verb. (I) entsteht durch Erhitzen von Chinaldinjodbenzylat. Daß die 2-$CH_3$-Gruppe bei dieser Umlagerung intakt geblieben ist, wurde durch Kondensation von I mit aromat. Aldehyden bewiesen; die Kondensationsprodd. unterschieden sich von den entsprechenden Chinaldinderivv. nur durch ihre schwächere Basizität u. geringere Löslichkeit. — Der Nachweis eines beweglichen H in 4-Stellung wurde dadurch erbracht, daß *2-Benzal-4-benzylchinaldinjodmethylat* (II) mittels alkoh. KOH in III übergeführt wurde.




Versuche: *2-Methyl-4-benzylchinolin*, $C_{17}H_{15}N$, entsteht wie oben angegeben bei 230° als I, hieraus die freie Base; aus PAc. Nadeln, F. 63°, swl. in W., wl. in PAc., sonst ll., mit Wasserdampf schwer flüchtig; Pikrat, $C_{23}H_{18}N_4O_7$, aus A. gelbe Nadeln, Zers. bei 185°; Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}N \cdot HCl$, aus A. Schuppen, Zers. bei 216°; HJ-Salz, $C_{17}H_{15}N \cdot HJ$ (I), aus A. gelbe Nadeln, Zers. bei 234°; Jodmethylat, $C_{18}H_{18}NJ$, (Druckfehler im Original) aus $CH_3OH$ gelbe Schuppen, Zers. bei 194°. — *2-Benzal-4-benzylchinaldin*, $C_{24}H_{19}N$, aus dem Chlorhydrat in Aceton + $NH_4OH$ prismat. Nadeln, F. 99°, ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, unl. in W.; Pikrat, $C_{30}H_{22}N_4O_7$, aus A. gelbe Nadeln, Zers. bei 237°; Chlorhydrat, $C_{24}H_{19}N \cdot HCl$, aus A. hellgelbe Nadeln, Zers. bei 231°; Jodmethylat, $C_{25}H_{22}NJ$ (II), aus Gemisch von $CH_3OH$ + A gelbe Krystalle, Zers. bei 224°; längeres Kochen der alkoh. Lsg. führt zu Zers. — *1-Methyl-2-phenyläthylen-4-phenylmethylenchinolindihydrid-1,4*, $C_{25}H_{21}N$ (III), aus vorigem in h. $CH_3OH$ + A. mittels alkoh. KOH ziegelrote Nadeln, F. 140°, ll. in Pyridin, wl. in A., $CH_3OH$ u. Ä. Die orangeroten Lsgg. werden beim Kochen braun, Geruch nach $NH_4$-Basen tritt auf. — *2-p-Dimethylaminobenzal-4-benzyl-*

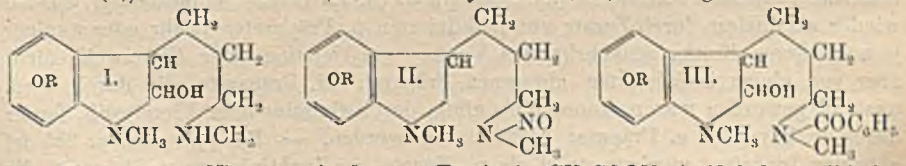
*chinaldin*, $C_{26}H_{24}N_2$, aus dem in Aceton suspendierten Chlorhydrat (aus A. grün glänzende Prismen) mittels $NH_4OH$, braungelbe Krystalle, aus Aceton hellgelbe Prismen, F. 158°, ll. in Pyridin u. Aceton, wl. in A.; Pikrat, $C_{32}H_{27}N_5O_7$, aus Aceton braunrote Nadeln, Zers. 239°; die halogenwasserstoffsauren Salze sind violett bis grün krystallisierende Verbb.; Jodmethylat, $C_{27}H_{27}N_2J$, aus $CH_3OH$ metall. grün glänzende Prismen, Zers. bei 261°, l. in A. mit roter Farbe; mittels alkoh. KOH keine Abspaltung von HJ, sondern Zers. unter Gelbfärbung. — *2-m-Nitrobenzal-4-benzylchinaldin*, $C_{24}H_{23}N_2O_2$, aus Aceton gelbe Krystalle, F. 182°, l. in Pyridin, wl. in A.; Pikrat, $C_{30}H_{21}N_5O_9$, aus A. gelbe Nadeln, Zers. bei 217°. — *4-Benzylchinophthalon*, $C_{23}H_{17}NO_2$, aus A. gelbe Nadeln, F. 236°. (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 91—98. Erlangen, Univ.) Haberland.

**J. More**, *Über die Oxydation der Harnsäure durch Jod in alkalischem Medium.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **29**. 529—35. **30**. 12—19. Paris, Fac. de Pharm. — C. **1924**. I. 1804.) Spiegel.

**E. Yoshitomi**, *Über einige Caffeinderivate. 7¹,8-Dichlorcaffein.* In ein auf dem Wasserbad unter Rückfluß sd. Gemisch von 150 g Caffein, 750 g Nitrobenzol u. ebensoviel $CCl_4$, dessen Kp. konstant ca. 93° beträgt, leitet man unter Zusatz von 1 g J ca. 3 Stdn. Cl ein u. verjagt das Lösungsm. im Vakuum. Ausbeute fast quantitativ. — *8-Chlortheophyllin.* Ebenso, aber das Prod. wird mit Dampf dest. Ausbeute 85—90%. F. 300°. Durch Red. desselben mit H (+ Pd in Gummilsg.) erhält man *Theophyllin*, elektrolyt. (Pb-Elektroden) *Desoxytheophyllin.* — *8-Bromcaffein.* In ein unter Rückfluß sd. Gemisch von 100 g Caffein, 300 g $CCl_4$ u. 700 g Nitrobenzol tröpfelt man 94 g Br in 60 g Nitrobenzol. Die Temp. bleibt konstant ca. 103°. Schließlich wird mit Dampf dest. Ausbeute 85—90%. F. 206°. — *8-Jodcaffein*, $C_8H_9O_2N_4J$. 10 g Caffein u. 17 g J werden 6 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt. Entfärbung mit $SO_2$. Nadeln aus A., F. 218—219°. Gibt mit alkoh. KOH *8-Äthoxycaffein.* (Journ. Pharm. Soc. Japan **1924**. No. 508. 3—4.) Lindenbaum.

**Max Bergmann**, *Bemerkung über die Verbindung von Formaldehyd mit Glycinanhydrid (Diketopiperazin).* Vf. stimmt dem Anspruch von Powarnin (vgl. S. 906), daß letzterer die Einw. von HCOH auf Diketopiperazin eher untersucht hat, als Vf., zu, erhebt jedoch gegen die von Powarnin für die dabei erhaltene Verb. aufgestellten beiden Formeln Einwände u. stellt fest, daß es sich auf keinen Fall um eine Methylenverb., sondern um eine HCOH-Verb. des Diketopiperazins u. zwar wahrscheinlich um eine einfache Dimethylolverb. des Diacipiperazins handelt. (Collegium **1924**. 209—11.) Lauffmann.

**Max** und **Michel Polonovski**, *Nitroso- und Benzoylderivate des Eserins.* (Vgl. S. 663, 1205.) Die Einw. von $CH_3CNO$ auf *Eserin* hatte schon früher zur Annahme der Existenz einer sekundären Base geführt. Die B. von *Nitroso-* u. *Benzoylderivv.* liefert ein weiteres Beispiel hierfür u. gleichzeitig für die schon früher geäußerte Meinung, daß in diesem Falle nur die B. einer tautomeren Form, *Eserinol* (I.), für die Nitroso- (II.) u. Benzoylderivv. (III.) in Frage kommen kann.




Versuche. *Nitrosoeserin* (I.), aus Eserin in $CH_3COOH$ + $NaNO_2$, gelbliches Öl, neutral gegen Lackmus, unl. in PAe., l. in Mineralsäuren. — *Nitrosoeserethol*, ebenfalls ölig, an Luft sich färbend, neutral gegen Lackmus, l. in verd. Säuren u. organ. Mitteln, unl. in PAe.; von Salzen krystallisiert nur das Pikrat, aus A. gelbe Nadeln, F. 133—134°; die Nitrosoverb. ist opt. fast inakt., Alkalien sind ohne

Wrk., durch konz. Säuren Zers. in $N_2O_3$ u. Eserethol. — *Benzoyleserethol*, Darst. nach Schotten-Baumann; aus verd. HCl-Lsg. durch Alkalisieren u. Extrahieren mit Ä., Verreiben mit PAe. pulverige M., neutral gegen Lackmus, wl. in verd. Säuren, l. in organ. Mitteln außer A. u. PAe. $\alpha_D$ in Bzl. —51°; durch alkoh. KOH verseifbar. Der Vers. zur Darst. der Base I. durch Zers. eines Eserinsalzes in W. mit $NaHCO_3$ führte zu einer dem hydratisierten Eserin (I.) entsprechenden *Verb.* $C_{15}H_{21}N_3O_2H_2O$, braune Lamellen, F. 82°; jedoch ist nicht wahrscheinlich, daß die Verb. Konst. I. hatte, da sie, wie Eserin selbst, $[\alpha]_D$ = 75° (in A.) hatte u. dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie dieses zeigte. Bei 100° verliert die dargestellte Verb. $H_2O$ u. geht in Eserin über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 334—36.) Haberland.

**Ch. Dhéré, A. Schneider** und **Th. van der Bom**, *Photographische Bestimmung der Fluorescenzspektren des Hämatophorphyrins in verschiedenen Lösungsmitteln.* (Vgl. Dhéré u. Sobolewski, C. r. soc. de biologie **63.** 511. [1911].) Die Fluorescenzspektren des *Hämatophorphyrins* kann man je nach dem Lösungsm. in 3 Typen einteilen. I. In $CH_3OH$, A., $C_5H_{11}OH$, Ä., $CH_3CO_2C_2H_5$, Aceton, Pyridin, $NH_4OH$ u. KOH (n. Lsgg.) gleicht das Fluorescenzspektrum sehr dem Absorptionsspektrum. (Abbildungen für Pyridinlsgg. mit verschiedener Expositionszeit im Original). Nach 3 Min. langer Exposition wurden erhalten Strahlungen in Pyridin: äußerste Grenzen 697—612 $\mu\mu$, 1. Maximum 694—683; 2. 677—666; 3. 655—648; 4. 642—618 $\mu\mu$. In $NH_4OH$ sind die entsprechenden Werte: 682—602, 681—672, 666—656, 649—640, 617—606. II. Typus, anfangs 2, später 3 Banden. In n. $H_2SO_4$: äußerste Grenzen 666—588 $\mu\mu$; 1. Bande 659—644, 2. 625—615; 3. 603—590; dieselben Banden geben n. HCl- u. Weinsäurelsgg. — III. Typus: 2 Banden; in Eg.: äußerste Grenzen 675—597; 1. Bande 669—647 (Minimum 660—656), 2. Bande 616—601 $\mu\mu$. Dieselben Banden zeigen $C_6H_5OH$-Lsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 351 bis 354.) Haberland.

# E. Biochemie.

## $E_1$. Enzymchemie.

**H. W. van Urk**, *Die Wertbestimmung von Pepsin im Zusammenhang mit neuen Einblicken in das Wesen der Fermentwirkungen.* Im Wesentlichen nur eine vergleichend krit. Nachprüfung der bekannten Methoden. (Pharm. Weekblad **61.** 442—55.) Lewin.

**J. M. Nelson** und **Ralph W. E. Kerr**, *Die Einheitlichkeit bei der Invertasewirkung.* III. *Die Beständigkeit der Enzyme.* (Vgl. Nelson u. Hollander, Journ. Biol. Chem. **58.** 291; C. **1924.** I. 923. Vgl. auch S. 672.) Alle (3) untersuchten n. Invertasepräparate konnten durch Behandlung mit $Fe_2O_3$-Hydrosol in abnormen Typus unter gleichzeitiger Steigerung der Aktivität für die Einheit des Trockengewichtes verwandelt werden. Die so umgewandelten Präparate waren, wie für andere abnorme Präparate festgestellt (l. c.), bei $p_H$ = ca. 4,5 bei 25° unbeständig, wurden wieder stabilisiert durch Zusatz von inaktivierten n. Präparaten (mehr oder weniger je nach deren Konz., umkehrbar bei Verd.), von Gelatine oder Eiereiweiß, nicht aber von einem inaktivierten abnormen Präparat. N. Präparate, die durch Verd. unstabil geworden waren, konnten ebenfalls durch Gelatine oder Eiereiweiß, ferner durch inaktiviertes n. Präparat restabilisiert werden. — Bei $p_H$ = 2,2 u. 25° ist abnorme Invertase weniger stabil als n., Zusatz von inaktiviertem n. Präparat, die Stabilität der ersten erhöhend, kann bei großem Überschuß diejenige der zweiten hier schwächen; inaktivierte abnorme Invertase ist in beiden Richtungen wirkungslos; konzentriertere Invertasepräparate unterliegen unter diesen Bedingungen dem inaktivierenden Einfluß anfangs schneller als weniger konz., im Endstadium aber

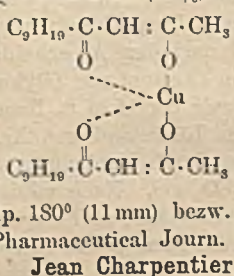
langsamer. Dabei ergab sich bei den mehr konz. Präparaten eine teilweise Umkehrung durch Verd. u. Änderung der Acidität der Lsg. auf $p_H = 4,5$. — Bei $p_H = 4,8$ u. 60—65° sind n. Präparate nicht stabiler als abnorme. (Journ. Biol. Chem. **59**. 495—527. New York, Columbia Univ.) SPIEGEL.

**J. Temminck Groll**, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Wirksamkeit einiger Amylasen.* Das Verh. der [H'] wird mit Bezug darauf untersucht, ob es Amylasen gibt, die auch bei alkal. Rk. ihr Optimum haben, ob sich aus dem Verh. zur [H'] die Indentität gleichnamiger Fermente ergibt u. ob auch auf die Identität von Fermenten des gleichen Organs bei verschiedenen Tieren geschlossen werden kann. Von Blutamylase wurde festgestellt, daß das Optimum bei deutlich alkal. Rk. liegt ($P_H$ 8). Durch die $P_H$-Aktivitätskurven des Vf. lassen sich gleichnamige Fermente desselben Tieres wohl unterscheiden; für *Pankreas-*, *Blut-* u. *Milchamylase* des Rindes z. B. sieht man die Kurven deutlich auseinandergehen. Dieser Befund widerspricht der Annahme, daß das Pankreas die Bildungsstätte einer einheitlichen Amylase ist. Die Kurven für das gleiche Ferment bei verschiedenen Tieren stimmen ebenfalls nicht immer überein; Abweichungen sind dargestellt bei Pankreasamylase von Schwein, Rind u. Mensch. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **68**. I. 2832—37. Amsterdam.) LEWIN.

## $E_2$. Pflanzenchemie.

**L. Emberger**, *Cytologische Beobachtungen an der Zwiebel von Lilium candidum.* Vf. hat verschieden alte Zwiebelschuppen besonders bezüglich ihres Stärkegehalts untersucht. Die innersten enthalten die *Stärke* oft als kleine Stäbchen, daneben finden sich auch *Fettröpfchen* vor. Beide sind in älteren Schuppen noch deutlicher zu erkennen. Die ältesten Schuppen, die zum Abfallen bestimmt sind, zeigen, wie sich die Stärke, ähnlich wie ein Krystall in seinem Lösungsm., allmählich vom Protoplasma her auflöst, um auszuwandern. Die Fettröpfchen werden nicht mobilisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 344—46.) HABERLAND.

**G. T. Morgan** und **E. Holmes**, *Bemerkung über den ketonischen Bestandteil eines Musters von algerischem Rautenöl.* Das untersuchte Öl hatte $D.^{19}$ 0,8395, l. in < 3 Teilen A. (70%). Bei der Dest. des mit $NaHSO_3$ abgeschiedenen Ketons stieg die Temp. rasch über den Kp. des Methyl-n-heptylketons (190—200°) auf 225—235°. Das Methyl-n-nonylketon vom Kp. 230—233° betrug ca. 70% des Originalöles. Es wurde nicht als solches analysiert, sondern in Cu-n-decoylaceton, $C_{20}H_{46}O_4Cu$ (vgl. nebst. Schema) übergeführt. Blaue Nadeln aus $CH_3OH$ u. A., F. 114°. — *n-Decoylaceton*, aus dem Cu-Deriv. mit verd. $H_2SO_4$ wiedergewonnen, Kp. 180° (11 mm) bezw. 276° (760 mm), krystallisiert in farblosen Blättchen, F. 26°. (Pharmaceutical Journ. **112**. 640.) DIETZE.




**Jean Charpentier**, *Anwendung des biochemischen Verfahrens der Charakterisierung der Galaktose zum Studium der Zusammensetzung der Pektine.* Mit Hilfe des früher geschilderten Verf. (S. 1615), bei dem, falls Galaktose zugegen, *β-Äthylgalaktosid* als krystallisierte Substanz gewonnen wird, konnte ihr V. in den Hydrolyseprodd. der vier untersuchten Pektine nachgewiesen werden. Diese waren diejenigen der Enzianwurzel, der Blumenblätter von Provinzrosen, der Schalen von bitteren Orangen u. der Knollen der Sellerierübe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1057—59. 1923.) SPIEGEL.

**Geoffrey Saunders Currey**, *Der Farbstoff des blauen Stiefmütterchens.* Der Farbstoff einer tiefblau blühenden *Stiefmütterchenart* („Emperor William") hat sich nach den Unterss. des Vfs. als ident. mit dem von WILLSTÄTTER u. WEIL (LIEBIGS Ann. **412**. 178; C. **1916**. II. 1153) beschriebenen *Violanin* herausgestellt, u. zwar

findet sich der Farbstoff als K-Salz in den Zellen. Das gelbe Zellsaftpigment, das bei der Isolierung des blauen Farbstoffs als in Ä.-$CH_3OH$ l. M. erhalten wurde, erwies sich als *Rutin* (*Violaquercetin*). (Proc. Royal Soc. London Serie B. **96**. 374 bis 382.) Haberland.

**Y. Yamaguchi**, *Über den Anthocyaninfarbstoff von Ipomoea hederacea.* Vf. isolierte aus getrockneten violetten Blüten genannter Pflanze mittels 3%ig. methylalkoh. HCl, Fällen mit Ä. u. Umkrystallisieren aus 1%ig. HCl + 1,5%ig. Pikrinsäurelsg. ein vorläufig als *Hederacein* bezeichnetes Anthocyanin, rhombenförmige, rotbraune Krystalle neben prismat. gelben Krystallen (wahrscheinlich Alkalisalze der Pikrinsäure). Der durch Kochen mittels 20%ig. HCl abgespaltene Zucker ist mit ziemlicher Sicherheit als *Glucose* anzusprechen. Die Natur des Aglucons ist noch nicht festgestellt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **42**. 144—47. Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) Haberland.

**H. Yanagisawa**, *Über die Alkaloide der Scopoliawurzel.* Die Unters. des Rhizoms von *Scopolia japonica* nach Carr u. Reynolds (Journ. Chem. Soc. London **101**. 946) ergab aus 112,5 kg Droge: 240 g Gesamtalkaloid, daraus 122 g *Hyoscyamin*, 51 g *Atropin*, 36 g *Norhyoscyamin* u. *Noratropin*, 5 g *Scopolamin*. Zur Vermeidung von Verlusten wurde die äth. Hyoscyaminlsg. durch längeres Kochen an einem mit $K_2CO_3$ beschickten Soxlethapp. getrocknet. Die Racemisierung des Hyoscyamins vollzieht sich mit 0,1 g NaOH u. 50 ccm absol. A. auf je 5 g Alkaloid in 2 Stdn. bei 15°. — Das Noratropin (Tropigenin) wurde mit Mandelsäure verestert. Neue Base, F. 133°. Bromhydrat, F. 182—183°. Au-Salz, F. 186°. (Journ. Pharm. Soc. Jap. **1924**. Nr. 508. 1—2.) Lindenbaum.

**M. Wagenaar**, *Beitrag zur Kenntnis des Samens von Abrus precatorius.* Keim u. Samenlappen, außer den Grenzzellen, enthalten reichlich *Urease*, die Samenhaut nicht. (Pharm. Weekblad **61**. 805—10. Rotterdam.) Groszfeld.

**H. Ziegenspeck**, *Über Jod unter Blaufärbung aufnehmende Stoffe in den Asci von Flechten* (*Isolichenin*). Vf. isolierte aus den Asci von Xanthoria parietina eine *hornartige Substanz*, die in k. W. nur quoll u. sich erst nach dem Aufkochen löste. In der L. erzielte vorsichtiger Zusatz von J ein prachtvolles Kornblumenblau. Gegen Speicheldiastase war dieses Isolichenin beständig. Innerhalb ³/₄ Stdn. wurde dieser Körper fast vollständig durch 4%ig. $H_2SO_4$ verzuckert. Diese Substanz war demnach der Stärke homolog. In dem Invertate befand sich nach dem Ausscheiden der Monosaccharide durch A. neben wenig Methylpentosan (Aceton) nur Glykose (Zuckersäure, Osazon). Dasselbe Ergebnis wurde mit Cladonia coccifera u. Ramalina fraxinea erzielt. Mit 4%ig. $H_2SO_4$ ließ sich aus dem Rückstand von Xanthoria keine „Hemicellulose" gewinnen, Das Unl. wurde durch Verdauung mit Pepsinsalzsäure von Eiweiß befreit u. die „Cellulose" in $H_2SO_4$ gel. Nach völliger Inversion wurde Mannose (Phenylhydrazon) u. Glykose (Zuckersäure u. Phenylosazon) nachgewiesen. Zum Schluß werden die physiol. Funktionen dieser Körper besprochen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **42**. 116—19.) Berju.

**C. G. Matthews**, *Bemerkungen über die Flüssigkeit in reifen Cocosnüssen.* Drei Proben ergeben im Mittel: D. (W. = 1000) 1047,85; Trockenrückstand (g in 100 ccm) 11,26; spezif. Rotation 40,7. Bei einer dieser Proben wurde gefunden (g in 100 ccm): Asche 1,25; reduzierender Zucker 0,47, Saccharose opt. 7,3. (6,87 g durch Inversion u. Cu-Red.; 7,09 durch Gärung). Beim Erwärmen auf 43° koagulierte die Fl., mit steigender Temp. in zunehmendem Maße. Ferner zeigte die Fl. schwache diastat. Wrkg.; $P_H$ war etwa 6,0. Mit Burtonhefe war die Fl. unmittelbar vergärbar. (Analyst **49**. 223—24. Burton-on-Trent.). Rühle.

## E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Lucien Daniel** und **Jean Ripert**, *Untersuchungen über die Schwankungen im*

*Chemismus bei überpfropften Pflanzen.* Bei Aufpfropfung von Tanacetum boreale auf Chrysanthemum frutescens kommt es zu einer gesteigerten B. von flüchtigen Riechstoffen. Wird bei Verpfropfung von Tomate u. *Belladonna* letztere von der Tomate ernährt, so kommt es fast garnicht zur B. von *Alkaloiden.* Offenbar ist die Belladonna nicht imstande die Albuminoide der Tomate zu assimilieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 894—95. 1923.) LEWIN.

**Émile F. Terroine, R. Bonnet** und **P. H. Joëssel**, *Über die Zusammensetzung der Samen und den Energieumsatz bei der Keimung.* (Vgl. TERROINE, FLEURET u. STRICKER, C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 496; C. **1923.** III. 1288.) Vergleichende Analysen an Samen von Sorgho, Linsen, Erbsen, Arachis u. Leinsamen zeigten, daß der Energieumsatz im Verhältnis zur Zunahme an Proteinen abnahm. Es handelt sich bei den Pflanzen in dieser Beziehung nur um einen Spezialfall des Rubnerschen Gesetzes von der spezif. dynam. Wrkg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 900—3. 1923.) LEWIN.

**E. F. Terroine, R. Bonnet, R. Jacquot** und **G. Vincent**, *Vergleich der energetischen Leistungen in der Entwicklung von Schimmelpilzen auf Kosten von Kohlenhydraten oder Eiweißstoffen und spezifische dynamische Wirkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur weiteren Prüfung der von RUBNER für die spezif. dynam. Wrkg. gegebenen Erklärung wurden *Sterigmatocystis nigra* u. *Aspergillus Oryzae* teils auf Glucose, teils auf Lsg. von Seidenpepton oder Gelatine gezüchtet. Es zeigte sich bei beiden im ersten Falle erheblich größere Energieausbeute (0,58—0,59 gegen 0,38 im Mittel). Diese Verhältnisse nähern sich sehr denen bei Deckung des Energiebedarfes der Homoiothermen u. denen bei der Keimung. Vff. schlagen vorläufig folgende Fassung des Gesetzes vor: „Bei jedem Lebewesen bedingt jede B. eines Kohlenhydrates einen sehr geringen Energieverlust, wenn sie auf Kosten eines anderen Kohlenhydrates erfolgt, einen höheren, wenn sie auf Kosten der Fette erfolgt, u. einen beträchtlichen, wenn sie auf Kosten der Eiweißstoffe vor sich geht. Die Energieausnutzungskoeffizienten der Kohlenhydrate u. Eiweißstoffe stehen untereinander ungefähr im Verhältnis 100 : 140. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 869 bis 872.) SPIEGEL.

**A. Maige**, *Über den Zuckerumsatz in den Zellen und die Amylogenese.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **88.** 530; C. **1923.** III. 498.) Keimverss. an Bohnen zeigten, daß die Zellen einen minimalen Zuckerbedarf haben, eine „Schwelle amylogener Konz." Aber selbst wo diese Schwelle sehr niedrig liegt ist eine weit geringere Menge an Zuckern ausreichend, um die vitalen Vorgänge u. die Prozesse des Wachstums lebender Substanz zu unterhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 895—98. 1923.) LEWIN.

**J. Dauvergne** und **Weil**, *Über die Kultur von Pflanzen in sterilem flüssigem Milieu.* Ein Nebenbefund in dieser Arbeit ist, daß chlorotische Schößlinge durch Zusatz von Ferri-K-Tartrat zu n. Vegetation gebracht werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 889—92. 1923.) LEWIN.

**C. Fromageot**, *Über die Assimilation in Zellen und die Struktur des Protoplasmas.* (Vgl. WURMSER u. JACQUOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **175.** 782; C. **1923.** I. 775.) Ähnlich wie die Wärme in den Verss. letztgenannter Vff. wirkt *Glycerin* auf die Viscosität der cellulären Kolloide in Ulva lactuca. An Stücken der Pflanze, die in Glycerin getaucht wurden, untersuchte Vf. Respiration u. Assimilation. Die erhaltenen Kurven entsprechen denen bei Einw. von Wärme. Das anfängliche respirator. Maximum scheint durch Verbrennung des in die Zellen eingedrungenen Glycerins bedingt zu sein. Bei einer Glycerinkonz. über 45% absorbiert die Pflanze im Lichte doppelt so viel $O_2$ als im Dunkeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 892—94. 1923.) LEWIN.

**B. Brilliant**, *Wassergehalt in Blättern und Assimilationskraft.* Aus einem *Efeublatt* wurden 2 gleich große Teile ausgeschnitten, einer davon getrocknet u. danach beide (der nicht getrocknete Teil auf W. gelegt) bzgl. der verarbeiteten $CO_2$-Menge untersucht. Bei einem Wasserverlust von 41—63% ist die Assimilation des getrockneten Blattes gegenüber dem nicht getrockneten gleich Null, das Blatt bleibt aber lebensfähig. Werden dem Blatt 40% W. entzogen, so steigt die assimilierende Kraft erheblich an; es existiert also eine „obere Trocknungsgrenze", oberhalb welcher keine Photosynthese stattfindet; dieser entspricht eine untere Trocknungsgrenze (25% W.-Verlust), innerhalb welcher die Chlorphylltätigkeit rege ist. Vom Zustand der Spaltöffnungen ist die Chlorophylltätigkeit nicht abhängig in diesen Fällen, denn auch Blätter ohne Epidermis zeigen dasselbe Verh. — Ältere Blätter von *Impatiens parviflora* zeigten ähnliches Verh. wie Efeublätter; die untere Grenze liegt hier bei 15% W.-Verlust. Junge Blätter der gleichen Pflanze assimilieren dagegen ganz anders. Ein W.-Verlust von 43—25% bedingt eine etwa 3mal so starke Assimilation wie gleich große nicht getrocknete Blätter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 2122—25. Haberland.

**S. Amster** und **W. Rother**, *Zur chemotherapeutischen Biologie der Mikroorganismen. IV. Über den zeitlichen Verlauf der chemotherapeutischen Gewebsdesinfektion.* (III. vgl. Schnitzer u. Amster, S. 994.) Verss. ergaben, daß Rivanol in vivo auch bei sehr starker Infektion innerhalb der ersten 4 Stdn. eine rasche u. intensive Wrkg. entfaltet, die derjenigen in vitro vorauseilt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **102**. 372—76. Berlin.) Borinski.

**M. A. van Herwerden**, *Eine Wahrnehmung über das Versagen eines Antisepticums in der gebräuchlichen Konzentration.* Vf. beobachtete reichliches Wachstum von Penicillium glaucum auf einem Agar-Bananen-Nährboden, dem 2% *Sublimat* zugesetzt war. Es wird gezeigt, daß man bei Benutzung von Sublimat mit einer teilweisen physikal.-chem. Bindung rechnen muß. Auf einem reinen Agar-Sublimat-Substrat bleibt Sublimat voll wirksam. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **68**. I. 1740—42. Utrecht.) Lewin.

## E₄. Tierchemie.

**Emile André**, *Beitrag zur Untersuchung der Öle von Seetieren. Über die Identität der Phocensäure und der Baldriansäure.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 857—68. — C. **1924**. II. 484.) Behrle.

**Alphonse Mailhe**, *Über die Zersetzung von tierischem Wachs.* 300 g *Bienenwachs* + 50 g $MgCl_2$ wurden in einer Cu-Blase dest. Das bei niedriger Temp. übergehende Säuregemisch wurde zwecks vollständiger Zers. wieder zurückgegeben. Das am Anfang der Dest. entstandene Gas hatte die Zus. 39% $CO_2$, 25,5% CO, 9% $CH_4$ u. 26,5% $H_2$. Bei allmählicher Steigerung der Temp. bis 500° wurden schließlich 210—215 g Fl. erhalten. Eine bei mittlerer Temp. entnommene Gasprobe hatte die Zus. 14,5% $CO_2$, 22,4% CO, 23,5% $C_nH_{2n}$, 18% $C_nH_{2n+2}$, 17,4% $CH_4$ u. 4,2% $H_2$. Die erhaltene Fl. ist schwach sauer; nach Neutralisieren u. Waschen mit W. wurden folgende Fraktionen erhalten: I. 55—140°, $D.^{20}$ 0,7185; II. 140—220°, $D.^{20}$ 0,7613; III. 200—230°, $D.^{20}$ 0,7874; IV. 230—250°, $D.^{20}$ 0,7990; V. 250—280°, $D.^{20}$ 0,8027; VI. 280—300°, $D.^{20}$ 0,8120; VII. 300—350°, $D.^{20}$ 0,8215. Die einzelnen Fraktionen sind Gemische gesätt. u. Äthylen-KW-stoffe. Die Fraktion I wurde zwischen 70—110° nochmals fraktioniert, $D.^{20}$ 0,7103; sie besteht, wie sich aus den Br-Derivv. ergibt, zum größten Teile aus *Hexylen* u. *Heptylen*. Aus VII., bei 300—330 u. 330—350° nochmals fraktioniert, wurde ein noch nicht definiertes *Keton* erhalten, weiße Nadeln, F. 53—54°. — Die gleichen Ergebnisse wurden bei der Dest. des Wachses mit $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. Metalloxyden erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 184—85.) Haberland.

**Winifred Mary Clifford**, *Die Eiweißhydrolyse durch einen im Muskel vorhandenen hitzebeständigen Katalysator.* Bei 28—41 Tage dauerndem Erhitzen wss. Lsg. von Gelatine oder Eieralbumin auf 95—100° findet eine geringe Spaltung (Amino-N) statt, stärkere Zunahme des Amino-N, wenn statt obiger Eiweißstoffe Dorschmuskel verwendet wird. Vf. nimmt deshalb im Muskel einen Stoff an, der Eiweiß oder andere N-Verbb. unter Freimachen von $NH_2$-Gruppen zu spalten vermag. Fügt man den Muskel der Lsg. genannter Eiweißstoffe zu, so ist die Vermehrung des Amino-N größer, als der Summe der Einzelergebnisse entspricht. Histidin, das im eiweißfreien Filtrat nach der Hitzespaltung auftritt, wird durch die katalyt. Wrkg. des Muskels zerstört. (Biochemical Journ. **18.** 669—73. Kensington, King's Coll. f. Women.) SPIEGEL.

**George Hunter**, *Beobachtungen über die Verteilung und Schwankung im Carnosingehalt des Katzenmuskels.* Beim gleichen Tier haben die korrespondierenden Muskeln gleichen Carnosingehalt. Bei verschiedenen Tieren schwankt er bei den roten Muskeln wenig (0,048—0,09%), bei den weißen sehr erheblich (Gastrocnemius 0,007—0,433%). Dieses scheint durch die verschieden starke Inanspruchnahme bei den weißen Muskeln verursacht zu sein, da sie auch beim gleichen Tier verschieden hohen Gehalt aufweisen. (Biochemical Journ. **18.** 408—11. Toronto.) MÜLLER.

## E₅. Tierphysiologie.

**Meyer Bodansky**, *Die Wirkung von Germaniumdioxyd auf die Regeneration der roten Zellen bei experimenteller Anämie.* (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20.** 536; C. **1924.** I. 2720.) Auch bei mit *Methylphenylhydrazin* u. verwandten Stoffen erzeugten Anämien ließ $GeO_2$ keine günstige Wrkg. auf die Blutregeneration erkennen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20.** 534—35. 1923. Ithaka [N. Y.], CORNELL Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. **25.** 73. 1924. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

**Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel** und **Helen C. Cannon**, *Ernährung und Wachstum bei Kostformen, in denen präformierte Kohlehydrate sehr mangelhaft vertreten sind oder ganz fehlen.* Junge Ratten wurden mit Nahrungsmischungen aus mehr oder weniger gereinigten Eiweißkörpern (Fleischrückstand, Casein, Edestin, Eiereiweiß, Laktalbumin) unter Zusatz von Fetten in wechselndem Prozentsatz, anorgan. Salzen, Butterfett oder Lebertran, Hefe oder Heteextrakt oder getrockneter Luzerne gefüttert. Obwohl in der Nahrung die Kohlehydrate so gut wie vollkommen fehlten, wuchsen die Tiere bei dieser Kost u. vermehrten ihr Körpergewicht bis auf das vierfache. Bei 3 Tieren war der *Glykogen*gehalt des Körpers etwa gleich dem von Kontrolltieren, die eine ähnliche, Stärke enthaltende Nahrung bekommen hatten. Die für den intermediären Stoffwechsel u. die Muskelkraft erforderlichen Kohlehydrate können während der ganzen Wachstumsperiode gebildet werden. (Journ. Biol. Chem. **59.** 13—32. New Haven, Yale Univ.) ARON.

**Arthur D. Holmes**, *Untersuchungen über die Vitaminwirksamkeit von Lebertranen. VI. Die Wirkung der Lagerung der Leber auf die Vitamin A-Wirksamkeit des Lebertrans.* (IV. vgl. Journ. Metabol. Res. **3.** 583; C. **1924.** I. 1429.) Ein halb Jahr u. 1 Jahr bei niederer Temp. gelagerte Stockfischlebern lieferten Trane von ebenso hoher A-Vitaminwirksamkeit wie frische Lebern. 1 mg täglich genügte von allen Tranen, um Vitamin A frei ernährte Ratten zu gutem Wachstum zu bringen. Die Farbe der Trane aus den gelagerten Lebern war dunkler als die der Trane aus den frischen Lebern. Spez. Gew., Refraktions-, Verseifungs- u. Jod-Zahl zeigten keine wesentlichen Differenzen, die Säurezahl nahm bei der Lagerung beträchtlich zu. (Ind. and Engin. Chem. **16.** 295—97. Boston.) ARON.

**P. Lavialle**, *Die Avitaminosen und die Erschöpfung.* Ausschließliche Ernährung von Tauben mit poliertem Reis bewirkt in kurzer Zeit schnelle Erschöpfung

mit den nervösen Symptomen der Polynephritis. Da polierter Reis fast ausschließlich aus Kohlenhydraten besteht, braucht man nur N-haltige Stoffe u. vitaminfreie Salze zuzufügen, um die Erschöpfung zu verhüten u. die Nervenstörungen zu verzögern. Wenn man die Vitamine in den Gerstenkörnern durch 25 Min. langes Erhitzen auf 140° vernichtet, erhält man ein Nahrungsmittel, das der üblichen Nahrung für Vögel sehr verwandt ist. Schwere Störungen u. nervöse Symptome kann man damit auf ca. 3 Monate zurückhalten. Es ist wünschenswert, daß bei der Best. der Ggw. oder Abwesenheit der accessorischen Nahrungsfaktoren eine natürliche oder künstliche Karenzdiät einheitlich angenommen wird, um eine größere Sicherheit in den Unterss. herbeizuführen. Es würde genügen, dieser Diät die Stoffe zuzusetzen, die geprüft werden sollen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. (Bull. Sciences Pharmacol. **31.** 376—78. Straßburg, Faculté de Pharm.) Dietze.

**H. C. Sherman** und **Martha M. Kramer**, *Versuche über Vitamin A.* Wurden verschiedene Würfe junger Ratten im Alter von 4 Wochen auf eine gleiche Vitamin A-freie Kost gesetzt, so wiesen sie ganz verschiedenartige Wachstumskurven auf u. hielten sich auch verschieden lange Zeit bei dieser Kost, je nach dem Vitamin A-Gehalt der Nahrung den Elterntiere. Der verschiedene Vorrat an Vitamin im Körper der Versuchstiere hat fraglos bei vielen früheren Verss. störend gewirkt. Je nachdem mehr oder minder viel Vitamin A im Körper gespeichert ist, halten sich Tiere verschieden lange Zeit bei einer Vitamin A-freien Kost. Der Zeitraum, der vergeht, bis Tiere bei einer bestimmten Vitamin A-freien Kost sterben, kann als Indicator für die Vitaminspeicherung benutzt werden. Der Mineralstoffgehalt ist von viel geringerer Bedeutung als der Gehalt an Vitamin A in der Kost vor dem Versuchsbeginn. (Amer. Chem. Journ. **46.** 1055—63. New York, Columbia Univ.) Aron.

**L. Randoin** und **H. Simonnet**, *Einfluß der Natur und der Menge der Kohlenhydrate in einer am Faktor B armen Nahrung auf das Auftreten der Symptome der Vogelneuritis.* (Vgl. Randoin, C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 498; C. **1923.** III. 1289.) Die Zugabe von Kohlenhydraten in Gestalt von Mehlen ist nicht ohne Einfluß auf das Auftreten von Avitaminosen. Bei Zulage von 50 g Kartoffelmehl zur avitaminosen Nahrung blieben die Störungen aus. Dextrin u. Glucose waren in geringerem Grade imstande, das Auftreten der Polyneuritis zu verzögern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 903—6. 1923.) Lewin.

**Atherton Seidell**, *Darstellung eines krystallisierten Pikrats mit den antineuritischen Eigenschaften des Vitamin B.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **44.** 2042; C. **1923.** III. 402.) Der nach der l. c. angegebenen Methode isolierte *Vitaminextrakt* erwies sich als stark K-haltig; diese von der angewandten Fullererde herrührende Verunreinigung wurde beseitigt, indem die Lsg. auf ein bestimmtes Vol. verd. wurde. Ein aliquoter Teil wird zur Trockne verdampft, verascht u. in der Asche der Alkaligehalt durch $^1/_{10}$-n. $H_2SO_4$ titrimetr. bestimmt. Dieser Alkalinität entsprechend wird der Rest der Vitaminlsg. mit der zur Neutralisation des Alkalis erforderlichen Menge $H_2SO_4$ versetzt u. im Vakuum fast vollständig eingedampft. Der Rückstand wird mit 66%ig. A. verrieben u. von ungel. $K_2SO_4$ abfiltriert. Das alkoh. Filtrat hat nach dieser Behandlung seine antineurit. Eigenschaften nicht verloren. Die Darst. von zwei krystallisierten *Pikraten*, *Verb.* $C_6H_{18}O_2N_3 \cdot OH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, geschieht am besten auf folgendem Wege: die alkoh. Vitaminlsg. wird mit methylalkoh. Pikrinsäurelsg. (Pikrinsäure ungefähr dem Trockengehalt der alkoh. Lsg. entsprechend) versetzt. 5 g des ausfallenden Pikratgemisches werden 3 Min. mit 8 ccm eines Gemisches von 95%ig. Aceton + 5 Teilen W. gerührt; durch Zentrifugieren wird eine gelbrote aceton. Lsg. u. ein unl. Rückstand erhalten, der nacheinander mit 4, 2 u. 1 ccm 95%ig. Aceton behandelt wird. Die Acetonextrakte (15 ccm) werden mit 10 ccm W. versetzt (flockiger Nd.), auf $^1/_3$ ihres Vol.

im Vakuum über $H_2SO_4$ eingedampft, mit 2 ccm W. versetzt (erneuter Nd.), dann wieder eingedampft u. mit 2 ccm W. versetzt, bis nur noch geringe B. eines Nd. stattfindet. Der so erhaltene krystallin. Nd. wird nach Filtrieren mit wenig W. gewaschen. Ausbeute ca. 1,7 g. Gelbe, schwach rötliche Blättchen, beim Erhitzen langsam sich bräunend, Zers. unter Aufschäumen bei ca. 160°. Eine tägliche Dosis von 1—2 mg dieser Substanz schützt junge erwachsene Tauben, die nur mit poliertem Reis ernährt werden, vor jeder Gewichtsabnahme. — Der in 95%ig. Aceton nicht l. Anteil des Pikratgemisches kann aus verd. Aceton umkrystallisiert werden. Hellgelbe prismat. Krystalle u. Stäbchen, F. 202° (Zers.), ihre Wrkg. ist schwächer als die der vorigen oder tritt überhaupt nicht hervor. Zus. wie vorige. Vf. beschreibt im Original auch eine Methode zur Trennung der beiden Pikrate aus der alkoh. Lsg. mittels W. Hierbei gelingt jedoch keine so gute Trennung der beiden Derivv. (Bull. Soc. Chim. Biol. **6**. 503—8. Washington, U. S. Public Health Service.) Haberland.

**Samuel Lepkovsky** und **Mariana T. Nelson**, *Beobachtungen über das Erhaltenbleiben von Vitamin C in den Lebern von Ratten bei einer Skorbut erzeugenden Kost.* Junge Ratten wurden mit einer Nahrung aus stark erhitztem Mais mit Salzen u. im Autoklaven erhitztem Lebertran gefüttert. Selbst wenn die Ratten 114 Tage bei dieser Kost gehalten wurden, wirkten die Lebern dieser Tiere bei Meerschweinchen stark antiskorbutisch. Bei der Kost gelang es, allerdings mit Mühe, eine 2. Generation aufzuziehen; ihre Lebern erwiesen sich als ebenso reich an Vitamin C wie die der 1. Generation. (Journ. Biol. Chem. **59**. 91—96. Madison [Wisc.] Univ.) Ar.

**Helen T. Parsons** und **Mary K. Hutton**, *Einige weitere Beobachtungen über den Bedarf der Ratte an antiskorbutischem Vitamin.* Selbst wenn Ratten in mehreren Generationen eine Nahrung bekommen, die höchstens Spuren antiskorbut. Vitamins enthalten kann, wirken die Lebern dieser Tiere aus der 2. u. 3. Generation bei Meerschweinchen antiskorbutisch. Eine Abnahme des Vitamingehaltes der Lebern von einer Generation zur anderen läßt sich nicht nachweisen. (Journ. Biol. Chem. **59**. 97—105. Madison [Wisc.], Univ.) Aron.

**G. Shinoda**, *Sogenannte vitaminfreie Ernährung bei gesunden Menschen, nebst einigen kritischen Bemerkungen über Unterernährung.* Aus den bisher vorliegenden Unterss. geht wohl hervor, daß man mit unvollständig zusammengesetzter Nahrung (Reis als Hauptnahrung) künstlich Beriberi erzeugen kann, nicht aber, daß die echte Ätiologie der Beriberi allein der Vitaminmangel ist. Gewisse Unvollständigkeiten in der Nahrungszusammensetzung können ähnlich wie Vitaminmangel wirken. Eine Reihe der Erscheinungen, die man bei Beriberikranken beobachtet, ist auf die unvollständige Nahrung zurückzuführen. Für die Entstehung der Beriberi beim Menschen ist nicht nur der Vitaminmangel maßgebend, sondern auch die Tatsache, daß neben poliertem Reis als Hauptnahrung im Verhältnis zu Fett u. Eiweiß zuviel vegetabilische Kost aufgenommen wird, wobei noch außerdem eine Störung im Salzstoffwechsel auftritt. Die Kreislaufstörungen sind in erster Linie auf Vitaminmangel zurückzuführen. (Ztschr. f. klin. Med. **100**. 151—69. Tokio, Univ.) Aron.

**G. Shinoda**, *Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen der Avitaminose bei Hunden und Vögeln zur Menschenberiberi.* Fütterungsverss. an Hunden u. Tauben führen zu folgendem Ergebnis: Die Avitaminose kann je nach der Fütterung akut u. chron. auftreten. Die chron. Form ähnelt einer Vergiftung. Bei der Avitaminose kann man 1. eine spast.-atakt., 2. eine paret., 3. eine kardiale Form, 4. eine Abmagerungs- u. Hungerform unterscheiden. Art u. Mischungsverhältnis der Nahrung spielen neben dem Vitaminmangel eine große Rolle. Die Erscheinungen nach Ernährung mit poliertem Reis sind denen beim Mehlnährschaden zu vergleichen. Die Erscheinungen nach gemischter vitaminarmer Nahrung gleichen denen bei echter Menschenberiberi. Die bei letzterer vorkommende

kardiale Form sieht der bei menschlicher Beriberi anatom. u. klin. sehr ähnlich. Die Erscheinungen der Avitaminose müssen nicht immer mit Körpergewichtsabnahme einhergehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **40.** 274—310. Tokio, Univ.) ARON.

**Giichi Shinoda**, *Stoffwechseluntersuchungen bei Avitaminose.* (Vgl. vorst. Ref.) Lebergewebe vitaminarm ernährter Hunde zeigt nach Zusatz ganz geringer Mengen von Kleieextrakt eine starke Zunahme der Zellatmung, gemessen am $O_2$-Verbrauch. Der atmungsfördernde Faktor war thermostabil. Bei vitaminarmer Ernährung kann die Gesamt-N-Bilanz anfangs positiv sein, wird aber dann negativ u. zeigt kurz vor dem Tode einen erneuten Anstieg. Vitaminmangel in der Nahrung hat meist eine allgemeine Oxydationshemmung zur Folge. Die Vitaminwrkg. bessert meist die Nahrungsausnutzung u. steigert den Umsatz. Der Rest N im Blute ist bei vitaminarmer Ernährung gegen Ende der Verss. meist etwas erhöht, der Blutzuckergehalt zeigt bei Tauben u. bei Hunden fast gleichzeitig mit den nervösen Störungen eine charakterist. Hyperglykämie. Nach Zufuhr von Vitamin verschwindet die Hyperglykämie gleichzeitig mit einem Zurückgehen der nervösen Störungen.

Die Hyperglykämie tritt meist nur bei spast. Erscheinungen auf, nicht aber in in Fällen von chron. schlaffen Lähmungen u. bei kardialen Formen. Beim Auftreten von Hyperglykämie spielen zentrale Nervenstörungen unbestreitbar eine große Rolle. Die Zuckertoleranz ist bei vitaminfreier Ernährung herabgesetzt, wenn gleichzeitig der Appetit gestört ist, so daß eine Hungerwrkg. hinzutritt. Bei erhaltenem Appetit ließ sich eine Herabsetzung der Zuckertoleranz nicht nachweisen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **203.** 365—93. Tokio, Univ.) ARON.

**I. Snapper** und **A. Grünbaum**, *Bedeutung der Niere für die Ausscheidung der Fettsäuren. Beitrag zur Kenntnis von der β-Oxydation.* Hunde- u. Schweinenieren wurden mit Blut durchströmt, dem *Phenylessigsäure* u. *Glykokoll* zugefügt waren. In allen Fällen ließ sich nach der Durchströmung *Phenacetursäure* nachweisen; es hatte also eine Bindung von Phenylessigsäure an Glykokoll stattgefunden. Nach Durchströmung der Nieren mit *Phenylpropionsäure* u. Glykokoll wurde *Hippursäure* im Blut nachgewiesen. In der Niere erfolgt die Oxydation der Phenylpropionsäure zur β-$CH_2$-Gruppe mit B. von *Benzoesäure.* In gleicher Weise wurde die Oxydation von *Phenylbuttersäure* zur β-$CH_2$-Gruppe mit B. von Phenylessigsäure in der Niere festgestellt. Die Oxydation von *Phenylvaleriansäure* zu Benzoesäure in der Niere denken sich Vff. so, daß eine erste Oxydation zu Phenylpropionsäure u. über diese eine zweite β-Oxydation zur Benzoesäure führt. Im Fettsäurenstoffwechsel spielt demnach die Niere eine wichtige u. mehr als bloß exkretor. Rolle. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **68.** I. 2856—62. Amsterdam.) LEWIN.

**Jacob Rosenbloom**, *Eine Studie über die Wirkung von Radium auf den Stoffwechsel.* Nach intravenöser Injektion von 100 Mikrogramm Radiumelement steigt die S- u. N-Ausscheidung im Harn ohne Änderung in dem %-N von Harnstoff, $NH_3$, Harnsäure, Kreatinin, Aminosäuren. Die Wrkg. hält etwa 3 Tage an. — Lokale Anwendung von 16 u. 70 mg 4 Tage lang bewirkte bei einem Carcinomatösen 1,4 g N-, 0,49 g S-, 0,27 g CaO-, 0,29 g MgO- u. 0,8 g P-Retention. Die prozentischen Werte waren dagegen in Harn u. Kot unverändert. (Journ. Metabol. Res. **4.** 75—88. Pittsburgh.) MÜLLER.

**G. O. E. Lignac**, *Störungen des Cystinstoffwechsels bei Kindern.* In zwei Fällen von Kindern, die an progressiver Atrophie starben, fand Vf. post mortem erhebliche krystallin. Cystinablagerung in den Geweben. Intra vitam enthielt der Urin neben Serumalbumin Aceton, Diacetessigsäure, Pentosen u. Lactose. Die postmortale B. des Cystins hält Vf. für ausgeschlossen. Eine *Insulin*injektion drückte den Acetongehalt des Harns vorübergehend herab. Als mögliche Ursache der Cystinablagerung in den Geweben nimmt Vf. ein Unvermögen der Leberzellen an,

aus Cystin Taurin zu bilden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **68.** I. 2987—95. Leiden.) LEWIN.

**Harry Lundin**, *Abbau von Fettsäuren mit ungeraden im Vergleich mit geraden Kohlenstoffatomen beim Menschen.* Beim Gesunden tritt bei kohlenhydratarmer Kost Acidose durch Spaltung der natürl. Fette mit geraden C-Zahlen zu Acetonkörpern ein. Fette mit ungerader C-Zahl bilden keine Ketonkörper. — Ersetzt man bei Ernährung mit 177 g natürl. Fett u. nur 20 g Kohlenhydrat bei n. Eiweißgehalt 100 g Fett durch ein ungerade C-Atomzahl enthaltendes Fett oder steigert die Kohlenhydrate auf 70 g, so schwindet die Ketonkörperbildung. — N. Fettsäuren mit gerader C-Zahl spalten sich unter B. von Buttersäure, mit ungerader von Propionsäure. — Die abnorme Spaltung von Fettsäuren bei niedrigem Kohlenhydratgehalt der Kost führt bei gerader C-Zahl zu $\beta$-Oxybuttersäure u. Acetessigsäure, bei ungerader (wenig Kohlenhydrat, viel Fett) zu Milchsäure u. Pyruvinsäure u. vielleicht noch anderen nicht flüchtigen Fettsäuren. — Beim Gesunden schwindet die Acidose nicht durch völligen Ersatz der geraden Fette durch ungerade bei wenig Kohlenhydrat- u. viel Fettzufuhr. Es entstehen nur andere Fettsäuren. (Journ. Metabol. Res. **4.** 151—76. Morristown.) MÜLLER.

**Frederick S. Modern**, *Klinische Beobachtungen mit Fett von ungerader Kohlenstoffatomzahl (Intarvin).* (Vgl. LUNDIN, vorst. Ref.) Intarvin, Glycerinester von $C_{19}H_{33}COOH$, wird ohne Acidose nur vollständig verbrannt bei Ggw. von Kohlenhydraten. Die beim Diabetiker dabei erforderliche Insulinmenge ist ebenso groß wie bei den natürlichen Fetten. Es geht auch nicht direkt in Kohlenhydrat über. Die Toleranzgrenze des Diabetikers ändert sich nicht. — Die bei Intarvin vorhandene Acidose ist wahrscheinlich durch Milchsäure u. Pyruvinsäure hervorgerufen. Ketonkörper bilden sich aus ihm nicht. — Intarvinernährung ist für theoret. Stoffwechselverss. bei Diabetikern recht wichtig, aber prakt. ohne Wert für die Ernährung des Diabetikers. (Journ. Metabol. Res. **4.** 177—88. Morristown.) MÜLLER.

**G. Sliwka**, *Zur Kenntnis der Acetylenwirkung. V. Über die Ursachen der schwankenden Empfindlichkeit weißer Mäuse gegen Acetylen.* (IV. vgl. WIELAND, Ztschr. f. physiol. Ch. **131.** 146; C. **1924.** I. 571.) Mit einem Verf., welches die Empfindlichkeit weißer Mäuse gegen $C_2H_2$ entweder durch Feststellung der betäubenden Grenzkonz. oder durch Messung der bis zum Eintritt der Betäubung verstreichenden Zeit bestimmt, werden die Faktoren geprüft, von denen eine Beeinflussung der Empfindlichkeit gegen $C_2H_2$ erwartet werden konnte. Die Empfindlichkeit wächst, wenn das Säurebasengleichgewicht im Organismus nach der Seite der Acidose verschoben ist wie im Stadium der Dünndarmverdauung, in der Gravidität, nach Verfütterung von $NH_4Cl$, sowie bei hohen u. namentlich bei niedrigen Außentempp. Das Minimum der Empfindlichkeit liegt um 18°. Junge Tiere lassen sich leichter betäuben als erwachsene; das Geschlecht ist ohne Einfluß, ebenso die Jahreszeit u. Luftdruckschwankungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **137.** 89—102. Königsberg, Univ.) GUGGENHEIM.

**L. J. Simon** und **E. Aubel**, *Über die Abwesenheit von Brenztraubensäure in Blut, Leber und Muskel.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **6.** 424—35. — C. **1924.** I. 1827.) A. R. F. HESSE.

**Harrey E. Dubin** und **H. B. Corbitt**, *Die Isolierung eines Hypoglykämie hervorrufenden Stoffes aus Gemüsen und die Art der Wirkung von Pflanzenextrakten auf den Blutzucker normaler Kaninchen.* Durch Extraktion mit 95%ig. A., Entfernen des Chlorophylls mit Ä., Fällung in 80% A. in Kälte u. Reinigung mit 95%ig. A., dann aus wss. Lsg. mit Dinitrosalicylsäure oder Pikrinsäure wird die den Blutzucker bei n. Kaninchen herabsetzende, insulinartige Substanz von den den Blutzucker steigernden Stoffen getrennt. Die Ausbeute ist gering (0,01 g pro kg Kohl, Sellerie, Lattich, Spinat). — Rote Rüben u. Karotten enthalten nur den

Hyperglykämie erzeugenden Stoff. — An Tierkohle adsorbiert kann die erste durch Eisessig extrahiert, mit Ä. daraus gefällt werden. — Die Wrkg. ist in jeder Hinsicht insulinartig. Verzögerung oder Andauer der Wrkg. wird durch Gegenwrkg. der anderen Stoffe bewirkt. — *Insulin* u. *Vitamin B* haben chem. viel Ähnlichkeit. (Journ. Metabol. Res. **4.** 89—104. New York City.) MÜLLER.

**A. V. Bock, H. Field jr.** und **G. S. Adair**, *Das Säurebasengleichgewicht beim diabetischen Coma auf Grund von 5 mit Insulin behandelten Fällen.* Es empfiehlt sich neben Insulin anfangs $NaHCO_3$ in kleinen Mengen per os zu geben, da bisweilen doch Insulin im Coma versagt u. dabei große Mengen unbekannter organ. Säuren im Blut vorkommen. Wenn Insulin deutlich bessert, kann man $NaHCO_3$ fortlassen. — Zwischen alveolarer $CO_2$ nach HALDANE u. arterieller $CO_2$ bestehen so geringe Differenzen, daß man diese im Coma zur Best. der alveolaren $CO_2$-Spannung benutzen kann. $p_H$ arteriell war 7,03 bis 7,20. — Man soll den Grad der Acidosis durch die $CO_2$-Bindung bei 40 mm Hg-$CO_2$-Spannung berechnen. (Journ. Metabol. Res. **4.** 27—64. Boston.) MÜLLER.

**Erik Lundberg**, *Diabetes, Tuberkulose und extrapankreatische Bildung von Insulin.* Tuberkulös gewordene Diabetiker vertragen Insulin schlecht. Schon kleine Dosen bewirken aber Verschwinden der Acetonkörper. — Man kann aus alkoh. Lungenextrakt von Tieren u. aus tuberkulösem Drüsengewebe Insulin gewinnen u. bei Mäusen damit hypoglykäm. Krämpfe hervorrufen. — Vf. nimmt an, daß im Verlauf des tuberkulösen Prozesses der Insulingehalt der erkrankten Organe zunimmt. (C. r. soc. de biologie **91.** 418—20. Kopenhagen.) MÜLLER.

**Jean La Barre**, *Wirkung der Pankreasextrakte (Insulin) auf die Blutgerinnung.* (Vgl. auch S. 1007.) In vitro bewirkt unreines Insulin Hemmung der B. des Fibringerinnsels. — Beim Kaninchen wird durch subcutane Insulininjektion die Umwandlung des Prothrombin in das Ferment stark verzögert. — Plasma eines Insulinkaninchens hemmt in vitro die Gewinnung von n. Blutplasma. — Es scheint, daß *Cholin* oder ihm ähnliche Prodd., die im unreinen Insulin enthalten sind, die Ursache dieser Hemmung sind, da ganz reines Insulin ohne Wrkg. auf die Gerinnung in vitro u. in vivo ist. (C. r. soc. de biologie **91.** 393—97. Bordeaux; Brüssel.) MÜLLER.

**J. Régnier**, *Über die Änderung der anästhesierenden Wirkung von Cocainchlorhydrat als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration.* Eine 1%ig. Lsg. von *Cocainchlorhydrat* hat $p_H = 3,2$. Es wurden durch Zugabe von $^1/_5$-n. NaOH Lsgg. mit anderen $p_H$-Werten dargestellt u. bzgl. ihrer anästhesierenden Wrkg. (Cornea von Kaninchen) mit folgendem Ergebnis geprüft:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p_H$ der Lsg. . . . . | 3,2 | 4,9 | 5,9 | 6,9 | 7,7 | 8,1 | 8,4 |
| Anästhesierende Wrk. . . | 1 | 1,1 | 1,3 | 1,4 | 3,5 | 5 | 7,8 |

Es ergibt sich demnach, daß die anästhesierende Wrg. der sauren Lsgg. (unterhalb $p_H = 7$) schwach ist u. auch nur schwach zunimmt beim Anstieg von $p_H$. Lsgg. mit höherem $p_H$ brauchen 2 Min., um das Maximum ihrer Wrkg. zu erzielen, bei Lsgg. mit niedrigem $p_H$ sind hierzu 4—5 Min. erforderlich. Die Lsgg. mit $p_H = >7$ wirken auf die Augen nicht schädlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 354—56.) HABERLAND.

**K. Ishimori**, *Über den Einfluß von Säure und Alkali auf die Toxizität und die therapeutische Wirksamkeit verschiedener chemotherapeutischer Substanzen.* Parallelverss. mit desinfizierenden Mitteln bei Tieren, die mit Säuren bezw. Alkalien vorbehandelt waren, u. unbehandelten Tieren ergaben keine eindeutigen Ergebnisse. Durch die Regulationsvorr. des Organismus werden die durch künstliche Eingriffe bewirkten Änderungen der [H'] der Zellen u. Gewebsfll. im allgemeinen sehr schnell ausgeglichen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **102.** 323—28. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

**F. Ranwez**, *Ein außergewöhnlicher Vergiftungsfall durch Kohlenoxyd. — Tod eines Menschen im Automobil.* Bei schlecht geregelter Verbrennung der Explosionsmotoren von Automobilen kann CO entstehen. (Journ. Pharm. de Belgique **6**. 433 bis 435. 449—51. Acad. roy. méd. Belg.) DIETZE.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Francis H. Carr**, *Insulin und seine Darstellung.* Genaue Beschreibung des techn. Verf. — Wiedergewinnung u. Wiederbenutzung des A. — Steigerung der Ausbeute auf das 25fache innerhalb 1 Jahres. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. 228—34. The Brit. Drug House Ltd. London.) MÜLLER.

**L. Reutter**, *Peyolt als sensorielle Droge.* Peyolt nennen die Eingeborenen Mexikos die Cactee Anhalonium Lewinii Hennings, weil an den unteren Teilen ein Flaumwulst von 1,5—2,5 cm Durchmesser sich befindet. Die physiol. Eigenschaften u. die therapeut. Wrkg. der Droge werden beschrieben. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**. 441—43.) DIETZE.

**H. Mentzel**, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Anastasan*, haltbare Lsg. von Novocain u. Suprarenin. — *Antitoxinal*, „Verb. von fl. Säuren, Alkali u. Pflanzenextrakten mit mikrovernichtenden Eigenschaften", gegen Tuberkulose, Gonorrhöe u. Syphilis. — *Aurolumbal* Goldsol für Liquorunterss. — *Biosal, Dr. med. Konrad Grams biochemisches Nährsalz*, Nähr- u. Kräftigungsmittel; es gibt noch Biosal für Zuckerkranke. — *Bismophanol* ist der jetzige Name für *Bismophan Riedel. Kaposin* (ALB. GRAEF, Essen), Stopfmittel. — *Magalia* (WILH. SÄNGER & Co., Frankfurt a. M.), gegen Carcinom, Sarkom usw., besteht „aus einer großen Reihe von Pflanzenextrakten u. einem Mikrobenvernichter". — *Nervisan* (Dr. med. ROB. HALM & Co., Magdeburg), überzuckerte, braune Tabletten aus Ca-, K-, Fe-Glycerophosphat je 0,1 g, K-, Mn-Hypophosphit je 0,15 g, Nuclein u. Extract. Colac. — *Opthymin*, p-Thymolisopropylbenzol (Thymol) u. l. Benzylverbb., gegen Bronchial- u. Kehlkopferkrankungen. — *Protoferrol* (Chem. Fabr. von HEYDEN, Radebeul) in 1 Tablette 0,01 g Fe in kolloider Form, *Arseno-Protoferrol* je 0,0004 g As. Protoferral ist zu streichen. — *Sterifol* (Dr. GOETZEL, Hamburg), sterile, ungiftige, im Wundsafte unl. Metallfolie, welche die Wundfläche nicht verklebt. — *Thioderma*, Krätzemittel mit $SO_2$. — *Ulcusin* (K. ENGELHARD, Frankfurt a. M.), Stärkekapseln mit kolloidem Ag-Salz, Extr. Belläd. u. $Na_2HPO_4$. — *Alysin*, Gichtmittel aus Citronen-, Apfel-, Weinsäure. — *Bromtropontabletten* (Troponwerke, Köln-Mülheim) je 0,05 g Br an Eiweiß gebunden. — *Cortalit*, Bestandteil der Eichenrinde, zum Einatmen, zur Erleichterung des Aushustens. — *Diabethormona*, in schlachtfrischem Zustande präparierte Pankreashormone. — *Lumiatol*, Schlafmittel. — *Lusal*, Tabletten mit Hg u. Nuclein. — *Molkur*, eingedampfte Kuhmilchmolke. — *Venecin*, 0,5%ig. $CaSO_4$-Lsg. mit geringen Verunreinigungen. (Pharm. Zentralhalle **65**. 405—6. 421—22.) DI.

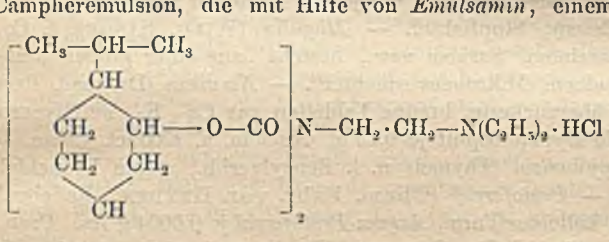
—, *Neue Arzneimittel. Calcoprotin* (TH. BUDDE, Berlin-Schöneberg), Verb. von CaO mit Albumosen, in Pulver u. in Tabletten. — *Germano-Insulin* (Dr. CHR. BRUNNENGRÄBER, Rostock), auf der Basis von Arbeiten „eines unserer größten Fermentchemikers", nicht nach amerikan. Vorschrift hergestellt. (Pharm. Ztg. **69**. 745.) DIETZE.

**Bernhard Heymann**, *Über chemotherapeutisch wirksame organische Verbindungen, insbesondere „Bayer 205"*. (Vortrag.) Infolge der Veröffentlichung von FOURNEAU u. Mitarbeitern (Ann. Inst. Pasteur **38**. 81; C. **1924**. I. 1963) sehen sich die Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. veranlaßt, ihre Zurückhaltung hinsichtlich des Präparats „*Bayer 205*" gegen Trypanosomenkrankheiten aufzugeben. Die Entstehungsgeschichte der Erfindung, die sich anders abgespielt hat, als FOURNEAU annimmt, führt von EHRLICHS Trypanrot über den Komplex der 1.8-Aminonaphthol-

3,6-disulfosäure (H-Säure) enthaltende Azofarbstoffe zu nicht färbenden Derivv. dieser Säure. Als Schulbeispiel wird der *Harnstoff aus m-Aminobenzoyl-m-amino-p-methylbenzoyl-1-naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure* (neutrales Na-Salz) angeführt, den FOURNEAU für ident. mit „Bayer 205" hält. Ob dies zutrifft, bleibt unerörtert. Schon der 160. Teil der verträglichen Dosis heilt an Nagana erkrankte Mäuse. Jedoch die geringste Änderung an dem Atomkomplex bringt die Wrkg. fast zum Verschwinden. — „Bayer 205" hat sich als wirksam erwiesen bei verschiedenen Trypanosomenkrankheiten von Pferden, Rindern u. Kamelen. Auch die Verss. an von Schlafkrankheit befallenden Menschen sind vielversprechend. Nicht so eindeutig sind die Ergebnisse hinsichtlich der Nagana der Rinder, weil es sich hier um eine Mischinfektion handelt, doch ist die prophylakt. Wrkg. bemerkenswert. Besonders günstige Resultate (recidivlose Heilung) werden bei kombinierter Behandlung mit „Bayer 205" u. Brechweinstein erzielt. — Das Präparat soll unter der Bezeichnung „*Germanin*" in den Handel gebracht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 585—89.) LINDENBAUM.

**A. Bruins, M. Duyster** und **O. A. Martins**, *Untersuchung von Smalarina Cremonese.* Die von Cremonese gegen Malaria empfohlenen Smalarina-Tabletten sind nach vorliegenden Unterss. ein Kompositum von jodiertem *Hg*, *Brechweinstein* u. *K-Na-Tartrat.* Von konstanter Zus. ist das Präparat keineswegs. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indië **1**. 184—89. Weltevreden.) LEWIN.

**Max Hartmann**, *Zwei neue Analeptica. Camphemol* ist eine sehr haltbare Campheremulsion, die mit Hilfe von *Emulsamin*, einem Deriv. des Menthols von nebenst. Zus. hergestellt ist, u. bei der die D. der öligen Phase durch Bromieren erhöht wurde, um das Aufrahmen zu verhindern. Camphemol enthält in 1 ccm 0,1 g Campher u. entspricht in der Konz. einem 10%ig. Campheröl. — *Coramin*, Pyridin-β-Carbonsäurediäthylamid, helles, dickfl., fast geruchloses Öl, Kp. 150° (2 mm), ll. in W. u. organ. Lösungsmm., wirkt ähnlich dem Campher, kann peroral u. mit anderen Mitteln, in Injektionen gegeben werden. Beide Prodd. liefert die Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**. 337—40. 355—57.) DI.



**W. Grüning**, *Eisenheparin. Eine Eisenverbindung des Nucleoproteids der Leber.* Heparin nennt Vf. das Nucleoproteid der Leber, den einzigen Träger des Fe in derselben; es ist mit Hepatin ZALESKIS nicht ident. Das Ferratin SCHMIEDEBERGS existiert nicht. Vf. glaubt, im Heparin ein Deriv. der $H_4P_2O_7$ annehmen zu können; auch $HPO_3$ ist nicht ausgeschlossen u. das Vorhandensein beider Säuren ist denkbar. Wahrscheinlich liegt im Nucleoproteid der Leber kein einheitlicher Körper vor. — Zur Darst. von *Eisenheparin*, *Heparinum ferratum*, mahlt man 1000 g Leber in einer Fleischhackmaschine, digeriert den Brei mit 1 l k. W. 12 Stdn., koliert den Auszug durch ein Tuch, das die Leberzellen durchläßt, das Bindegewebe aber zurückhält, u. wäscht mit 500 ccm W. nach. Den vereinigten Auszügen setzt man 200 ccm gesätt. NaCl-Lsg. u. 120 g Liqu. Ferri oxychlorat. dialys. D.A.-B. zu, erwärmt im Wasserbade auf 45—50°, fällt mit ca. 30 ccm verd. Essigsäure (30%), sammelt Nd. auf einem Filtertuch, wäscht mit W. gut nach u. trocknet bei 50°. Ausbeute aus 1 kg Schafsleber 78—81 g mit 1,05% P bezw. 5,1% Fe. — Man kann Eisenheparin mit sehr verschiedenem Gehalt an Fe darstellen; ein Prod. mit 1,5% Fe löst sich in verd. $Na_2CO_3$-Lsg., ein solches mit 5% Fe jedoch nicht. (Pharm. Zentralhalle **65**. 415—19. Riga.) DIETZE.

**David Grieve**, *Antiseptica und Desinfektionsmittel.* Ein Antisepticum ist ein Stoff, der das Wachstum von Keimen verhindert, während ein Desinfektionsmittel die Keime tötet. Anwendung u. Eigenschaften von Phenol, Kresol, Salicylsäure. Salol, $HgCl_2$, $AgNO_3$, $ZnSO_4$, $(CH_2)_6N_4$, äth. Ölen, HCHO, $SO_2$, $H_2O_2$, $KMnO_4$, $Cl_2$, Jod, $CHJ_3$, $B_2O_3$ werden beschrieben. (Pharmaceutical Journ. **112.** 638—39.) DIETZE.

**Charles Richet** und **A. Le Ber**, *Über die Beziehung zwischen Einwirkungszeit und Konzentration einer sterilisierenden Substanz (Wasserstoffsuperoxyd).* Nährlsgg. wurden verschieden lange mit wechselnden $H_2O_2$-Mengen versetzt u. die zur Sterilisierung erforderliche Minimalkonz. festgestellt. Unter 2% $H_2O_2$ trat auch bei langer Einw. keine Sterilisation ein. Bei den übrigen Konzz. ergab sich, daß gewisse zahlenmäßige Beziehungen bestehen; bezeichnet man z. B. mit *T* die Dauer der Einw., mit *P* die Konz. des $H_2O_2$, so genügt für 15 oder 14 *T* der Wert *P*/7 zur Erzielung gleicher Wrkg., *P* steht im umgekehrten Verhältnis zu 2 *T*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 2022—24.) HABERLAND.

---

**Special Chemicals Company**, übert. von: **Carl Pfanstiehl**, Highland Park, Illinois, V. St. A., *Zahnreinigungsmittel*, bestehend aus dem Lacton einer Hexaoxycarbonsäure, einem mit dem Lacton nicht reagierenden milden Schleifmittel u. den üblichen Zusätzen. — Die Lactone von Hexaoxycarbonsäuren, wie *Galacton-*, *Mannon-* oder *Gluconsäurelacton*, besitzen stark zahnsteinlösende Eigenschaften. Bei der Herst. von *Pasten* muß die Ggw. von W. in den anderen Zusätzen vermieden werden, da andernfalls das Lacton unter B. harter, zementartiger MM. seine Wrkg. einbüßt. Man vermischt z. B. *Galactonsäurelacton* mit wasserfreiem $CaCO_3$, wasserfreiem Glycerin u. gegebenenfalls absol. A., sowie geschmacksverbessernden Mitteln, wie Eucalyptusöl, Wintergrünöl, Thymol, Saccharin. Will man seifenhaltige Pasten herstellen, so muß das Seifenpulver ebenfalls vollständig wasserfrei sein. Bei der Herst. von *Zahnwässern* setzt man zu der wss. Lsg. des Lactons bezw. der Galactonsäure selbst als Schleifmittel u. Füllstoff $Ca_3(PO_4)_2$ oder Kieselgur hinzu. Außerdem kann man noch Bindemittel, wie Traganthgummi, Gummi arabicum, Glycerin, oder Verdünnungsmittel, wie A., zusetzen. (**A. P. 1445352** vom 28/11. 1921, ausg. 13/2. 1923. **E. P. 207419** vom 11/1. 1923, ausg. 20/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**International Chemical Company**, übert. von: **Ludvig August Meyer**, Kopenhagen, Dänemark, *Haltbares Formaldehydpräparat.* Zu dem Ref. nach Schwed. P. 54789; C. **1924.** I. 1974 ist nachzutragen, daß der Zusatz der in W. l. bas. Stoffe u. der ein- u. mehrwertigen Alkohole zu der teilweise festen Paraformaldehyd enthaltenden $CH_2O$-Lsg. einerseits zu dem Zwecke erfolgt, die vollständige Polymerisation u. das Festwerden der Lsg. zu verhindern u. andererseits den bereits vorhandenen Paraformaldehyd ebenfalls in Lsg. zu halten. (**A. P. 1481849** vom 31/12. 1921, ausg. 29/1. 1924. **F. P. 544293** vom 7/12. 1921, ausg. 19/9. 1922. Dän. Prior. 14/12. 1920.) SCHOTTLÄNDER.

**Victor Julien Marie Thésée**, Brest, *Desinfektionsmittel*, bestehend aus einer Mischung von zweckmäßig gleichen Teilen von Trioxymethylen u. Natriumwolframat. Der Zusatz des Wolframats beschleunigt die Wrkg. des Trioxymethylens erheblich. Zur Verdeckung des stechenden Geruchs werden einige Tropfen eines äther. Öls zugesetzt, vorzugsweise eines selbst antiseptisch wirkenden, z. B. Thymian-, Orangen- oder Lavendelöl. (**E. P. 216464** vom 9/6. 1923, ausg. 19/6. 1924.) KÜ.

**Erwin Naefe**, Berlin-Britz, Deutschland, *Tränken von Geweben, Polster, Pelzen usw. zum Schutz gegen Mottenfraß.* Man zerstäubt eine alkoh. Lsg. von *Antimontannat*, der KW-stoffe, Bzn., Bzl. zugesetzt sein können. (**A. P. 1480289** vom 5/9. 1922, ausg. 8/1. 1924.) FRANZ.

---

# G. Analyse. Laboratorium.

**J. Adam Watson**, *Ein neues Verfahren zum Entleeren von Korbflaschen.* Die Flasche wird in einen Behälter mit luftdicht schließender Tür gesetzt. Durch eine Wandung des Behälters führt luftdicht ein Rohr bis auf den Boden der Korbflasche, dessen anderes Ende über eine auf der Wagschale einer Brückenwage stehenden Schale endigt. Das Entleeren oder das Entnehmen bestimmter Gewichtsmengen der in der Korbflasche enthaltenen Fl. ($H_2SO_4$, $HNO_3$ u. a.) geschieht, indem man in dem Behälter durch Einblasen von Luft Überdruck herstellt. (Chemistry and Ind. **43.** 481.) RÜHLE.

**C. J. Schollenberger**, *Ein Ersatz für die Spritzflasche.* Um das meist lästige Spritzen von h. W. aus der Spritzflasche zu umgehen, benutzt Vf. eine hochgestellte, heizbare 6-Literflasche, in der das W. auf wenige Grade an den Kp. oder auch zum Kochen selbst gebracht, mittels eines Hebers ständig entnommen u. wie aus der Spritzflasche zum Auswaschen von Ndd. u. a. benutzt werden kann. Bei starkem Verbrauche an h. W. kann die 6-Literflasche leicht mit einer selbsttätigen Vorr. zum Ersatze des verbrauchten W. ausgerüstet werden. (Chemist-Analyst **1924.** Nr. 41. 21—22. Wooster [Ohio].) RÜHLE.

**S. Takagi**, *Über einen neuen Kolben mit Seitenrohr.* Der Kolben dient zur schnellen Absorption von Gasen durch Fll. Die Neuerung besteht in einem Seitenrohr, welches wie ein Péligotrohr wirkt (Abbildung). (Journ. Pharm. Soc. Jap. **1924.** Nr. 508. 2—3.) LINDENBAUM.

**Otto Gerngross** und **Manfred Dunkel**, *Notiz über Schmelzpunktsbestimmung.* (*Nachtrag zu der Abhandlung: Über eine Paraverkettung des Benzolringes.*) Zu dem in der angeführten Abhandlung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 739; C. **1924.** I. 2691) angegebenen *App. zur Best. des F. hochschmelzender Substanzen* geben Vff. einige ergänzende Angaben über die Fixierung des App. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1071.) BEHRLE.

—, *Erschütterungsfreie Aufstellung von Analysen- und Präzisionswagen.* (Ztschr. f. angew. Ch. **37.** 574—75. — C. **1924.** II. 370.) JUNG.

**A. Claassen**, *Hochvakuumpumpen.* Beschreibung der neueren Konstruktionen von Diffusionspumpen, bei denen die Luftverdünnung durch strömenden Hg-Dampf auf $10^{-8}$ bis $10^{-11}$ mm gebracht wird. (Chem. Weekblad **21.** 368—71.) GROSZFELD.

**H. Seibert**, *Über einen neuen elektrischen Muffelofen mit Heizstäben aus Carborund.* Bei dem Muffelofen (Lieferant H. SEIBERT, Berlin N 20, Wollankstr. 57) sind die unteren u. oberen Heizstäbe aus Carborund durch Quarzplatten gegen Berührung u. chem. Wrkg. gesichert. (Chem.-Ztg. **48.** 553. Berlin-Pankow.) JUNG.

**E. Rupp**, *Einfache Klein-Extraktionsvorrichtung.* In einem Mantelrohr von Soxhletweite wird eine Extraktionshülse durch Einstichdorne zentral festgehalten. Als Kühler dient ein oben gekropftes, eingehängtes Reagensglas, in dem Wasserzu- u. -abfluß mit einem Korken befestigt sind, u. das durch Einstichdorne zentral gehalten wird. Für kleinere Substanzmengen dient ein Kelchrohr mit eingehängtem Goochtiegel. Den Verschluß bildet ein Kugel- oder Schraubenkühler. (Chem.-Ztg. **48.** 531. Breslau.) JUNG.

**L. Crismer**, *Bemerkung zu der Mitteilung „Über die fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen" von Gustav Widmer.* (Vgl. WIDMER, Helv. chim. Acta **7.** 59; C. **1924.** I. 1833.) Vf. weist darauf hin, daß er bereits nach demselben Prinzip einen ähnlichen App. beschrieben hat (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique **29.** 251; C. **1920.** IV. 353). (Bull. Soc. Chim. Belgique **33.** 255—56. Brüssel, École militaire.) HABERLAND.

**St. Diehl**, *Verbesserte Destillation mit Perlkolonnen.* Zur Verhinderung der Stauung des Rücklaufs wird durch die Kolonne ein unten zugeschmolzenes Röhrchen

mit seitlichem Loch von unterhalb des Siebes bis etwas unter die Füllgrenze geführt u. durch Umbiegen des oberen Endes gegen Durchfallen gesichert. (Chem.-Ztg. **48.** 553. Frankfurt a. M.-Seckbach.) JUNG.

**G. Gallo** und **M. Tenani**, *Ein neues Viscosimeter.* Vff. beschreiben ein neues Viscosimeter, das in der Hauptsache aus zwei metallenen Scheiben besteht, beide drehbar um dieselbe Achse. Die untere Scheibe wird in langsame, gleichförmige Bewegung gesetzt. Die Zahl der Umdrehungen in der Min. kann abgelesen werden. Die obere Scheibe, die dicht über den anderen Scheiben sitzt, wird von einer Feder mit antagonist. Spirale aufgehalten, derart, daß die Abweichung der Scheibe aus der Ruhelage ein Maß für die Arbeit ist, welche danach strebt, sie in Drehung zu versetzen. Befindet sich nun das zu untersuchende Öl zwischen den Scheiben, so ist die Abweichung der oberen Scheibe aus ihrer Ruhelage eine andere, als wenn der Zwischenraum leer wäre. Aus dieser Abweichung bestimmen Vff. die Viscosität der verschiedenen Öle. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **6.** 280—83. Rom, Inst. für experiment. Aeronautik.) GOTTFRIED.

**H. L. Peattie** und **F. B. Brady**, *Ein Laboratoriumsströmungsmesser ganz aus Glas.* Der App., dessen Einrichtung ohne die beigegebene Abbildung nicht geschildert werden kann, dient zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit verhältnismäßig kleiner Gasströme, die sich in einem Röhrensystem bewegen. Die Messung erfolgt durch die Druckänderungen, welche beim Durchtritt durch eine enge Öffnung in einem Differentialmanometer hervorgerufen werden. Vorschriften zu dessen Eichung werden gegeben. (Journ. Scient. Instruments **1.** 219—20. United Alkali Works, Widnes.) BÖTTGER.

**Mestrezat** und **M. Janet**, *Neue Vorrichtung zur Regulierung von Thermostaten.* Die Vorr. unterscheidet sich von dem üblichen Toluolregulator dadurch, daß statt der feinen Röhre, die durch Hg verschlossen wird, eine breitere abgeschrägte Röhre verwandt wird, u. daß das Gas den umgekehrten Weg wie bei dem ursprünglichen Regulator nimmt. (Bull. Soc. Chim. Biol. **6.** 534—35.) HABERLAND.

**J. Guild**, *Eine empfindliche optische Hebelmethode zum Messen der thermischen Ausdehnung kleiner Proben.* Bei diesem differentiellen Verf. wird die Ausdehnung des zu untersuchenden festen Körpers mit derjenigen eines Körpers von genau bekanntem Ausdehnungskoeffizienten dadurch verglichen, daß die beiden Proben von geeigneter Form auf einer ebenen, spiegelnden Oberfläche nebeneinander gestellt werden u. eine zweite, der ersten annähernd parallel spiegelnde Fläche tragen. Die beim Erwärmen eintretende Änderung der Neigung beider Flächen zueinander wird durch Vermittelung eines Fernrohrs mit Autokollimation u. einer Hebelvorr. gemessen. (Journ. Scient. Insruments **1.** 198—204.) BÖTTGER.

**Manne Siegbahn**, *Einige Bemerkungen zur Arbeit: „Röntgenographisch-chemische Untersuchungen" von Hugo Stintzing.* Vf. wendet sich gegen die Stintzingsche (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **178.** 70; C. **1924.** I. 2454) Auffassung des bisherigen Standes der Technik der Metallröntgenröhren u. macht darauf aufmerksam, daß die Entladungsformen, welche von STINTZING beschrieben wurden, durch ein ungenügendes Vakuum bedingt waren, so daß das Rohr nicht als gasfreies Glühkathodenrohr gearbeitet hat. Das Auftreten der Gasionen führt zu Unregelmäßigkeiten, die schwer zu beherrschen sind, während bei genügender Gasfreiheit des Rohres die Funktion desselben durch sehr einfache Gesetze geregelt werden. Nach den Erfahrungen des Vfs. geben die Zwischenformen der Entladung keinen besseren Nutzeffekt als die reine Hochvakuumentladung. Zum Schluß wird davor gewarnt, den Betrieb der Röntgenröhren bei Wechselspannungen mit Hilfe von Kugelfunkenstrecken zu prüfen, da dieselben nur die größte Spannungsamplitude unabhängig von der Stromrichtung anzeigen. (Ztschr. f. physik. Ch. **109.** 431—34. Upsala, Univ.) SCHIEBOLD.

**Hugo Stintzing**, *Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn M. Siegbahn zu der Arbeit Röntgenographisch-chemische Untersuchungen.* (Vgl. SIEGBAHN, vorst. Ref.) (Ztschr. f. physik. Ch. **111**. 157—60.) BIKERMAN.

**J. H. Vincent** und **G. D. Biggs**, *Eine capillare Quecksilberlampe.* Eine U-förmige offene Quarzröhre ist an einer Stelle (entweder in der Biegung oder in dem einen Schenkel) capillar verengt u. mit luftfreiem. trockenem Hg gefüllt, in welches die eisernen Elektroden tauchen. Werden diese unter Einschaltung eines regulierbaren Widerstandes mit den Polen einer Stromquelle (100 Volt u. mehr) verbunden, u. wird der mittlere Teil der Capillare mit einer kleinen Flamme (oder auf elektr. Wege) erhitzt, so daß das Hg verdampft u. der Hg-Faden zerreißt, so beobachtet man ein blitzartiges Aufleuchten, dem andere Blitze in unregelmäßiger Weise folgen. Durch Regulieren des Widerstandes kann man dann das Flackern unterdrücken u. einen dem unbewaffneten Auge als stetig erscheinenden Lichtbogen hervorrufen. Die Lebensdauer der Lampe ist anscheinend unbegrenzt. Genauere Angaben über die Konstruktion der Lampe u. ihre Behandlung werden gemacht. (Journ. Scient. Instruments **1**. 242—46. Paddington, Techn. Inst.) BÖTTGER.

**Conrad Beck**, *Neuere Methoden der Mikroskopbeleuchtung.* III. *Beleuchtung mittels hindurchfallenden Lichtes bei starker Vergrößerung.* (II. vgl. S. 1242.) Die charakterist. Eigentümlichkeiten dieser Beleuchtungsart werden geschildert u. Mittel angegeben, um die dabei auftretenden störenden Begleiterscheinungen möglichst zu vermindern. (Journ. Scient. Instruments **1**. 314—16.) BÖTTGER.

**E. Kondratjew**, *Die Darstellung der Giemsa-Farblösung.* Vorschrift zur Herst. der Lsg.: 1,8 Azur I, 6,0 g Azur II, 400 g $CH_3OH$ u. 630 g wasserfreies Glycerin. Azur I wird aus einer 1%ig. Methylenblaulsg. unter Einw. von 10%ig. KOH beim Kochen gewonnen, Azur II aus 1 g Methylenblau, 1 g Azur I u. 1 g Eosin in 300 ccm W. bei 7tägiger Aufbewahrung bei 37—40°. Die Auflösung der 4 Bestandteile der Giemsa-Farblsg. erfolgt bei 20°. (Arbeiten a. d. Inst. f. chem.-reine Reagenzien [russ.] Lief. **2**. 42—49. 1923. Moskau, Sep.) BIKERMAN.

**F. H. Schofield** und **C. Gall**, *Ein direkt ablesbares Pyrometer.* Vf. beschreibt eine Abänderung des Holborn-Kurlbaumschen Photometers, bei der die Pyrometerlampe den einen Arm einer Wheatstoneschen Brücke bildet u. die Anordnung so getroffen ist, daß jedes besondere Temperaturintervall der ganzen (oder, falls dies erforderlich ist, der doppelten) Länge des Galvanometers entsprechen kann, ohne daß dessen Nullpunkt dadurch beeinflußt wird. (Journ. Scient. Instruments **1**. 193 bis 198.) BÖTTGER.

**F. Simeon**, *Das Lummer-Gehrckesche Interferometer mit parallelen Platten.* Es wird eine elementare Theorie der Lummer-Gehrckeschen planparallelen Platten mit Bemerkungen über ihre Anwendung u. den dabei zu beobachtenden Erscheinungen gegeben. Ferner wird darauf hingewiesen, daß die opt. planparallelen Platten neuerdings auch aus Quarz hergestellt werden, so daß sie zur Unters. der Feinstruktur ultravioletter Linien dienen können. Den Schluß bildet ein ausführliches Verzeichnis der die Lummer-Gehrckesche Platte betreffenden Literatur. (Journ. Scient. Instruments **1**. 296—304. Firma ADAM HILGER, London.) BÖTTGER.

**J. W. Perry** und **C. C. Roberts**, *Das Butter- und das Eintauchrefraktometer.* Für beide Vorr. werden Formeln abgeleitet, welche die Beziehungen zwischen den Ablesungen auf ihrer Skala u. den diesen Ablesungen entsprechenden Werten des Brechungsquotienten angeben. Die Formeln werden an Standardsubstanzen geprüft, wobei sich ergibt, daß die Abweichungen innerhalb der für die App. angegebenen Genauigkeitsgrenzen liegen. (Journ. Scient. Instruments **1**. 87—90. 1923. Versuchslab. der Firma ADAM HILGER, London.) BÖTTGER.

**K. Fajans** und **H. Wolff**, *Über die Titration von Silber- und Halogenionen mit organischen Farbstoffindikatoren.* Näheres über die Anwendungsart u. den An-

wendungsbereich der früher (vgl. FAJANS u. HASSEL, Ztschr. f. Elektrochem. **29.** 495; C. **1924.** I. 503) beschriebenen Methode, für die sich auch bas. Farbstoffe, insbesondere das *Rhodamin 6 G* für Ag mit KBr, als geeignete Indikatoren erweisen. So auch das *Rhodamin G extra* für Ag mit KCl u. *Echtsäureviolett A 2 R* bei Cl u. Br mit $AgNO_3$. Ungeeignet sind die Rhodamine: B, 3B, 3 GX u. Echtsäureblau. Die Brauchbarkeit der bas. Farbstoffe als Indicatoren ist an ein Optimum ihrer Absorbierbarkeit am Halogensilber geknüpft. Zur Titration der Halogenionen eignen sich besser die sauren, für die Best. der Ag-Ionen die bas. Farbstoffe. Außer dem Fluorescein selbst eignen sich auch seine sauren Derivv. als Indicatoren. Vf. bringt sie in der Reihenfolge (Mitarbeit von **W. Pohl**) der fallenden Konz., bei der sie mit einer bestimmten Menge $AgNO_3$ versetzt eine eben bemerkbare Farbänderung erfahren: *Dimethyl*-(R)-, *Dichlor*-(P)-*fluorescein* für $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$ geeignet (R = Substitution am Resorcinrest, P = am Phthalsäurerest); *Tetrachlor*-(P)-*tetrabrom*-(R)-, *Dibrom*-(R)-, *Dichlor*-(P)-*tetrabrom*-(R)-, *Tetrabrom*-(R)-*fluorescein* für $Br^-$, $J^-$; *Dijod*-(R)-, *Dimethyl*-(R)-*dijodid*-(P)-, *Dichlor*-(P)-*tetrajod*-(R)-*fluorescein* für $J^-$; Tetrajod-(R)-fluorescein unbrauchbar. — Weiter sind für $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$ brauchbar *Dinitro*-(R)-*fluorescein*; für $J^-$ *Dinitro*-(R)-*dibrom*-(R)-*fluorescein*; Benzylfluorescein u. Dinitro-(R)-fluoresceinimid sind unbrauchbar. An Farbstoffen verschiedener Klassen sind brauchbar: *Tropäolin* bei $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$; *Naphtholrot S* bei $J^-$; *Chromblau R* bei $Br^-$, $J^-$; *Kongorot* bei $J^-$; *Krystallviolett* bei $Cl^-$; *Fuchsin S* bei $J^-$ u. *Azocarmin BX* bei $J^-$. Als unbrauchbar erwiesen sich verschiedene Farbstoffe aus der Klasse der Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Oxychinonfarbstoffe, Di- u. Triphenylmethanfarbstoffe, Chinonimidfarbstoffe, Chinolin- u. Acridinfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe u. Oxychinfarbstoffe. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **137.** 221—45. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) ULMANN.

**W. Böttger** u. **K.-O. Schmitt**, *Über die Titration von Silber- und Halogenionen mit organischen Farbindikatoren.* Bemerkungen zur Arbeit von FAJANS, HASSEL u. WOLFF (vgl. vorst. Ref.) deren Unterss. bestätigend, wobei von Vff. Wägebüretten benutzt wurden bei sonst ähnlicher Arbeitsweise. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **137.** 246—48. Leipzig, Univ.) ULMANN.

**Thorne M. Carpenter**, *Ein Apparat zur genauen Luftanalyse bei Stoffwechselversuchen in Atmungskästen.* Haldanesches Prinzip. 40 ccm Luft oder Atemgas. Ablesungsfeher 0,001%. Genauigkeit für Luft: $CO_2$ : 0,03 ± 0,003%. $O_2$ : 20,94 ± 0,003%. (Journ. Metabol. Res. **4.** 1—25. Boston.) MÜLLER.

## Elemente und anorganische Verbindungen.

**I. M. Kolthoff**, *Die Bestimmung von schwefliger Säure, Thiosulfat und Sulfiden mit Kaliumpermanganat.* Die Oxydation verläuft nur dann quantitativ, wenn man die Lsg. in ein Gemisch von Permangat im Überschuß u. NaOH pipettiert, worauf man nach kurzem Stehen den Permanganatüberschuß zurücktitrieren kann. In neutraler oder saurer Lsg. ist die Oxydation auch nach langem Stehen mit $KMnO_4$ unvollständig. (Pharm. Weekblad **61.** 841—40. Utrecht, Pharm. Lab. d. Univ.) GROSZFELD.

**A. Pamfilov** und **W. Jofinow**, *Zur mikrochemischen Perchloratbestimmung.* Vff. benutzen zum mikrochem. Nachweis des *Perchlorats* in elektrolyt. Bädern in Ggw. großer Mengen Cl′ u. $ClO_3'$ das mit Permanganat gefärbte $RbClO_4$ (vgl. BEHRENS, Mikrochem, Analyse **1899.** 130; CLASSEN, Ausgewählte Methoden, 1903. **2.** 379). (Chem.-Ztg. **48.** 541.) JUNG.

**W. Mund**, *Apparat zur Extraktion und Reinigung von Radiumemanation.* Bezüglich des App. muß auf die Abbildungen u. Darlegungen im Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **33.** 256—60. Louvain, Univ.) HABERLAND.

**Alfred Ecke**, *Antimonbestimmungen.* Metall. Sb löst sich in Ggw. von $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ in HCl nach der Gleichung: $SbCl_3 + 2CuCl_2 = SbCl_5 + 2CuCl$ u. kann mit $KMnO_4$ titriert werden. Pb stört die Best. In konz. $H_2SO_4$ kann Sb neben Sn, Pb u. Cu bestimmt werden. Zur Verhinderung des Ausfallens bas. Salze verd. man mit HCl u. Weinsäurelsg. (Chem.-Ztg. **48.** 537. Königsberg i. Pr.) JUNG.

**P. Lebeau** und **Ch. Bedel**, *Über die Bestimmung des Kohlenoxyds.* Das Reagens DAMIENS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 849; C. **1924.** I. 1977) besteht im wesentlichen aus einer Aufschwemmung von $Cu_2O$ in $H_2SO_4$. Vff. fanden, daß ein Zusatz von *β-Naphthol* die Auflösung des $Cu_2S$ beschleunigt u. gleichzeitig die Verb. mit CO stabiler macht. Darst. des Absorptionsgemisches: 10 g β-Naphthol werden mit einem Gemisch aus 5 g $Cu_2O$ + 95 g $H_2SO_4$ (66 Bé.) + 5 g W. vermengt, geschüttelt u. durch ein Asbestfilter filtriert; es ist in verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Das Reagens absorbiert ca. 18 Voll. CO, gibt in $H_2$-Atmosphäre das überschüssige CO ab, bis die gel. CO-Menge der Verb. $Cu_2SO_4 \cdot 2CO$ entspricht; diese Verb. dissoziiert auch bei 100° nicht merklich. $CH_2 : CH_2$ wird noch begieriger aufgenommen, als das CO; $H_2$ u. Grenz-KW-stoffe kaum absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 108—10.) BIKERMAN.

**Jean Vernay**, *Manganbestimmung mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Flußsäure.* Die nach anderen Methoden störende Abscheidung von $MnO_2$ wird wie folgt vermieden: 1 g Stahl (Mn < 1,3%) in 20—30 ccm $HNO_3$ (1,2) gel. gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Persulfat bei Ggw. von viel C, mit 40 ccm einer Lsg. von KF (25 g/l) verd., sd., mit 20 ccm gleicher Lsg. versetzen (→ Temp. 70°), dann 3 ccm n.-$AgNO_3$ u. 3 ccm $(NH_4)_2SO_4$ (250 g/l.) zusetzen. Trübung durch AgF stört nicht bei der eintretenden Oxydation, die nach 1/4 Stde. vollständig ist. Nach Zusatz von 200—300 ccm W. wird mit Lsg. von 6,600 g $As_2O_3$ 10 g $Na_2CO_3$ in 5 l W. (1 ccm = 0,040% Mn) titriert. Kontrolle der Lsg. durch Blindvers. gegen Mn-freies Fe unter Zusatz bekannter Mengen Mn. — Bei höheren Mn-Gehalten, in Legierungen, Mn-Mineralien entsprechend abgeänderte Verff. (Chimie et Industrie **11.** 1093—95.) GROSZFELD.

**L. Kayser**, *Über die Hydrolyse von Titan (4)-sulfatlösungen als Grundlage einer Trennung des Titans von Aluminium aus schwefelsaurer Lösung.* Vf. untersucht wasserlösliche Ti-Salze der Firma DE HAËN-SEELZE, deren Analyse den Formeln $3TiO_2 \cdot 4SO_3 \cdot 15H_2O$, $4TiO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 12{,}5H_2O$, $2TiO_2 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 6SO_3 \cdot 5H_2O$ u. $5TiO_2 \cdot 5(NH_4)_2O \cdot 10SO_3 \cdot 11H_2O$ entsprechen. Die Leitfähigkeit dieser Ti-Lsgg. wächst mit steigendem $TiO_2$-Gehalt. Zusätze von K-, $NH_4$- u. Na-Sulfat bewirken das Gegenteil; wahrscheinlich durch B. von Hydrosulfat, wodurch schnell wandernde $H^+$ gebunden werden. Gelatinezusatz ist ohne Einfluß. $H_2SO_4$ läßt das Leitvermögen zuerst abnehmen, hernach steigt es langsam an, was Vf. auf die B. von langsamer hydrolysierenden komplexen Titanschwefelsäureverbindungen zurückführt. Die Best. des $p_H$-Intervalls zwischen den Grenzwerten der Abscheidung für Ti u. Al im Betrage von 0,3, wobei der Einfluß von Temp., Ti-Konz., Säure-Konz. u. Anwesenheit von Alkali- u. Ammonsulfat untersucht wird, führt Vf. zu einer Trennungsmethode Ti-Al. Die Ti u. Al enthaltende Lsg. wird mit konz. $NH_3$ gefällt, der Nd. zentrifugiert, gewaschen u. mit 1,3 ccm 10-n. $H_2SO_4$ versetzt. Nach Klärung wird mit W. auf 400 ccm aufgefüllt u. 1 Stde. in leichtem Sieden gehalten. Nach Erkalten wird filtriert, ausgewaschen u. geglüht. Die Summe $TiO_2 + Al_2O_3$ soll 0,22 g nicht überschreiten, anderenfalls sind größere Voll. anzuwenden. — Den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitszunahme u. $p_H$-Abnahme sucht Vf. durch die besonderen Eigenschaften des Adsorbens, des äußerst hochdispersen Titanoxyhydrats zu erklären. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138.** 43—64. Leipzig, Univ.) ULMANN.

**W. R. Schoeller** und **E. F. Waterhouse**, *Die maßanalytische Bestimmung von Niob (Columbium).* Sie besteht in der Reduzierbarkeit des $Nb_2O_5$ in Lsg. u. der Oxydation der niedrigeren Oxyde des Nb durch Permanganat, wodurch Tantalsäure nicht angegriffen wird. Vff. haben die beiden hierauf begründeten Verff. von METZGER u. TAYLOR (Journ. Soc. Chem. Ind. **28.** 818; Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **62.** 383; C. **1909.** II. 753) u. die Abänderung des Verf. von OSBORNE (Amer. Journ. Science, SILLIMAN **30.** 328 [1885];) von LEVY (Analyst **40.** 204; C. **1915.** II. 164) nachgeprüft mit dem Ergebnisse, daß die beiden Verff. unzuverlässig sind, da sie sich auf empir. Faktoren stützen u. nicht auf einen stöchiometr. Faktor, der die Red. zu einem eindeutig bestimmten Oxyd anzeigt. Aus dem gleichen Grunde ist auch das Verf. von GILES (Chem. News **99.** 1; C. **1909.** I. 510) unzuverlässig. (Analyst **49.** 215—20. Aldgate.) RÜHLE.

**Wolfgang Pauli**, *Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidalem Golde.* Vf. wendet sich gegen die Darst., die seine Unterss. hierüber (vgl. KAUTSKY u. PAULI, Kolloidchem. Beihefte **17.** 294; C. **1924.** I. 285) in der Arbeit THIESSENS (S. 1248) über den gleichen Gegenstand finden u. stellt einige Irrtümer richtig. (Vgl. nachf. Ref.) (Mikrochemie **2.** 47—50. Wien.) RÜHLE.

**R. Zsigmondy**, *Bemerkungen zu vorstehender Mitteilung.* (Vgl. vorst. Ref.) Veranlassung zu der Arbeit THIESSENS gaben die Hypothesen PAULIS über das kolloide Au (Kolloid-Ztschr. **28.** 49; C. **1921.** I. 702.) Die Annahme PAULIS einer Hülle ionogener Komplexe einer Au-Säure lehnt Vf. ab. (Mikrochemie **2.** 50—51. Göttingen.) RÜHLE.

**James F. Donnelly**, *Analyse von Plattierlösungen. (Plating Solutions).* Kupfer: 10 ccm der Lsg. werden mit 15 ccm HCl(1,18) unter Ersatz des verdampfenden W. etwa 20 Minuten zur Zers. der Cyanide gekocht; dann setzt man etwa 100 ccm W. zu, fällt Cu bei 80° als CuS, löst dieses in h. $HNO_3$ (1 : 1), erhitzt zur Entfernung von N-Oxyden, filtriert, macht schwach ammoniakal., säuert mit Essigsäure an (3 ccm Überschuß), gibt 10 ccm KJ-Lsg. zu u. titriert das in Freiheit gesetzte Jod zurück. — Eisen: Es wird im Filtrate vom CuS durch Fällung mit $NH_3$ bestimmt. — Zink: Das Filtrat hiervon neutralisiert man mit HCl, kocht unter Zusatz von HCl (15 ccm) 15 Minuten, verd. mit W. auf etwa 250 ccm, erwärmt auf 60° u. titriert mit $K_4Fe(CN)_6$ bis zur Braunfärbung, wenn 1—2 Tropfen der Lsg. mit 3 Tropfen $NH_4$-Molybdat gemischt werden. — NaCN: 10 ccm der ursprünglichen Lsg., auf 100 ccm mit W. verd., titriert man mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$. — Carbonate. Zu 2—3 ccm der ursprünglichen Lsg. gibt man 20 ccm einer 100%ig. $CaCl_2$-Lsg.; das auf dem Filter gesammelte $CaCO_3$ löst man in $^1/_{10}$-n. $HNO_3$ u. titriert die überschüssige Säure zurück. — $NH_3$. Es wird durch Dest. aus 25 ccm der ursprünglichen Lsg. in üblicher Weise bestimmt. — Weiterhin bespricht Vf. die Herst. der verwendeten Lsgg. u. deren Einstellung. (Chemist-Analyst **1924.** Nr. 41. 16—21. Springdale [Conn.].) RÜHLE.

**Robert Fleming**, *Empfindliche Reaktionen auf Kupfer.* Gibt man zu einer verd. wss. Cu-Salzlsg. 3—4 Tropfen $NH_4$- oder K-Rhodanat u. einige Tropfen einer 1%ig. Lsg. von Benzidin in A., so erhält man einen tiefblauen in allen üblichen organ. Lösungsmm. unl. Nd.; Empfindlichkeit 1 : 1 Million. Ersetzt man die Benzidinlsg. durch eine $^1/_2$%ig. alkoh. Lsg. von Guajacharz, so entsteht eine Blaufärbung noch bei Konz. von 1 : 10 Millionen. Gibt man einige Tropfen der $^1/_2$%ig. Guajacharzlsg. in A. in wenig einer verd. wss. Cu-Salzlsg. u. erhitzt, so entsteht eine Blaufärbung, die in Chlf. aufgenommen werden kann. Die Empfindlichkeit ist 1 : 200 Millionen. Diese Rkk. werden von keinem anderen Metall gegeben. Fe gibt mit Guajaclsg. Blaufärbung, die aber beim Erhitzen verschwindet. (Analyst **49.** 275. Cairo.) RÜHLE.

## Organische Substanzen.

**Clive Newcomb**, *Prüfungen auf die Reinheit von Tetrachlorkohlenstoff.* 1. auf Verfälschung. Drei Proben zeigten $D._{30}$ 1,5744 ± 0,0001, 1,5745 ± 0,0005, 1,5742 ± 0,0003. $D._{15}$ 1,6044 ± 0,0007. — 2. auf Phosgen. Schütteln mit W. u. prüfen dieses auf Neutralität, Abwesenheit von Chloriden u. von freiem Cl. — 3. auf $CS_2$. 1 ccm $CCl_4$ mischt man mit 2 ccm Anilinöl u. 2 Tropfen $NH_3$ (0,880); man läßt 5 Minuten stehen, gibt dann 1 oder 2 ccm frisch bereiteter etwa 1%ig. Lsg. von Nitroprussidnatrium zu u. schüttelt. Purpurfärbung in der wss. Schicht zeigt Ggw. von $CS_2$ an; noch 0,03% geben eine deutliche Rk. Die Purpurfärbung vergeht schnell bei geringen Mengen $CS_2$, tritt aber bei erneutem Schütteln wieder ein. Die Schärfe der Rk. wird besonders durch die Menge u. Stärke des $NH_3$ bedingt. — 4. auf $S_2Cl_2$ u. a. Ein gereinigter Ag-Draht schwärzt sich nach 10 Min. in $CCl_4$, wenn dieses auch nur 0,001% $S_2Cl_2$ enthält. — 5. auf Aldehyde u. andere oxydierbare Stoffe. 1 ccm wird unter wiederholtem Schütteln 1 Stde. lang mit 10 ccm einer Lsg. behandelt, die $^1/_{1000}$-n. $KMnO_4$ u. $^1/_2$-n. $H_2SO_4$ enthält. Das Permanganat soll nicht völlig entfärbt werden. Diese Probe kann quantitativ gestaltet werden, wenn man einen blinden Vers. mit ansetzt u. das unverbrauchte Permanganat mit $^1/_{1000}$-n. Oxalsäure zurückmißt. SCHIFFs Probe auf Aldehyde wurde auch verwendet; mit diesem Reagens kann 1 Teil Benzaldehyd in 10000 entdeckt werden. — 6. auf andere organ. Stoffe wird geprüft durch Schütteln mit starker $H_2SO_4$, die sich dabei nicht färben darf. (Analyst **49**. 225—26. Madras.) RÜHLE.

**R. Porter**, *Die Analyse von Essigsäureanhydrid. Anwendbare Methoden für moderne Produkte.* Zur Best. des Anhydridgehaltes wird zuerst eine abgewogene Menge Anhydrid mit einer bestimmten Anzahl ccm $^1/_2$-n. NaOH versetzt. Durch Titration mit $^1/_2$-n. HCl bestimmt man nach einiger Zeit die verbrauchte Menge NaOH u. errechnet hieraus die Menge NaOH, die nötig war, um 1 g hydrolysiertes Anhydrid zu neutralisieren. Dann gibt man zu trockenem, frisch dest. Anilin eine abgewogene Menge Anhydrid, versetzt mit 50%ig. A., läßt einige Zeit stehen u. titriert mit $^1/_2$-n. NaOH die freie Essigsäure u. rechnet ebenfalls auf 1 g angewandtes Anhydrid um. Multipliziert man die Differenz des verbrauchten NaOH der ersten u. zweiten Titration mit 5,1, so erhält man den Prozentgehalt Anhydrid der untersuchten Fl. Um den wahren Gehalt an Essigsäure zu bestimmen, berechnet man den Prozentgehalt an $CH_3COOH$ aus dem verbrauchten Vol. NaOH bei der Anilintitration, subtrahiert davon die Hälfte des Prozentgehaltes Anhydrid, berechnet auf $CH_3COOH$. Nachweis von $Cl_2$, S, Cu u. Fe geschieht nach bekannten Methoden. (Chem. Trade Journ. **75**. 93—94.) GOTTFRIED.

**L. van Italie** und **A. Harmsma**, *Reaktionen zwischen Aldehyden und Phenolen.* Mit einer 1%ig. Lsg. von *Resorcin*, *Pyrocatechin*, *Phloroglucin* u. *Pyrogallol* in einer 4-n. Lsg. von HCl in A. wurden mit *Formaldehyd*, *Acetaldehyd*, *Paraldehyd*, *Valerianaldehyd*, *Benzaldehyd*, *Salicylaldehyd*, *Salicylaldehydmethyläther*, *2,4-Dioxybenzaldehyd*, *4-Oxybenzaldehyd*, *1,4-Dimethylaminobenzaldehyd*, *1,3-Methothoxysalicylaldehyd*, *Protocatechualdehyd*, *Vanillin*, *Piperonal*, *Anisaldehyd*, *Kümmelaldehyd*, *Zimtaldehyd*, *Citral*, *Citronellal*, *Ol. Anisi*, *Aurantii*, *Cajuputi*, *Caryophyllor*, *Cinnamomi*, *Citri*, *Foeniculi*, *Laurocerasi*, *Lavanduli*, *Rosarum*, *Santali*, *Menth. pip.* u. *Rosmarini*, die Farbenrkk. festgestellt u. tabellar. vereinigt. In vielen Fällen wurden auch Kondensationsprodd., bisweilen nach Zusatz von W. erhalten. Die Farbenrkk. waren meist wenig beständig. (Pharm. Weekblad **61**. 825—29.) GROSZF.

**Clive Newcomb**, *Der Fehler infolge Unreinheit der Pikrinsäure bei Kreatininbestimmungen.* Pikrinsäure ist nur mit großer Mühe ganz rein zu bekommen. Sie

hält dann noch nicht einmal lange. Man soll lieber für die verwendete Pikrinsäure einen Korrektionsfaktor feststellen, indem man 100 ccm gesätt. Pikrinsäurelsg. mit 0,2023 mg Kreatinin versetzt u. je 10 ccm davon u. von gesätt. Pikrinsäurelsg. ohne Kreatinin nach Zusatz von 0,5 ccm 10%ig. NaOH nach 10 Min. colorimetr. vergleicht. Dann macht man das gleiche mit Standardlsgg. ohne u. mit 0,25, 0,5, 1 mg% Kreatinin u. bekannten Kreatininlsgg. (Biochemical Journ. **18**. 291—93. Oxford.) MÜLLER.

## Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Marc Bridel** und **Jean Charpentier**, *Über die biochemische Charakterisierung der Galaktose in einer Mischung von Galaktose und Arabinose.* In der genannten Zuckermischung in 70%ig. A.-Lsg. läßt sich Galaktose leicht durch *Emulsin* identifizieren, u. zwar durch Nachweis des $\beta$-Äthylgalaktosids. Man hat somit eine spezif. Rk. für Galaktose in beliebigen Mischungen von Zuckern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 908—10. 1923. Journ. Pharm. et Chim. [7] **30**. 33—42. Bull. Soc. Chim. Biol. **6**. 26—34.) LEWIN.

**L. Lematte** und **A. Delacroix**, *Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure. Anwendung zur Untersuchung der Phosphorsäureacidität des Harns.* Zur volumetr. Best. von $H_3PO_4$ mittels $UO_2(NO_3)_2$ wird eine schwache Lsg. des letzteren (1 ccm = 0,001 g $H_3PO_4$) gebraucht. Die zu untersuchende Lsg. (10 ccm) wird mit 1 ccm 10%ig. Na-Acetatlsg. + 1 g NaCl versetzt u. 3 Min. in sd. Wasserbad gestellt. Danach werden 4 Tropfen der überstehenden Fl. zu 0,10 ccm einer gesätt. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. gegeben u. die entstehende Färbung mit einer Vergleichsfärbung, hergestellt aus 4 Tropfen einer Lsg. von 10 ccm W. + 1 ccm 10%ig. Na-Acetat + 0,10 ccm $UO_2(NO_3)$-Lsg., die zu 0,10 ccm $K_4Fe(CN)_6$ gegeben werden, verglichen. — Die Best. von *Mono-* u. *Diphosphaten* nebeneinander geschieht, indem die zu untersuchende Lsg. mit konz. $BaCl_2$-Lsg. versetzt wird, wodurch die Diphosphate ausgefällt werden. Diese Methode eignet sich auch zur Best. von Monophosphat neben Dinatrium- u. Monocalciumphosphat, sowie zur Best. von Phosphaten im Harn (Einzelheiten vgl. Original). (Bull. Soc. Chim. Biol. **6**. 521—33.) HABERLAND.

**E. Léger**, *Notwendigkeit, für die vegetabilischen Drogen und ihre Präparate einen Höchstgehalt und gleichzeitig einen Mindestgehalt zu fordern.* Die meisten Pharmakopöen geben entweder nur eine untere oder eine obere Grenze für den Alkaloidgehalt von Drogen, nur selten aber gleichzeitig einen Mindest- u. Höchstgehalt an. Solche Angaben werden als wünschenswert bezeichnet. *Opiumpulver*, bei 60° getrocknet, soll mindestens 10, höchstens 12% Morphin enthalten u., wenn der Gehalt zu hoch ist, mit schwächerem Opium eingestellt werden. — *Extractum Opii*, 20—22% Morphin, einzustellen mit morphinärmerem Extrakt auf 22%. — *Folia Belladonnae pulv.*, bei 100° getrocknet, 0,3—0,5% Gesamtalkaloide, einzustellen mit schwächerem Pulver auf 0,5%. — *Extractum Belladonnae foliorum*, 2—3% Alkaloide bei 10—15% W., einzustellen mit schwächerem Extrakt auf 3%. — *Extractum Strychni*, 15,2—16,5%. — *Laudanum de Sydenham*, 0,9—1,1%. — *Tinctura Opii*, 1,0—1,2%. — *Semen Strychni*, 2—3%. — *Tinctura Strychni*, 0,23—0,26%. — *Extractum Hydrastis fluidum*, 1,8—2,2%. — *Rhizoma Hydrastis*, 2,5—3,0%. — *Radix Ipecacuanhae*, 2—2,5%. — *Extractum Chinae fluidum*, 4—5%. (Bull. Sciences Pharmacol. **31**. 391—98. Paris.) DIETZE.

**F. G. Hobart**, *Kupfer in Nux vomica?* Nach dem B. P. Codex 1923 u. anderen Literaturstellen enthält Nux vomica Spuren Cu. Beim Vermischen von Tinctura Strychni mit ammoniakal. Lsgg. entsteht eine grünlichblaue Färbung. Vf. weist nach, daß im Gegensatz zu den Angaben, Cu nicht beständig in der Droge vorkommt, daß bei zufälliger Ggw. die vorhandene Menge zur Hervorrufung der Färbung durchaus ungenügend ist, u. daß vielmehr Coffeotanninsäure für die Grün-

färbung mit $NH_3$ verantwortlich ist, unabhängig von anderen Ursachen. (Pharmaceutical Journ. **112.** 670.) Dietze.

**Meyer Samson**, *Die Analyse von Nitroglycerintabletten.* Man feuchtet in einem Scheidetrichter 20 Tabletten mit 5 ccm W. an, extrahiert mit Chlf., gießt den Auszug durch Watte in eine Maßflasche (50 ccm), extrahiert noch 3-mal mit je 10 ccm Chlf., füllt mit Chlf. auf 50 ccm, mischt, bringt 5 ccm Lsg. in eine Maßflasche von 100 ccm u. füllt mit Ä. zur Marke. 10 ccm der äth. Lsg. versetzt man im Becherglas (50 ccm) mit 10 ccm A. u. 1 ccm $^1/_2$-n. alkoh. KOH, bedeckt mit Uhrglas, läßt 10 Min. stehen, bringt auf ein Dampfbad u. entfernt das Uhrglas, wenn der Ä. kocht. Wenn die Hauptmenge Fl. verdampft ist, gibt man 10 ccm nitritfreies W. zu u. erhitzt, bis A. entfernt ist. Die Lsg. (= 0,2 Tablette) bringt man in Maßflasche (100 ccm), verd. mit nitritfreiem W. auf ca. 90 ccm, setzt 1 ccm verd. HCl, 2 ccm Sulfanilsäurelsg. (5 g Sulfanilsäure, 50 ccm konz. HCl, W. auf 1000 ccm), 2 ccm Naphthylaminlsg. (man kocht 2,5 g $\alpha$-Naphthylaminhydrochlorid mit 25 ccm konz. HCl u. 500 ccm W. bis zur Lsg., filtriert u. füllt auf 1000 ccm), ergänzt mit nitritfreiem W. u. wäscht. Dann vergleicht man colorimetrisch mit einer Standardlsg., deren Darst. beschrieben wird, u. welche 0,0016 mg N, bezw. 0,0128 mg Nitroglycerin in 1 ccm enthält. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **13.** 549—51. Rochester [N. Y.].) Dietze.

**H. A. McGuigan**, *Die Standardisation und Wirkung von lokalanästhetischen Mitteln.* Es werden 6 verschiedene Verff. zur Best. der anästhetischen Wrkg. von Procain u. anderen Arzneimitteln im Vergleich mit Cocain besprochen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **13.** 316—17.) Dietze.

**A. Goris** und **A. Liot**, *Über ein Verfahren zur Schätzung des therapeutischen Wertes des Mutterkornextraktes.* Bei dem Ausziehen von Mutterkorn mit W. oder mit wss. Weinsäurelsg. (1 : 1000) werden nur kleine Mengen spezif. Alkaloide aufgenommen. Das dicke Extrakt des Codex (Ergotin) ist wegen des Gehaltes an Ergotinin (1 mg im g), an Aminobasen (Cholin) u. an $KH_2PO_4$ wirksam. Die physiol. Wrkg. der Mutterkornextrakte ist von der des Ergotinins verschieden. Der Arzt, der nur die Wrkg. des Ergotinins wünscht, soll das weiße, vollständig krystallisierte Prod., von Tanret isoliert, verwenden, nicht aber die amorphen, mehr oder weniger gefärbten deutschen Ergotinine. Zur Erkennung der Mutterkornpräparate wird folgende Reaktion auf Ergotinin vorgeschlagen: Man löst 2 g Extrakt in 5 g W., alkalisiert mit $NH_3$ oder $Na_2CO_3$, erschöpft mit 10 ccm Ä., den man abscheidet u. verdunstet; den Rückstand löst man in 3 ccm $H_2SO_4$ (1 : 2) u. setzt 1 Tropfen $FeCl_3$ (1 : 50) zu. Die entstehende lilaviolette Färbung ist umso stärker, je reicher das Extrakt an Ergotinin war. Es werden Verff. zur Best. des Alkaloidgehaltes mit Kieselwolframsäure (dickes Extrakt enthält ca. 0,164—0,242% Alkaloide) u. der Aminobasen angegeben. Die Ergebnisse der physiol. Prüfungen sollten mit denen der chem. Verss. verglichen werden, bevor ein Verf. endgültig angenommen wird. (Bull. Sciences Pharmacol. **31.** 379—90.) Dietze.

**Emmy Klieneberger**, *Zur Methodik der Prüfunng von chemischen Desinfektionsmitteln im Suspensionsversuch.* Auf Grund von Verss. mit $HgCl_2$ u. J an Staphylokokken u. Milzbrandsporen gelangt Vf. zu folgenden Forderungen hinsichtlich der Arbeitsweise beim Suspensionsverf.: Die Suspensionen dürfen nicht zu dicht gewählt werden. Beim Arbeiten mit Staphylokokken dürfte eine mittlere D. von 1 bis 2 Milliarden Keimen auf je 5 ccm Desinfektionsmittellsg. besonders geeignet sein. Die Suspensionen müssen in geeigneter Weise, z. B. durch Leinwand, filtriert werden. Das Desinfiziensbakteriengemisch ist, mindestens 5 Minuten lang, zu schütteln. Die Frage der Notwendigkeit der Entgiftung ist für den theoret. Vers. zu bejahen. Bei prakt. techn. Verff. ist dagegen Entgiftung nicht immer möglich u. auch entbehrlich. Man wird sich hier mit Vergleichsverss. unter Anwendung größerer Mengen optimalen

Nährbodens zur Nachkultur begnügen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankf. **102.** 339 bis 351. Frankfurt a. M.) Borinski.

---

**Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H.**, Charlottenburg, und **H. Rohmann**, Saarbrücken, *Messung der Anzahl von Fremdteilchen in Gasen durch Messung der Beeinflussung einer elektrischen Sprühentladung, zwischen deren Elektroden das Gas hindurchströmt*, dad. gek., daß diese Elektroden so schnell abgereinigt werden, daß in der Abnahme der Sprühstromstärke oder in der zu ihrer Konstanterhaltung erforderlichen Erhöhung der Klemmenspannung gegenüber den Werten in Reingasstrom die Raumladungswrkg. der geladenen Fremdteilchen gemessen wird. — Bei gewissen Staubarten ist es erforderlich, auch die nicht sprühende Elektrode abreinigbar einzurichten. (**D. R. P. 399185** Kl. 421 vom 20/8. 1922, ausg. 21/7. 1924.) Kühling.

**Finger Print Machine Corporation**, New York, übert. von: **Alfred Charles Otto Bock**, Brooklyn, *Herstellung von Fingerabdrucken.* Die Finger werden auf ein Stück Papier gepreßt, die Druckstelle mit gepulvertem u. gegebenenfalls mit etwas Anilinfarbstoff vermischtem weißem Harz oder Drachenblut bestreut, die nicht von der Druckstelle gebundenen Teile abgeklopft u. das Papier erwärmt. (**A. PP. 1497971** u. **1497972** vom 1/6. 1921, ausg. 17/6. 1924.) Kühling.

# H. Angewandte Chemie.

## V. Anorganische Industrie.

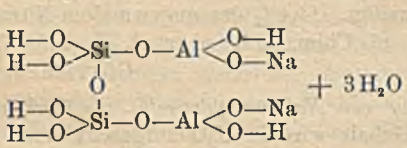
**Guido Tacchini**, *Über die Herstellung von Nitrit aus Nitrat.* Vf. untersucht die Umwandlung des Nitrats in Nitrit durch Zugabe verschiedener Katalysatoren (CoO, NiO, $CeO_2$, $ThO_2$, $MnO_2$, $Fe_2O_3$, BaO) in wechselnder Menge u. bei verschiedenen Tempp. Er kommt zu dem Ergebnis, daß Zugabe von 25% BaO u. 25% $MnO_2$ bei 650° die besten Ergebnisse zeitigt. 14,4% des angewandten Nitrats wird dabei in Nitrit verwandelt. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **6.** 275—76. Mailand, Kgl. Technikum.) Gottfried.

**L. A. Pratt**, *Fabrikatorische Darstellung von Natriumhydrosulfit als trockenes Pulver.* Fein gepulvertes Zn von 93% Zn-Gehalt wird in $H_2O$ aufgeschwemmt u. in einen Behälter gebracht, der Vorrichtung zum Rühren u. Kühlen enthält. $SO_2$-Gas tritt von unten in den Behälter ein. Die Temp. soll bei der jetzt einsetzenden Rk. 30° nicht übersteigen. Die Farbe ändert sich allmählich, erst wird die Suspension schwarz, dann grau u. schließlich cremefarben. Gelbe Farbe ist zu vermeiden, da sie eine Zers. des $ZnS_2O_4$ in freie Säure anzeigt. Die $ZnS_2O_4$-Lsg. wird nun in ein Stahlgefäß mit Rührer gepumpt u. $Na_2CO_3$-Lsg. in geringem Überschuß zugefügt, um alles Zn auszufällen. Von dem entstandenen $ZnCO_3$ wird in einer Filterpresse abfiltriert, mit W. ausgewaschen. Das Filtrat wird in ein neues Stahlgefäß mit Rührer gepumpt, das Vol. genau bestimmt u. eine entnommene Probe analysiert. Durch Zugabe von NaCl wird das $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ ausgefällt. Durch Erhöhung der Temp. auf 60° wird dem Salz der Krystallwassergehalt entzogen. Nach Stillegung des Rührers wird die überstehende Fl. abgehebert u. durch A. ersetzt. Nach kurzem Aufrühren fließen die Krystalle mit dem A. in das Vakuumtrockengefäß. Sobald die Krystalle sich abgesetzt haben, wird der A. entfernt. Nach mehrmaligem Waschen mit h. A. wird Vakuum angelegt u. die Temp. langsam auf 90° erhöht. Nach dem Abkühlen hinterbleibt ein trockenes, sandiges Pulver von etwa 85—90% $Na_2S_2O_4$-Gehalt. (Chem. Metallurg. Engineering **31.** 11—12.) Gottfried.

**E. A. Engle** und **B. S. Hopkins**, *Extraktion von Beryllium aus Beryll.* Zur Gewinnung des BeO aus Beryll wurde dieser mit HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$ u. Mischungen dieser Säuren behandelt, ohne daß das Material erheblich angegriffen wurde. Sogar $H_2F_2$ bewirkte keinen völligen Aufschluß. Ferner wurde der Beryll unter Zusatz von KOH, $K_2CO_3$ u. $Na_2SiF_6$ geschmolzen. — Die KOH-Schmelze lieferte bei Anwendung von Pt-, Ag- oder Ni-Tiegeln befriedigende Resultate; hingegen wurden Porzellan- oder Graphittiegel zu stark angegriffen. — Bei Verwendung von $K_2CO_3$ an Stelle von KOH konnten diese benutzt werden. 500 g Beryll wurden mit 400 g $K_2CO_3$ u. 400 g $Na_2CO_3$ gemischt u. lieferten bei 700—800° eine klare Schmelze, die nach dem Erstarren mit $H_2SO_4$ behandelt wurde. In der Lsg. wurde das Al vom Be durch Behandeln mit $NaHCO_3$ getrennt. — Zuletzt wurde der Beryll mit der doppelten Menge $Na_2SiF_6$ bei 850° zum Sintern erhitzt u. das Be als $Na_2BeF_4$ durch Kochen mit W. gel. Das vorhandene Al geht in unl. $Na_3AlF_6$ über, so daß zugleich eine gute Trennung des Be von Al stattfindet. Aus der Be-Lsg. wird $Be(OH)_2$ durch Fällen mit $NH_3$ gewonnen. (Engin. Mining Journ.-Press **118**. 49 bis 50.) Lüder.

**N. T. Gordon** und **A. F. Spring**, *Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Natriumwolframat und Wolframsäure aus Wolframit.* Wolframerz wird mit Alkalicarbonat u. $NaNO_3$ zusammen fein vermahlen u. geschmolzen u. die Schmelze mit W. ausgelaugt u. zwecks Abscheidung von Natriumwolframat zur Krystallisation verdampft. Zur Herst. von Wolframsäure löst man in sd. W. u. fällt mit HCl (20° Bé.). Vff. beschreiben an mehreren Figuren eine prakt. Einrichtung zur Herst. im Großen. Beide Verbb. spielen eine gewisse Rolle in der Farbentechnik zur Herst. von Wolframlacken. Basische Teerfarbstoffe, ein l. Phosphat u. eine l. Wolframverb. werden gemischt u. die Lsg. bis zur Fällung des Lackes angesäuert. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 555—62. Cleveland [Ohio].) Grimme.

**C. J. Frankforter** und **Fred W. Jensen**, *Chemische Austauschreaktion von Zeolith.* Die Verss. wurden ausgeführt mit einem künstlichen Zeolith der Zus. $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6H_2O$, denen die Vff. die nebenstehende Strukturformel zuschreiben. Als Basen dienten die Chloride von Na, Ca u. Ba. Die Verss. ergaben, daß ein Austausch bezw. eine Bindung nur bei einem großen Basenüberschusse stattfindet. Ba wirkt bei gleichem Äquivalentverhältnis $4^1/_2$-mal so stark als Ca, so daß neben chem. Rkk. auch eine Adsorption anzunehmen ist. Austausch findet vor allem in stark verd. Lsg. von starker Ionisation statt. Es gelang nicht der Austausch des gesamten Na im Mol., so daß nicht erwiesen ist, ob Na vollkommen zeolith. gebunden ist, oder auch in anderer Bindung als Verunreinigung in Frage kommt. Die Verss. sollen fortgesetzt werden. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 621—24. Lincoln [Nebr.].) Grimme.



---

**Christen Peter Christensen**, Kopenhagen, *Binden gasförmigen Stickstoffes.* Feuerungsgase werden durch eine zweckmäßig drehbare Trommel geleitet, in der sich NaCl oder Kreide u. $HNO_3$ befinden u. es wird zugleich eine erhitzte wss. Mischung von $H_3BO_3$ u. $CaCO_3$ in die Trommel eingeführt. (**E. P. 215463** vom 13/2. 1923, ausg. 5/6. 1924.) Kühling.

**Henkel & Cie.** und **Walter Weber**, Düsseldorf, *Verarbeitung von Chlorammonium enthaltenden Laugen in eisernen Gefäßen.* (**D. R. P. 399731** Kl. 12k vom 5/4. 1922, ausg. 25/7. 1924. — C. **1924**. I. 2731. [Schwz. P. 102752], **1923**. IV. 238.) Kühling.

**Anaconda Copper Mining Company**, Anaconda, übert. von: **Frederick Laist**, Anaconda, und **James Orr Elton**, Great Falls, V. St. A., *Herstellung reiner Zinksulfatlösungen.* Zinkerze werden unter Zusatz eines Oxydationsmittels mit verd. $H_2SO_4$ ausgelaugt u. es wird die Lsg., zweckmäßig mit ZnO, neutralisiert, wobei Fe, As u. Sb gefällt werden. Weiterer Zusatz von ZnO zu der gegebenenfalls filtrierten Lsg. fällt vorhandenes Cu. Der kupferhaltige Nd. wird in $H_2SO_4$ gel. u. die Lsg. mit Fe behandelt, wobei metall. Cu gefällt wird. (**A. P. 1496004** vom 5/1. 1920, ausg. 3/6. 1924.) KÜHLING.

**General Electric Co.**, Ltd., London, übert. von: **A. Just**, Budapest, *Wolframoxyde.* Man reduziert $WO_3$, das eben geschmolzen wurde; die Lsg. von Wolframsäure in $NH_3$ wird durch HCl gefällt u. das Oxyd dann bei 120—150° getrocknet. (**E. P. 214662** vom 22/4. 1924, Auszug veröff. 18/6. 1924. Prior. 21/4. 1923.) KA.

**William A. J. Bell**, übert. von: **Karl B. Thews**, Denver, V. St. A., *Ausziehen von Vanadium, Uran und Radium enthaltenden Erzen.* Die Erze werden fein gepulvert, mit W. gemischt, zum Sieden erhitzt u. während des Siedens u. unter mechan. Bewegung mit einem reduzierenden Mittel, z. B. $H_2$, $CH_3OH$, $CH_2O$, Dextrose o. dgl. u. einer Säure wie HCl oder mit einer reduzierenden Säure behandelt. (**A. P. 1495538** vom 12/7. 1921, ausg. 27/5. 1924.) KÜHLING.

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

**A. T. Green**, *Der Einfluß der Struktur auf die Wärmedurchlässigkeit von feuerfesten Steinen.* Aus den in Tabellen u. Diagrammen wiedergegebenen Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei niederer Temp. die Wärmeleitfähigkeit von *feuerfesten Steinen* mit hohem Gehalt an Scherben („grog") kleiner ist als bei Steinen mit niederem Gehalt, u. daß sich das Verhältnis bei höherer Temp. umkehrt. Vf. erklärt die Erscheinung durch Konvektion der Wärme in den Poren. (Gas Journ. **167**. Supplement zu Nr. 3191. 31—36.) JUNG.

**A. J. Dale**, *Die Beziehung zwischen gewöhnlicher Schwerschmelzbarkeit, Schwerschmelzbarkeit unter Druck und physikalischer und chemischer Beschaffenheit feuerfester Materialien.* Vf. berichtet über die Best. der Schmelzbarkeit von *feuerfesten Stoffen* in einem etwas abgeänderten App. nach MELLOR (T. Inst. Gas. Eng. **1918**); Tabellen, Diagramme u. Abbildungen im Original. (Gas Journ. **167**. Supplement zu Nr. 3191. 18—23.) JUNG.

**O. A. Hougen**, *Physikalische und chemische Eigenschaften schwerschmelzbarer Stoffe.* Tabellar. Zusammenstellung. (Chem. Metallurg. Engineering **30**. 738—41. Univ. of Wisconsin.) JUNG.

**J. W. Mellor**, *Einige Ursachen der Schwankungen in der Größe von Schamotte-Steinen und -Blöcken.* Die Temp. des Garbrennens ist für jeden feuerfesten Ton eigentümlich. Die beste Temp. ist die, bei der die Kontraktions-Temp.-Kurve sich bflacht. Wenn diese Kurve sich bei der Brenntemp. nicht abflacht, treten größere Schwankungen in den Abmessungen auf. (Gas Journ. **167**. Supplement zu Nr. 3191. 27—28.) JUNG

**G. F. Metz**, *Trocknung und Trockner keramischer Rohmaterialien.* An Hand von Abbildungen werden die gebräuchlichsten Trockenapp. für keram. Materialien beschrieben, die in den U. S. A. angewendet werden: direkt gefeuerte u. halbdirekt gefeuerte rotierende Öfen, indirekt gefeuerte App. zum Trocknen von Filterpreßkuchen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **7**. 504—8. York [Pa.], HARDINGE Co.) L. MA.

**W. Hugill** und **W. J. Rees**, *Die Einwirkung des wiederholten Brennens auf die Struktur und die Eigenschaften von mit Kalk gebundenen Kieselsäure-Steinen.* Teil I. Vf. berichtet über die Veränderung der D., des Vol., der Porosität, der Festigkeit u. Struktur (Tabellen, Diagramme u. Mikrophotographien) nach wieder-

holtem Brennen. Es ist ein ständiges Anwachsen des Gehaltes an Tridymit zu beobachten. (Gas Journ. **167**. Supplement zu Nr. 3191. 24—27.) Jung.

**C. W. Parmelee** und **John S. Lathrop**, *Über Aventuringlasuren.* Es wurde zunächst durch Verss. mit Glasuren $Na_2O$, 0,05—0,15 $Al_2O_3$, 1,25—2,00 $B_2O_3$, 0,75 bis 0,95 $Fe_2O_3$, 7,00 $SiO_2$ festgestellt durch Variation von $Al_2O_3$, $B_2O_3$ u. $Fe_2O_3$, daß die besten Krystallisationen von Aventurinwrkg. erhalten wurden mit 0,15% $Al_2O_3$, diese Wrkg. am besten mit niedrigem $B_2O_3$- u. $Fe_2O_3$-Gehalt hervorgebracht wurde, hoher Gehalt an $B_2O_3$ u. $Fe_2O_3$ matte Ausscheidungen gibt, hoher $Fe_2O_3$ mit niederem $B_2O_3$ u. niederer $Fe_2O_3$ mit hohem $B_2O_3$-Gehalt gelbe Glasuren mit Neigung zu Haarrissen gibt, die beste Temp. zur Hervorbringung der Glasuren Segerkegel 1 ist, eine gute braunstichige Purpurglasur mit 0,15 $Al_2O_3$, 0,95 $Fe_2O_3$ u. 2 $B_2O_3$ erhalten wird. Bei Kegel 3 wurden weniger gute sonst mit dem Obigen übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Der Ersatz von $Na_2O$ teilweise durch $K_2O$, CaO, PbO ergab, daß $Na_2O$ u. demnächst $K_2O$ am günstigsten für die Aventurinwrkg. ist, Kalk die Glasuren schwerer schmelzbar macht, die Farbe wenig durch die Änderung der RO-Bestandteile beeinflußt wird außer durch PbO, das eine entschieden rotstichige Purpurfarbe entwickelt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **7**. 567—74. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) L. Marckwald.

**Oscar E. Mathiasen**, *Die Wirkung von Uran in verschiedenen Glasurtypen.* In 11 verschiedenen Glasurtypen etw von des Zus. $R_2O$, 0,5 $Al_2O_3$, 3 $SiO_2$. 0,1 $SnO_2$ wurde die Einw. von 1% Uranoxyd studiert. Es wurden Schattierungen von weiß über lederfarben zu gelb u. grün erhalten: die Verss. zeigen, daß die Färbekraft des Urans sowohl von den Bestandteilen der Glasur wie von der Art des Feuerns abhängt, daß aber die Möglichkeit vorliegt, bei Anwendung bestimmter Glasurbestandteile eine Glasur herzustellen, deren Farbe von der Art des Brennens unabhängig ist. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **7**. 499—503.) L. Marckwald.

**C. Doelter**, *Die Gläser.* Kurzer Bericht über die Analyse, Zus., chem. u. physikal. Eigenschaften des *Glases.* (Rev. gén. des Colloides **2**. 162—70.) Bikerm.

**Edward R. Berry**, *Klar geschmolzener Quarz, dargestellt im elektrischen Ofen.* (Vgl. S. 746.) Wenn man auch schon seit 1839 *Quarz* schmelzen kann, so blieb die Technik noch lange bei dem undurchsichtigen Quarzgut stehen, u. erst in den letzten 23 Jahren hat die Darst. klar geschmolzenen Quarzes größere Fortschritte gemacht. Zur Erzielung möglichst blasenfreier, einwandfreier Prodd. schm. man Bergkrystall, der von anhaftenden Verunreinigungen so weit möglich befreit ist, einmal durch möglichst rasches Erhitzen im Vakuum im elektr. Ofen, dann noch einmal unter mechan. Druck. Man kann so große Stücke mit nur 2—3 kleinen Blasen erhalten, die im opt. Verh. (Homogenität usw.) bestem Glas kaum nachstehen, für viele Zwecke der therm. Widerstandsfähigkeit wegen geeigneter sind als dies. Die Anwendung für Spiegelreflektoren, Linsen für Projektionsapp. (dargestellt bis zu 11,4 cm Durchmesser), Thermometer u. Stimmgabeln wird beschrieben. (Trans. Amer. Electr. Soc. **45**. 11 S. West Lynn [Mass.], General Electric Co. Sep.) Herter.

**S. R. Hind**, *Kurze Zusammenfassung von „Schlämmen als ein Mittel zur Reinigung von Ton".* Bei North-Staffordshire-*Schamotte* bewirkt Schlämmen eine Verringerung des Fe-Gehaltes, eine unbedeutende Veränderung des Gehalts an Ti, Alkali u. Erdalkalien liefert ein feineres Prod. u. erhöht die Schwerschmelzbarkeit u. das Schwinden beim Trocknen u. Erhitzen. (Gas Journ. **167**. Supplement zu Nr. 3191. 24.) Jung.

**T. A. Klinefelter**, *Tonverarbeitung.* Eine kurze Beschreibung des Schlämmens von Ton für die Terrakottaherst. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **7**. 509—10. Belvidere [Ill.].) L. Marckwald.

**Poul. E. Cox**, *Keramische Dekoration, die für den Schulunterricht geeignet ist.* Das beschriebene Verf. entstammt den „Pennsylvaniadutschen" Töpfereien. Ein rotbrennender Ton wird weiß begossen u. durch Auskratzen u. Ausschneiden die dekorative Wrkg. des roten Untergrundes gegen die weiße Oberfläche benutzt. Zum Glasieren dient eine bleiweißhaltige Rohglasur. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **7**. 511—12. Ames [Iowa], Iowa State College.) L. Marckwald.

—, *Die Vorteile mechanisch gelöschten Kalkes.* Es wird auf die Vorteile der Verwendung des mechan. *gelöschten Kalkes* hingewiesen, der nahezu chem. reines $Ca(OH)_2$ ist u. dem je nach Bedarf W. in beliebiger Menge beigemengt werden kann. (Chemistry and Ind. **43**. 481—82.) Rühle.

**W. Emery**, *Feuerfeste Materialien für Gasretorten unter besonderer Berücksichtigung der Kieselsäure.* Vf. berichtet über das Verh. feuerfester Materialien als Baustoff von Gasretorten, besonders solcher mit hohem Gehalt an $SiO_2$. Im Anschluß erörtert **A. Scott** die Mikrostruktur des besprochenen Materials. (Gas Journ. **167**. Supplement zu Nr. 3191. 3—16.) Jung.

**W. J. Rees**, *Mitteilung über das Lagern von Kieselsäure-Schamotte.* Vf. berichtet über die Einw. der Lagerung im Freien, gedeckt u. ungedeckt, u. im warmen Raum auf *Schamottesteine* mit hohem $SiO_2$-Gehalt u. über die Einw. von h. u. k. W. u. feuchter Luft. (Gas Journ. **167**. Supplement zu Nr. 3191. 17—18. Univ. of Sheffield.) Jung.

**Georg K. Burgess**, *Mauerputz, seine Bestandteile, Herstellung und Eigenschaften.* Bericht über die neuesten Erfahrungen auf diesem Gebiete, die mit Hilfe einer vom Bureau of standards hierfür einberufenen Conferenz von Praktikern zusammengestellt sind. (Circular Bureau of Standards, No. 151. 66 S. Washington.) Börnst.

**H. H. Norton** und **R. L. Porter**, *Die Prüfungsmethode für feuerfeste Steine in der amerikanischen Marine.* Durch Einführung der Ölfeuerung in der Marine erwiesen sich die bisher an die feuerfesten Steine zur Kesseleinmauerung gestellten Anforderungen als ungenügend. Es wurden nicht nur höhere Tempp. erreicht, sondern deren Wechsel beim Abkühlen u. Anfeuern ist erheblich schroffer. Die üblichen Prüfungen auf Feuerfestigkeit u. plötzliche Temp.-Änderung erwiesen sich als ungenügend. Schließlich würde ein ölgeheizter Prüfungsofen gebaut, in dem eine aus bewährten Standardmaterialien aufgeführte Mauer neben einer aus zu prüfendem Material hergestellten nacheinander auf 2800, 2900 u. 3000° F. erhitzt wurde u. dann durch einen mit Ventilator erzeugten k. Luftstrom abgekühlt wurden. Diese Methode hat sich für die Praxis bewährt. Eine Reihe von Abbildungen erläutern sie. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **7**. 575—80. Philadelphia [Pa.], Nary Yard.) L. Marckwald.

---

**Alfred Sternberg**, Berlin-Grunewald, *Entsilberung von Silberspiegelscherben* gemäß D. R. P. 391131, dad. gek., daß die Scherben bezw. das vorher gewonnene metall. Ag mit verd. $H_2SO_4$ behandelt werden, welche $MnO_2$ enthält. **D. R. P. 399294** Kl. 12n vom 1/2. 1923, ausg. 22/7. 1924. **Zusatz zu D. R. P. 391131; C 1924. I. 1998.)** Kausch.

**R. L. Frink**, East Molesey, Surrey, *Tonerde und Alkaliverbindungen.* Al-Silicate (Kaolin, Ton, Schiefer, Feldspat usw.) werden mit Alkali- u. Erdalkalichloriden gemischt u. in einer Wasserdampf enthaltenden Atm., wie Glasofengase, die S u. Kohlenoxyde enthalten, auf die Rk.-Temp. erhitzt. Das Rk.-Prod. wird mit W. ausgelaugt u. der Rückstand dient zur Glaserzeugung. (**E. P. 215810** vom 15/1. 1923, ausg. 12/6. 1924.) Kausch.

**J. Schnabel & Sohn**, Dessendorf, *Verfahren zum Polieren von Biskuitporzellan.* Rohgebrannte bezw. verglühte kleinere Porzellangegenstände (Isolatoren, Knöpfe,

Perlen usw.) werden in Mühlen unter Zugabe von W. geglättet, dann im Ofen scharf gebrannt, hierauf mit einem Schleifmittel unter Zugabe von W. vorpoliert u. schließlich mit W. u. einem Poliermittel auf Hochglanz poliert. (D. R. P. **398464** Kl. 80b vom 12/9. 1922, ausg. 9/7. 1924.) Mai.

**Lewis Anthony Holden**, Latchford, England, *Reinigen von Ton.* Zur Beseitigung der braunen Färbung von Ton wird dieser in der Lsg. eines Alkalisulfids aufgeschwemmt, dann bis zur neutralen Rk. $H_2SO_4$ zugefügt u. die M. 5—6 Stdn. sich selbst überlassen. Hierauf wird eine weitere Menge $H_2SO_4$ zugesetzt, die Fl. von dem entstandenen Nd. abgezogen u. dieser wiederholt ausgewaschen. Das Verf. bewirkt die Entfernung von $Fe_2O_3$, welches zunächst in FeS u. dann in l. $FeSO_4$ verwandelt wird. (E. P. **214699** vom 19/1. 1923, ausg. 22/5. 1924.) Kühling.

**Hans Kühl**, Berlin-Lichterfelde, *Herstellung von schwach gebranntem Zement*, dad. gek., daß eine Rohmischung aus kalk- u. tonhaltigen Rohstoffen, deren Kalkgehalt zwischen dem Kalkgehalt des Romanzementes u. des Portlandzementes steht, unter Zugabe von einigen % feingemahlenen Flußspates bei Tempp. gebrannt wird, die nur wenig über der zur Austreibung der $CO_2$ erforderlichen Temp. liegen. — Die Erzeugnisse unterscheiden sich von denen des Portlandzementleichtbrandes durch bessere Lagerbeständigkeit. (D. R. P. **399446** Kl. 80b vom 5/7. 1923, ausg. 22/7. 1924.) Kühling.

**Alfred Groebler**, Gießen, und **Arthur Guttmann**, Düsseldorf, *Herstellung geschmolzenen Zements*, 1. dad. gek., daß der Schmelzvorgang im elektr. Induktionsofen durchgeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Schmelze stark abgekühlt wird. — Die Temp. der Schmelze läßt sich regeln, auch kann die Zugabe von Kalkstein im ganzen erfolgen. (D. R. P. **399456** Kl. 80b vom 25/6. 1922, ausg. 22/7. 1924.) Kühling.

**Tony Smith**, Cincinnati, Ohio, *Plastische Masse für künstliche Steine*, bestehend aus 2% Granitsand, 1% Portlandzement, 50% Kalk, 32% Gips u. 15% Alaun. Das Gemisch wird mit der erforderlichen Menge W. angerührt u. in Formen erstarren gelassen. (A. P. **1480867** vom 10/2. 1923, ausg. 15/1. 1924.) Franz.

**Soc. Internationale Marmorit**, Paris, *Kunststeine.* Mehr als 42% MgO enthaltende Stoffe werden bei oberhalb 1600° liegenden Tempp. geglüht, gemahlen u. mit so viel gepulvertem CaO gemischt, daß auf 4,5 Teile MgO 1 Teil CaO kommt. Zu dieser Mischung fügt man $MgCl_2$-Lsg. von 20—32° Bé., Sand u. Farbstoff u. läßt die M. 24 Stdn. in Formen erhärten. (E. P. **214947** vom 28/12. 1923, Auszug veröff. 25/6. 1924. Prior. 23/4. 1923.) Kühling.

**Joseph Downes**, Sioux City, V. St. A., *Zum Anrühren von Zement oder Mörtel bestimmte Mischung.* KCl, NaCl, $Na_2SO_4$, $Na_2CO_3$ u. $Na_2B_4O_7$ enthaltende Salzseelaugen werden eingedampft, der Rückstand geglüht, gel., gefiltert u. mit Lsgg. von $CaCl_2$, $MgCl_2$, Alaun, $ZnSO_4$ u. $SiF_6Mg$, sowie mit $BaSO_4$ u. $Fe_2O_3$ gemischt. (A. P. **1495138** vom 30/1. 1922, ausg. 20/5. 1924.) Kühling.

**Sydney Carter Meadows**, New Brighton, England, *Straßenbelag.* Kautschukmilchsaft (Latex) oder Rohkautschuk wird mit teerigen oder bituminösen Stoffen, gegebenenfalls auch Vulkanisations- u. Füllmitteln vermischt. Z. B. vereinigt man 74,5 Teile Kohlenteer, 10 Teile Anthracenöl, 10 Teile Petroleumpech, 4 Teile zähfl. Petroleumrückstände u. 1,5 Teile Latex. Als Vulkanisationsmittel dient Schwefel, als Füllmittel Sand, Kalkstein-, Asbestpulver, Holzmehl u. dgl. Mischungen, welche weniger als 5% Latex enthalten, sind verhältnismäßig leicht schmelzbar u. werden in fl. Zustand aufgetragen, Mischungen von höherem Gehalt an Latex werden zu Blöcken geformt. (E. PP. **216245** u. **216602** vom 10/3. 1923, ausg. 19/6. 1924.) Kühling.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Jakob Bodler**, *Düngeversuche mit Feinmüll und Mengedünger als Ausgangspunkt für eine wirtschaftlichere Verwertung der städtischen Abfallstoffe Hausmüll und Klärschlamm.* Nach den Unterss. der Landw. Abt. der Bayer. Landesanst. für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz mit dem bis zu 15 mm abgesiebten „Feinmüll" des städt. Hausmülles u. dem sogenannten „Mengedünger", erhalten durch Mischen von gleichen Gewichtsteilen Feinmüll u. den durch Anstauung eines Abwassergrabens bei München erhaltenen Senkstoffen eignen sich beide städt. Abgänge entgegen der bisherigen Ansicht, nicht nur als physikalisch wirkende Bodenverbesserungsmittel sondern besitzen eine Düngerwirkung, die bei Anwendung wesentlich größerer Gewichtsmengen den Kunstdüngemitteln mindestens ebenbürtig ist. Der Mengedünger übertrifft an Düngewirkung sogar den Kunstdünger n. Gabe bei gleichem N-Gehalt. Auf Grund der in vielen Tabellen u. Schaubildern ausführlich mitgeteilten Ergebnisse der Düngungsverss. obiger Anstalt berechnet Vf., daß der Pflanzennährstoffwert des Feinmülls z. B. bei dem Anbau von Gerste das 6fache u. des Mengedüngers das 8,6fache des Wärmewertes ist. Es ist daher volkswirtschaftlich nicht vertretbar, den Feinmüll zu verbrennen. (Gesundheitsingenieur **47**. 266—79. München.) BERJU.

**Ch. Brioux**, *Sättigung im Boden der zur Ausrottung des Unkrautes verwendeten Schwefelsäure.* Um Unkraut zu beseitigen, besprengt man den Acker mit 10—12%ig. (Volum-%) $H_2SO_4$. Vf. untersuchte die [H'] einiger Böden, die in vitro mit entsprechenden Mengen $H_2SO_4$ vermischt waren. $p_H$ eines bas. Bodens (3,8% $CaCO_3$) fiel von 7,5 auf 7,2, um in einigen Stdn. wieder den alten Wert zu erreichen; $p_H$ eines fast neutralen Bodens (0,17% $CaCO_3$) fiel von 7,3 auf 6,35 u. erreichte 6,80 in 10 Tagen; $p_H$ eines sauren Bodens fiel von 6,40 auf 4,36 u. brauchte 1 Monat, um auf 5,6 zu steigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 74—77.) BIKERMAN.

**Antonin Němec** und **Karel Kvapil**, *Über die Intensität der atmosphärischen Stickstoffassimilation durch Waldböden.* 5 g des zu untersuchenden Bodens wurden mit 50 ccm N-freier Nährlsg. versetzt u. der N-Gehalt am Anfang des Vers. u. nach 30 Tagen bestimmt. Es ergab sich: Humus aus Hochwaldbeständen (Weißtanne, Kiefer, Laubbäume) hatte nach 30 Tagen einen höheren N-Gehalt als die darunter liegende analog behandelte Mineralerde des gleichen Standorts; diese letztere hatte nach dieser Zeit sogar einen N-Verlust aufzuweisen. Humus aus lichten Beständen assimilierte weniger N als darunter liegende Mineralerde. In Mischbeständen zeigten die Humusschichten im Vergleich zum Mineralboden schwächere assimilator. Kraft, in beiden Fällen war die N-Assimilation jedoch kräftiger als bei den vorher genannten Erdproben. Humus von Kahlschlägen sowie die darunter liegende Erde zeigten beide gleichmäßige N-Zunahme. (Bull. Soc. Chim. Biol. **6**. 515—20. Prag, Inst. f. Waldforsch.) HABERLAND.

**H. Kappen**, *Über Wesen und Bedeutung der Bodenacidität.* In Anlehnung an die von GANS (vgl. Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **14**. 55; C. **1924**. I. 2736) entw. Theorie schildert Vf. die Vorgänge, welche nach weit fortgeschrittener Entkalkung den Boden in einen Zustand versetzen, welcher als *hydrolyt. Azidität* bezeichnet wird u. dadurch charakterisiert ist, daß der Boden infolge des Abbaues seiner zeolith. Silicate zunächst ausschließlich die Fähigkeit erlangt, hydrolyt. gespaltene Salze weiter aufzuspalten. Dieser die Entw. der höheren Pflanzen gar nicht oder doch nur in ganz geringem Grade beeinflussende Zustand des Bodens macht sich jedoch deutlich durch eine Schädigung der Mikroflora bemerkbar; besonders wird schon bei geringem Grade der hydrolyt. Acidität die Entw. des Azotobacters verhindert. Bei weiter fortschreitender Basenverarmung geht die hydrolyt. Acidität in die *Austauschacidität* über, der Boden erlangt nun die Fähig-

keit mit Neutralsalzen in Rk. zu treten, u. in der Bodenlsg. Al-Salze zu bilden, die nach dem Vf. in erster Linie neben den $H^{\cdot}$ für den schlechten Pflanzenwuchs auf sauren Böden verantwortlich sind. Zur Beseitigung der Austauschacidität empfiehlt Vf. die DAIKUHARAsche Methode zur Ermittelung des Kalkbedürfnisses austauschsaurer Böden. Eine dritte von dem Vf. studierte Äußerung der Bodenacidität ist die *Neutralsalzzersetzung* in den Humusböden, deren Wesen in Gemeinschaft mit HEINEMANN (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **1.** 345; C. **1923.** I. 1055) bereits früher dargelegt wurde. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **3.** 209—18. Bonn.) BERJU.

**B. de C. Marchand**, *Über einige physikalische Eigenschaften von Transvaalböden.* Unterss. über die Beziehungen des Tongehaltes der Transvaalböden, zu dem W-Gehalt, der W-Kapazität, dem Porenvol. u. der D. dieser Böden. (Journ. of Agric. Science **14.** 151—69. Pretoria.) BERJU.

**Erich Helmut Reinau**, *Der Anteil der bodenbürtigen und der atmospärischen Kohlensäure im Ackerbau.* Durch $CO_2$-Beststs. auf mit verschiedenen Feldgewächsen bestandenem freien Felde dicht über dem Boden, an der oberen Grenze der Pflanzendecke u. 1,5 bis 2,5 m über der Erde mit einem nach dem Prinzip von PETTERSON u. LANDÉN konstruierten App., welcher zahlreiche gleichzeitige u. schnell aufeinander folgende Unterss. auszuführen gestattet, werden die Ergebnisse früherer Unterss. des Vfs. (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **2.** 290; C. **1921.** I. 841) bestätigt u. nach der Ansicht des Vfs. hiermit ein weiteres Beweismaterial für die überwiegende Bedeutung der $CO_2$ des Bodens gegenüber der der Atmosphäre oberhalb der Pflanzen für die Kohlenstoffernährung der Kulturpflanzen erbracht. (Die Technik in d. Landwirtsch. **5.** Heft 5. 1—8. Steglitz; Sep. v. Vf.) BERJU.

**E. Ramann**, *Die chemisch-physikalischen Wirkungen von Ätzkalk und kohlensaurem Kalk in Mineralböden.* Um die physikal. u. chem. Änderungen der Böden unter dem Einfluß von CaO u. $CaCO_3$ an reinen, im Boden vorkommenden Stoffen zu studieren, wurden von den Mitarbeitern des Vfs. **Hermann Sallinger**, **Josef Danzl** u. **Hugo Junk** experimentelle Unterss. über die Schwellenwerte der Fällungsreaktionen der Hydroxyde u. Carbonate des K u. Na, Ca(OH), $MgCO_3$ u. des $Ca(HCO_3)_2$ u. die Adsorption dieser durch Suspensionen von gereinigtem Quarzpulver ausgeführt, sowie der Basenaustausch der Permutite (vgl. RAMANN u. JUNK, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **114.** 90; C. **1921.** I. 170), die Zers. der Silicate durch $CO_2$, die Pufferwrkg. der sauren Carbonate (vgl. RAMANN, Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen **4.** 1922; C. **1923.** I. 479) studiert. Auf Grund der gewonnenen Untersuchungsergebnisse u. der in dieser Arbeit besprochenen Unterss. anderer Autoren werden von dem Vf. die Umsetzungen, welche in den Boden nach einer Düngung mit Mergel, bezw. mit CaO vor sich gehen, erklärt, u. Andeutungen über die zweckmäßige Verwendung der einen oder der anderen Kalkform unter bestimmten Bodenverhältnissen gegeben. In einem Anhange werden Formeln über den Abstand der Körner u. die Oberfläche der Bodenkörper (beides bezogen auf Quarz) abgeleitet. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **3.** Abt. A 257—71. München, Forschungsanst. f. Bodenkunde.) BERJU.

**Edward R. Speyer**, *Der Gebrauch von Naphthalin als Räucherungsmittel bei der Kontrolle des Rotspinners und anderer Schädlinge in Gurkenhäusern.* (Vgl. S. 1018.) Vf. setzt seine Verss. über das Abtöten von Ungeziefer in Gurkenhäusern durch Ausstreuen von *Naphthalin* fort. Bei einer Bodentemp. von 24° vernichtet fein ausgestreutes Naphthalin, das durch ein Sieb von 256 Maschen pro Quadratzoll gesiebt wurde, den Rotspinner (Tetranychus telarius L.) u. seine Eier in allen Entwicklungsstadien innerhalb von 24 Stdn. Gemahlenes Naphthalin verursachte oft ein Verdorren der Pflanzen. Naphthalindampf verflüchtigt sich zu schnell u. tötet nicht alle Milben. Die günstigste Menge, mit welcher beim Aus

streuen von gesiebtem Schuppennaphthalin die beste Wrkg. erzielt wurde, wa 3 Pfund auf 100 Fuß des Bodens, wenn die Atmosphäre feucht gehalten wurde Während der Beräucherung nehmen die Gurken oft einen Naphthalingeschmac an, den sie aber an der frischen Luft wieder verlieren. Nach diesem Verf. werde auch Holzläuse u. Grillen vernichtet. (Nature **114**. 193. Cheshunt, Herts.) BECKER

**Gordon Hart**, *Eine Untersuchung über den aufnehmbaren organischen Stickstof in gemischten Düngern.* Für die Best. des in neutraler $KMnO_4$-Lsg. unl. organ N empfiehlt Vf. Substanzmengen anzuwenden, die ungefähr 50 mg in W. unl. N entsprechen. Da bei Mischdüngern die Füllmasse u. besonders die nicht al Ammoniumphosphat anwesende $P_2O_5$ auf die $KMnO_4$-Lsg. einwirkt, sollen weiter vergleichende Unterss. über die für die Analyse anzuwendenden Substanzmenge ausgeführt werden. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**. 379—82. Talla hassae, Fla., Dep. of Agric.) BERJU.

**E. L. Larison**, *Bemerkungen über die Untersuchung von Doppelsuperphosphaten* Vf. macht auf einige scheinbar unwesentliche Abweichungen von den Vorschrifte der vereinbarten Methoden für die Unters. der Superphosphate aufmerksam, welch bei der Unters. der gewöhnlichen Superphosphate meist nur belanglose Differenze verursachen, aber bei der Unters. hochprozentiger Doppelsuperphosphate häufig z Beanstandungen führen. Hierzu gehören z. B. die zu feine Vermahlung de Materials, durch welche eine Entmischung der Proben herbeigeführt wird, un zweckmäßige Aufbewahrung der Proben vor der Unters. u. die nicht genau Neutralisierung der Lsg. des phosphorsauren Ammoniummolybdats vor der Fällung mit Magnesiamixtur. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**. 394—400 Anaconda, Mont.) BERJU.

**J. B. Mudge jr.**, *Bestimmung des Phosphors.* Durch zahlreiche Unterss. a Mehl- u. Pflanzenaschen wird nachgewiesen, daß in der von den amerikan. amtlichen Agrikulturchemikern vorgeschlagenen Methode (Assoc. Official Agr. Chemists Methods 1920, 18) die angegebene Digestionszeit von $^1/_4$ Stde. des phosphorsaure Ammoniummolybdats viel zu kurz bemessen ist, um die $P_2O_5$ sicher vollständig auszufällen. Bei den Unterss. des Vf. wurde eine vollständige Fällung der $P_2O$ erst durch Lsg. der Asche in konz. HCl u. Eindampfen der Lsg. zur Trockne nach Zusatz von 5—10 ccm $HNO_3$ nach 48std. Stehen des Phosphorsäure-molybdännd. bei 20° erreicht. Die Veraschung bei 600° anstatt bei 550° hatte keinen Einfluß auf die Ergebnisse. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7** 400—6. New York N. Y., Teichmann-Lab.) BERJU.

**W. R. G. Atkins**, *Die schnelle Bestimmung der nutzbaren Phosphate in Böden durch die Coeruleo-Molybdatreaktionen von Denigès.* Vf. verwendete die von DENIGÈS (vgl. C. r. soc. de biologie **84**. 875; C. **1921**. IV. 736) ausgearbeitete Methode zu Best. der in W. l. $P_2O_5$ des Bodens. Hierfür wurden 10 g lufttrockener durch ei 100 Maschensieb gegebener Boden 3 bis 4 Stdn. mit 50 ccm Leitwasser geschüttel u. 10 ccm des Extraktes bis zur Klärung zentrifugiert. 5 ccm der geklärten Fl werden auf 100 ccm aufgefüllt u. nach dem angegebenen Verf. untersucht. Diese Methode ermöglicht in Bodenextrakten 1 : 5 selbst nach 20facher Verd. die $P_2O_5$ z bestimmen. In gewöhnlichen $P_2O_5$-armen Böden ergibt ein 3 bis 4std. Extrahieren die gleichen Resultate wie eine 4 bis 7tägige Extraktionsdauer. In $P_2O_5$-reiche Böden scheint dagegen die Löslichkeit der $P_2O_5$ bei längerem Extrahieren de Bodens abzunehmen. (Journ. of Agric. Science **14**. 192—97. Plymouth, Marin Biolog. Lab.) BERJU.

**R. C. Roark**, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des wasserlöslichen Arsen in Bleiarsenat und Zinkarsenit.* 2 g trockenes (4 g Paste) $Pb_3(AsO_4)_2$ oder 1 g $Zn_3(AsO_3)_2$ werden mit 100 ccm W. 5 Min. gekocht u. auf 1 l aufgefüllt; 250 ccm des klaren Filtrates werden nach Zusatz von 3 ccm konz. $H_2SO$ auf etwa 100 ccm

eingedampft, 1 g KJ zugesetzt u. weiter auf etwa 40 ccm eingekocht. Nach dem Erkalten wird auf ungefähr 200 ccm aufgefüllt u. überschüssiges J durch 0,05-n. $Na_2S_2O_3$ entfernt, ohne Zusatz von Stärkelsg. bis zu diesem Punkt. Nach Neutralisieren mit $NaHCO_3$ u. weiterem Zusatz von 4—5 g von diesem wird unter Anwendung von Stärkelsg. als Indicator mit J-Lsg. bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Aus der Anzahl der verbrauchten ccm der n. J-Lsg. wird der %-Gehalt an in W. l. As der Probe berechnet. Vergleichende Unterss. ergaben eine für prakt. Zwecke genügende Übereinstimmung mit den nach 24 std. Digerieren erhaltenen Ergebnissen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**. 322—27. Washington, D. C., Bureau of Chemistry.) BERJU.

**C. C. Hedges** und **W. A. Stone**, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Bleies und des Arsens in Bleiarsenat.* Pb-Best.: 0,7360 g der fein gepulverten Probe werden mit 20 ccm 6-n. $H_2SO_4$ unter fortwährendem Umrühren 10 Min. gekocht, hierauf 50 ccm W. u. 100 ccm 0,95%ig. A. zugesetzt u. weiter nach dem früher (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **1920**. 58) angegebenen Verf. behandelt. Bei Ggw. von Ca u. anderen unl. Stoffen ist diese Methode nicht anwendbar. As-Best.: Zu dem Filtrat von $PbSO_4$ werden 2 g NaJ zugesetzt, auf 250 ccm aufgefüllt u. in aliquoten Teilen As durch Titration mit 0,5-n. J bestimmt. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**. 321—22. Texas, College Station.) BERJU.

---

**Trojan Powder Company**, New York, übert. von: **Walter O. Snelling**, Allentown, *Düngemittel*, bestehend aus nitrierten Kohlenhydraten, wie nitrierter Stärke, Nitrocellulose u. dgl. unter Zusatz von Alkalinitraten oder $Ca(NO_3)_2$ u. gegebenenfalls Phosphaten, Kaliumsalzen u. dgl. (**A. P. 1497600** vom 25/2. 1922, ausg. 10/6. 1924.) KÜHLING.

**Leonard H. Englund** und **Leo Shapiro**, Minneapolis, Minnesota, V. St. A., *Rattenvertilgungsmittel.* Man vermischt eine wss. Lsg. von NaCN mit einer solchen von $ZnCl_2$ u. Sulfitcelluloseablauge. — Der ausgefallene, von l. Nebenprodd. durch Auswaschen befreite Nd. enthält HCN, Zn u. anorg. u. organ. Bestandteile der Sulfitablauge in unbekannter Zus. u. besitzt eine hohe u. schnelle abtötende Wrkg. auf *Ratten* u. ähnliche Schädlinge. (**A. P. 1498722** vom 12/5. 1923, ausg. 24/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**David S. Pratt**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung eines arsenhaltigen Waschmittels zur Vernichtung von Ungeziefer an Vieh.* Wss. Lsgg. von Alkaliarseniten, Seifen u. Alkaliphenolaten werden in Form eines feinen Nebels in einen beheizten Raum gespritzt. — Das trockene, aus einem Gemisch von $Na_3AsO_3$ oder $K_3AsO_3$, Na- oder K-Seife u. den Alkalisalzen von Phenolen oder Kresolen oder deren Nitro-, Chlor- oder Sulfoderivv. bestehende feingepulverte Prod. ist in W. ll. u. dient in Form dieser Lsgg. zu Waschungen von Rindvieh oder Schafen, zwecks Abtötung von Zecken (Schafläusen). (**A. P. 1498639** vom 2/12. 1919, ausg. 24/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**E. Burgess**, *Physikalische Eigenschaften von Materialien. I. Festigkeits- und ähnliche Eigenschaften von Metallen und Holz.* Das Bureau of Standards veröffentlicht eine tabellar. Zusammenstellung der physikal. Eigenschaften von Konstruktionsmaterialien, nämlich der reinen u. techn. Metalle, der wichtigsten Legierungen u. einer Anzahl Hölzer. (Circular of the Bureau of Standards Nr. 101. 1—204. Washington.) LÜDER.

**George J. Young**, *Die vereinigte Verde-Hütte.* Vf. beschreibt eine Anlage, wo ein Kupferkies mit 4,8—5,5% Cu, 1,8—3% Ag u. 0,05—0,07% Au in der üblichen Weise auf Anoden-Cu verarbeitet wird. Auch eine Cottrellsche Ent-

staubungsanlage wird eingehend erläutert. (Engin. Mining Journ.-Press **118**. 97 bis 101.) LÜDER.

**K. Harnickell**, *Über die Betriebsergebnisse mit Semmelsteinen auf der Sophienhütte der Buderusschen Eisenwerke in Wetzlar a. d. Lahn.* Semmelsteine von 120 × 120 mm von WUNDERLICH in Dresden werden statt eines Teiles des Gitterwerkes von Winderhitzern (Cowpern) in diesen lose aufgeschichtet. Sie vergrößern deren Heizfläche u. schon 2 m Semmelsteinhöhe verbesserten den Wirkungsgrad wesentlich. Ein Cowper mit 5,5 m hoher Füllung von Semmelsteinen ließ sich auch nach langer Windperiode u. dabei sehr niedriger Endtemp. in kurzer Zeit wieder gut aufheizen. Solche Cowper eignen sich daher für 2-Cowperbetrieb. Bei normalem Betrieb kann man den durch einen steigenden Meter Semmelsteine erhöhten Widerstand mit 2,5 mm Wassersäule annehmen. Bei großen Schütthöhen wächst natürlich der Widerstand im Winderhitzer. Durch Wahl eines größeren Steinformats wird dieser Nachteil verringert. Gleichzeitig wird das Verhältnis Steingewicht zu Heizfläche günstiger, so daß mit längerem Anhalten der Windtempp. zu rechnen ist. — In der Erörterung des Vortrages bestätigte P. HESKAMP die Ergebnisse, TILMANN berichtete über Zerstörung der Steine nach viermonatigem Betriebe, H. SCHMALENBACH hielt die Semmelsteine für die Industrie für erledigt. A. WAGNER berichtete dagegen über gute Erfolge. (Stahl u. Eisen **44**. 846—54.) NEUFELD.

**Eduard Maurer**, *Über ein Gußeisendiagramm.* Nach theoret. Überlegungen entstand ein Gußeisendiagramm, das in 3 Gruppen die Gefügebestandteile von I weißem, II grauem perlitischen u. III grauem ferritischen Gußeisen, u. zwar für I: Eisencarbid mit Perlit (Ledeburit), für II: Graphit mit Perlit, für III: Graphit mit Ferrit enthält. Die Si-Gehalte wurden auf der X-Achse, die C-Gehalte auf der Y-Achse aufgetragen. Für die Y-Achse wurde der eutekt. Punkt A mit 4,3% C u. auf der X-Achse der Punkt B mit 2% Si festgelegt, da früher gefunden war, daß Stahle mit 2% Si sicher bis 1% C ohne Graphitabscheidung gießbar sind. Punkt C mit 7% Si auf der X-Achse entnahm Vf. dem Diagramm für Si-Stähle von GUILLET. Die auf Anregung von A. RYS entnommenen Verss. u. Überlegungen zur Aufstellung des Gußeisendiagramms führten zu einem „Spezialguß", der bei rein perlit. Gefüge weitgehend von der Abkühlungsgeschindigkeit unabhängig ist, hervorragende Festigkeitseigenschaften hat u. den höchsten Ansprüchen genügt. (Kruppsche Monatshefte **5**. 115—22.) NEUFELD.

**Adolf Fry**, *Verziehungsfreie Oberflächenhärtung von Sonderstahl.* Sonderstähle mit Gehalt an Cr, Ti u. anderen Legierungselementen nehmen durch eine langdauernde besondere Glühbehandlung bei niedriger Temp. aus stickstoffabspaltenden Körpern (wie $NH_3$) Stickstoff auf (Nitrierung) u. werden dadurch gehärtet, ohne daß nachfolgendes Abschrecken, wie sonst bei den üblichen Härtungsverff. unvermeidlich, erforderlich ist. Die Festigkeitseigenschaften des Sonderstahles sind in weitestem Maße regelbar. Die Werkstücke können vor dem Härten fertig bearbeitet werden, denn spannungsfrei eingesetzte verziehen sich nicht bei der Oberflächenhärtung durch Nitrieren. Nitrierter Stahl erleidet keine Formänderung durch Altern u. nimmt hohe Politur an. Die durch Nitrieren erreichbare Härte läßt sich weit abstufen u. bis zu Härtezahlen steigern, die mit anderen Stahlhärtungsverff. nicht erreichbar sind. Durch die Feile werden nitrierte Oberflächen nicht angegriffen. Anwendungsgebiete sind: Hoch beanspruchte Getriebe, Laufflächen von Wellen, Spindeln usw., Lehren, Meßwerkzeuge. In einer Zahlentafel ist der Einfluß der Zusätze zum Fe auf die Nitrierungshärte zusammengestellt. (Gewerbefleiß **103**. 114—18.) NEUFELD.

**John L. Haughton** und **W. T. Griffiths**, *Einige Anwendungen des Fadenregistrierapparates zur Messung physikalischer Eigenschaften.* Beschreibung einiger

Verff. der Anwendung des Registrierapp. zur Aufzeichnung von Veränderungen des Ausdehnungskoeffizienten u. des spezif. Widerstandes von Metallen u. von Legierungen mit der Temp. Ferner wird ein Verf. angegeben, um aus der Zeit-Temp. u. der Zeit-Eigenschaftskurve die Temp.-Eigenschaftskurve herzuleiten. (Journ. Scient. Instruments **1**. 225—33. Woolwich, Research Dep.) BÖTTGER.

**H. Ogden**, *Flußmittelprobleme beim Schweißen von Stahl mit Hilfe des metallischen Lichtbogens.* Vf. empfiehlt die Anwendung von Flußmitteln beim Schweißen von Stahl nach eingehender Betrachtung der Arbeitsbedingungen. (Metal Ind [London] **25**. 132—33.) LÜDER.

**A. W. Bryant**, *Eisenschmelzen in Zwillingsöfen.* Zwei elektr. Öfen sind auf einer drehbaren Grundplatte montiert u. werden abwechselnd von einem einzigen Satze feststehender Elektroden beheizt. Jeder Ofen faßt 1,5 t. Während der Inhalt des ersten Ofens schmilzt, wird der zweite in die Kokillen entleert u. neu beschickt. Hierdurch wird die elektr. Ausrüstung der Öfen doppelt ausgenützt. (Foundry **52**. 556—59.) LÜDER.

**William Voss**, *Schwierigkeiten beim Vernickeln.* (Metal Ind. [London] **25**. 124 bis 126. — C. **1924**. II. 398.) LÜDER.

---

**Minerals Separation North American Corporation**, New York, übert. von: **Stanley Tucker**, London, und **Edwin Edser**, Brockley, London, *Konzentration von Erzen mittels des Schaumschwimmverfahrens.* Man vermischt den Erzbrei mit einem Schaumerzeugungsmittel, welches dadurch erhalten wird, daß man Substanzen, welche zur B. von Seifen geeignet sind, mit Alkalisulfiden in Rk. bringt, u. leitet dann Luft oder Gas durch den Erzbrei. (**A. P. 1497310** vom 20/11. 1919, ausg. 10/6. 1924.) OELKER.

**J. G. Aarts**, Dougen, Holland, *Aufarbeitung von Eisenerzen.* Der benutzte Ofen besteht in seinem oberen Teil aus einer mittleren Kammer, durch welche der Brennstoff, u. einer diese umgebende zweiten Kammer, durch die das gegebenenfalls mit Zusätzen vermischte Erz in den unteren Ofenraum herabsinken. In diesen Raum mündet das Zuführungsrohr für Gebläseluft, ein Rohr, durch welches Abgase aus dem oberen Ofenraum zurückgeführt werden u. gegebenenfalls ein Rohr zur Zuleitung von Wasserdampf, der mit dem glühenden Brennstoff Wassergas bildet. Der obere Ofenraum kann durch wagerechte Wände geteilt sein, um die aufsteigenden reduzierenden Gase zur Zurücklegung eines schneckenförmig gewundenen Weges zu zwingen. (**E. P. 215724** vom 31/3. 1924, Auszug veröff. 9/7. 1924. Prior. 8/5. 1923.) KÜHLING.

**Henry Edwin Coley**, London, *Reduktion von Oxyden, Erzen u. dgl.* Die zu reduzierenden zerkleinerten Erze durchwandern einen Drehrohr- oder anderen geeigneten Ofen, werden dabei auf Tempp. erhitzt, welche die zur Red. erforderlichen nicht übersteigen u. in diesem Zustande werden Stoffe, wie Rohpetroleum, Stein- oder Braunkohle, Torf o. dgl. in sie hineingeblasen, wobei diese sich unter B. von „naszierendem" C zersetzen, welcher die Red. in besonders wirksamer Weise hervorruft. Vorzugsweise wird ein senkrechter Ofen benutzt, welcher eine Anzahl gegeneinander versetzter Böden enthält, welche von Zeit zu Zeit gesenkt werden, um das Gut auf den darunter liegenden Boden zu befördern. Das Rohpetroleum usw. wird durch gekühlte Röhren eingeblasen, welche dicht oberhalb der unteren dieser Böden münden. (**E. P. 215400** vom 10/11. 1922, ausg. 5/6. 1924.) KÜHLING.

**American Manganese Steel Co.**, Chicago, *Schmelzen von Manganstahlabfällen.* Um Verluste an Mn beim Zusammenschmelzen von Manganstahlabfällen zu vermeiden, erfolgt das Verschmelzen unter möglichstem Luftabschluß unter einer Decke von geschmolzener Schlacke u. unter Erzeugung oder Schmelzen von metall.

Fe in der Nachbarschaft oder oberhalb der Schlackendecke, wobei das fl. Fe in die Schlacke fließt u. den oxydierenden Einfluß ausschaltet, welchen diese auf den Manganstahl ausüben könnte. Zu diesem Zweck wird z. B. das Ofenfutter in der Höhe der Schlackendecke u. darüber aus Dolomitziegeln hergestellt, welche mit Mänteln von Eisenblech ausgestattet sind. (E. P. **215895** vom 13/3. 1923, ausg. 12/6. 1924. A. P. **1494011** vom 7/12. 1922, ausg. 13/5. 1924.) KÜHLING.

**Edwin Corning**, Kenwood, und **Percy A. E. Armstrong**, Loudonville, V. St. A., *Werkzeugstähle*, enthaltend neben Fe 1,05—1,2% C, 0,85—1,1% Si, 0,85—1,1% Mo, 0,85—1,1% Cr, 0,15—0,3% V u. weniger als 0,5% Mn, z. B. 1,1% C, 1% Si, 1% Cr, 1% Mo, 0.25% V u. 0,25% Mn. Die Stähle sind von großer Härte u. leiden nicht durch Gebrauchstempp. von etwa 350°. (A. P. **1496978** vom 29/10. 1920, ausg. 10/6. 1924.) KÜHLING.

**Edwin Corning**, Kenwood, und **Percy A. E. Armstrong**, Loudonville, V. St. A., *Werkzeugstähle*, bestehend aus Fe, C, Si, Cr, Mo u. gegebenenfalls Mn, V u. Co. Die Stähle zeichnen sich durch große Härte u. dadurch aus, daß sie durch stärkere, beim Gebrauch eintretende Erhitzung nicht leiden. (A. P. **1496979** vom 29/10. 1920 u. A. P. **1496980** vom 5/1. 1922, ausg. 10/6. 1924.) KÜHLING.

**William Bertin Brookfield**, Syracuse, V. St. A., *Herstellung von Schnellstahl.* Die Rohstoffe werden in einem elektr. Ofen unter einer Schlackendecke zu einer gleichmäßigen M. zusammengeschmolzen, diese in eine Anzahl kleinerer feuerfester Tiegel übergeführt, u. hier wieder unter einen gegen oxydierende u. den Einfluß der Feuerungsgase schützenden Schlackendecke 20—30 Min. bei etwa 1650° erhitzt. Während des Erhitzens in dem Tiegel steigen nichtmetall. Verunreinigungen an die Oberfläche, vereinigen sich mit der Schlacke u. werden mit dieser abgeschöpft. Der Rückstand wird dann in Formen gegossen. (A. P. **1497889** vom 16/6. 1922, ausg. 17/6. 1924.) KÜHLING.

**Climax Molybdenum Company**, übert. von: **W. Norman Bratton**, New York, *Stahllegierungen*, welche durch Zusammenschmelzen von Fe mit Ni, Mo u. Mn, gegebenenfalls unter zweckentsprechender Ergänzung des vorhandenen Gehalts an C u. Si erhalten werden. Der Zusatz von Mn verhindert die Entmischung der Legierungen. (A. P. **1498071** vom 5/12. 1923, ausg. 17/6. 1924.) KÜHLING.

**William Clyde Bassett**, Long Beach, V. St. A., *Härtungsmittel für Stahl*, bestehend aus Mehl von hartem Holz, gepulverter Holzkohle, $Na_2CO_3$ u. $MgCO_3$, zweckmäßig 24 Teilen Holzmehl, 10 Teilen Holzkohle u. je 1 Teil $Na_2CO_3$ u. $MgCO_3$. Die zu härtenden Gegenstände werden innerhalb der in einem Behälter befindlichen Mischung auf etwa 870—925° erhitzt, dann außerhalb der Mischung von neuem auf diese Tempp. erhitzt u. nach dem erneuten Abkühlen noch einem der üblichen Härtungsverf. unterworfen. Sie werden dadurch so hart, daß sie mit Leichtigkeit Glas schneiden. (A. P. **1499285** vom 18/11. 1922, ausg. 24/6. 1924.) KÜHLING.

**Friedr. Krupp Akt.-Ges.**, Essen-Ruhr, *Stahllegierung für die Herstellung von Gegenständen, die hohe Widerstandsfähigkeit gegen den bei hoher Temperatur und hohem Druck erfolgenden Angriff von schwefliger Säure erfordern.* (D. R. P. **399806** Kl. 18b vom 3/8. 1922, ausg. 29/7. 1924. — C. **1924**. I. 104. [E. P. 201915].) KÜ.

**Charles Billington**, Stoke-on-Trent, *Eisenchromlegierungen.* Roheisen wird durch Verschmelzen mit $Fe_2O_3$ so weit als möglich von vorhandenem C befreit, 7—20% Cr in Form von Ferrochrom zugegeben, die Legierung durch Zusatz von Mn, Al, Mo, V oder B von $O_2$ befreit u. in Formen gegossen. Das Erzeugnis zeichnet sich durch Zugfestigkeit, leichte Bearbeitbarkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen atmosphär. Einflüsse u. Seew. aus. (E. P. **216766** vom 29/9. 1923, ausg. 26/6. 1924.) KÜHLING.

**A. A. Ossa**, Santiago, Chile, *Verarbeitung kupferhaltiger Stoffe.* Aus den Stoffen wird mittels $H_2SO_4$ eine Lsg. von $CuSO_4$ gewonnen, etwa vorhandenes Ag als

AgCl abgeschieden, u. die Lsg. mit überschüssiger $SO_2$, $H_2SO_4$ u. HJ behandelt. Das abgeschiedene CuJ wird in Ggw. von $O_2$ oder $O_2$ abgebenden Stoffen wie CuO, erhitzt oder mit NaOH oder $Na_2CO_3$ behandelt, wobei CuO, $Cu_2O$, $Cu(OH)_2$ oder Carbonat u. $J_2$ oder NaJ entsteht. Aus letzterem wird in bekannter Weise $J_2$ gewonnen. Das $J_2$ wird mittels $SO_2$ u. W. in HJ verwandelt, welcher zur Bereitung weiterer Mengen von CuJ dient. (E. P. **215439** vom 7/2. 1923, ausg. 5/6. 1924.) KÜ.

**George Waldron Edwards** und **Henry Thomas Durant**, London, *Verarbeitung oxydierter Kupfererze oder -verbindungen.* Zwecks späteren Auslaugens mit $NH_3$ u. $NH_4$-Salzen, besonders $(NH_4)_2CO_3$, enthaltenden wss. Lsgg. werden die fein gepulverten Rohstoffe mit kohlenstoffhaltigen MM., wie Kohle, Holzmehl, Stroh o. dgl. gemischt u. unter zeitweiligem Rühren etwa 1 Stde. lang bei 300 bis höchstens 550° in einer oxydierenden Atmosphäre erhitzt. Hierauf wird die M. von neuem gepulvert. (E. P. **216462** vom 27/12. 1922, ausg. 19/6. 1924.) KÜHLING.

**George Waldron Edwards** und **Henry Thomas Durant**, London, *Aufarbeiten von Oxyde enthaltenden Kupfer- oder Zinkerzen oder -verbindungen.* Die zerkleinerten Rohstoffe werden mit wss. Lsgg., welche $NH_3$ u. $NH_4$-Salze, vorzugsweise $(NH_4)_2CO_3$ enthalten, bei Tempp. ausgelaugt, bei denen eine wesentliche Zers. des $NH_4$-Salzes nicht erfolgt. Die erhaltene Lsg. wird von ungel. Teilen getrennt u. auf Metall oder Salze verarbeitet. (E. P. **215802** vom 20/11. 1922, ausg. 12/6. 1924.) KÜ.

**Metal & Thermit Corporation**, Chrome, V. St. A., übert. von: **Georg Grube**, Stuttgart, *Herstellung von reinem Chrom durch Elektrolyse.* Als Elektrolyt dient eine wss. Lsg., welche das l. Chromoxydsalz einer von der $H_2CrO_4$ verschiedenen Säure, überschüssiges $Cr(OH)_3$ u. $CrO_3$ in einer Menge enthält, welche wenigstens doppelt so groß ist als die Menge des überschüssigen $Cr(OH)_3$ u. des Chromoxydsalzes zusammen. Die Anoden bestehen aus $PbO_2$, als Kathoden dienen Eisenblech, vernickeltes Fe, Cu o. dgl. Das entstehende Cr setzt sich auf den Kathoden als festhaftender Überzug ab. An der Kathode zu $Cr(OH)_3$ reduziertes $CrO_3$ wird an der Anode wieder oxydiert. Im Bedarfsfall wird festes $CrO_3$ nachgegeben. (A. P. **1496845** vom 13/4. 1923, ausg. 10/6. 1924.) KÜHLING.

**Anselmo Ortiz Rodriguez**, Valverde de Leganés, Spanien, *Legierungsähnliche Gemische aus Metallen verschiedener Härte.* (D. R. P. **399774** Kl. 40b vom 12/7. 1922, ausg. 29/7. 1924. — C. **1923**. IV. 921.) KÜHLING.

**Anthony G. de Golyer**, Brooklyn, V. St. A., *Legierungen.* Die Legierungen enthalten als wesentlichste Bestandteile Fe, Cr, B u. C. Neben diesen Hauptbestandteilen können vorhanden sein Si, Ca, W, Mo, Al, Mn, Ni, Co, Ti, V, U, Zr u. gegebenenfalls geringe Mengen von P u. Schwefel. Die Legierungen sind durch hohe Zugfestigkeit, Beständigkeit gegen Rostbildner u. andere chem. Einflüsse u. dgl. ausgezeichnet. (A. P. **1493191** vom 16/11. 1922, ausg. 6/5. 1924.) KÜ.

**Anatmos Metals and Furnace Corporation**, New York, übertr. von: **Jean H. L. de Bats**, Whitman, V. St. A., *Verbinden von harten und weicheren Stählen.* Die, z. B. zu Werkzeugen zu vereinigenden Stähle werden, zweckmäßig in einer nicht oxydierenden Atm., einzeln geschmolzen, hierauf zunächst der geschmolzene harte u. unmittelbar darauf der fl. weichere Stahl in eine geeignete Form gegossen. Nach dem Erkalten sind die Stähle fest miteinander verbunden. (A. P. **1494775** vom 4/3. 1920, ausg. 20/5. 1924.) KÜHLING.

**Charles E. Abraham**, Detroit, V. St. A., *Rostschutzmittel*, bestehend aus $Ba(NO_3)_2$, ZnO, $Sb_2O_3$, $C_2O_4H_2$, $H_3PO_4$ u. W. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt, der gegen Rost zu schützende Gegenstand hineingelegt u. 40 Min. bis $2^1/_2$ Stdn. in der sd. Lsg. belassen. (A. P. **1493012** vom 10/5. 1917, ausg. 6/5. 1924.) KÜHLING.

**Vern C. Bartlett**, Joplin, V. St. A., *Sicherung der Radreifen u. dgl. von Motorfahrzeugen vor Rost.* Die zu schützenden Teile werden mittels h. starker NaOH

gereinigt, mit W. u. Säure gewaschen, dann mit einer konz. wss. Lsgg. von $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ u. Glycerin behandelt u. schließlich in geschmolzenes Sn getaucht. (A. P. **1498259** vom 12/9. 1922, ausg. 17/6. 1924.) KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**Standard Development Company**, Delaware, übert. von: **Hyym. E. Buc**, Roselle, New Jersey, V. St. A., *Reinigen und Geruchlosmachen von Isopropylalkohol.* Das durch Cracken von Mineralölen erhältliche Propylen u. der aus diesem gewonnene Isopropylalkohol besitzen einen unangenehmen, hartnäckig anhaftenden Geruch, verursacht vermutlich durch Beimengungen von S-Verbb. unbekannter Zus. Dieser Geruch läßt sich durch Behandeln des rohen Isopropylalkohols mit Hypochloriten, wie NaOCl, $Ca(OCl)_2$, zweckmäßig in Ggw. von freiem Alkali, vollständig beseitigen. — Man versetzt z. B. den Isopropylalkohol mit einer wss. 5% NaOCl u. 10—15% NaOH enthaltenden Lsg., rührt das Gemisch gut durch, läßt ½—1 Stde. stehen u. dest. den Alkohol ab. (A. P. **1498229** vom 18/1. 1923, ausg. 17/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Chadeloid Chemical Company**, West Virginia, übert. von: **Benjamin T. Brooks**, Bayside, New York, V. St. A., *Herstellung von Halogenhydrinen.* Man läßt olefinhaltige Gase unter Druck auf eine wss. HOCl-Lsg. in Ggw. einer mit W. nicht mischbaren Gasolinfraktion, Kp. 100—110°, einwirken. — Durch den Zusatz des Gasolins oder von Bzl., Kerosin, in denen die Olefine leichter l. sind als in W., werden die Ausbeuten an *Glykolchlorhydrin* u. dessen *Homologen* wesentlich gesteigert. (A. PP. **1498781** u. **1498782** vom 21/8. 1919, ausg. 24/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Seth B. Hunt**, Mount Kisco, New York, übert. von: **Alfred A. Wells**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Aceton und anderen Ketonen.* Man leitet Dämpfe von sek. Alkoholen im Gemisch mit $O_2$-haltigen Gasen u. Wasserdampf über einen auf ca. 425—480° erhitzten Katalysator. — Es werden vorzugsweise die aus beim Cracken von Petroleum gewonnenen Olefinen hergestellten Alkohole, wie Isopropylalkohol, sekundärer Butylalkohol oder Mischungen aus Isopropyl- u. Isobutylalkohol, verwendet. Als Katalysatoren eignen sich besonders Cu, das sich auf metall. Trägern, wie Ni, Ni-Cr, Monelmetall, befindet, ferner Fe, Ag, Pt, Pt-Schwarz, Oxyde des Sn, Cr, Co, V, oder Gemische dieser Metalle oder deren Oxyden. Man leitet z. B. ein auf 65° erhitztes Gemisch aus Isopropylalkohol u. Luft über Cu-Röhrchen, die auf 425—480° erhitzt sind. Etwa 75% des Alkohols werden in *Aceton* übergeführt. Bei Verwendung von Cu-plattierten Fe-Stückchen werden 60%, bei derjenigen von Stahlwolle 55% u. von platiniertem Asbest als Katalysator etwa 45% des Alkohols in *Aceton* umgewandelt. Analog erhält man aus sek. Butylalkohol *Methyläthylketon* u. aus einem Gemisch von Isopropyl- u. Isobutylalkohol mit Spuren höherer Alkohole ein Gemisch aus *Aceton*, *Methyläthylketon* u. etwas *Diäthylketon.* (A. P. **1497817** vom 13/8. 1918, ausg. 17/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., übert. von: **Max Bockmühl**, Höchst a. M., und **Adolf Schwarz**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Amiden α-alkylierter Säuren.* α-Halogenfettsäuren der allgemeinen Formel: $C(R)_2 \cdot (Halogen) \cdot CO_2H$ (R = Alkyl) oder deren Derivv., wie die Ester oder Nitrile, werden in Ggw. von Schwermetallen mit Alkylhalogeniden kondensiert u. die so entstandenen trialkylierten Carbonsäuren, deren Ester oder Nitrile in die zugehörigen Amide übergeführt. — Z. B. wird Diäthylbromacetonitril, $C(C_2H_5)_2(Br) \cdot CN$, mit Xylol u. Cu-Pulver 8 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Man filtriert die Lsg., dest. das Xylol ab u. fraktioniert den Rückstand. Das entstandene *Tetra-*

$(C_2H_5)_2C \cdot CN$
$(C_2H_5)_2C \cdot CN$

*äthylbernsteinsäuredinitril* (nebensteh. Formel), F. 51°, Kp.$_{10}$ 151—153°, ll. in organ. Lösungsmm., beständig gegen $KMnO_4$, liefert beim Behandeln mit $H_2SO_4$ das *Tetraäthylbernsteinsäurediamid*, F. 49°. — Analog erhält man aus Bromdiäthylessigsäureäthylester den *Tetraäthylbernsteinsäurediäthylester*, gegen $KMnO_4$ beständiges Öl, Kp.$_{10}$ 158°, der beim Erhitzen mit alkoh. $NH_3$ ebenfalls in das *Diamid* übergeht. — Erhitzt man das Diäthylbromacetonitril mit Allylbromid, Cu-Pulver u. Toluol unter Rückfluß, so erhält man das *Diäthylallylacetonitril*, $C(C_2H_5)_2 \cdot (C_3H_5) \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 83—84°, das beim Verseifen mit alkoh. KOH das *Diäthylallylacetamid*, aus Ä.-Gasolin Krystalle, F. 80°, Kp.$_{10}$ 155°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm., liefert. Das Verf. führt zu Verbb., die, wie das Diäthylallylacetamid, auf anderen Wegen überhaupt nicht erhältlich sind u. sich durch starke *hypnot. Wrkg.* auszeichnen. (**A. P. 1482343** vom 14/8. 1922, ausg. 29/1. 1924. **E. P. 210809** vom 12/8. 1922, ausg. 6/3. 1924. **Schwz. P. 100319** vom 25/7. 1922, ausg. 16/8. 1923. D. Prior. 29/7. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

**The Goodyear Tire & Rubber Company**, übert. von: **William G. O'Brien**, Akron, Ohio, *Ununterbrochene Herstellung von Thioharnstoffen.* Man leitet das Amin, Anilin, u. $CS_2$ in einen Reaktionsturm, dessen Temp. über dem F. des Reaktionsprod. liegt; der Reaktionsturm besteht aus mehreren Kammern, die einzeln heizbar sind, die einzelnen Kammern sind mit Überlaufrohren versehen, durch welche die Fl. in die darunter liegende Kammer fließt; das Amin wird in die oberste Kammer, $CS_2$ in den unteren Teil des Turms geleitet, der gebildete $H_2S$ entweicht aus der obersten Kammer. Das Reaktionsprod. wird aus der untersten Kammer in ein Gefäß mit Bzl. geleitet, hierbei krystallisiert der Diphenylthioharnstoff in feinen Krystallen aus, nach dem Reinigen von Anilin durch Waschen mit Bzl. wird getrocknet; zur Beschleunigung der Rk. kann man dem Anilin etwas Diphenylthioharnstoff zusetzen. (**A. P. 1482317** vom 13/12. 1920, ausg. 29/1. 1924.) FRANZ.

**Les Établissements Poulenc Frères**, Paris, *Herstellung des Amids der Phenylaminoacetoxyisobuttersäure-p-arsinsäure.* Chloroxyisobuttersäure, $Cl \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot (OH) \cdot CO_2H$, wird in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß mit $CH_3COCl$ versetzt u. nach Beendigung der HCl-Entw. $^1/_2$ Stde. erwärmt. Hierauf gibt man zu dem Reaktionsgemisch unmittelbar $SOCl_2$, wobei nochmals HCl-Entw. erfolgt, u. erhitzt wieder $^1/_2$ Stde. Das überschüssige $CH_3COCl$ u. $SOCl_2$ werden abdest. u. der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das *Chlorid der Chloracetoxyisobuttersäure*, $Cl \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot (O \cdot COCH_3) \cdot COCl$, Kp.$_{12}$ 95°, wird in absol. Ä. gel., die Lsg. mit Eis gekühlt u. trockenes $NH_3$-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Der reichlich entstandene Nd. von $NH_4Cl$ wird abfiltriert u. der Ä. verdampft, wobei sich ein krystallin. Rückstand, das *Chloracetoxyisobuttersäureamid*, aus Bzl. Krystalle, F. 117°, ausscheidet. Gibt man zu einer wss. Lsg. von p-aminophenylarsinsaurem Na dieses Amid u. erhitzt $^3/_4$ Stdn. unter Rückfluß, so scheidet sich eine krystallin. M. ab, die nach dem Ansäuern mit konz. HCl u. Umkrystallisieren aus W. das *Amid der Phenylaminoacetoxyisobuttersäure-p-arsinsäure*, $C_6H_4 \cdot (AsO_3H_2)^1 \cdot (NH \cdot CH_2 \cdot C[CH_3] \cdot [O \cdot COCH_3] \cdot [CO \cdot NH_2])^4$, darstellt u. beim Neutralisieren mit 25%ig. NaOH, sowie Zugabe von A. das Na-Salz, Blättchen, liefert. Das stark desinfizierende Eigenschaften besitzende Prod. findet therapeut. Verwendung. (**F. P. 543112** vom 2/3. 1921, ausg. 28/8. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik Flora**, Dübendorf b. Zürich, Schweiz, *Darstellung des p-Aminobenzoesäure-2-methyl-4-diäthylaminopentylesters.* 2-Methyl-4-diäthylaminopentanol-5 wird mit p-Nitrobenzoylhalogeniden behandelt u. der so entstandene p-Nitrobenzoesäureester reduziert. — Z. B. wird eine Lsg. von 2-Methyl-4-diäthylaminopentanol(5) $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(N[C_2H_5]_2) \cdot CH_2OH$ in Chlf. mit p-Nitro-

benzoylchlorid versetzt u. auf 100° erhitzt. Durch Red. des *p-Nitrobenzoesäuremethyldiäthylaminopentylesters, Chlorhydrat* aus A.-Ä. Krystalle, F. 163°, mit Sn u. HCl bezw. katalyt. mit $H_2$ in Ggw. von Pt-Mohr erhält man den entsprechenden *p-Aminobenzoesäureester* $CH_3 \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot CH(N[C_2H_5]_2) \cdot CH_2O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, *Chlorhydrat* in W. mit neutraler Rk. ll. Krystalle, F. 190°. — In analoger Weise läßt sich der *p-Aminobenzoesäuremethyldimethylaminopentylester* gewinnen. (**Schwz. P. 102142** vom 14/7. 1922, ausg. 16/11. 1923. **E. P. 200810** vom 4/7. 1923, ausg. 12/9. 1923. Schwz. Prior. 14/7. 1922. **F. P. 567851** vom 26/6. 1923, ausg. 11/3. 1924. Schwz. Prior. 14/7. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**Semet Solvay Company**, Solvay, New York, übert. von: **Chauncey C. Loomis**, New York, V. St. A., *Herstellung von Cumarin.* Salicylaldehyd wird durch Erhitzen mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid in üblicher Weise kondensiert u. das Reaktionsgemisch in eine frisch hergestellte überschüssige $Ca(OH)_2$-Lsg. eingegossen. Man erhitzt kurze Zeit, um etwa anwesende Acetylderivv. zu verseifen u. $CH_3CO_2H$ u. Essigsäureanhydrid in Ca-Acetat umzuwandeln. Das Cumarin geht ohne Aufspaltung des Ringes als Ca-Salz in Lsg., die h. filtriert wird. Nach Auswaschen des Filterrückstandes mit h. W. wird die Lsg. konz. u. mit HCl angesäuert, wobei sich das *Cumarin* als sofort erstarrendes Öl abscheidet u. von der Mutterlauge getrennt wird. Durch Dest. im Vakuum u. Krystallisation wird es völlig rein erhalten. (**A. P. 1437344** vom 23/6. 1921, ausg. 28/11. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**The Barrett Company**, New York, übert. von: **David Foster Gould**, Cornwells, Pennsylvania, V. St. A., *Reinigen aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Die geschmolzenen KW-stoffe, wie *Naphthalin, Fluoren* oder *Acenaphthen,* werden mit $H_2SO_4$ gewaschen u. hierauf in Ggw. einer wss. Alkalilsg. zur Krystallisation gebracht. — Z. B. wird geschmolzenes unreines Naphthalin unter Bewegung mit $H_2SO_4$ 66° Bé. gewaschen. Man läßt absitzen u. zieht die Säure ab. Gegebenenfalls wird das Auswaschen mit $H_2SO_4$ einige Male wiederholt. Hierauf wird das geschmolzene Naphthalin in ein 27%ig. NaOH-Lsg. enthaltendes Krystallisationsgefäß gepumpt u. durch Kühlen zum Krystallisieren gebracht. Wesentlich ist, daß das NaOH in einer etwas größeren als zur Neutralisation der Säure erforderlichen Menge zur Anwendung gelangt. Schließlich zieht man die wss. Fl. von den Naphthalinkrystallen ab, wäscht diese zur Entfernung des NaOH u. anderer Verunreinigungen mit W. u. dest. das *Naphthalin* nochmals (hierzu vgl. auch GOULD u. Barett Company, A. P. 1441417; C. **1923.** II. 1131). (**A. P. 1481197** vom 3/11. 1922, ausg. 15/1. 1924. **E. P. 206484** vom 10/10. 1923, ausg. 31/11. 1923. A. Prior. 3/11. 1922. **F. P. 571908** vom 13/10. 1923, ausg. 26/5. 1924. A. Prior. 3/11. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**The Grasselli Chemical Company**, Cleveland, Ohio, V. St. A., übert. von: **Camille Vernet** und **Gabriel Rauch**, Genf, Schweiz, *Trennung der Anthrachinon-1,5- und -1,8 disulfosäure von isomeren Anthrachinon-α,β- und -β,β-disulfosäuren.* Das bei der Sulfonierung von Anthrachinon mit rauchender $H_2SO_4$ in Ggw. von $Hg_2SO_4$ erhältliche Sulfosäuregemisch wird mit $Na_2SO_4$ oder $NaHSO_4$ fraktioniert ausgesalzen. — Z. B. wird das Sulfosäuregemisch in eine konz. $Na_2SO_4$-Lsg. unter gutem Rühren einlaufen gelassen. Nach einiger Zeit krystallisieren die Na-Salze der *Anthrachinon-1,5- u. -1,8-disulfosäure* frei von den Na-Salzen der isomeren Säuren aus. Die beiden Säuren lassen sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in $H_2SO_4$ trennen. — Verd. man das Sulfosäuregemisch mit $H_2SO_4$ 66° Bé. u. kühlt ab, so krystallisiert die *Anthrachinon-1,5-disulfosäure* aus. Die filtrierte Mutterlauge wird mit W. verd. u. mit $Na_2SO_4$ u. $NaHSO_4$ versetzt. Das Gemisch wird einige Stdn. gerührt u. stehen gelassen, wobei die *Anthrachinon-1,8-disulfosäure* auskrystallisiert; oder man salzt diese Säure nach Entfernung der 1,5-Disulfosäure mit wss. $Na_2SO_4$-Lsg. aus der Mutterlauge aus, wobei die Na-Salze der

isomeren Säuren gel. bleiben. — Die mit $H_2SO_4$ aus dem Rohgemisch der Sulfosäuren abgeschiedene *Anthrachinon-1,5-disulfosäure* läßt sich noch weiter reinigen, indem man sie mit gesätt. $Na_2SO_4$-Lsg. u. festem $Na_2SO_4$ versetzt, bezw. in W. löst u. $Na_2SO_4$ sowie $NaHSO_4$ zugibt. Nach Rühren u. Stehenlassen scheidet sich das reine Na-Salz krystallin. ab. Die Trennung mit $Na_2SO_4$ u. $NaHSO_4$ erfolgt glatter u. vollständiger als durch Aussalzen des Sulfosäuregemisches mit KCl. (A. P. **1437571** vom 22/1. 1921, ausg. 5/12. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**Frossard** und **Mouette**, *Farbige Reserven unter Schwefelfarbstoffärbungen.* Man behandelt das mercerisierte Gewebe auf der Hotflue mit Resorcin- oder Resorcin- u. Ferrocyankaliumlsg. Dann druckt man bas. Farbstoffe auf, die in dem Phenol gel. u. mit der Reserve mit $ZnCl_2$ u. Formaldehyd versetzt sind. Man nimmt durch den Mather-Platt u. färbt dann h. mit dem in $Na_2S$ u. $Na_2CO_3$ gel. Farbstoff. Nach Entwickeln der Farbe wäscht, säuert u. seift man. Die in dieser Weise mit Resorcin-Formaldehyd fixierten bas. Farbstoffe sind bemerkenswert echt u. nicht zu vergleichen mit den durch Tannin oder Na-Wolframat fixierten. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **90**. 278.) SÜVERN.

**N. N. Woroshtzow**, *Über die Beziehungen zwischen der Konstitution von Naphthalinazofarbstoffen und ihrer Eigenschaft, pflanzliche Faser direkt zu färben.* (Forts. u. Schluß zu Rev. gén. des Matières colorantes etc. **28**. 34; C. **1924**. I. 2637.) Das Verh. von Farbstoffen mit der Gruppe $—N^2:NH^2$ u. $—N^2:N^2$ als Substituenten, anderer chinoider Konfigurationen von N-Gruppen, von nichtchinoiden Konfigurationen u. von OH-Substitutionen in den behandelten Gruppierungen wird besprochen. Als Ergebnisse faßt Vf. zusammen: Substantive Naphthalinazofarbstoffe haben im Naphthalinkern mindestens 2 N-haltige Gruppen, eine davon muß eine Azogruppe sein, die andere kann ebenfalls eine Azogruppe sein, aber auch $NH_2$ oder acidyliertes $NH_2$ oder $NO_2$. Dieses Paar N-haltiger Gruppen steht im Naphthalinkern in einer besonderen Anordnung. Die als cellulosephil bezeichneten Stellungen gehören zum Typ der Naphthochinone, obwohl es auch Beispiele für nichtchinoide Gruppierungen gibt. Bleibt eine Azogruppe erhalten u. wird eine zweite durch eine äquivalente O-haltige Gruppe ersetzt, so geht die Fähigkeit, substantiv zu färben, zurück. Von besonderem Interesse sind die direkten Monoazofarbstoffe der Naphthalinreihe mit J-Säure u. 2-Naphthol-7-acylaminoderivv. Es wurde eine erhebliche Anzahl substantiver Monoazofarbstoffe hergestellt, die zum größten Teil in ihrer Struktur u. ihrer Bildungsweise keine Ähnlichkeit mit J-Säurederivv. haben. Unter direkten Monoazofarbstoffen für Baumwolle fand Vf. zum ersten Male solche, deren Substitution in einer cellulosephilen Konfiguration mittels Azo- u. $NO_2$-Gruppen ausgeführt wurde. In diesen Gruppierungen wirkt die $NO_2$-Gruppe hinsichtlich des färber. Verh. wie die $NH_2$- u. Azogruppe. Für das substantive Verh. eines Naphthalinazofarbstoffs ist die Ggw. einer bestimmten diazotierbaren oder kupplungsfähigen Komponente im Molekül nicht wesentlich, die Stellung der N-haltigen Gruppen im Naphthalinkern bestimmt die Affinität zur Baumwolle. Der Einfluß gewisser Komponenten, z. B. der J-Säure, besteht darin, daß sie durch besondere Bildungsweisen die cellulosephilen Gruppierungen bewirkt. Andere Bildungsweisen unter Verwendung derselben Komponenten geben andere Resultate. Die J-Säure, die bekanntermaßen substantive Farbstoffe liefert, gibt, wenn sie diazotiert verwendet wird, Farbstoffe, die keine Affinität zur Baumwolle haben (LEVI). Die Farbstoffe enthalten nicht mehr das Paar N-haltiger Gruppen u. sind nicht mehr cellulosephil. Bei den direkten Naphthalinfarbstoffen scheinen die Diaminonaphthaline bezw. ihre Sulfoverbb. sich den Benzidindiaminen analog zu verhalten. Die Anhäufung cellulosephiler Gruppierungen im Molekül verstärkt

unter sonst gleichen Verhältnissen die Eigenschaft, substantiv zu färben. (Rev. gén. des Matericres colorantes etc. **1924**. 99—100. 161—65.) SÜVERN.

---

**Kaumagraph Co.**, New York, übert. von: **Trowbridge Marston**, Moristown, New Jersey, und **Winthrop Stanley Lawrence**, Brooklyn, New York, *Unverlöschliche, nicht schmierende, schmelzbare Überdruckfarbe*, bestehend aus 1 Tl. Stearinsäure u. 1,5 Tle. Indulinbase. (**A. P. 1487873** vom 7/4. 1923, ausg. 25/3. 1924.) FR.

**Carl Bennert**, Grünau, Mark, *Verwendung von Spaltungsprodukten der Eiweißkörper*, einschließlich der Albuminoide vom Typ der Protalbin- u. Lysalbinsäure u. dgl., dad. gek., daß man beim Färben der Pelze, Haare, Federn u. Leder u. den damit zusammenhängenden Behandlungen derselben, wie Beizen, Spülen, Töten usw., außer den zu diesem Zweck bekannten u. benutzten Hilfsmitteln u. chemischen Verbb. oder Farben diese Eiweißspaltungsprodd. als Hilfsmittel mitverwendet. — Man erhält gleichmäßigere u. tiefere Färbungen, die Pelze u. Leder werden geschmeidiger u. weicher. (**D. R. P. 396382** Kl. 8m vom 31/1. 1922, ausg. 31/5. 1924. Zus. zu D. R. P 330133; C. 1921. II. 450.) FRANZ.

**Thomas Hynson** und **Frank Collyford Stephens**, Barking, England, *Träger für Druckfarbstoffe u. dgl.* Sulfitablauge oder Harz oder Mischungen von beiden werden mit einem Erdalkali, besonders CaO neutralisiert oder alkalisiert, zweckmäßig unter weiterem Zusatz von NaOH, gegebenenfalls auch von ZnO, CuO oder einem anderen in W. unl. Metalloxyd. Bei Verwendung von Sulfitablauge erfolgt der Zusatz des CaO usw. zu der auf 100° erhitzten Lauge unter fortgesetztem Rühren, anschließend wird durch Erhitzen auf etwa 200° oder mittels durchgeblasener h. Luft geruchlos gemacht. Das Harz ist vor dem Gebrauch zu schmelzen. (**E. P. 215824** vom 14/2. 1923, ausg. 12/6. 1924.) KÜHLING.

**Chemical Specialities Company**, übert. von: **Harold F. Saunders**, Cleveland, *Eisenfarbstoffe.* Lsgg. von Alkalisalzen von Säuren, welche Fe lösen, werden mit Fe-Anoden u. beliebigen Kathoden, gegebenenfalls unter Luftdurchleiten, elektrolysiert, wobei sich je nach Stromdichte, Temp. u. Rk. der Lsg. Hydroxyde des Fe von verschiedener Korngröße u. Farbe abscheiden. Diese werden durch Filtern von der Lsg. getrennt, getrocknet u. entweder unmittelbar oder nach vorherigem Glühen als Farbstoff verwendet. Das Filtrat kehrt in den Vorgang zurück. (**A. P. 1496605** vom 9/2. 1922, **A. P. 1496606** vom 4/3. 1922 u. **A. P. 1496607** vom 3/8. 1922, ausg. 3/6. 1924.) KÜHLING.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M. (Erfinder: **Robert Schuloff**, Königstein im Taunus, *Herstellung desensibilisierend wirkender Farbstoffe*, dad. gek., daß man Salze von Methylpyridinammoniumbasen oder Chinaldinammoniumbasen mit solchen Aldehyden kondensiert, welche nicht ausgesprochen bas. Charakter haben. — Der Farbstoff aus Benzaldehyd u. p-Äthoxychinaldinjodäthylat krystallisiert aus A., ähnliche Prodd. erhält man bei Verwendung von Dimethylaminonitrobenzaldehyd, Chloracetal, Anisaldehyd, Zimtaldehyd. (**D. R. P. 396402** Kl. 22e vom 5/1. 1922, ausg. 31/5. 1924.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Leverkusen bei Köln, *Farblacke.* Lichtechte Farblacke werden erhalten, wenn saure Farbstoffe, welche eine Amino- u. eine oder mehrere Sulfogruppen enthalten oder wenn bas. Farbstoffe bei Ggw. komplexer Säuren verlackt werden, welche zugleich W u. Mo enthalten, z. B. Molybdänphosphor- oder Molybdänkieselwolframsäure. (**E. P. 216486** vom 16/1. 1924. Auszug veröff. 16/7. 1924. Prior. 22/5. 1923.) KÜHLING.

**California Cedar Products Company**, Stockton, California, übert. von: **John F. Makowski**, *Unlösliche Maueranstrichfarbe*, bestehend aus dem Farbkörper Casein u. Borax. (**A. P. 1487961** vom 23/12. 1922, ausg. 25/3. 1924.) FRANZ.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**O. de Vries**, *Einfluß des Alters der Bäume auf die Eigenschaften des Kautschuks.* Zugfestigkeit u. Gefälle der Dehnungskurve sind bei alten u. jungen Bäumen ungefähr gleich. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit ist bei älteren Bäumen durchweg geringer; die ältesten Bäume auf Java lieferten den am langsamsten vulkanisierenden Kautschuk. Die Viscosität ist bei älteren Bäumen durchweg besser, bei sehr jungen Bäumen häufig geringer als n. Das bisweilen beobachtete abweichende Verh. von brasil. Kautschuk ist auf Behandlungsmethoden zurückzuführen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 169—74. 175—77. 1917. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**O. de Vries**, *Einfluß der Essigsäuremenge auf die inneren Eigenschaften des Kautschuks.* (Vgl. India Rubber Journ. **65**. 763; C. **1923**. IV. 331.) Teils nach Verss. von **P. Arens** u. **N. L. Swart**. Für Essigmengen vom Minimum bis zur vierfachen Menge wurden bei der Zugfestigkeit keine Unterschiede beobachtet. Die Neigung der Dehnungskurve wurde bei Crepe nicht beeinflußt, bei smoked sheet etwas. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit fällt durch größere Essigmengen, durch die vierfache Menge um 10 Minuten auf 135 Minuten, durch die doppelte Menge vereinzelt um 5 Minuten, meist aber nicht merklich. Die Viscosität geht durch größere Essigmengen etwas, aber fast noch innerhalb der Versuchsfehlergrenzen zurück. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 35—41. 1917. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**F. Heim** und **R. Audubert**, *Agglutinierende und koagulierende Kraft von Koagulationsmitteln gegenüber Kautschuklatex.* Um die Güte eines Koagulationsmittels gegenüber einer bestimmten Kautschukmilch zu bestimmen, schlagen Vff. vor, die Ausdrücke agglutinierende u. koagulierende Kraft einzuführen. Die agglutinierende Kraft ist die Menge des Koagulationsmittels, die in der Latex die ersten Flocken erzeugt; die koagulierende Kraft ist die Menge, durch die ein zusammenhängender Kuchen gebildet wird; dieses Stadium ist leicht an der netzartigen Struktur des Kuchens zu unterscheiden. Es hat sich gezeigt, daß ein Koagulationsmittel um so besser ist, je leichter es agglutinierend wirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 209—10.) HABERLAND.

**O. de Vries**, *Einfluß einiger Chemikalien auf die inneren Eigenschaften von Kautschuk.* Teils nach Verss. von **H. J. Hellendoorn**, **N. L. Swart**, **J. C. Hartjens** u. **A. J. Ultée**. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2**. 67—96. 97—104. — C. **1920**. II. 134.) GROSZFELD.

**O. de Vries** und **H. J. Hellendoorn**, *Vorläufige Übersicht der Eigenschaften von Kautschuk von verschiedenen Qualitäten.* Die Eigenschaften verschiedener Kautschuksorten, im besonderen Viscosität, Zugfestigkeit (vgl. India Rubber Journ. **57**. 17; C. **1919**. IV. 670), Vulkanisationsgeschwindigkeit u. Gefälle der Drehungskurve (Type) von bestem Kautschuk, Schaumkautschuk, Lump-, Scrap- u. Rinden- oder Erdkautschuk aus Waschw. werden zahlenmäßig erörtert. Tabellar. Übersicht im Original. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 213—29. 230—33. 1917. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**F. C. van Heurn**, *Der Wassergehalt und die Trocknung von rohem Kautschuk.* Der Wassergehalt von Hevea-crêpe ist hauptsächlich vom Wassergehalt der Luft, also von der Tagesstde. abhängig. Selbst in Trockenräumen nimmt der Gehalt an W. nachts noch zu. Bei techn. Wasserbestst. bei Heveakautschuk darf man nicht den mittleren Wassergehalt, sondern muß man die Höchstgrenze zugrunde legen, die mit dem Feuchtigkeitsgehalte des Kautschuks, gefunden bei einem höchsten Wassergehalte der Luft, in Beziehung steht. Auftreten farbiger Flecken in Kautschuk ist fast stets eine Folge zu langsamen Trocknens, verursacht durch zu dicke

Aufbereitung, überfüllte Trockenräume, unzweckmäßige Einrichtung derselben usw. Auch kann trockner Kautschuk, in feuchten Kisten verpackt, fleckig werden. Zur Bekämpfung der Flecken ist gute Trocknung wichtiger als Desinfektionsmittel. In einem Rauchhause soll die Lufterneuerung in 24 Stdn. ca. 39 betragen. Bei modernen Rauchhäusern ist die Ventilation besser zu beachten. Die Dicke von sheets soll 4 mm nicht übersteigen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2.** 22—44. 1918.) GROSZFELD.

**B. Marzetti**, *Verschiedenheit des Rohgummis in bezug auf seine Plastizität.* Vf. untersucht die Unterschiede in der Plastizität verschiedener Arten von Rohgummi u. kommt zu dem Schluß, daß dieser Unterschied sich auf enge Grenzen beschränkt u. keine Unannehmlichkeiten in der Fabrikation hervorruft. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **6.** 277—279. Mailand, Lab. d. Firma Pirelli.) GOTTFRIED.

**O. de Vries**, *Einiges über den Wassergehalt von Javaplantagenkautschuk.* (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2.** 45—54. — C. **1920.** II. 133.) GROSZF.

**A. J. Ultée**, *Ergebnisse von Viscositätsbestimmungen von Kautschuklösungen.* Der *Einfluß verschiedener Chemikalien* bei der Koagulation war folgender: $NaHSO_3$ hat einen günstigen, Blankit ($Na_2S_2O_4$) einen ungünstigen Einfluß. Wenig erniedrigend wirkt $Na_2S_2O_3$. Von Ersatzmitteln der Essigsäure wirkten gegorene Cocosmilch, gesäuerter Kaffeesaft (von der Kaffeefermentation), W. von dem Kratersee Kawah Idjen (HCl- u. $H_2SO_4$-haltig), Zucker u. Serum mit Zucker erniedrigend auf die Viscosität, *Holzessig* (aus Kaffeeholz), der hierbei ein gutes Ersatzmittel für reinen Essig ist, nicht. *Papain* aus unreifen Papayafrüchten koagulierte gut u. erhöhte die Viscosität stark; doch trocknete dieser Kautschuk sehr langsam. Von den Antikoagulationsmitteln hatte Sulfit den günstigsten, Formalin den ungünstigsten Einfluß, Soda stand in der Mitte. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2.** 331 bis 344. 345—46. 1918. Djember.) GROSZFELD.

**K. Gorter**, *Über die chemische Zusammensetzung von Hevea-Latex.* Für Latex von 35jährigen Bäumen aus dem Cultuurtuin in Buitenzorg wurden folgende Bestandteile (g/l) gefunden: Kautschuk 370, Trockenrückstand des Serums 29,1, davon Asche 5,3, Protein 3,4, Quebrachit 14,5, Zucker 2,5, Unbekanntes 3,4. Von Bedeutung für die Güte des Kautschuk scheinen Vf. besonders bei der Zers. durch Bakterien entstehende Eiweißspaltprodd. So beschleunigte 0,2% *Leucinzusatz zum Kautschuk* die *Vulkanisationsgeschwindigkeit* um 10 Min. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1.** 375—77.) GROSZFELD.

**O. de Vries**, *Über die partielle Koagulation von Latex.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42.** 701; C. **1924.** I. 1275.) Durch Zusatz ungenügender Mengen Essigsäure läßt sich eine Vorkoagulation hervorrufen, wodurch gleichzeitig die Hauptmenge der Verunreinigungen des Latex (Harze usw.) beseitigt wird. Dieses Vorkoagulat ist daher stark gefärbt (safrangelb bis dunkelbraun), enthält mehr Asche u. Harze, hat eine geringere Zugfestigkeit, größeres Kurvengefälle, größere Vulkanisationsgeschwindigkeit u. höhere Viscosität als das Nachkoagulat, das häufig blaßweiß gefärbt, aber in seinen Eigenschaften nur wenig vom Gesamtkoagulat verschieden ist. Da das schlecht verwertbare Vorkoagulat 25% der Gesamtmenge ausmacht, ist wegen dieser Verluste die gebrochene Koagulation des Latex nicht zu empfehlen. Das Vorkoagulat schließt auch die Oxydasen ein, die die bekannte Violettfärbung der Oberfläche des Koagulates verursachen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1.** 178—84. 185—87. 1917. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**O. de Vries**, *Einfluß des Kautschukgehaltes der Latex auf die inneren Eigenschaften des Kautschuks.* Je konzentrierter der Latex um so mehr Serumbestandteile gelangen in den Kautschuk. Bei starker Verdünnung war die Steigung der Dehnungskurve unverändert, Zugfestigkeit im allgemeinen auch, bisweilen aber Anzeichen

für eine Abnahme, die Viscosität nahm etwas, die Vulkanisationsgeschwindigkeit sehr merklich ab. Bei der Herst. von smoked sheet empfiehlt sich ein Gehalt von 15% Kautschuk, von crepe aus prakt. Gründen ebenfalls. Ersparnisse an Essigsäure sind nur bei gleichmäßigem Latex möglich. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 25—32. 1917. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**J. C. Hartjens**, *Der Einfluß von Verdünnungswasser auf den Latex, in Hinblick auf die vorzeitige Koagulation beim Bringen auf den Normalgehalt.* Es zeigte sich, daß vorzeitige Koagulation außer durch Verunreinigung u. Infektion besonders durch stark kalkhaltiges W. (vgl. India Rubber Journ. **62**. 145; C. **1921**. IV. 1232) bedingt war. Als gute Antikoagulanten erwiesen sich NaOH, Phenol u. Na-Oxalat. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2**. 163—80. Malang.) GROSZFELD.

**J. C. Hartjens**, *Eine Untersuchung über den Einfluß der in bestimmten Plantagen beobachteten erhöhten Klumpenbildung auf die inneren Eigenschaften des aus dem Latex dieser Plantagen hergestellten Produktes.* Die B. von Klumpen (Lump) infolge vorzeitiger Koagulation (vgl. vorst. Referat!) hatte nicht merkbaren Einfluß auf Zugfestigkeit, Vulkanisationszeit, Kurvenverlauf u. Viscosität. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2**. 181—83. 1918. Malang.) GROSZFELD.

**O. de Vries**, *Zucker als Koagulationsmittel bei der Crepe-Bereitung.* Teilweise bei gemeinschaftlichen Verss. mit **N. L. Swart** u. **A. J. Ultèe** ergab sich bei der Koagulation von Latex (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 701; C. **1924**. I. 1275) mit Zucker an Stelle von Essigsäure, daß Zugfestigkeit u. Art der Dehnungskurve (Kurvengefälle) des Kautschuks unverändert waren, bei der Viscosität in wenigen Fällen geringe Unterschiede; die Vulkanisationsgeschwindigkeit war fast stets verändert, teils kürzer, teils länger, die Beschaffenheit der Fertigware war sowohl bei Verwendung von Zucker wie von Essigsäure von Tag zu Tag gleichmäßig. Die Haltbarkeit des Kautschuks wurde durch Zucker nicht ungünstig beeinflußt. Schwierigkeiten wie Verfärbung u. Schleimigwerden der Oberfläche lassen sich durch Bisulfit vermeiden. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 5—13. 14—16. 1917. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**O. de Vries**, *Einfluß des Walzens bei der Crepe-Bereitung.* An Verss. (ein Vers. in Gemeinschaft mit **N. L. Swart**) wurde gefunden, daß zu lange fortgesetztes Walzen nur dann ungünstigen Einfluß auf den Kautschuk hatte, wenn die Walzen ungenügend gekühlt waren (Abnahme der Viscosität). (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 17—22. 23—24. 1917. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**F. C. van Heurn**, *Das Material der Crepe-Walzen.* Die eisernen Walzen dürfen nicht graphithaltig (abfärbend beim Gegeneinanderlaufen), nicht glashart (schlechtpackend wenn poliert, schneidend wenn aufgerauht) u. nicht zu weich (Verschleiß) sein. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2**. 1—6. 7—11. 1918.) GROSZFELD.

**F. C. van Heurn**, *Vorratslösungen von Natriumbisulfit.* Vergleichende Unterss. von 0,1%ig. $NaHSO_3$-Lsgg., frisch u. nach 2 Monaten in geschlossenen braunen Flaschen, ergab nur eine geringe Abnahme der Güte, der Gehalt an Sulfat hatte nur unbedeutend zugenommen. Es empfiehlt sich daher bei der Kautschukverarbeitung das Bisulfit nach Erhalt, besonders bei beschädigter Verpackung, gel. in den sich ansammelnden leeren Essigflaschen vor Licht geschützt aufzubewahren. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2**. 127—29. 130—31.) GROSZFELD.

**P. E. Keuchenius**, *Über die Möglichkeit einer einfachen und billigen Selbstherstellung von Essigsäure durch Kautschukplantagen.* Beschreibung eines einfachen Essigbildners, zwecks Herst. von Essig aus A. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 413—17. Djember.) GROSZFELD.

**H. W. Greider**. *Gummiweichmachungsmittel. Ein Überblick über neuere Untersuchungen.* Vf. gibt einen Überblick über die gleichlautende Arbeit von AULT-

MANN u. NORTH (Ind. and Engin. Chem. **15**. 262; C. **1923**. IV. 499). Einen besonderen Raum nimmt das sogenannte „M. R." ein, d. i. Bitumen, das, obgleich es in der Mischung weichmachend wirkt, die Festigkeit des fertigen Vulkanisats etwas erhöht. (India Rubber Journ. **67**. 955—57.) PIECK.

**F. C. von Heurn**, *Untersuchung von Natriumsulfit auf der allgemeinen Versuchsstation der A. V. R. O. S.* Die gesamte vorhandene $SO_2$ (I.) wird jodometr., das im Höchstfalle vorhandene $NaHSO_3$ (II.) alkalimetr. bestimmt. Der $SO_3(Na_2SO_4)$-Gehalt (III.) gibt ein Maß für den Grad der Zers. Bei 1. Qualität soll I. 47,1—100%, II. 78,1—100%, III. 0—30,0% betragen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **2**. 12—16. 17—21. 1918.) GROSZFELD.

**J. C. Hartjens**, *Probenahme aus dem Latexmischbehälter in Beziehung auf die Einstellung auf den Normalgehalt.* Die Probenahme kann bereits erfolgen, wenn erst zwei Drittel der Gesamtmenge gesammelt sind. Durch das letzte Drittel wurde der Latexgehalt nur wenig (0—1,3%) mehr geändert. Tabellar. Übersichten für einzelne Tage. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 367—74. 1917. Malang.) GROSZFELD.

**O. de Vries**, *Über die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht und Kautschukgehalt von Latex, auch in Hinblick auf die Verwendung von Latex-Aräometern (Metrolac usw.).* Die Verwendung des Aräometers führte wegen der natürlichen Schwankungen der D. des Serums zu unsicheren (im Höchstfalle 6,56% statt richtig 20,1% Kautschuk) Werten (vgl. India Rubber Journ. **58**. 17; C. **1919**. IV. 671). Wertbest. allein durch Versuchskoagulation möglich. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **1**. 242—72. 273—79. 1917. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**J. J. B. Deuss**, *Prüfung und Analyse von Plantagenkautschuk aus Niederländisch-Indien.* Zusammenfassende Darst. über die in der Zentralstation für Kautschuk in Buitenzorg übliche Untersuchungsmethodik: Äußere Beschaffenheit, Dehnbarkeit, Vulkanisationsvers., Elastizität, bleibende Deformation, chem. Analyse u. Viscosität. (Chimie et Industrie **11**. 1078—82.) GROSZFELD.

---

**Atlantic Dyestuff Company**, übert. von: **Ralph V. Heuser**, Burrage, Massachusetts, V. St. A., *Tritolylguanidine*, o-, m- oder p-Ditolylthioharnstoff werden mit den entsprechenden isomeren Toluidinen u. PbO erhitzt. — Wesentlich ist, daß das betreffende Toluidin in einer 50% der Theorie übersteigenden Menge zugesetzt wird, um die Schmelze genügend dünnfl. zu erhalten u. die Anwendung von A. als Lösungsm. zu vermeiden. Man erhitzt unter starkem Rühren auf ca. 100° u. verwendet fein gepulvertes PbO. Ein Beispiel für die Darst. von *Tri-o-tolylguanidin* ist angegeben. Nach Beendigung der Rk. wird das überschüssige Toluidin abgetrieben u. der Rückstand auf 130° erhitzt, um ihn fl. aus dem Reaktionskessel ablassen zu können. Zwecks sorgfältiger Trennung vom PbS wird die feingepulverte M. in mäßig w. verd. $H_2SO_4$ gel. Man filtriert die Lsg. des Tri-o-tolylguanidinsulfats u. neutralisiert sie mit einer stark verd. Lsg. von $Na_2CO_3$ oder NaOH. Der gut ausgewaschene Nd. wird bei 70° getrocknet. Das *Tri-o-tolylguanidin* u. seine *Isomeren* finden als *Vulkanisationsbeschleuniger* für *Kautschuk* Verwendung. Da das *Tri-p-tolylguanidin* in verd. Mineralsäuren wl. ist, verwendet man zu seiner Trennung von PbS Chlorbenzol, in dem es ll. ist. (**A. P. 1437419** vom 27/1. 1921, ausg. 5/12. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**Karl Ludwig Lanninger**, Frankfurt a. M.-Rödelheim, *Verfahren, Gummidichtungen und Gummischläuche gegen chemische Angriffe von Flüssigkeiten zu schützen*, dad. gek., daß die Stoffeinlage auf einer oder beiden Seiten nach dem Spritzverf. mit einem dichten unangreifbaren Metallüberzug versehen ist. (**D. R. P. 399208** Kl. 75c vom 11/9. 1923, ausg. 21/7. 1924.) KÜHLING.

**Acheson Corporation**, New York, übert. von: **George Wilson Acheson**, Newark, New Jersey, *Kautschukmassen.* Anorgan., feste Füllstoffe, wie Lampenruß, Graphit, Ton, Pigmentfarben, werden im entflockten oder kolloidalen Zustand mit Lsgg. von Kautschuk in KW-stoffen, Bzl., in den Knetvorr. vermischt u. das ausgeschiedene W. entfernt; oder man versetzt das Gemisch mit einem Ausflockungsmittel, HCl, Elektrolytlsg. Das Kautschuklösungsm. kann vor oder während der weiteren Verarbeitung der Kautschukmischung entfernt werden. (**A. P. 1482340** vom 15/7. 1920, ausg. 29/1. 1924.) FRANZ.

## XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**E. G.**, *Ausrüstung eines Parfümeurs und Handschuhmachers unter Ludwig XIV.* (La Parfumerie moderne **17.** 116—17.) RÜHLE.

**A. Dubosc**, *Das normale Heptan und das Harz (essence) der Jeffreyskiefer (Pin Jeffreys).* Das Harz liefert (Mittel aus 5 Proben) äth. Öl 9,96%, W. 1,69%, Colophonium 87,88%. Das äth. Öl besteht in der Hauptsache aus *n. Heptan*, $C_7H_{14}$; ferner enthält es einen Aldehyd, der ein Gemisch aus akt. u. racem. Citronellal zu sein scheint. Das Colophonium hat SZ. 147, VZ. 178; es enthält 12,5% Harz. (La Parfumerie moderne **17.** 120—21.) RÜHLE.

**Ernest J. Parry**, *Lavendelspiköl.* Span. *Lavendelspiköl* (Nardenöl) ist von geringerem Geruchswerte als französ., hauptsächlich wegen der abweichenden Boden- u. Klimaverhältnisse, zum Teil aber auch, weil in Spanien bei der Ernte nicht so sorgfältig verfahren wird u. dadurch ein geringer Anteil anderer Labiaten, wie Rosmarin u. Salbei, in die Lavendel gelangt. Neuerdings wird das Lavendelöl aber stark verfälscht. Es gelingt nur schwer, bei reinem Öl D.D. über 0,922 zu finden; neuerdings schwankt aber die D. von 0,925—0,935 u. der Gehalt an freien Alkoholen (Borneol) von 25—45%; solches Öl war unl. in 2,5 Voll. 70%ig. A., aber l. in 3 Voll. u. wurde aus dieser Lsg. durch mehr A. zum Teil ausgefällt. Die Art des Verfälschungsmittels ist noch nicht erforscht. (La Parfumerie moderne **17.** 121.) RÜHLE.

**John Lionel Simonsen**, *Das ätherische Öl der Blätter von Abies Pindrow Spach.* Das Öl in 2,5%ig. Ausbeute in der üblichen Weise durch Dampfdest. gewonnen, ist ein fast farbloses Öl von starkem Terpentingeruch: $D.^{30}_{30}$ 0,8558, $n_D^{30} = 1,4667$, $[\alpha]_D^{30} = -10,38°$, VZ. 5,3, VZ. nach Acetylierung 15,44, SZ. 0,3. Es hat jedoch keinen Handelswert. Es besteht zu über 70% aus *α- u. β-Pinen*; ferner wurden nachgewiesen: *l-Limonen*, *l-Terpineol*, *l-Terpinylmonylat* u. *zwei isomere Sesquiterpenalkohole*, $C_{15}H_{24}O$: 1. $D.^{30}_{30}$ 0,9076, $n_D^{30} = 1.4807$, $[\alpha]_D^{30} = -7,72°$; 2. $D.^{30}_{30}$ 0,9259, $n_D^{30} = 1,495$, $[\alpha]_D^{30} = +8,1°$. (Indian Forest Records **8.** 368—72. 1922. Dehra Dun, Sep. v. Vf.) ELLMER.

**Enrico Berté**, *Über das auf maschinellem Wege gewonnene Citronenöl.* (Atti del 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. **1923.** 306—9. — C. **1924.** I. 1282. 2212.) GRIMME.

**Enrico Berté**, *Über Sesquiterpene, die durch Konzentration von Agrumenölen erhalten werden.* (Atti del 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. **1923.** 303—5. — C. **1924.** I. 2212.) GRIMME.

**F. C. Palazzo** und **E. Alinari**, *Ein neuer Bestandteil des ätherischen Wachholderöles.* Vff. gelang es nach näher angegebenem Verf. in der Terpenfraktion ein Gemisch von *Pinen* u. einer anderen noch nicht näher definierten Verb. mit erhöhtem Kp. u. erniedrigter D. zu isolieren. (Atti del 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. **1923.** 309—15.) GRIMME.

**G. Pellini**, *Untersuchungen über sizilianische ätherische Öle.* (Atti del 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. **1923.** 315—22. — C. **1923.** IV. 607.) GRIMME.

**Burton G. Wood**, *Herstellung von synthetischem Vanillin. Auskunft über Eigenschaften und Herstellungsverfahren dieses wichtigen synthetischen organischen Stoffes.* (Vgl. Chem. Metallurg. Engineering **28.** 806; C. **1923.** IV. 878.) Ein kurzer Überblick über bekannte Eigenschaften u. Darstellungsmethoden für Vanillin. (Chem. Metallurg. Engineering **28.** 399. 1923.) ARENDT.

**F. Lüdy, jun.**, *Rauchverzehrende Parfüms.* Als „Rauchverzehrer" benutzte man kleine App., bei denen A. an einem glühenden Pt-Blech zur Aldehydstufe oxydiert u. als $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ im Raum verteilt wurde. In letzter Zeit tauchten neue App. auf, Porzellangefäße, in deren Inneren eine elektr. Glühlampe in etwas W., dem kleine Mengen eines Parfüms zugesetzt werden, taucht u. dieses mit den W.-Dämpfen verdampft. Als Ersatz für das Parfüm „*Aerozonin-Gala*" empfiehlt Vf. folgende Zus.: 6 g Formaldehyd solut., 3 g Ol. Citri, 3 g Ol. Eucalypt., 28 g A. (95%). An Stelle des teueren elektr. App. kann man ein kleines Glas oder Blech von der Form eines Trinkglases verwenden, dessen Boden kegelförmig nach innen ragt; in das Gefäß gießt man etwas W. u. 20—40 Tropfen Parfüm u. bringt es auf die aufrechtragende Glühbirne einer elektr. Stehlampe. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **62.** 397—98.) DIETZE.

**H. S.**, *Resinoide.* Die Resinoide sind keine chem. einheitlichen Körper, sondern Gemische von äth. Ölen u. Harzteilen, also von flüchtigen u. nichtflüchtigen Stoffen. Sie dienen zugleich als Parfüm u. als Fixierungsmittel. Zur Parfümherst. eignen sich besonders die Resinoide von Olibanum, Iris, Nelken, Patschuli, Sandelholz u. Vetiver. (Seifensieder-Ztg. **51.** 498—99.) SÜVERN.

**Giovanni Romeo** und **Ugo Giuffrè**, *Erkennung von Terpenen, welche Citronenöl zugesetzt sind.* Als Verfälschungsmittel von Citronenöl kommt vor allem *Citral* aus Lemongrasöl in Frage. Zu dessen Nachweis werden 5 ccm des fraglichen Öles nach dem Verdünnen mit 10 ccm A. (96°) gegen Phenolphthalein mit $^1/_2$-n. Alkali titriert, darauf mit 10 ccm alkoh. $^1/_2$-n. KOH $^1/_4$ Stde. lang gekocht. Nach dem Erkalten wird mit $^1/_2$-n. $H_2SO_4$ zurücktitriert. Verbrauchte ccm KOH $\times$ 0,098 = Gesamtester als Linalylacetat. Weitere 10 ccm Öl werden in gewogener Schale auf dem Wasserbade abgedampft. Reines Citronenöl ergibt 2,2—3,6% Rückstand. Der Rückstand wird w. in 10 ccm A. (96°) gel. u. gegen Phenolphthalein wie oben neutralisiert, mit 10 ccm alkoh. $^1/_2$-n. KOH $^1/_2$ Stde. lang gekocht u. zurücktitriert. Berechnen auf Estergehalt im Abdampfrückstand von 100 ccm Öl. Differenz zwischen beiden Esterwerten ist der Gehalt an flüchtigen Estern. Von diesen enthält echtes Citronenöl 1,25—1,75%, während Terpenzusatz den Gehalt herunterdrückt. Genauigkeit der Probe bis ca. 25% Zusatz. — Zum genaueren Nachweise werden 100 ccm Öl in 6 Teile fraktioniert (4 $\times$ 20 ccm u. je einmal 10 u. 5 ccm). In sämtlichen Fraktionen bestimmt man wie oben Ester u. Citral. Während die ersten 5 Fraktionen kaum Unterschiede im Gehalte zeigen, fällt der Estergehalt in der sechsten sehr stark. Es genügt deshalb, nur die letzte Fraktion zu prüfen u. aus den erhaltenen Werten das Verhältnis zwischen Citral u. Ester zu berechnen. Letzteres ist bei reinen Ölen unter oder um 3 herum, während es bei verfälschten bedeutend ansteigt. (Atti del 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. **1923.** 322—26. Messina.) GRIMME.

**Giovanni Romeo**, *Über die Verfälschung konzentrierter Citronen- und Orangenöle.* (Vgl. vorst. Ref.) Nachprüfung der Brauchbarkeit der Methode von ROMEO u. GIUFFRÈ an 2 Citronen- u. 1 Orangenöl. (Atti del 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. **1923.** 326—28. Messina.) GRIMME.

**Hans Wolff**, *Über die Untersuchung und Begutachtung der sogenannten Terpentinöle.* (Vgl. Farbe u. Lack **1924.** 87; C. **1924.** I. 2641.) Angaben über Best. der D., der Siedeskala, des Brechungsexponenten, der Br-Zahl u. einer Berlinerblaurk. auf Kienöl. Eine Tabelle der n. Kennzahlen u. über den Einfluß einiger wichtiger

Verschnittmittel ist beigefügt. Weiter wird die Unterscheidung der einzelnen Terpentinöle besprochen u. eine einfache Unters. von Terpentinölen geschildert. (Farbe u. Lack **1924**. 241—42. 252. Berlin.) SÜVERN.

**Wyatt W. Randall**, *Bestimmung des ätherischen Öles in gewissen wohlriechenden Extrakten und des Camphers oder Pfefferminzöles in gewissen pharmazeutischen Präparaten.* Die früher in Gemeinschaft mit PENNIMAN (vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. **6**. 926; C. **1915**. II. 1120) ausgearbeitete Methode wurde dahin abgeändert, daß an Stelle des Bzn. zu der $CaCl_2$-Lsg. nochmal dest. leichtes Gasolin, Kp. 40—65° zugesetzt wurde u. 8% graduierte Babcockflaschen statt der gewöhnlichen 10% Babcockflaschen verwendet wurden. Im allgemeinen soll das zu 10 oder 5 ccm Extrakt zugesetzte Vol. des Gasolins nicht größer sein als das 3fache Vol. des zu bestimmenden Öles. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**. 425—30. Baltimore [Md.] State Dep. of Health.) BERJU.

---

**Florasynth Laboratories, Inc.**, New York, übert. von: **Hubert Grunenberg**, New York. und **Alexander Katz**, Unionport, N. Y., *Herstellung von Essenzen für die Parfümerie.* Zur Lsg. der äther. Öle u. dgl. werden an Stelle von A. Ester des Glycerins verwendet, welche dadurch erhalten werden, daß man die H-Atome zweier Hydroxylgruppen des Glycerins durch Radikale einer zweibas. Säure ersetzt. Beispielsweise werden Glycerinmalonat, Glycerinsuccinat etc. empfohlen. (**A. P. 1497439** vom 3/3. 1922, ausg. 10/6. 1924.) OELKER.

**Finow Metall- und Chemische Fabrik G. m. b. H.**, (Erfinder: **Hans Müller**), Berlin, *Geruchliche und geschmackliche Verbesserung von Pfefferminzölen*, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Erhöhung des Mentholgehaltes, dad. gek., daß man diese Öle mit reduzierenden Agentien behandelt. (**D. R. P. 397423** Kl. 23a vom 13/1. 1923, ausg. 20/6. 1924.) OELKER.

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

**H. P. Trevithick** und **M. F. Lauro**, *Der Einfluß des Bleichens auf die Konstanten des Palmöls.* Die früher (vgl. Cotton Oil Press **7**. No. 11. 32; C. **1924**. I. 2933) gemachten Erfahrungen werden durch weitere Verss. bestätigt: während die chem. Bleiche sich hauptsächlich in der Entfärbung dokumentiert, ist die Licht- u. Luftbleiche noch von Oxydationserscheinungen begleitet; die Abnahme der Jodzahl ist aber zur Zunahme des Titers nicht in eine bestimmte Proportion zu bringen. (Cotton Oil Press **7**. No. 12. 35. New York, Produce Exchange.) ASCHER.

**Louis C. Whiton**, *Desodorisierung pflanzlicher Öle.* Die Vorteile eines hohen Vakuums bei der Desodorisierungsdest., besonders die dadurch bewirkte Ersparnis an Dampf u. Zeit, werden aus den physikal. Grundlagen erklärt; ferner wird die Erzeugung des Dampfes unter Vakuum u. seine Überhitzung im Desodorisator empfohlen. (Cotton Oil Press **7**. No. 10. 32—33.) ASCHER.

**H. C. Ebert** und **H. S. Bailey**, *Pimento-(Nelkenpfeffer-, Jamaicapfeffer-) Saatöl.* Vff. treten der Ansicht entgegen, daß das von ihnen untersuchte ausgepreßte *Pimentöl* dem von R. MEYER u. W. SZIGETTI (vgl. GLIKIN, Chemie der Fette, Lipoide u. Wachsarten **1913**, 2. Bd., S. 92) durch Ä.-Extraktion von gepulvertem Samen von *capsicum annum L.* erhaltenen *Paprikaöl* nahestehe, u. zeigen die Abweichungen in den Konstanten beider Öle; für raffiniertes Pimentöl, von rötlicher Farbe, geben sie folgende Daten: $D.^{20}_{20}$ 0,9228, VZ. 171,4, Jodzahl (WIJS) 134,4, Brechungsindex bei 20° 1,475, Titer (E.) 21,2°, gesättigte Säuren 12,6%, ungesättigte Säuren 82,8%, Jodzahl der Säuren 157,9, freie Fettsäuren 0,03%. — Für die Daten des rohen Öls übernehmen Vff. keine Gewähr. (Cotton Oil Press **7**. No. 12. 35 bis 36. Savannah [Ga.], Research Laboratory.) ASCHER.

**George S. Jamieson** und **Walter F. Baughman**, *Analysen von echten Maisölen des Handels.* Vff. untersuchten das aus dem Maiskeim, der ca. 10% des trockenen Kerns ausmacht u. ca. 50% Öl enthält, gewonnene Öl in 8 Proben verschiedener Herkunft. Bei den rohen Maisölen beträgt die Jodzahl um 125, VZ. ca. 191, der Gehalt an Neutralöl 95,8—98,97%, der an freien Säuren 1,37—2,02%, der Raffinationsverlust 7.4—15,1%. — Auch für raffiniertes Maisöl sind die Daten tabellar. zusammengestellt. (Cotton Oil Press. **7.** No. 12. 34. Washington, U. S. Bureau of Chemistry.) ASCHER.

**A. S. Richardson**, *Die Wirkung von Natriumsilicat in Seifen.* I. *Der Reinigungswert von Natriumsilicat.* Das Wasserenthärtungsvermögen einer Silicatseife verteilt sich auf die beiden Komponenten entsprechend der relativen Löslichkeit der gefällten Seife u. des gefällten Silicats, ausgedrückt durch den Gleichgewichtszustand der umkehrbaren Rk.: $Ca(C_{18}H_{33}O_2)_2 + Na_2Si_3O_7 \rightleftharpoons CaSi_3O_7 + 2NaC_{18}H_{33}O_2$. Das Enthärtungsvermögen von Na-Silicat, entsprechend die Seifenersparnis, wächst proportional dem $Na_2O$-Gehalt sowie der Temp. u. ist bedeutender bei Mg- als bei Ca-Härte. Ein gewisses Minimum an Silicat ist für jede Temp. erforderlich; eine bestimmte Regel zur Dosierung läßt sich jedoch nicht aufstellen. — Silicat für sich gebraucht wirkt vermutlich nur insoweit reinigend, als durch seine Rk. mit organisch-sauren, insbesondere fettsäurehaltigen Bestandteilen des zu reinigenden Materials seifenähnliche Verbb. gebildet werden u. damit Emulgierfähigkeit erzeugt wird. — Zwecks Feststellung der Emulgierfähigkeit einer Silicatseifenlsg. wurde diese durch eine Tropfpipette bei 100° in Leuchtpetroleum (Kerosin) hineingetropft; aus der Zunahme der Tropfenzahl proportional der Menge des zugesetzten Silicats ergibt sich eine Steigerung der Emulgierfähigkeit von Seifenlsgg. durch Silicat. (Ind. and Engin. Chem. **15.** 241—43. 1923. Ivorydale [O.], Procter & Gamble Co.) ASCHER.

**D. Holde, M. Selim** und **W. Bleyberg**, *Über die Trennung von festen gesättigten und flüssigen Fettsäuren.* (Vgl. S. 903.) Vff. teilen zu der Trennungsmethode der fl. Fettsäuren über die $Tl^I$-Salze Einzelheiten mit. Sie bestimmen die Löslichkeitsverhältnisse von *Tl-Oleat* u. *Tl-Stearat* durch Umsetzen der K-Salze mit $Tl_2SO_4$ in A.-W.-Gemischen verschiedener Konz. u. ermitteln so die für quantitative Trennungen geeigneten Konzentrationsbedingungen. Als Kriterium dienen außer den gefundenen Tl-Salzmengen die J-Zahlen der aus dem Filtrat wiedergewonnenen Ölsäure. Es werden analysiert: *Ölsäure + Stearinsäure*; *Ölsäure + Stearinsäure + Palmitinsäure*; *Cottonöl.* Letzteres enthält 21,6% feste Säuren. (J-Zahl 1,0, F. 56°) u. 78,3% fl. Säuren (J-Zahl 124,5). (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44.** 298—301. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochschule.) K. LINDNER.

**G. D. Elsdon**, *Die Zusammensetzung von Cocosfett.* (Vgl. Analyst **39.** 78; C. **1914.** I. 1009.) Vf. stimmt mit WALKER, Journ. Chem. Soc. London **123.** 2837; C. **1924.** I. 1388) dahin überein, daß der Gehalt von *Cocosfett* an *Caprinsäure* 1—2% nicht übersteigen wird. (Analyst **49.** 274—75.) RÜHLE.

**B. M. Margosches, Wilhelm Hinner** und **Ludwig Friedmann**, *Über die Einwirkung alkoholischer Jodlösungen auf ungesättigte Fettsäuren und fette Öle; Einfluß von Wasser und Kaliumjodid auf den Reaktionsverlauf.* Bei früheren Unterss. (vgl. S. 1413) hat sich herausgestellt, daß bei der Einw. von alkoh. J-Lsg. auf Ölsäure Zahlen für eine J-Addition erhalten werden, die bald der Hüblschen J-Zahl entsprechen bald wesentlich tiefer liegen. Die Ursache liegt in der Versuchsmethodik. Vff. lösen die Fettsäure (0,10—0,17 g) in 1 ccm 96%igem A. u. lassen 20 ccm $^1/_5$-n. alkoh. J-Lsg. im Dunkeln 1 bezw. 24 Stdn. einwirken. In der 1. Versuchsreihe wurde erst 10%ige KJ-Lsg. dem Reaktionsgemisch direkt zugesetzt, dann verdünnt u. mit $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. titriert. In der zweiten Versuchsreihe wurde verdünnt, dann die KJ-Lsg. hinzugefügt u. titriert. In der 3. Versuchsreihe

wurde nach dem Verdünnen ohne Zusatz von KJ titriert. Die Werte bei Reihe 1 geben bei 1-std. Einw. wesentliche niedrigere Zahlen als die Hüblsche J-Zahl, während die Werte der Reihen 2 u. 3 der Hüblschen J-Zahl fast entsprechen. Bei 24 std. Einw. macht sich der Einfluß der KJ-Lsg. nicht oder nur wenig bemerkbar. Da die J-Zahlbest. auf Addition von JOH beruht, vermuten Vff., daß nach 1 std. Einw. die Rk. noch nicht beendet ist, da in 96%igem A. nur langsam JOH durch Hydrolyse entsteht. Durch Zusatz von W. entsteht infolge starker Hydrolyse gemäß: $J_2 + HOH \rightleftharpoons JOH + H^{\cdot} + J'$ genügend JOH, welches sofort quantitativ addiert wird. Wird statt W. KJ-Lsg. hinzugefügt, verläuft die Rk. infolge des J'-Überschusses entgegengesetzt. Bei 24 std. Einw. ist die JOH-Anlagerung bereits im alkoh. Medium nahezu quantitativ geworden. Vff. beweisen die Richtigkeit der Annahme dadurch, daß sie das Fett vor dem Verdünnen durch Zusatz von $CCl_4$ der nachfolgenden Einw. des W. weitgehend entziehen. Die J-Zahlen fallen zu niedrig aus. Auch wenn statt mit W. mit A. verdünnt wird, fallen die J-Zahlen zu niedrig aus. — Die Unterss. werden an *Ölsäure* u. *Ricinusöl* in 96%igem A., an *Sesamöl*, *Mohnöl* u. *Leinöl* in 99,8%igem A. ausgeführt. Die gebildete Menge HJ entspricht fast 50% des J-Verbrauchs, nur bei Ricinusöl 60—63%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 996—1001. Brünn, Deutsche techn. Hochschule.) K. LINDNER.

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

**F. Schmitt**, *Notizen über Celluloid. Nitrieren von Cellulose.* (Vgl. S. 566.) Angaben über die Octo- u. Enneanitrocellulosen u. ihre Unters. Die Beziehung zwischen der Zus. des Nitriergemisches u. den verschiedenen Eigenschaften der erzielten Nitrocellulosen läßt sich nicht durch eine so einfache Formel wiedergeben, wie sie KISNIEMSKY aufgestellt hat (Mémorial des soudes et salpêtres **10**. 64.) Der Einfluß der $HNO_2$ in der $HNO_3$ auf die Stabilität der Schießbaumwolle wird besprochen. (Caoutchouc et Guttapercha **20**. 11906—7. 11929—30. SÜVERN.

---

**Rudolf Keßler**, Elberfeld, *Mit einer Klebschicht überzogene, durch Heißaufbügeln aufzuklebende Tapeten, Borden u. dgl.*, dad. gek., daß die Klebeschicht aus einer Mischung von in Emulsion gebrachtem u. mit bekannten Lösungsmm., wie A., Bzl. u. dgl. verflüssigtem Pech u. Leim besteht. 2. Verf. zum Aufkleben von Tapeten u. dgl., welche mit einer Klebeschicht gemäß Anspruch 1 überzogen sind, dad. gek., daß die Wandfläche vor dem Heißaufbügeln mit W. benetzt wird. (**D.R.P. 396506** Kl. 81 vom 25/1. 1923, ausg. 4/6. 1924.) FRANZ.

**Arthur Hough**, Summit, N. J., *Behandlung von vegetabilischem Pergamentpapier.* Das in bekannter Weise durch Behandlung von Papier mit $H_2SO_4$ hergestellte Pergament wird mit einem Glykol, vorzugsweise Äthylenglykol überzogen. Das so behandelte Papier bleibt für lange Zeit weich u. geschmeidig. (**A. P. 1498797** vom 23/4. 1923, ausg. 24/6. 1924.) OELKER.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.**, Erfinder: **Maximilian P. Schmidt** und **Julius Voß**, Biebrich, *Erhöhung der Weichheit und Elastizität von Celluloseester- oder -äthermassen*, dad. gek., daß man diese Stoffe mit Sulfoxyden ($R \cdot SO \cdot R_1$) oder Disulfoxyden ($R \cdot SO \cdot SO \cdot R_1$) vermischt. — Die Stoffe, z. B. Diphenylsulfoxyd, Ditolyldisulfoxyd, krystallisieren nicht aus u. liefern zähe MM. (**D.R.P. 399074** Kl. 39b vom 25/4. 1922, ausg. 19/7. 1924.) FRANZ.

**Carl Schnuerle**, Frankfurt a. M., *Herstellung von zu Lacken, Filmen, Überzügen usw. geeigneten Massen*, dad. gek.,, daß man Holzteer, besonders Blasenteer der Nadelholzdest., in Lösungsmm. mit einem Celluloseester versetzt. — Man erhält

hochglänzende Lacküberzüge. (D.R.P. **399911** Kl. 22h vom 14/11. 1922, ausg. 30/7. 1924.) Franz.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, Wilmington, Delaware, und **Virgil B. Sease**, Parlin, New Jersey, *Herstellung von Filmen aus Celluloseacetat.* Man verwendet eine Lsg. von Celluloseacetat, Triacetin u. Triphenylphosphat in einem Lösungsm., das aus Aceton, Essigsäureäthylester u. Acetonkondensationsprodd. besteht. (A. P. **1488294** vom 3/2. 1921, ausg. 25/3. 1924.) Franz.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Herstellung von Äthern der Kohlenhydrate der allgemeinen Formel* $(C_6H_{10}O_5)_n$ *ihren Umwandlungsprodukten und Derivaten.* Man vermischt 1 Teil Cellulose mit wenigstens 15 Teilen einer 30—50%ig. Ätzalkalilsg. u. behandelt dann mit einem Ätherifizierungsmittel. (A. P. **1488355** vom 25/4. 1921, ausg. 25/3. 1924.) Franz.

**Eastman Kodak Company**, übert. von: **Edward S. Farrow jr.**, Rochester, New York, *Celluloseätherlösungen und -massen.* Man löst Celluloseälkyläther in einem Gemisch von $CH_3OH$, Methylacetat u. *Anilinacetat*; die Lsg. dient zur Herst von Filmen. (A. P. **1494469** vom 7/7. 1922, ausg. 20/5. 1924.) Franz.

**The Goodyear Tire & Rubber Company**, übert. von: **Burt H. Jackee**, Akoon, Ohio, *Tränken von Faserstoffen mit Kautschuk.* Die pflanzliche oder tier. Faser wird zur Reinigung in einem Holländer mit W. behandelt, dann mit A. u. schließlich mit Toluol oder einem Gemisch von Toluol u. A. gewaschen, dann wird die Faser mit einer Lsg. von Kautschuk in Bzl., Toluol gemischt u. der Kautschuk gefällt, nach dem Entfernen des Lösungsm. wird die M. geformt oder zu dünnen Schichten ausgewalzt, sie dient zur Herst. von *Kunstleder*, *Fußbodenbelag*, *Wandbekleidung* usw. (A. P. **1482336** vom 16/9. 1922, ausg. 29/1. 1924.) Franz.

**Nathan R. Levy**, Cedarhurst, New York, *Plastische Masse*, bestehend aus faserigen Stoffen u. einer oxydierten unl. Seife eines trocknenden Öles. (A. P. **1487957** vom 27/5. 1922, ausg. 25/3. 1924.) Franz.

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

**André Kling**, *Das Bergiusverfahren.* Darst. der Theorie u. prakt. Ausführung des Bergiusverf. Unterscheidung von den früheren Verss. von Berthelot u. Ipatiew sowie vom Krackverf. Skizzen der kontinuierlichen u. diskontinuierlichen Anlagen in Mannheim. Hinweis auf den Nutzen des Verf. für die französ. Industrie. (Chimie et Industrie **11**. 1067—77. Paris, Lab. Municipal.) Groszfeld.

**E. V. Evans**, *Studie über die destruktive Destillation der Steinkohle.* Vf. stellt zunächst Vergleiche zwischen dem Heizwert der beim Hoch- u. Tieftemperaturverkohlungsprozeß erhaltenen Prodd. an u. veranschaulicht die Resultate im Laufe einer 10std. Charge von typ. Durhamkohle durch eine Kurve, die das jeweilige erzeugte Gasvol., sowie durch ein Modell, das den jeweiligen Heizwert der Gase dargestellt. Er hebt als wesentlichen Unterschied zugunsten des Tieftemperaturprozesses nur den geringeren Verbrauch an Heizmaterial hervor. Nach eingehenden prakt. Verss. u. theoret. Erörterungen über Zerfall von Kohle u. Teer bei verschieden hohen Tempp. u. nach einer Betrachtung der physikal. Vorgänge in der Retorte werden Verss. beschrieben, die durch Dest. eines Gemisches von Steinkohle mit Koks im Verhältnis von 75 : 25% in der Retorte zu techn. wichtigen Resultaten führten. Durch den Kokszusatz wird zunächst die Wärmeübertragung derart begünstigt, daß das gesamte Gas, statt in 9, bereits in $6^1/_2$ Stdn. abgetrieben wird. — Durch Betrachtung des Vorgangs mittels der therm. Modelle wird der Gewinn an Wärmeeinheiten noch deutlicher. Der erhaltene Koks ist naturgemäß kleinporiger, als der bei einmaliger Vergasung erzielte. Techn. u. wirtschaftliche Ausblicke über Verwendung auf solche Weise erhaltenen Kokses u. Gases, sowie ein Vergleich dieses Verf. mit dem Tieftemperaturverf. schließen die mit vielem

Tabellen- u. Figurenmaterial versehene Arbeit. (Chem. News **128**. 167—70. 187 bis 190. 193—97. 213—17. 225—29. 241—42.) Naphtali.

—, *Laboratoriumsversuch zur Verkohlung von Steinkohle bei tiefer Temperatur.* Der App. besteht aus einer im elektr. Ofen erhitzten 30 cm langen Quarzröhre, in welcher 20 g bei 105—110° getrockneter in bestimmter Feinheit gepulverte Kohle 1 Stde. lang allmählich auf 550—600° erhitzt werden. — Koks, Öle u. W., $NH_3$ u. Gas werden in geeigneten App. aufgefangen, bezw. gewogen. Eine Tabelle gibt eine vergleichende Übersicht über die Resultate im App. u. im Retortenbetrieb bei Verwendung mehrerer Arten engl. Kohle. (Interim report of analysis of coal of Fuel Research Board v. Oktober 1923; Chaleur et Ind. **5**. 82—83.) Naphtali.

**T. H. Prater**, *Die Trennung von Gasteeremulsionen mittels Zentrifuge.* Noch schwieriger als die Leuchtgasteeremulsionen zu trennen sind die Emulsionen von Wassergasteer. Vf. arbeitet mit Sharples Superzentrifuge, welche die Emulsionen in Teer, Wasser u. eine schwarze tonartige Schicht zerlegt, die in der Zentrifuge zurückbleibt, während Teer u. W. getrennt abfließen. Die Emulsion mit ca. 46% W. kommt 80° w. auf die Zentrifuge; der gewonnene Teer hat nicht mehr als $1^1/_4$% W. Ursache für die B. der Emulsion ist die feste kohlige Substanz, da geschleuderter Teer u. W. keine haltbaren Emulsionen bilden. (Gas Journ. **166**. 118.) Naphtali.

**James Lowe**, *Wassergasanalyse im Auckland, Neu-Seeland.* Es wird über Betriebserfahrungen mit einer Lowe-Wassergasanlage berichtet. (Gas Journ. **166**. 228—29.) Naphtali.

**G. Vigreux**, *Mischgas für Gasfabriken.* Berechnungsformeln u. Beispiele zur Herst. von Gas mit 15% CO. (Chimie et Industrie **11**. 1096.) Groszfeld.

**A. Demolon** und **V. Dupont**, *Über einige Eigenschaften der Torfe aus den kreidigen Tälern Nordfrankreichs.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 282 [1923]). Die $p_H$ der Torfe aus den Tälern der Souche u. der Somme ist (potentiometr. bestimmt) 6,45—6,95, also sehr nah am Neutralitätspunkt, was erklärlich ist, weil die bei der Fäulnis entstehenden Säuren durch $CaCO_3$ des Bodens neutralisiert werden. Bei Behandlung des Torfes mit $Ca(HCO_3)_2$-Lsgg. steigt $p_H$ auf 7,1, bei Behandlung mit Kalkwasser auf 10,1, der Überschuß des CaO wird aber durch W. u. noch vollständiger durch mit $CO_2$ gesätt. W. entfernt. — Der Aschegehalt des Torfes nimmt mit der Tiefe zu, gleichzeitig wächst die relative Menge des CaO in der Asche, während die von $SiO_2$, $Fe_2O_3$ u. $Al_2O_3$ abnimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 72—74.) Bikerman.

**Guido Cossettini**, *Bituminöse Öle, erhalten bei der Destillation von Bitumen aus den Abruzzen.* Bei der Dest. rohen Bitumens aus den Bergwerken Fonticelli u. Foce wurden bituminöse, S-haltige Öle von folgenden Eigenschaften erhalten: braunrote Farbe, mit blauer Fluorescenz u. aromat. Geruch. $D.^{15}$ 0,920—0,930; wl. in A.l. in Bzl., Chlf., $CS_2$. S-Gehalt 1,70%. Brennt mit glänzender, sehr rußiger Flamme. Bei der fraktionierten Dest. gingen über von 80—150° 6% leichte Produkte, von 150—250° 30% funkelnde Öle u. von 250—360° 56% Schweröle. (Giorn. di chim. ind. ed appl. **6**. 277.) Gottfried.

**Guido Cossettini**, *Neues Verfahren zur Extraktion des Bitumens aus asphaltischen und bituminösen Steinen mit Hilfe von verdünnten Säuren.* Die Steine werden zerkleinert u. mit verd. $H_2SO_4$ gekocht. Das Bitumen löst sich vom Stein, kommt an die Oberfläche, wird abgeschäumt, durch Pressen von W. befreit u. raffiniert. Auf diese Weise gelingt es Vf., den größten Teil des Bitumens unzersetzt zu extrahieren. Die Verss. wurden ausgeführt an asphalt. u. bituminösen Steinen der Bergwerke Fonticelli, Foce, Valle Romana, S. Giorgio u. Toretta. Oben beschriebenes Verfahren war negativ mit dem Asphalt von Ragusa. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **6**. 276.) Gottfried.

**Paul Diergart**, *Asphalt und Blei im Gewerbe des Altertums. Asphalt* wurde im Altertum zum Dichten, als Mörtel u. Straßenpflaster u. bei der Mumienherstellung verwendet. Das *Blei* diente als Bindemittel mit Eisen u. als Dachbelag. (Chem. Apparatur **11.** 97. Bonn.) JUNG.

**V. d. Heyden** und **Typke**, *Erhitzen von Transformatorenöl mit Metallen unter Luftabschluß.* (Vgl. auch S. 782 u. 1144.) Die Erhitzungsverss. wurden mit *Cu, Stanniol, Pb, Eisen*, Zn, Al unter Abschluß der Luft weitergeführt. Von den mit den Metallen erhitzten Ölen wurde untersucht: Farbe, ev. Nd., Viscosität, Aschegehalt, Säurezahl u. Teerzahl. Im Gegensatz zu den Erhitzungsverss. unter Zutritt der Luft (l. c.) konnten keine Veränderungen festgestellt werden. (Petroleum **20.** 1128—29. Berlin-Oberschöneweide, Transformatorenfabrik der A. E. G.) PFLÜCKE.

**Pierre Jolibois** und **Georges Normand**, *Über die Zersetzung des Bleitetraäthyls und seine Verwendung in Explosionsmotoren.* $Pb(C_2H_5)_4$ wurde vorgeschlagen als Beimengung zu in Explosionsmotoren gebrauchten Brennstoffen, weil es die Gefahr der spontanen Entzündung des Brenngases bei Komprimieren beseitigt. Vff. erklären diese Wrkg. des Bleitetraäthyls, welches selber bei 400° zersetzt wird, folgendermaßen: die spontane Explosion erfolgt an Flächen mit geringem Krümmungsradius — an Staubteilchen, an Unebenheiten der Wände; Polieren derselben erhöht beträchtlich die Drehungszahl, bei der die freiwillige Explosion stattfindet. $Pb(C_2H_5)_4$ zersetzt sich auch vornehmlich an stark gekrümmten Flächen; das abgeschiedene Pb bedeckt sie u. verringert somit ihre Krümmung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 27—28.) BIKERMAN.

**Henry Kreisinger** und **John Blizard**, *Verbrennung von Pulverkohle (Staubkohle).* Anschließend an eine prinzipielle Besprechung der Verbrennung von Pulverkohle, insbesondere des Einflusses der Luft u. der Ofengase auf die Geschwindigkeit der Kohleteilchen, wird die Ofenanlage der Milwaukee Electric Railway and Light Company (Lakeside Power Station) beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. **15.** 249 bis 251. 1923. Pittsburgh [Pa.].) ASCHER.

**K. F. Tromp**, *Die Schwefelbestimmung in Gas durch Hydrierung. (Methode nach Ter Meulen.)* Vf. wendet die *S*-Bestimmungsmethode in organ. Substanzen von TER MEULEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **41.** 112; C. **1922.** IV. 856) auf Leuchtgas an, in dem er die *S*-Verbb. durch Hydrierung in $H_2S$ überführt u. dieses colorimetr. als *PbS* bestimmt. Zur Hydrierung wird das Gas durch ein Quarzrohr geleitet, welches mit Pt-Asbest als Katalysatorsubstanz gefüllt ist. Da eine rohe Auscolorimetrierung mit einem Fehler von 5% behaftet ist, wird der *S*-Gehalt zweckmäßiger durch Titration mit einer Pb-Lsg. bestimmt, bis die Färbung sich nicht mehr ändert, was ebenfalls colorimetr. verfolgt wird. Die Titerfl. wird durch Auflösen von 2 g reinem Pb in $HNO_3$, Eindampfen u. Auflösen des Rückstandes in überschüssiger KOH hergestellt. Bei all diesen Verss. ist absolut $O_2$-freies W. zu verwenden. Die Resultate stimmen besser als nach anderen Analysenmethoden. (Het Gas **44.** 227—30.) BECKER.

---

**Albin Berthold Helbig**, Berlin, *Herstellung von Koks bei niedriger Temperatur.* Man erhitzt bituminöse Substanzen in einer rotierenden Retorte, leitet die entstehenden Gase durch einen Kondensator u. teilt die aus demselben austretenden permanenten Gase in zwei Teile, verbrennt den ersten Teil zum Zweck der Überhitzung des zweiten Teils, benutzt die dabei übrigbleibenden Verbrennungsgase zur äußeren Erhitzung der Retorte, leitet die überhitzten Gase des zweiten Teils über die aus der Retorte austretenden glühenden Prodd. u. führt sie dann zwecks direkter Erhitzung des Materials in das Innere der Retorte ein. (**A. P. 1497333** vom 16/2. 1921, ausg. 10/6. 1924.) OELKER.

**Gulf Refining Company**, übert. von: **Raymond F. Bacon** und **Benjamin T. Brooks**, Pittsburgh, Pennsylvania, *Gewinnung von Gasolin.* Von einem asphalthaltigen Rohpetroleum wird das Destillat, D. größer als 0,860, das von niedriger sd. Anteilen u. von asphaltartigen Stoffen befreit ist, einem kombinierten Spalt- u. Destillierverf. unter Druck bei 300—500° unterworfen. Man erhält hierbei eine höhere Ausbeute an Gasolin, als wenn man das Rohöl spaltet. (**A. P. 1439683** vom 16/10. 1914, ausg. 26/12. 1922.) Franz.

**Eric A. Starke**, Berkeley, California, *Gewinnung von Gasolin aus Naturgas.* Das Gas wird mit dem zum Absorbieren des Gasolin dienenden Öl in die Ansaugseite einer Zentrifugalpumpe eingeleitet, u. dort innig gemischt, das Gemisch wird durch die Pumpe in einen Behälter geleitet, in welchem das nichtabsorbierte Gas abgeleitet wird, die Fl. wird dann durch Dest. von dem Gasolin getrennt u. das zurückbleibende Öl wieder zum Absorbieren von Gasolin verwendet. (**A. P. 1439921** vom 12/9. 1921, ausg. 26/12. 1922.) Franz.

**Julius Müller jr.**, Gerthe-Hiltrop und **Gustav Brenscheidt**, Bochum, *Überführung von Pech oder ähnlichen Stoffen in Stückform*, dad. gek., daß fl. Pech in fein verteiltem Zustande durch Dämpfe oder Gase auf eine feststehende oder bewegte Unterlage aufgespritzt u. zum Erstarren gebracht wird, daß in gleicher Weise auf die jeweils erstarrte Schicht wiederum Pech aufgespritzt wird usf., u. daß die durch Übereinanderschichten erhaltene M. von der Unterlage fortlaufend entfernt wird. 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Unterlage als Transportband ausgebildet ist, u. daß über diesem in der Längs- u. Querrichtung eine Reihe von versetzt zueinander geordneten Düsen bekannter Bauart angebracht ist, deren Entfernung von der Unterlage mit wachsender Schichtdicke zunimmt. (**D. R. P. 397701** Kl. 22h vom 23/5. 1923, ausg. 7/7. 1924.) Franz.

**Joseph Black**, Los Angeles, California, *Flüssiger Brennstoff.* Man bringt ein Gemisch von gleichen Teilen Rohpetroleum u. rohem Teeröl in eine Blase u. versetzt mit Aceton, Bzl., Soda, A., nach dem Vermischen durch Einblasen von Luft wird auf etwa 50° erwärmt, u. mit Dampf dest. Der erhaltene Brennstoff dient auch als *Motortreibmittel.* (**A. P. 1480368** vom 27/9. 1923, ausg. 8/1. 1924.) Fr.

**Thomas L. Kerr**, Bartlesville, übert. von: **Kork Kelley**, Okmulgee, Oklahoma, *Motortreibmittel.* Man dest. Petroleumöl unter Druck mit Dämpfen von Gasolin, das aus Erdgasen gewonnen wird, bei so hohen Tempp., daß das Petroleumöl gespalten wird; das erhaltene Gasgemenge wird kondensiert. (**A. P. 1480808** vom 15/8. 1921, ausg. 15/1. 1924.) Franz.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**C. E. Pickard**, *Einige wissenschaftliche Betrachtungen des Beizens.* Vf. bespricht zusammenfassend das vielfach zerstreut liegende Schrifttum über das *Beizen* (puering u. bating) der zum Gerben vorzubereitenden Häute; er stellt zunächst fest, daß man unter „bating" ursprünglich die Behandlung schwerer Häute mit enzymhaltigen Auszügen von Hühner- u. Taubendünger verstanden zu haben scheint, unter „puering" eine ähnliche Behandlung leichter Häute (von Ziege, Schaf usw.) unter Verwendung von Hundekot. Die wissenschaftlichen Fortschritte auf diesem Gebiete, die sich prakt. in der Einführung sehr wirksamer u. für Häute jeder Art brauchbarer Enzymbeizen (enzyme bates) auswirkten, haben diese Zweiteilung unnötig gemacht, so daß neuerdings nur noch von „bating" gesprochen wird. Die chem. Vorgänge, die beim Beizen vor sich gehen u. die Wirksamkeit der künstlichen Enzymauszüge (wie Pancreol- u. Oroponbeizen) werden an Hand des Schrifttums erörtert. (Chemistry and Ind. **43**. 476—80.) Rühle.

**A. Küntzel**, *Über die Faserzwischensubstanz, Beiträge zur Histologie der tierischen Haut.* III. (II. vgl. Collegium **1923**. 194; C. **1923**. IV. 754). Vf. verfolgte mit vorliegenden Unterss. den Zweck, in Zusammenhang mit einer genauen histolog. Unters. festzustellen, welche histolog. Elemente durch die Kalkextraktion, aber auch durch das vorhergehende Weichen u. das Salzen aus der Haut herausgelöst werden, u. kommt dabei zu folgenden Feststellungen: Das histolog. Verf. gibt keinen Aufschluß, ob während der Vorgänge der Lederbereitung Kollagen verloren geht. Die alte Anschauung, wonach die Fibrillen der kollagenen Fasern durch eine besondern Kittsubstanz, sei es Muzin oder ein Abbauprod. der Haut (Coriin) zusammengeklebt sind, ist abzulehnen. Vielmehr werden die Fibrillen a) durch bindegewebige Hüllen um die Fasern herum, b) durch Bindegewebszellen, die zwischen den Fibrillen eingelagert sind u. durch Protoplasmafortsätze zusammenhängen, zusammengehalten. Die Hüllen verursachen die bekannte Ringbildung beim Quellen der Fasern u. es muß, da diese Hüllen sich wie Kollagen färben, aber weder durch Trypsin verdaut, noch durch lang anhaltende Kalkäscherung angegriffen werden, geschlossen werden, daß das Kollagen durch das Äschern nicht angegriffen wird. Abgesehen von der Epidermis u. ihren Einsenkungen in die Haut gibt es im Bindegewebe zwei färberisch wohl unterscheidbare Zellenarten a) Fibroblasten u. Fibroblasten ähnliche Zellen, b) Mastzellen. Bei der Behandlung mit Kalkwasser läßt sich aus der Papillarschicht eine 10mal größere Eiweißmenge herauslösen, als aus der Retikularschicht, was sich durch den größeren Reichtum der Papillarschicht an Zellen erklärt. Die chromolyt. Unters. zeigte, daß bei dieser Kalkwasserbehandlung drei saure Zelleiweiße in Lsg. gehen: Das Globulin der Nukleolen, das Granoplasma u. die Mastzellenkörnung. Das vierte saure Eiweiß, das Nuklein bleibt dagegen ungel. Die Zellstrukturen bleiben erhalten, auch in der Oberhaut. Die haarlockernde Wrkg. findet danach mehr durch ungleichmäßige Quellung als durch Zellzerstörung statt. Der Abbau der Zelleiweiße bewirkt a), daß die kollagenen Fasern die Schlüpfrigkeit ihrer Umhüllung verlieren u. b), daß der Fibrillenverband im Innern der Faser aufgelockert wird. Vf. betonen, das bei obigen Ergebnissen Bakterienwrkgg. ausgeschlossen sind. (Collegium **1924**. 212—29. Darmstadt, Techn. Hochschule.) Lauff.

**G. Powarnin** und **N. Aggeew**, *Zum Wesen des Gerbvorgangs.* IV. *Über die Schrumpfungstemperaturen von Häuten und Leder.* (III. vgl. S. 907.) Vff. bezweckten besonders einen Vergleich der Fahrionschen Probe der Wasserbeständigkeit (WB) mit der Schrumpfungstemp. des Leders u. bestimmen letztere in folgender Weise: Ein schmaler Streifen des zu prüfenden Leders (3—30 mm oder 3—40 mm) wird an der Kugel eines Thermometers, mit der Narbenseite der Skala zugewendet, befestigt, das in einen langhalsigen Kolben mit W. versenkt wird, der vorsichtig unter zeitweiligem Schütteln allmählich erwärmt wird. Die Schrumpfung äußert sich durch Einbiegen des Leders gegen die Fleischseite u. es wird diejenige Temp., bei der diese Bewegung beginnt, als Schrumpfungstemp. mit Ts° bezeichnet. Diese Temp. ist bereits gefährlich für die einzelnen Vorgänge der Lederbereitung. Weitere Erhöhung der Temp. hat Zusammenrollung u. schließlich Verleimung des Leders zur Folge. Bei Anwendung dieses Verf. kamen Vff. zu folgenden wichtigsten Ergebnissen: Die Ts° ist bei Lederpröben aus verschiedenen Stellen einer Haut nur wenig verschieden. Bei rohen Häuten bezw. Fellen von Ziegenbock, Hammel, Ordynschem Hammel, jungem Ochsen, der Mieschina u. des Ochsen ergab sich Ts° für kleine Häute 62,0—68,7°, für große Häute 67,4—71,8, für Mieschina (fertig mit Salz konserviertes geäschertes Hammelfell) mindestens 46,3°. Bei gesalzenen u. getrockneten Häuten wurden gleiche Schrumpfungstempp. gefunden. Bei Verss. mit einem Kalbfell über Ts° bei den vorbereitenden Arbeiten u. während der Gerbung wurde gefunden, daß Ts° nach viertägiger Weiche 66,85°, nach 17tägiger Weiche

66,9° betrug, mit zunehmender Äscherdauer stark sinkt u. nach 3 Wochen 42,2° erreicht, durch Entkalken mit Säure wieder auf 55,3° erhöht wird, durch weiteres Waschen mit W. nicht beeinflußt wird, durch das folgende Pickeln aber etwa auf den ursprünglichen Wert (67,1) gebracht wird. Ferner ergab sich bei der pflanzlichen Gerbung mit den adstingierenden rasch gerbenden Gerbstoffen Quebracho u. Mimosa eine starke Steigerung von Ts° auf 84,2 bezw. 84,7°, mit der milde u. langsam gerbenden Weidenrinde auf 82,2°. Die Gerbung im Faß führte bei Quebracho u. Mimosa anscheinend zu einer Erniedrigung von Ts°. Die WB u. die Schrumpfungstemp. sind von einander abhängig, indem diejenigen Gerbstoffe, die niedrige Ts° verursachen, auch eine gering WB bewirken u. umgekehrt. Bei Chromleder, das auch bei andauerndem Kochen mit W. nicht schrumpft, erwies sich Ts° = 100. Weitere Mitteilungen beziehen sich auf eine Verbesserung des Fahrionschen Verf. zur Best. von WB, wobei auch die gel. Hautsubstanz in % ermittelt u. nach Abzug letzterer von 100 die sog. „wahre Wasserbeständigkeit" des Leders (WBB) erhalten wird. (Collegium **1924**. 198—209. Organ. Techn. Inst. der Volkswirtschaft in Moskau.) LAUFFMANN.

**George D. Mc Laughlin** und **George E. Rockwell**, *Über die Bakteriologie beim Weichen schwerer Häute.* Bei den gegenwärtigen Verff. zum Weichen von einheim. Häuten u. von Frigorifico-Häuten enthält das Weichwasser Bakterien. Wenn die Bakterien sich vermehren, tritt Zers. der Haut ein, u. es wird ihre Verwertbarkeit für die Ledererzeugung herabgesetzt. Die chem. u. physikal. Veränderungen im Weichwasser u. in den geweichten Häuten sind zum großen Teil durch Bakterientätigkeit verursacht. Es ergibt sich hieraus die Wichtigkeit der Umstände, die auf die Bakterientätigkeit von Einfluß sind. Die wichtigsten Umstände, die Wachstum u. Tätigkeit der Bakterien beeinflussen, sind Art u. Menge der Einimpfung, die Art des Entwicklungsbodens für die Bakterien, die Inkubationszeit, Gasentwicklung u. diese Umstände hängen umgekehrt wieder ab von dem Zustand der Haut, der Dauer der Weiche, dem Gewichtsverhältnis zwischen Haut u. Weichwasser, der Art der Weiche (Salze u. Rk.), der Gasentwicklung in der Weiche, Zugabe von antiseptischen Mitteln, Anpassung der Bakterien an ihre Umgebung, Temp. des Weichmessers. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19**. 369—97. Univ. Cincinnati.) LAU.

**Cesare Schiaparelli** und **Luigi Careggio**, *Über die Gelatinierungstemperatur des Leders (Tg.) und seine Anwendungen beim Studium der Erscheinungen der Gerbung mit Chrom in einem Bad.* I. Nach einer tabellar. Zusammenstellung der Gelatinierungspunkte (abgekürzt: Tg.) der verschiedensten Gerbmittel u. einer eingehenden Darst. der Best. der Tgg. haben Vff. mit 3 u. 5%ig. Lsg. von violettem Chromalaun Gerbungen angestellt u. gefunden, daß der Einfluß der Konz. gering ist, daß aber das Leder mit 91—92° Tg. in ein anderes mit 96—97° Tg. übergeht. Aus dem Verhältnis $Cr_2O_3 : SO_3$ schließen sie, daß das Leder mit 91—92° Tg. durch Absorption von $2\,Cr(OH)SO_4 + 1^1/_2 H_2SO_4$ ($Cr_2O_3 : SO_3 = 100 : 180$) entstanden ist. — II. Über das Gerbvermögen der normalen violetten u. grünen Chromalaune. Nach Erörterung der Struktur der Alaune u. der bisherigen Ergebnisse zeigen Vff. durch Zusammenstellung der Tgg. des violetten u. des daraus durch Kochen erhaltenen grünen Chromalauns, daß die Dauer des Erhitzens keinen nennenswerten Einfluß auf die Tgg. der grünen Alaune hat, daß jedoch diese schlechtes Leder von 70—80° Tg. geben, da sie viel $H_2SO_4$ abgespalten haben, das vom Leder absorbiert worden ist. — III. Über den Verlauf der Gerbung mit alkalisch gemachtem Chromalaun. Nach Würdigung der neuesten Unterss. haben Vff. die Tgg. von violettem Chromalaun von der Basizität 52 : 144 u. der alkal. Alaune von den Basizitäten 52 : 96, 52 : 72 u. 52 : 48 tabellar. zusammengestellt. Die Tg. des neutralen Salzes steigt ganz allmählich bis auf beinahe 100°, die der alkal. Salze erreichten schon nach 120 Stdn. den Maximalwert 115—120°. —

IV. Zusammenfassend kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß das Leder A mit 91—92° Tg. durch Absorption von $2Cr(OH)SO_4 + 1^1/_2H_2SO_4$, das Leder C mit 115—120° Tg. dagegen durch $2Cr(OH)SO_4$ allein gebildet wird. Durch $BaCO_3$ kann man Leder A in C umwandeln u. durch $^1/_{10}$-n. $H_2SO_4$ anscheinend auch umgekehrt C in A. Bei der Bindung der $H_2SO_4$ durch die Haut sind wahrscheinlich die Proteine der Haut stark beteiligt. (Bollet. Industria delle Pelli **1.** 65—71. **2.** 5—10. 70—76. Turin.) DE.

**A. Smetkin**, *Die Wurzel des Badan, ein sibirisches Gerbmittel.* Es findet sich in der leicht zu sammelnden u. zu transportierenden, in ungeheuren Mengen in Sibirien (Altaigebirge, Baikalsee, Gouvernement Tomsk usw.) vorkommenden Wurzel von Saxifraga crassifolia, resp. sibirica (Bergenia crassifolia Engl.) u. liefert ein gutes orangerotes bis gelbes Sohlen- wie auch Oberleder (Juchten), letzteres besonders in Mischung mit Weidenrinde. Die Wurzel enthält 6,3% W., 17,17% Gerbstoff, 23,64% Nichtgerbstoff, 1% unl. Gerbstoff, 51,9% ausgelaugten Rückstand. Es wird auf die Vorteile, auf Grund dieses Rohstoffes eine sibir. Extraktindustrie zu gründen, hingewiesen. (Collegium **1924.** 255—61. Taganrog.) GERNGROSS.

**Aug. C. Orthmann**, *Die Rolle der Mikrophotographie in der Gerberei.* Vf. erörtert kurz die Wichtigkeit der Mikrophotographie in der Gerberei u. fügt einige Mikrophotogramme bei, die u. a. zeigen, wie auf diese Weise Hautschäden, die sonst nicht ohne weiteres erkennbar sind, sichtbar gemacht werden. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19.** 397—98. PFISTER u. VOGEL LEATHER CO.) LAUFFMANN.

**G. V. Downing**, *Auswahl der Filterpapiere. Kommissionsbericht 1923—1924.* Vf. führt die wichtigsten Umstände u. Fehlerquellen an, die insbesondere bei Filtration von Gerbstofflsgg. in Betracht kommen. Zu beachten ist besonders, daß das Kaolin auf dem Filter gleichmäßig verteilt, daß das Filter während der Sättigung gefüllt gehalten u. daß nach der einstd. Sättigung genügend Filtrat verworfen wird. Die auf das Filterpapier zurückgeführten Fehler u. Unterschiede haben in den meisten Fällen andere Ursachen. Bei Gerbstofflsgg. mit viel Unlöslichem kommen die größten Unterschiede vor, u. es sind diese wahrscheinlich durch unvollständige Sättigung des Filtrierpapiers verursacht. Es wird daher empfohlen, die Sättigungsdauer auf $1^1/_2$ Stdn. zu verlängern. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19.** 398—404.) LAUFFMANN.

**C. van der Hoeven**, *Über die Untersuchung von Leder, das mit künstlichen Gerbstoffen gegerbt wurde; mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung freier Schwefelsäure.* Es wird mit dem $NaH_2PO_4$-Verdrängungsverf. des Vf. (Collegium **1921.** 458; **1922.** 282; C. **1922.** II. 293; **1923.** 2. 284) bewiesen, daß *Neradol-D-Leder* keine freie, auch keine an Alkali gebundene $H_2SO_4(Na_2SO_4)$ enthält. Das in der Lederasche gefundene $Na_2SO_4$ stammt von sulfosauren Salzen her. Es wird ferner durch Auslaugen des Neradol-D-Leders mit W. u. Unters. des ausgelaugten Leders u. der Auslaugefl. gezeigt, daß das ausgelaugte Leder 0,15% $SO_3$ als sulfosaures Salz u. 2,29% $SO_3$ als freie Sulfosäure enthält. Im wss. Auszug findet sich 0,67% $SO_3$ als sulfosaures Salz u. 1,39% $SO_3$ als freie Sulfosäure. (Collegium **1924.** 251—55. Vers.-Anst. f. Lederind., Waalwijk, Holland.) GERNGROSS.

**G. Baldracco**, *Analysen der Chrombäder für die Gerbung mit Chrom in einem Bad.* Neben den Bestst. des durch $Na_2O_2$ in Chromat übergeführten Cr durch Titration mit $^1/_{10}$-n. KJ u. $Na_2S_2O_3$ u. der Acidität durch Titration mit NaOH gibt der Vf. eine Modifikation der Cr-Best. an, indem er vorschlägt, die Cr-Salze in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$ in Chromat überzuführen u. dann wie gewöhnlich zu titrieren. (Bollet. Industria delle Pelli **2.** 17—19.) DEHN.

---

**Henri Morin**, Saint-Denis, Frankreich, *Gerben tierischer Häute.* Nach dem Verf. des F. P. 526574 (C. **1922.** IV. 811) werden als Gerbmittel Salze oder Oxyde

des Sn, vorzugsweise $SnCl_2$ oder Zinnsäure in wss. oder HCl-haltiger Lsg. verwendet. — Ersetzt man diese Sn-Verbb. durch *Doppelsalze* des *$SnCl_2$* mit Alkali- oder Erdalkalichloriden, wie NaCl, KCl, $CaCl_2$ oder $AlCl_3$, so erfolgt die Durchdringung der Blößen wesentlich schneller, ferner wird wesentlich an Sn gespart. Man kann auch entsprechende Doppelsalze der *Bromide* oder *Jodide* verwenden. Um die Acidität des Gerbmittels herabzusetzen, kann man vor dem Gerben der Lsg. einen gewissen Betrag an Alkali, wie $Na_2CO_3$, zugeben, wodurch gleichzeitig auch eine bessere Gerbwrkg. erzielt wird. Nach dem Gerben u. Trocknen der Häute müssen sie in möglichst viel Luft ($O_2$) enthaltendem W. geweicht werden, um die B. unl. bas. Salze in den Hautzellen herbeizuführen. (**E. P. 187239** vom 14/10. 1922, ausg. 13/12. 1924. F. Prior. 15/10. 1921. **F. P. 552161** vom 15/10. 1921, ausg. 25/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**George H. Pendleton**, Wichita, Kansas, V. St. A., *Herstellung von für die Verwendung als Streichriemen für Rasiermesser geeignetem Leder.* Entkalkte Hautblöße wird in eine aus wss. Catechuextrakt, rotem $Fe_2O_3$, Tripel u. Carborundum bestehende Gerbfl. eingebracht u. unter zeitweisem Herausnehmen u. Belüften während 3—10 Tagen in der Lsg. belassen. Nach genügender Durchfärbung u. Durchtränkung wird das Leder aus dem Bade genommen, auf einer weichen Platte geglättet u. vor dem Trocknen mit Paraffinöl geölt, getrocknet u. zugerichtet. Die feingepulverten Schleifmittel lagern sich in den Hauptporen ab u. wirken als Füllmittel. Das feste u. dauerhafte Prod. findet als Streichriemen für Rasiermesser Verwendung. (**A. P. 1498929** vom 22/4. 1922, ausg. 24/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, übert. von: **Otto Schmidt** und **Heinrich Ulrich**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Gerbmitteln.* Feste kohlige Stoffe werden in Ggw. von W. oder Dampf u. in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren mit N-Oxyden behandelt. — Z. B. wird feingepulverte feuchte Braunkohle mit einer wss. $FeSO_4$-Lsg. zu einer Paste angeschlämmt, die Paste am Rückflußkühler auf 70—90° erhitzt u. unter Rühren so lange ein Gemisch aus NO u. Luft in die Lsg. eingeleitet, bis eine Probe des Reaktionsprod. in Alkali vollkommen oder nahezu in Alkali l. ist. Man filtriert u. wäscht mit W. aus. Das humose Stoffe von saurem Charakter enthaltende, braun gefärbte *Prod.* ist in W. unl. oder fast unl., in Alkali l. u. wird aus der alkal. Lsg. durch starke Mineralsäuren, nicht jedoch von verd. $CH_3CO_2H$ gefällt. Die mit $CH_3CO_2H$ angesäuerte Lsg. kann entweder unmittelbar oder im Gemisch mit anderen synthet. oder mit natürlichen Gerbstoffen zum Gerben tier. Häute Verwendung finden. — Rührt man *hoch humose* an der Luft getrocknete *Braunkohle* mit W. zu einer Paste an, setzt $FeSO_4$ hinzu u. leitet unter Rühren anfangs bei gewöhnlicher Temp., dann bei 60—80° ein Gemisch aus $NO_2$ u. Luft ein, so wird der Kesselinhalt unter Aufschäumen allmählich fast vollständig in Alkali l. Das bei 100° zur Trockne verdampfte, rotbraune Prod. ist in wenig verd. NaOH-Lsg. bis auf einen geringen Fe-Oxyde enthaltenden Rückstand, der abfiltriert wird, l. Beim schwachen Ansäuern der Lsg. mit $CH_3CO_2H$ kann sie zum Gerben tier. Häute benutzt werden. (**A. P. 1498403** vom 5/5. 1923, ausg. 17/6. 1924. **E. P. 212144** vom 18/4. 1923, ausg. 27/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Société anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis** und **André Wahl**, Paris, *Herstellung von Gerbmitteln.* Man führt in das Mol. von mehrwertigen Alkoholen oder von Kohlenhydraten durch Einw. von konz. $H_2SO_4$ oder von $SO_3H$-Cl Säurereste ein u. behandelt gegebenenfalls die in W. l. Prodd. nachträglich mit $CH_2O$ bezw. mit konz. $HNO_3$. — Z. B. wird *Stärke* bezw. *Cellulose* unter Kühlung u. Rühren in konz. $H_2SO_4$ gel., die rötlich braune Lsg. auf Eis gegossen u. die überschüssige $H_2SO_4$ mit $Ca(OH)_2$ u. $CaCO_3$ neutralisiert. Nach Entfernung des $CaSO_4$ wird die Lsg., zweckmäßig im Vakuum, konz., das Ca-Salz in das Na-Salz umgewandelt u. die Lsg. noch weiter konz. oder

zur Trockne eingedampft. — Die Lsg. der *Cellulose* in konz. $H_2SO_4$ kann auch bei 0—50° in kleinen Anteilen mit 40%ig. $CH_2O$-Lsg. versetzt u. mehrere Stdn. bis zum Verschwinden des $CH_2O$-Geruches stehengelassen werden, oder man gibt zu der schwefelsauren Lsg. der *Cellulose* unter Kühlung u. Rühren $HNO_3$, 40° Be', läßt mehrere Stdn. stehen u. gießt beide Lsgg. auf Eis. Hierauf wird wie oben weiter verfahren. Die Stärke u. Cellulose lassen sich mit demselben Erfolge durch mehrwertige Alkohole, wie *Mannit*, ersetzen. Die Prodd. fällen bas. Farbstoffe in neutralem, Eiweiß u. Gelatine in saurem Medium u. besitzen gerbende Eigenschaften. — Zur Gerbung von Häuten taucht man die Blößen in die mit verd. Mineralsäure oder organ. Säure versetzten wss. Lsgg. der Prodd. ein. (F. P. **544253** vom 6/12. 1921, ausg. 19/9. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

**Carl Krug**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kittes zur Befestigung von Schleifkörpern auf Stahlscheiben.* (D. R. P. **397545** Kl. 22i vom 7/12. 1922, ausg. 21/6. 1924. — C. **1924**. I. 2663.) OELKER.

**John J. Harris**, Harding, Montana, *Klebmittel*, welches dadurch erhalten wird, das man Bentonit mit einem stärkehaltigen Material u. W. vermischt u. diese Mischung bis zur Verkleisterung der Stärke kocht. (A. P. **1498269** vom 4/10. 1922, ausg. 17/6. 1924.) OELKER.

**John J. Harris**, Chicago, Ill., *Klebmittel.* Zur Herst. desselben vermischt man Bentonit mit einem stärkehaltigen Material u. W. zu einer Paste, setzt Wasserglas hinzu u. kocht. Durch Zusatz kleiner Mengen Glycerin, $CuSO_4$ oder $ZnSO_4$ wird die Klebkraft günstig beeinflußt. (A. P. **1498270** vom 23/6. 1923, ausg. 17/6. 1924.) OELKER.

## XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

**Fr. Kirchdorfer**, *Über die Schreibtinten.* Zur Herst. von Eisengallus-, Blauholz- u. Teerfarbstofftinten werden Vorschriften gegeben. (Seifensieder-Ztg. **50**. 669. 684. 701. 717. 732—33. 1923.) ASCHER.

**Bernhard Kleinschmidt**, *Natürliche und künstliche Schleifmittel und ihre Verwendung in der Industrie.* (Vgl. C. **1924**. I. 2532.) Kurze Besprechung der natürlichen Schleifmittel Schmirgel u. Korund. Beschreibung der Herst. der künstlichen Schleifmittel: künstliche Korunde ($Al_2O_3$, Carborund) u. Siliciumcarbide. (Tonind.-Ztg. **48**. 443—46. Keram. Rdsch. **32**. 329—32.) WECKE.

**Rossié**, *Herstellung von Schleifpapier.* Beschreibung der Herst. dieses Papiers u. Besprechung von Einzelheiten, die die Güte des Papiers wesentlich beeinflussen. (Tonind.-Ztg. **48**. 450—51.) WECKE.

**A. Beythien**, *Über Fußbodenöle und Bohnerwachs sowie deren Ersatzmittel.* Angaben über Fußbodenöle aus reinen Mineralölen, wss. Emulsionen fetter oder mineral. Öle, ölfreien wss. Lsgg. hygroskop. Salze, über pulverförmige Kehrmittel u. über feste, pastenförmige u. fl. Bohnermassen. (Farben-Ztg. **29**. 1599—1601. Dresden.) SÜVERN.

---

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von technischen Produkten*, bei welchen bisher Glycerin, Acetin u. dgl. verwendet wurde, wie Druckfarben für die Textilindustrie u. für die graphische Industrie, Stempelfarben, Kopiertinten, Hektographentinten oder -massen, Druckwalzen, pharmazeutischen u. kosmetischen Artikeln, Desinfektions- u. Konservierungsmitteln, Heiz- u. Bremsflüssigkeiten, Fettsäureestern, Esterharzen u. dgl., dad. gek., daß man an Stelle des Glycerins *1,3-Butylenglykol* verwendet. — Man kann auch Natur- u.

Kunstharze, Lacke u. sonstige Kunstmassen oder Kunstfäden durch Zusatz von 1,3-Butylenglykol verbessern. (**D. R. P. 397219** Kl. 22g vom 26/1. 1923, ausg. 17/6. 1924.) MAI.

**Chemische Fabrik Pharma, G. m. b. H.**, Deutschland, *Wiedergabe von Handschriften, Maschinenschrift, Zeichnungen u. dgl.* Die wiederzugebenden Schriften u. dgl. werden mittels Tinten u. dgl. hergestellt, welche $NH_3$-entwickelnde Bestandteile enthalten, z. B. ammoniakal. Lsgg. von Zinkhalogeniden. Sie werden auf matte Glasplatten aufgelegt, welche mit Lsgg. bestrichen worden sind, die durch Behandeln von Chloriden aromat. Basen (Anilin) mit Formaldehyd entstehen. Über diese Platten wird ein Zylinder gerollt, der mit einer aus einem geeigneten Farbstoff, Glycerin, mehr oder minder oxydierten Ölen u. Metallsalzen von Fettsäuren oder Ölsäuren bestehenden Mischung bedeckt ist. (**F. P. 569124** vom 27/7. 1923, ausg. 7/4. 1924.) KÜHLING.

**Herman Behr & Co., Inc.**, Brooklyn, N. J., übert. von: **Frank Joseph Crupi**, Brooklyn, *Wasserfestes, dehnbares ein Abschleifmittel enthaltendes Präparat.* Um an bestimmten Flächen ein Abschleifmittel zu befestigen, verwendet man ein Prod., das man durch Lösen von Harz in Phenol u. Zumischen einer wss. $CH_3COOH$ enthaltenden Lsg. von Leim erhält. (**A. P. 1484759** vom 22/9. 1922, ausg. 26/2. 1924.) KAUSCH.

**Liberty Cleanser Company**, übert. von: **Marcy H. Troyer**, Logansport, V. St. A., *Reinigungs- und Glättungsmittel* für eiserne, Porzellan-, Emaille- u. Glasgegenstände, bestehend aus etwa 80 Teilen feingepulvertem Feldspat u. etwa 20 Teilen ebenfalls feingepulvertem NaOH. (**A. P. 1491572** vom 3/6. 1922, ausg. 22/4. 1924.) KÜHLING.

**Ovid P. Barbour**, Winfield, V. St. A., *Putzmittel* für aus Aluminium hergestellte Gegenstände, bestehend aus $Al_2O_3$, $Al_2(SO_4)_3$ u. Weinsäure, vorzugsweise 2 Teilen $Al_2O_3$, 1 Teil $Al_2(SO_4)_3$ u. 2 Teilen Weinsäure. (**A. P. 1491456** vom 25/11. 1922, ausg. 22/4. 1924.) KÜHLING.

**Théodule Chapelle**, Frankreich, *Mittel zum Reinigen von Lacken, Firnissen, Marmor und Glas.* Man vermischt Ölsäure, Petroleum, weiße Kieselerde, Butter u. Wachs. (**F. P. 570818** vom 14/7. 1923, ausg. 7/5. 1924.) KAUSCH.

## XXIV. Photographie.

**J. Eggert** und **G. Archenhold**, *Das optische Streuvermögen photographisch entwickelter Silberschichten.* Wird ein Objekt durch eine streuende Schicht hindurch betrachtet, so erleiden seine Konturen eine Verwaschung, die um so größer ist, je stärker die Schicht streut, die Helligkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Teilen des Objektes werden ausgeglichen u. zwar um so mehr, je stärker die Schicht streut. Die zweite Methode läßt die Streuung $\sigma$ quantitativ aufzufassen: $\sigma = (\log q - \log q_0)/\log q$, worin $q$ der Helligkeitsquotient zweier Lichtquellen ohne, $q_0$ der mit eingeschalteter streuender Schicht. Als streuende Gegenstände dienten entwickelte u. unentwickelte photograph. Platten; die Helligkeitsquotienten wurden in der Weise bestimmt, daß die Lichtquellen auf einer Platte aufgenommen wurden, deren Schwärzung danach am Martenssschen App. gemessen wurde. $\sigma$ wächst mit der Entfernung der Schicht von der Lichtquelle; für gleiche Emulsionen mit deren Schwärzung; für verschiedenartige Emulsionen mit deren Grobkörnigkeit. $\sigma$ scheint nur für kleine Streuungen additiv zu sein; es wird die Möglichkeit eines anderen, unbegrenzt additiven Streuungsmaßes erörtert. (Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 497—513. Berlin, A.-G. für Anilinfabrikation.) BIKERMAN.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Lichtgerbungen.* Vf. bespricht das Unlöslichwerden (Gerbung) der Gelatine an den belichteten Teilen einer photograph. Platte unter

der Einw. von sulfitfreiem Brenzcatechin oder Pyrogallol, von $K_2Cr_2O_7$ u. $K_4Fe(CN)_6$, sowie das umgekehrte Verh. von Ferrisalzen. — Nach eigenen Verss. wirkt auch *Uranin* gerbend auf die belichtete AgBr-Gelatine ein, wobei seine Fluorescenz zerstört wird. Vor dem Verf. von MEISLING (Eders Jahrb. d. Photogr. **29.** 464 [1921]) unter Verwendung von Erythrosin oder Auramin hat das Uraninverf. den Vorteil der Anwendbarkeit in trockener Gelatine. (Collegium **1923.** 351—54. Frankfurt a. M., Univ.) HERTER.

**E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli** und **S. E. Sheppard**, *Über die Größe- und Häufigkeitsverteilung von Halogensilberkörnern in photographischen Emulsionen und ihre Beziehung zu den Empfindlichkeitscharakteristiken.* VI. *Aus Häufigkeitsverteilungsangaben abgeleitete photographische Dichten.* (V. vgl. Journ. Physical Chem. **27.** 466; C. **1923.** IV. 347.) Vff. versuchen die Schwärzungen für gegebene Expositionen aus Korngröße u. -häufigkeit abzuleiten. Zur Unters. werden Einschichtemulsionen auf dünnen Glasplatten verwendet. Die Auszählung u. Messung einer sehr großen Anzahl von Körnern zeigt, daß weder eine einfache noch die Gaußsche Exponentialgleichung den Beobachtungen gerecht wird. Es wird eine neue Gleichung aufgestellt mit der vereinfachenden Annahme, daß die Größe der Halogensilberkörner in der Emulsion bei der Entstehung proportional der Oberfläche wächst. Für die Vergrößerung der Körner bei der Entwicklung wird ein Faktor bestimmt, womit es möglich ist, die entstehenden Schwärzungen wenigstens annähernd zu berechnen. (Journ. Physical Chem. **28.** 529—43. Rochester, EASTMAN Kodak Co.) KELLERMANN.

**Ch. Fabry** und **H. Buisson**, *Über einige Eigenschaften der photographischen Platten.* Vff. stellen fest, daß die anderwärts allgemein bekannten Schwärzungsgesetze der photograph. Platte bei den französ. Physikern meist unbekannt sind. Die Begriffe Schwärzung, Charakteristik, Gradation werden erläutert. Verss. der Vff. ergeben, daß der Gradationswinkel bei Erregung mit abnehmenden Wellenlängen abnimmt, u. zwar von 4300—2500 Å. auf weniger als die Hälfte. Gemessen wird mit einem Quarzspektrographen, als Lichtquelle dient eine Hg-Lampe. Um den Grund für diese Änderung der Gradation zu finden, werden Schnitte durch die mit verschiedenen Wellenlängen bestrahlten Emulsionsschichten u. Mkr. beobachtet. Je kürzer die Wellenlänge, um so schmaler ist die beeinflußte Schicht. Der beobachtete Effekt wird daher der verschiedenen Absorption in den einzelnen Spektralgebieten zugeschrieben. Weiterhin wird die Eigenart der entwickelten vom Glas abgelösten Schicht festgestellt, etwa bei der Wellenlänge 3100 Å. ein Minimum der Absorption zu zeigen; dies wird mit den opt. Eigenschaften des fein verteilten Silbers in Zusammenhang gebracht. Um die Schicht auch für diese Wellenlänge zur Lichtschwächung benutzen zu können, muß man sie mit Hg verstärken. (Journ. de Physique et le Radium [6] **5.** 97—104.) KELLERMANN.

---

**Oswald Oglethorpe Hayward**, London, *Photochemisches Verfahren.* An Stelle des gemäß dem Hauptpatent verwendeten $Fe(CN)_6K_3$ wird $Fe(CN)_6K_4$ mit gleichem Erfolg verwendet. Die gemäß dem vorliegenden u. dem Hauptpatent erzeugten Schichten werden durch Belichtung schnell gegerbt u. lassen sich an den nicht belichteten Stellen in wenigen Sekunden auswaschen. (**Schwz. P. 103374** vom 13/12. 1921, ausg. 1/2. 1924. **Zus. zu Schwz. P. 100214**; **C. 1924. I. 991.**) KÜHLING.

**Kalmus, Comstock and Wescott, Inc.**, V. St. A., *Behandlung belichteter Filme u. dgl.* Als Entwickler dient eine Lsg., welche enthält ein mehrwertiges Phenol, vorzugsweise Pyrogallol, ein fixes Alkali, besonders NaOH, ein Salz einer schwachen Base, vorzugsweise $NH_4Cl$, zweckmäßig auch noch eine geringe Menge Citronensäure u. KBr. Diese Lsg. übt neben der entwickelnden auch noch eine selektiv

erhärtende Wrkg. aus, indem die bei der Belichtung veränderten Teile der Emulsion gehärtet, die übrigen aber nicht beeinflußt werden, so daß bei nachfolgender Behandlung mit w. W. oder Farbstofflsgg. diese Teile sich verschieden verhalten, d. h. nur einer von ihnen gel. bezw. gefärbt wird. (**F. P. 570076** vom 24/8. 1923, ausg. 23/4. 1924. A. Prior. 13/9. 1922.) KÜHLING.

**Oswald Oglethorpe Hayward**, London, *Chemigraphisches Kopierverfahren.* Die gemäß dem Hauptpatent erhältlichen Folien werden nach der Belichtung aber vor dem Färben u. Fertigentwickeln einer Vorbehandlung in die lichtempfindliche Schicht schwach härtenden Bädern unterzogen. Bei dünneren lichtempfindlichen Schichten genügt die Behandlung mit einer wss. Lsg. aus Eisenammoncitrat u. $Fe(CN)_6K_4$; bei dickeren Schichten badet man erst in einer Lsg. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ oder $Na_2Cr_2O_7$ u. dann in der Lsg. von Eisenammoncitrat u. $Fe(CN)_6K_4$. Durch diese Vorbehandlung gestaltet sich das folgende Fertigentwickeln erheblich sicherer. Mitverwendung von Alaun u. $CH_2O$ verstärkt die Wrkg. (**Schwz. P. 105155** vom 5/8. 1922, ausg. 2/6. 1924. **Zus. zu Schwz. P. 102302; C. 1924. I. 1616.**) KÜHLING.

**L. von Tolnay** und **L. von Kovasznay**, Budapest, *Herstellung von photographischen Platten für Dreifarbenphotographie*, zur Herst. mehrerer Teilnegative durch eine Belichtung, bestehend aus der Vereinigung mehrerer an selbständigen Trägern angeordneter Emulsionsschichten, dad. gek., daß der an einer gemeinsamen Unterlage aus lose aufeinander geschichteten Filmen u. Filterfolien bestehende Block in einem Entlüftungsapp. evakuiert, sodann die einzelnen Schichten durch die Erwärmung der zwischen denselben angeordneten klebenden Rahmen im Vakuum miteinander gasdicht vereinigt werden. — Die Herabsetzung der Farbensensibilisation u. der allgemeinen Empfindlichkeit u. die schädlichen Dispersions-, Diffraktions- u. Irradiationserscheinungen der bekannten Verff. werden vermieden. (**D.-R. P. 397574** Kl. 57b vom 13/12. 1922, ausg. 26/6. 1924.) KÜHLING.

**Frederick William John Allott** und **Allott, Jones & Co., Ltd.**, Liverpool, *Lichtempfindliches Papier.* Papier wird mit einer Emulsion belegt, welche ein Kolloid, wie Gummi oder Gelatine, einen Farbstoff, $FeCl_3$ u. eine organ. Säure, z. B. Wein- oder Citronensäure, enthält. Es kann auch zunächst das gefärbte Kolloid aufgebracht u. dieses dann durch eine Mischung von $FeCl_3$ u. einer organ. Säure sensibilisiert werden. (**E. P. 217741** vom 26/5. 1923, ausg. 17/7. 1924.) KÜHLING.

**Otto Gerngross**, Berlin-Grunewald, *Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Fixiermitteln* für Bilder, Zeichnungen u. andere graph. Kunstwerke, dad. gek., daß man eine wss. Lsg. nicht abgebauter Gelatine von einer der für die Benutzung in Zerstäubern gebräuchlichen mäßigen Konzz. mit schwach alkal. gemachten $CH_2O$ versetzt. — Beim Aufspritzen u. Verdunsten der Lsg. bildet sich ein gegerbtes Gelatinehäutchen über dem zu fixierenden Bilde, das gegen äußere Einflüsse Schutz bildet. (**D. R. P. 396701** Kl. 22h vom 6/11. 1919, ausg. 6/6. 1924.) FRANZ.

**Paul Rehländer**, Berlin-Charlottenburg, *Tonen photographischer Silberbilder.* Das Tonen erfolgt mittels wss. oder alkoh. Lsgg., welche neben Selenosulfaten der Alkalimetalle Alkalisulfate oder Alkalisulfite u. -thiosulfate enthalten. Die Bilder werden braunschwarz mit violettbraunem Schatten getont. (**A. P. 1499749** vom 22/5. 1922, ausg. 1/7. 1924.) KÜHLING.

**Richard William Bolton** und **Cavendish's Ltd.**, London, *Photographische Fixierlösungen.* Den üblichen Fixierlsgg., z. B. einer $Na_2S_2O_3$, $KHSO_3$ u. Essigsäure enthaltenden wss. Lsg. wird Glucose, Wasserglas u. Formalin zugefügt. (**E. P. 216976** vom 26/3. 1923, ausg. 3/7. 1924.) KÜHLING.

---

Schluß der Redaktion: den 25. August 1924.