

# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 23.

3. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Arthur B. Ling, *Otto Hehner*. Nachruf auf den 1853 zu Marienberg (Nassau) geborenen am 9. IX. 24 in Südafrika verstorbenen in England tätig gewesenen Analytiker. (Chemistry and Ind. 43. 988—89.) HABERLAND.

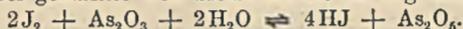
Cyril Norman Hinshelwood und Joseph Hughes, *Die thermische Zersetzung von Chlormonoxyd*. Teil II. *Beziehung zu der allgemeinen Theorie der bimolekularen Reaktionen*. (I. vgl. HINSHELWOOD u. PRICHARD, Journ. Chem. Soc. London 123. 2730; C. 1924. I. 530.) In der I. Mitt. war die Ansicht geäußert worden, die therm. Zers. von  $Cl_2O$  verlaufe über Zwischenstadien; sie erfuhr eine Stütze durch die weitere Beobachtung, daß Druckänderung des Gases u. Absorption durch KJ zu etwas verschiedenen Resultaten führten. Sollte es sich jedoch um eine Kettenrk. handeln, so durfte die Beziehung von LEWIS (Journ. Chem. Soc. London 113. 471; C. 1919. I. 695). Zahl der wirksamen Zusammenstöße: Gesamtzahl der Zusammenstöße =  $e^{-Q/RT}$  nicht erfüllt sein ( $Q$  = Aktivierungswärme zweier Gramm-Molekeln). Um das zu prüfen, wurde die Zers. des  $Cl_2O$  bei Temp. von 333,2 bis 404,3° abs. untersucht u. aus dem Temperaturkoeffizienten der Rk.  $Q$  zu 21000 cal für 2 Mol bestimmt. Andererseits ergibt der Massenwirkungskoeffizient  $k$  die Zahl der wirksamen Zusammenstöße, ihre Gesamtzahl läßt sich nach der kinet. Gas-theorie berechnen u. man erhält so  $Q$  zu 22000 cal. Gegen die Annahme von Kettenrk. spricht außerdem, daß Verd. des  $Cl_2O$  mit Luft, CO oder  $CO_2$  den Ablauf der Rk. kaum beeinflußt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1841—47. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll.) HERTER.

R. P. Sanyal und N. B. Dhar, *Untersuchungen über Induktionsperioden bei chemischen Reaktionen*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 207; C. 1924. I. 724.) Vff. untersuchen die Rkk., welche während der Induktionsperiode einiger chem. Rkk. stattfinden. Die Wrkg. verschiedener Reduktionsmittel auf  $HJO_3$  wird durch folgende Tabelle übersichtlich dargestellt:

	Induktions- periode	Gesamtdauer der Rk.	Temp.
4 ccm $\frac{1}{350}$ -n. $HJO_3$ + 4 ccm $\frac{1}{250}$ -n. $SnCl_2$ . . .	5 sec	4 sec	30°
4 " " " + 4 " " $H_2SO_3$ . . .	100 "	20 "	30
4 " " " + 4 " " $NH_2OH \cdot HCl$	200 "	430 "	30
4 " $\frac{1}{50}$ -n. " + 4 " $\frac{1}{50}$ -n. $As_2O_3$ . . .	250 "	300 "	30
4 " " " + 4 " " $FeSO_4$ . . .	180 "	1800 "	70
4 " " " + 4 " " $FeSO_4$ . . .	360 "	3600 "	60
6 " " " + 6 " " $HNO_3$ . . .	150 "	540 "	70
6 " " " + 6 " " $HNO_2$ . . .	270 "	900 "	60

Der Einfluß der Konz. der reagierenden Stoffe auf die Induktionsperiode der Red. von  $HJO_3$  durch  $As_2O_3$  wurde untersucht u. in einer Tabelle graph. dargestellt. Je größer der  $HJO_3$ -Überschuß, desto kürzer die Induktionsperiode. Eine Spur  $As_2O_3$  verkürzt besonders bei hohen Verdünnungen die Induktionszeit, ein Beweis für die Autokatalyse der Rk. Auf die Menge des schließlich frei gemachten

Jods ist nur die Menge des reagierenden  $As_2O_3$  von Einfluß, die Menge der  $HJO_3$  nicht. Der nicht frei gemachte Teil bleibt als  $HJ$  in Lsg. nach:



Außerdem ist in dem Augenblick, in dem  $J_2$  frei wird, noch  $As_2O_3$  in der Lsg. vorhanden, das wieder mit Jod reagiert. Heftiges Schütteln verlängert die Induktionszeit, das ist der erste Fall, wo mechan. Schütteln ein System in einem homogenen Medium beeinflusst. Eigenartig ist ferner, daß das Jod zuerst immer an der Oberfläche der Fl. auftritt u. dann nach unten fortschreitet, was nicht durch die Luft oberhalb der Fl. bedingt wird, da ihr Ersatz durch  $H_2$  kein anderes Ergebnis erzielt. — Die Katalysatoren  $J_2$ ,  $H_3AsO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HI$ ,  $HNO_3$ ,  $HJ$ ,  $HCOOH$  u. besonders  $CH_3COOH$  verkürzen die Induktionszeit,  $II'$  macht sie verschwindend klein, Sonnenlicht wirkt ebenfalls stark verkürzend,  $HgCl_2$  wirkt verlängernd. Der Verlauf der Rk. wurde durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Die Leitfähigkeit hat ein Maximum gerade vor dem Auftreten von Jod u. ist dort etwa 1,5-mal so groß wie am Anfang. Und zwar unterscheidet sich das Leitvermögen der Gemische von  $HJO_3$  u.  $As_2O_3$  nicht sehr von den Gemischen aus  $HJO_3$  u. W. Mit dem Auftreten von freiem Jod nimmt die spezif. Leitfähigkeit erst schnell, dann langsam ab u. wird dann konstant. Aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve wird geschlossen, daß während der Induktionsperiode eine Rk. vor sich geht. Auch die Landoltrk., die Rk. von  $HJO_3$  mit  $FeSO_4$ ,  $NH_2OH$ ,  $NH_2OH \cdot HCl$ ,  $N_2H_4SO_4$  u.  $K_4Fe(CN)_6$  wurden durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt, vgl. Tabellen u. Kurven im Original. Aus den Änderungen des spezif. Leitvermögens während der Induktionsperiode wird geschlossen, daß  $HJO_3$  vor der Red. zu  $HJ$  in  $HJO_2$  u.  $HJO$  übergeht. Die hypothet.  $IIJO_2$  zers. sich in  $J$  u.  $HJO$ .

Ferner wurde die Zers. der *Brombersteinsäure* durch  $AgNO_3$  untersucht, die schon während der als Induktionsperiode bezeichneten Zeit vor sich geht. Die Zersetzungsprodd. sind  $HBr$  u. *Brommaleinsäure*, diese stört wahrscheinlich die Zunahme des Leitvermögens, welche durch  $HBr$  bedingt wird. — Leitfähigkeitsmessungen an durch Säuren zersetztem  $Na_2S_2O_3$ , wobei die Induktionsperiode  $43\frac{1}{2}$  Min. dauert, zeigen eine allmähliche Abnahme des spezif. Leitvermögens mit der Zeit. Die Trübung stellt eine allmähliche Änderung vor. — Bei der Zers. von *Chlorwasser* nimmt das Leitvermögen von Anfang an zu, demnach ist keine Induktionsperiode vorhanden, dasselbe gilt für die Rk. zwischen *Bromwasser* u. *Weinsäure*, deren Leitfähigkeit wie die des Bromwassers allein im Dunkeln verfolgt wurde. Eine Additionsverb. besteht weder von Bromwasser u. Weinsäure, noch von *Bromwasser* u. *Oxalsäure*, deren Leitfähigkeitskurven ähnlich verlaufen. — Unters. der Fällung von  $As_2S_3$  aus einer Lsg. von  $Na_2S_2O_3$  u.  $H_3AsO_3$  durch Ansäuern mit  $HCl$  ergab eine Induktionsperiode von  $21\frac{1}{2}$  Min., während welcher durch chem. Mittel nicht nachweisbare Veränderungen vor sich gehen. Wenn  $Na_2S_2O_3$  zu der Säure in Ggw. einer äquivalenten Menge  $H_3AsO_3$  zugesetzt wird, scheidet sich kein S aus. Beim plötzlichen Auftreten des  $As_2S_3$ -Nd. ändert die Leitfähigkeitskurve ihren Verlauf nicht. — Desgleichen wurden Leitfähigkeitsmessungen an Gemischen von *KMnO<sub>4</sub>* u. *organ. Säuren*, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Malonsäure, Milchsäure, Äpfelsäure vorgenommen, deren Kurven ähnlich verlaufen. Diese Rk. gehen sehr langsam vor sich, aber eine Induktionsperiode ist dabei nicht beobachtet worden. — Nach den Ergebnissen der Vff. ist die Induktionsperiode keineswegs eine Periode der Reaktionslosigkeit, sondern es finden in ihr Zwischenrkk. statt, welche die Hauptrk. verzögern. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 161—93. Allahabad [Indien], Univ.) JOSEPHY.

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

Hawksworth Collins, *Die Struktur des Arsens*. (Vgl. S. 2317.) Auf Grund

der relativen Voll. u. der Bildungswärmen wird dem *As* die Struktur  $\text{CuC} = \text{NaCaC}$  zugeschrieben. (Chem. News 129. 205—7.)

HERTER.

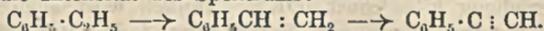
**Hawksworth Collins**, *Die Struktur des Silbers*. Auf Grund der relativen Voll. u. der Bildungswärmen wird dem *Ag* die Struktur  $\text{AsS}$  zugeschrieben. (Chem. News 129. 222—23.)

HERTER.

**B. Gudden**, *Die Reichweiten der  $\alpha$ -Strahlen von UI und UII und die Gültigkeit der Geiger-Nuttallschen Beziehung*. Die Ausmessungen der von MÜGGE (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923. 1; C. 1924. I. 1480) beschriebenen pleochroit. Höfe im blauen Wölsendorfer Flußspat ergeben eine sehr genaue Best. der bisher nur sehr unsicher bekannten Reichweiten der  $\alpha$ -Strahlen von UI u. UH, u. zwar ist für UI die Reichweite (bei 0° u. 760 mm)  $R_0 = 2,68 \pm 0,01$  cm, u. für UII ist  $R_0 = 2,76 \pm 0,01$  cm. Aus diesen Werten folgt, daß bei kleinen Werten der Zerfallskonstanten  $\lambda$  die lineare Geiger-Nuttallsche Beziehung zwischen  $\log \lambda$  u.  $\log R_0$  nicht erfüllt ist, u. daß die mittlere Lebensdauer des UII etwa 50-mal größer als bisher angenommen werden muß. Ferner ergibt sich für die Anfangsgeschwindigkeiten der  $\alpha$ -Strahlen  $v_{\text{UI}} = 1,42 \cdot 10^9$  cm/sec u.  $v_{\text{UII}} = 1,44 \cdot 10^9$  cm/sec, u. für das Mengenverhältnis UII : UI im Gleichgewicht 2—4% statt 0,05%. (Ztschr. f. Physik 26. 110—116. Göttingen, I. Phys. Inst.)

PHILIPP.

**William Hamilton Mc Vicker, Joseph Kenneth Marsh und Alfred Walter Steward**, *Teslalumineszenzspektren*. Teil IV. *Einige Kohlenwasserstoffe, die einen einzelnen Benzolring enthalten*. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2147; C. 1923. III. 1405.) Das früher benutzte Glasgefäß wurde durch ein solches aus Quarz ersetzt, die aus einem Quarzkölbchen hincindestillierten Dämpfe durch eine Hg-Pumpe in ständigem Strömen gehalten. Die innere Elektrode, ein mit Hg gefülltes Glasgefäß, tritt dicht bei dem zur Beobachtung dienenden planen Quarzfenster in das Gefäß ein, die äußere besteht aus einem um das Rohr gelegten Metallblech. Da der Spektrograph mit einem neuen Schlitz schärfere Aufnahmen ergab, wurde die Best. der Spektra von *Toluol* u. *Äthylbenzol* wiederholt; neu bestimmt wurden die Spektra der 3 *Xylole*, von *Mesitylen*, *p-Cymol*, *Inden*, *Hydrinden*, *Naphthalin*, *Tetrahydronaphthalin*, *Hexäthylbenzol*, *Styrol* u. *Phenylacetylen*. Mit wachsender M. der Substituenten sinkt die Intensität der Spektren, ebenso ihre Ausdehnung ins Ultraviolett, doch nehmen *Cymol* u. *Tetralin* hier Ausnahmestellungen ein. Daß  $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  das schwächste Spektrum zeigt, beweist, daß die Auslöschung nicht ausschließlich auf die as. Beladung des Ringes zurückzuführen ist. Man kann eine Beziehung zwischen Mol.-Gew. u. Emission oder Überlagerung von Emission u. Absorption annehmen. Parallelschlüsse nach dem Verh. von Aceton (vgl. CLARKE u. STEWART, Physikal. Ztschr. 14. 1049; C. 1913. II. 2032) machen erstere Annahme wahrscheinlich. Mit fallendem Sättigungsgrad des Substituenten fällt die Intensität des Spektrums:



Bei Mono- oder p-Disubstitution ist das sichtbare Spektrum besser entwickelt als bei m-Disubstitution. o-Disubstitution verschiebt das kurwellige Ende des Spektrums nach rot hin u. bewirkt Auftreten eines schwachen Spektrums im sichtbaren Gebiet. Die letztere Erscheinung sieht man am Tetralin besser als am o-Xylol, am besten beim Hydrinden. Andererseits nimmt die Lücke zwischen sichtbarem u. ultraviolettem Spektrum in der Reihenfolge o-Xylol  $\longrightarrow$  Hydrinden  $\longrightarrow$  Tetralin ab. — Das oben bzgl. des Sättigungsgrades gesagte gilt auch für Naphthalin-Tetralin u. Inden-Hydrinden. — Die Strukturempfindlichkeit der Teslaspektren kann zur Prüfung auf Reinheit u. zur Identifizierung von Begleitsubstanzen unter Umstunden gute Dienste leisten. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1743—50. Queens Univ. of Belfast.)

HERTER.

**Eduard Zintl und August Rauch**, *Zur Theorie der konstitutiven Färbung*. Die auffällige Färbung des Ultramarins, Schwefelsesquioxids, Ceruranblaus u. anderer Verbb. erklären zahlreiche Autoren durch einen oszillierenden Wechsel der Oxydationsstufen infolge Absorption einzelner Lichtarten. Solch oszillierender Wechsel der Wertigkeit zwischen den Atomen ein u. desselben Mol. in konstitutiv gefärbten Körpern müßte mit einem Hin- u. Herschwingen von Atomen, z. B. in der *Mennige*  $Pb^{II}_2[Pb^{IV}O_4]$  von Sauerstoffatomen verbunden sein. Eine experimentelle Prüfung dieser Anschauungen ermöglichte die radioakt. Indicatormethode bei den Doppeloxyden des Pb. GRUBE (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 273; C. 1923. I. 1212) hatte  $Pb_2O_3 + H_2O$  durch Fällen von Plumbatlsgg. mit Plumbit in 2,3—4,9-n. Lauge erhalten können. In Mennigepräparaten mit radioakt. indiziertem zweiwertigem u. inaktivem vierwertigem Pb im gleichen Mol. müßte bei oszillator. Wertigkeitswechsel eine gleichmäßige Verteilung des radioakt. Isotopen auf alle Pb-Atome erfolgen. Es war die Isolierung des zwei- oder vierwertigen Pb anzustreben, um durch Aktivitätsmessungen diese Frage entscheiden zu können. Plumbatlsgg. wurden von den Vff. durch Eintragen von Bleitetraacetat in h. 12-n. KOH u. nachfolgendes Verdünnen hergestellt. Als akt. Pb-Präparat wurde Uranbleinitrat verwandt. Die Trennung erfolgte mit überschüssigem  $Ba(OH)_2$  in stark alkal. Lsg., wodurch Bariumplumbat quantitativ gefällt wird, während Plumbit in Lsg. bleibt. Die Aktivität des isolierten vierwertigen Pb war im Vergleich zum zweiwertigen nur sehr gering. In alkal. Lsg. findet demnach kein Austausch der Pb-Atome statt. Das Sesquioxid  $Pb_2O_3 + 3H_2O$ , das für die Trennung geeigneter ist als die Mennige, wurde durch Fällen einer 3-n. alkal. Lsg. von inakt. Plumbat mit einer 3-n. alkal. Lsg. von radioakt. indiziertem Plumbit dargestellt. Der flockige, orange-gelbe Nd. wurde nach 3-std. Belichten in 12-n. Lauge gel. u. das vierwertige Pb hieraus als Bariumplumbat abgeschieden, dessen Aktivität nur 1,3% des zweiwertigen Pb betrug. Somit ist wie im Falle des  $Pb_2O_3 + 3H_2O$  wohl auch für die zahlreichen anderen Fälle die Annahme von Schwingungsvorgängen innerhalb des Mol. unter der Einw. der Lichtabsorption recht zweifelhaft. Die Ursache der konstitutiven Färbung dürfte eher in der Deformation der Elektronenhüllen zu suchen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1739—44. München, Akad. d. Wiss.) HORST.

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

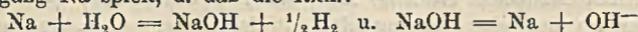
**Wol. Sementschenko**, *Zur Theorie der binären Elektrolyte*. Ein Ion verbindet sich mit einem entgegengesetzt geladenen Ion jedesmal, wenn es in die Wirkungssphäre des zweiten hineingelangt; der Radius der Sphäre ist der DE. des Lösungsm. verkehrt proportional; das Verhältnis der Anzahl der neutralen Moll. zu der der ionisierten Moll. ist dem Verhältnis des Vol. der Wirkungssphären zum Vol. der Lsg. gleich. Die Theorie führt zum Ostwaldschen Verdünnungsgesetz u. zur Waldenschen Beziehung  $K = \text{const. (DE.)}^3$ . Ähnlich wird auch die Dissoziation der Komplexe in nichtwss. Lsgg. (vgl. SSACHANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 361; C. 1924. I. 2409) berechnet u. mit der beobachteten verglichen. (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 128—34. Moskau, Univ.) BIKERMAN.

**Philipp Groß und Otto Halpern**, *Über Verdünnungsgesetze und Verteilung starker Elektrolyte nach der Theorie von Debye*. Es wird das aus der Debye-Hückelschen Theorie der Elektrolyte (vgl. SCHÄRER, S. 579) folgende Verdünnungsgesetz für einige Fälle durchgerechnet u. seine Aussagen mit den Ergebnissen der Verteilungsverss. verglichen. Zugleich wird auch das Ionenverteilungspotential zwischen nicht mischbaren Phasen abgeleitet. (Physikal. Ztschr. 25. 393—97. Wien, Univ.) BIKERMAN.

**J. W. Rebbeck und J. B. Ferguson**, *Die Elektrolyse von Natronkalkglas. I. Entwicklung von Gas und ihre Beziehung zur Sorption und Leitfähigkeit*. (Vgl.

S. 527.) Wenn ein Rohr aus gewöhnlichem Natronglas mit Hg durch Dest. gefüllt u. der Elektrolyse unterworfen wird, wobei Hg als Kathode u. ein äußerer Leiter, z. B. eine Elektrolytfl., als Anode dient, so zeigen sich zwischen Glas u. Hg Gasblasen, was auch durch Trocknen von Glas u. Hg nicht vermieden werden kann. Die Unters. der Vfl. an Glas von folgender Zus.: 71,08% SiO<sub>2</sub>, 18,85% Na<sub>2</sub>O, 6,22% CaO, 3,38% MgO u. Spuren von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. ZnO ergaben, daß in mit Hg gefüllten Glasgefäßen kein Gas entwickelt wird, wenn sie auf 100° in wss. Salzlsgg., Hg oder Glycerin getaucht, oder an der Luft erhitzt werden, obgleich der Gasdruck während des Füllens 0,1 mm beträgt. Beim Erhitzen über 200° ist die Gasentw. deutlich. Legt man bei 94° eine Spannung von 1,3 V zwischen dem Hg als Kathode u. dem äußeren Leiter an, so ist nach 20 Stdn. eine bemerkenswerte Gasschicht gebildet. Beträgt die Potentialdifferenz nur 1,0 V, so wird bei 94° kein Gas entwickelt. Bei derselben Temp. genügt bei 110 V 1 Min. zur B. einer mkr. sichtbaren Gasschicht, bei Zimmertemp. 20 Stdn. Die Gasentw. trat nicht ein, wenn Hg als Anode diente, oder wenn Wechselstrom von 110 V 24 Stdn. lang bei 90—100° angelegt wurde. Das einmal gebildete Gas wurde durch Umkehrung des Potentials wieder zum Verschwinden gebracht. In Röhren, welche stundenlang im Vakuum bei 350° geglüht waren, wurde ebenfalls kein Gas gebildet. — Das Gas wurde analysiert, es ist ein Gemisch von H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>, in dem ersteres überwiegt. Nach längerer Elektrolyse wurden Glas u. Hg einzeln ausgelaugt, beide Fl. reagierten alkal. Die B. von Gas scheint mit der Wanderung des Na zur Kathode verbunden zu sein. In Hg, welches Spuren von Na enthält, entwickelt sich beim Erhitzen Gas. — Die entwickelte Gasmenge wurde bei verschiedenen Temp. u. Spannungen als Funktion der Zeit graph. dargestellt. Es scheint, als folge bei Beginn der Elektrolyse die Gasbildung dem Faradayschen Gesetz.

Die experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Hauptrolle bei diesem Vorgang Na spielt, u. daß die Rkk.:



(W. u. O<sub>2</sub> an der Anode) stattfinden; u. zwar ist das W. durch Glas sorbiert. Durch die Sorption von W. wird der Widerstand des Glases nicht beeinflusst. Es wird eine Methode zur Unters. der Sorption von W. durch Glas beschrieben. — Es ist möglich, daß H-Ionen von Glas adsorbiert werden, u. daß sie durch den elektr. Strom im Glas wandern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1991—2002. Toronto [Can.], Univ.)

JOSEPHY.

Thomas P. Campbell, *Die Elektrolyse ammoniakalischer Zinkcarbonatlösungen*. Chem. Verh., Zersetzungsspannung u. Leitfähigkeit der Lsgg. von Zn in ammoniakal. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. die techn. Gewinnung des Zn durch Elektrolyse solcher Lsgg. werden besprochen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 8 S. Denver [Col.], Sep.) HERTER.

Alan Newton Campbell, *Elektrolytische Bildung von Legierungen und Amalgamen des Mangans*. Bei der Elektrolyse von Mn — als Elektrolyt diente eine Lsg. von 300 g MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O u. 100 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro l — an einer Hg-Kathode blieb das Abscheidungspotential ziemlich konstant u. näherte sich mit der Versuchsdauer einem Minimum von -0,631 V, während bei dieser Konz. des Elektrolyten das reine Mn<sup>++</sup>-Potential -0,793 V beträgt. Die Kathode wurde allmählich zäh u. inhomogen, durch Filtration wurde eine fl. Phase von bei allen Verss. fast gleicher Zus. erhalten, während bei höherem Mn-Gehalt feste Ausscheidungen von Mn oder Mn-Hg-Verbb. beobachtet wurden. Die Konstanz des Potentials ist also auf die Konstanz der fl. Phase der Kathode zurückzuführen. — An einer Pb-Kathode schied sich aus demselben Elektrolyten reines Mn in schwarzer, harter Form aus. Legierung oder Depolarisation trat nicht auf. — Enthielt der Elektrolyt gleichzeitig Ni<sup>++</sup> oder Fe<sup>++</sup>, so wurden an Cu-Kathoden Legierungen mit stets verhältnis-

mäßig niedrigem Mn-Gehalt abgeschieden, im Gegensatz zu dem Verh. des Systems Zn-Ni, wo unter gewissen Bedingungen (vgl. FOERSTER, „Elektrochemie wss. Lsgg.“) Zn im Überschuß abgeschieden werden kann. Bei Ggw. von Zn im Elektrolyten scheidet sich Mn überhaupt nicht ab, bei Ggw. von Al nur ein Gemisch der hydratisierten Oxide. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1713—19. London, Univ.) HERTER.

**Einar Biilmann und Inger Krarup**, *Der Temperaturkoeffizient der Chinhydron-elektrode*. Die EK. der Kette Pt | Chinhydron, Elektrolyt, H<sub>2</sub> (1 at) | Pt ist bei 18° u. 25° bereits gemessen (BILLMANN u. LUND, Ann. de Chimie [9] 16. 327; C. 1922. I. 603; BILLMANN, Trans. Faraday Soc. 19. 676; C. 1924. II. 438). Es wurden auf 0,1 Millivolt reproduzierbare Bestst. bei 0° u. 37° unter Verwendung von 0,1-n. HCl, 0,01-n. HCl, 0,09-n. KCl u. einer Phosphatlg. von  $p_H = 6,81$  als Elektrolyt ausgeführt. Die experimentellen Werte lassen sich mit einer maximalen Abweichung von 0,4 Millivolt durch die Formel  $\pi_t = 0,7175 - 0,00074 t$  ( $\pi_t =$  Potential bei  $t^\circ$ ) ausdrücken. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1954—56. Kopenhagen, Univ.) HERT.

**L. Michaelis und M. Mizutani**, *Der Einfluß der Neutralsalze auf das Potential einer HCl-Lösung gegen die Wasserstoffelektrode*. Die Lsg., in welcher eine H<sub>2</sub>-Elektrode eintauchte, war an HCl stets 0,01-n. u. enthielt außerdem wechselnde Salz-mengen. Alle untersuchten Salze bewirken eine (scheinbare) Erhöhung des  $p_H$  in kleineren, eine Erniedrigung in größeren (bis 0,9-n.) Konz., die maximale Erhöhung wird bei 0,1—0,3-n. Lsgg. beobachtet; die Krümmung der Kurve „ $p_H$ -Salzkonz.“ nimmt von LiCl zu RbCl u. von CaCl<sub>2</sub> zu BaCl<sub>2</sub> zu. Die Einw. von KCl wurde bis zu 2,7-n. Lsg. verfolgt, bei dieser Konz. entspricht das Potential der H<sub>2</sub>-Elektrode der  $[H] = 0,016$ , obwohl die Bruttokonz. von HCl nur 0,01 beträgt. — In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Potentiale von Lsgg., die an HCl 0,01-n. u. an Neutralsubstanz 1,4-n. waren, untersucht, wobei aber die Neutralsubstanz Gemisch von zwei Salzen war. Das Potential ändert sich bei schrittweiser Ersetzung eines Bestandteiles durch den anderen vollkommen stetig u. beinahe geradlinig. Die untersuchten Salzpaare: NaCl + KCl, NaCl + CaCl<sub>2</sub>, KCl + CaCl<sub>2</sub>, LiCl + MgCl<sub>2</sub>. Außerdem sind eine Messung mit Neutralsalzkonz. = 1 u. eine mit Konz. 0,6 ausgeführt worden. (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 68—82. Nagoya, Univ.) BIKERMAN.

**Martin H. Fischer**, *Über den elektrischen Widerstand von Protein-Wasser-systemen*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 34. 140; C. 1924. I. 2409.) Ähnlich wie die Gemische von Seife u. W. zeigen auch die Gelatine-W.-Systeme beim Gelatinieren durch Temp.-Erniedrigung eine plötzliche Verminderung der elektr. Leitfähigkeit. Auch bei Ggw. von Säuren oder Alkalien bleibt dieser Sprung bestehen. Die Phase W.-gelöst-in-Gelatine leitet schlechter als die Phase Gelatine-gelöst-in-W. (Kolloid-Ztschr. 35. 138—43. Cincinnati.) LIESEGANG.

**Erich Rumpf**, *Der Benedickseffekt im Vakuum*. Die früher (Physikal. Ztschr. 24. 437; C. 1924. I. 864) mitgeteilte Abnahme des Benedickseffektes bei Entgasung des Metalles ist nur vorgetäuscht, weil der Übergang der Wärme vom Heizkörper auf das Metall durch das Evakuieren des Gefäßes verhindert wird. (Physikal. Ztschr. 25. 400. Graz, Univ.) BIKERMAN.

**Gilbert N. Lewis**, *Der Magnetismus des Sauerstoffs und das Molekül O<sub>2</sub>*. (Vgl. S. 2117.) Vf. nimmt die Theorie der Polymerisation des O<sub>2</sub>-Mol. auf, die bereits von PERRIER u. KAMERLINGH ONNES (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 941. 1074; C. 1914. I. 1808. II. 9) aufgestellt worden ist. Auf Grund der magnet. Eigenschaften des Sauerstoffs gelangt Vf. zu der Ansicht, daß sich 2 Moleküle  $\ddot{O}:\ddot{O}:$

mit ungeraden Elektronen zu  $\begin{array}{c} \ddot{O}:\ddot{O}: \\ \vdots \\ \ddot{O} \quad \ddot{O} \\ \vdots \end{array}$  verbinden, das sowohl chem., als auch magnet. gesätt. ist, d. h. es ist nicht paramagnet., während O<sub>2</sub> stark paramagnet. ist. Das

Wachsen der Suszeptibilität durch Verd. des fl. Sauerstoffs durch fl. Stickstoff wird durch die relative Vergrößerung der Anzahl der  $O_2$ -Moleküle verursacht. Durch Extrapolation wurde aus den Messungen von PERRIER u. KAMERLINGH ONNES der Grenzwert der Suszeptibilität ( $\alpha$ ) bei unendlicher Verd. berechnet, bei  $64,2^\circ K.$   $\alpha = 518 \cdot 10^{-6}$ ;  $70,9^\circ K.$   $\alpha = 469 \cdot 10^{-6}$  u.  $77,4^\circ K.$   $\alpha = 430 \cdot 10^{-6}$ . Diese Werte erfüllen das Curiesche Gesetz  $\alpha = A/T$ , worin  $A$  in diesem Falle den Wert 33,250 hat. Daraus ergibt sich bei  $20^\circ C.$   $\alpha = 113$ , ein Wert der innerhalb der Fehlergrenzen der magnet. Messungen mit den Werten anderer Forscher übereinstimmt. Die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation  $O_4 = 2O_2$  wird nach dem Massenwirkungsgesetz durch  $K_Q = \rho_2^2/\rho_4$  [ $\rho_2$  ( $\rho_4$ ) sind die Anzahl g  $O_2$  ( $O_4$ )] wiedergegeben. Trägt man  $-R \ln K_Q$  gegen die reziproke Temp. auf, so erhält man eine Gerade von der Gleichung  $-R \ln K_Q = 128/T - 1,83$ . Diese Gleichung steht in vollem Einklang mit den experimentellen Daten. Die Dissoziationswärme eines Mol.  $O_4$  ist danach 128 cal. Diese Wärmetönung erklärt auch die Abnahme der spezif. Wärme von fl. Sauerstoff mit zunehmender Temp., da beim Erwärmen 128 cal. pro Mol. zur Dissoziation absorbiert werden. Bei gewöhnlicher Temp. geht obige Gleichung über in  $-R \ln K_Q = -12/T - 2 \ln T + 8,67$ , bei  $20^\circ C.$  ist  $K_Q = 4$ . Bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck ist  $O_2$  nur zu wenigen Hundertstel % assoziiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2027—32. Berkeley [Cal.], Univ.) Jo.

Erling Schreiner, *Experimenteller Beitrag zur Bestimmung der molekularen Wärmeleitfähigkeit und der Molekularwärme zweiatomiger Gase bei tiefen Temperaturen.* Es wurde die Wärmeleitfähigkeit von stark verd.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  u.  $Ar$  bei  $64$ — $273^\circ K.$  gemessen u. aus den Ergebnissen auf die spezif. Wärme der Gase geschlossen (vgl. KNUDSEN, Ann. der Physik [4] 34. 593; C. 1911. I. 1539.) Die Best. der Wärmeleitfähigkeit sehr verd. Gase ist aber wegen der mangelhaften Kenntnis des Akkomodationskoeffizienten u. seiner Temperaturabhängigkeit u. wegen der ungenauen Korrektur auf Druckdifferenz in verschieden abgekühlten Gefäßteilen ziemlich unsicher. Es steht jedenfalls fest, daß die Wärmekapazität der untersuchten Gase zwischen  $64$  u.  $90^\circ K.$  in den Grenzen der Versuchsfehler ( $\pm 8\%$ ) konstant bleibt; wahrscheinlich behält sie im ganzen Gebiete der Wert 4,97. Eine Entartung tritt also bei diesen Temp. noch nicht auf. — Als Heizkörper diente ein Pt-Draht. Der Wärmeaustausch ist dem Gasdruck proportional bei  $\lambda/\delta > 43$ ,  $\lambda$  mittlere Weglänge,  $\delta$  Durchmesser des Drahtes. (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 1—67. Kristiania, Univ.) BIKERMAN.

E. A. Louder, T. R. Briggs und A. W. Browne, *Dampfdruckkurven für Systeme enthaltend Alkohol, Äther und Wasser.* Die ermittelten Werte sind an ausführlichen Kurventabellen mitgeteilt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 932—35. Ithaca [N. Y.]) GRI.

## B. Anorganische Chemie.

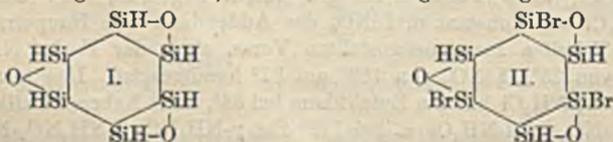
Edgar Philip Perman und Wilson Reginald Harrison, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrats.* Teil IX. *Das reciproke Salzpaar Ammoniumnitrat und Lithiumchlorid.* (VIII. vgl. PERMAN u. DAWKINS, S. 1070.) Die binären Systeme  $NH_4NO_3 + LiNO_3$  u.  $NH_4NO_3 + NH_4Cl$  sowie 11 ternäre System wurden untersucht. Bei den letzteren wurde entweder das Verhältnis  $NH_4NO_3 : LiNO_3$  konstant gehalten u. wechselnde Mengen  $NH_4Cl$  zugesetzt, oder das Verhältnis  $NH_4NO_3 : NH_4Cl$  war konstant u.  $LiNO_3$  das Addendum. Die Hauptergebnisse der in Kurven u. Tabellen zusammengestellten Verss. sind: der F. des  $NH_4NO_3$  wird durch Zusatz von 25%  $LiNO_3$  von  $169^\circ$  auf  $97^\circ$  herabgesetzt. Das ternäre System  $\gamma$ - $NH_4NO_3$ - $LiNO_3$ - $NH_4Cl$  hat ein Eutektikum bei  $84^\circ$ , zwei Nebeneutektika existieren bei  $95^\circ$  für  $LiNO_3$ - $LiCl$ - $NH_4Cl$  u. bei  $119^\circ$  für  $\gamma$ - $NH_4NO_3$ - $\delta$ - $NH_4NO_3$ - $NH_4Cl$ . Iso-

morphe Gemische oder Doppelsalze werden nicht gebildet. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1709—13. Cardiff, Univ.)  
HERTER.

W. Manchot und F. Oberhauser, *Das Gleichgewicht der Reaktionen von arseniger Säure mit Brom und Arsensäure mit Bromwasserstoff*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 163; C. 1924. I. 938.) Vff. untersuchen die Beeinflussung des Gleichgewichts  $As_2O_3 + 4HBr \rightleftharpoons As_2O_5 + 4Br + 2H_2O$  durch die in prakt. Füllen zugesetzte Salzsäure. Bei der Einw. von Br auf arsenige Säure macht sich die Konz. der HCl bemerkbar dadurch, daß der Verbrauch an Br bei höherer Konz. an HCl verlangsamt u. umgekehrt die Red. der Arsensäure durch die HCl beschleunigt wird. Für die prakt. Titration folgt aus den Verss. der Vff., daß man darauf zu achten hat, daß beim Endvol. der Titration die Konz. an Säure nicht 24% bleibt, wodurch unvollständige Br-Aufnahme durch die arsenige Säure nicht eintreten kann. Die extremen Fälle, wie sie von den Vff. zu den Verss. herangezogen wurden, schalten sich prakt. von selbst aus u. können selbst bei Zusatz starker HCl unberücksichtigt bleiben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 357—67. München, Techn. Hochsch.)  
HORST.

Hugo Helberger, *Das elektrische Schmelzen von Quarz nach dem Vakuum-Kompressionsverfahren*. Das in seinen Grundzügen bekannte u. durch mehrere Patente geschützte Verf. wird beschrieben u. 2 vom Vf. konstruierte Ofentypen sowie einige damit hergestellte Prodd. abgebildet. Am besten eignete sich zum Schmelzen Quarz vom Gotthard u. aus Brasilien. Nach Unterss. der Firma GOERZ lassen die Quarzlinsen den Spektralbezirk von 300—450  $\mu$  durch, also den violetten u. ultravioletten Teil des Sonnenspektrums, außerdem einen schmalen Bezirk gelbroten Lichts. Rote u. ultrarote Strahlen werden absorbiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 435—40. München.)  
HERTER.

H. Kautsky und G. Herzberg, *Über die Konstitution des Siloxens*. Ein Teil dieser Arbeit ist bereits referiert (vgl. S. 2234). Die jetzt für Siloxen aufgestellte Formel I. wird eingehend begründet. Da im Jodsiloxen das Verhältnis von Si:J = 6:1 ist u. das gleichartig zusammengesetzte Bromsiloxen auf einem ganz anderen Wege erhalten wurde, darf man annehmen, daß diese Verb. ohne tieferen Eingriff in das Mol entstehen, d. h. daß das Siloxen ebenfalls 6 Si-Atome besitzt. — Wird das früher (KAUTSKY, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 209; C. 1921. III. 767) angegebene Silicalbromid, das jetzt als *Tribromsiloxen*,  $Si_6O_3H_3Br_3$ , aufzufassen ist — eine analoge J-Verb. wurde ebenfalls erhalten —, mit soviel Br-Lsg. im Druckrohr oder Br in sd. Eg. behandelt, als den 3 H entspricht, so wird alles Br aufgenommen unter B. einer stark gelben Verb., die als *Hexabromsiloxen*,  $Si_6O_3Br_6$ , anzusprechen ist u. bei der Hydrolyse eine intensiv schwarze Oxyverb. liefert. Mit noch mehr Br entstehen ungefärbte Substanzen, die sich mit W. nicht verfärben. Die 6 H-Atome sind also gleichartig u. nur in der Si-H-Bindung vorhanden. — Zur Prüfung der O-Bindungen wurde Siloxen erstens erschöpfend chloriert, zweitens erschöpfend methoxyliert (mit wasserfreiem methylalkoh.  $NH_3$ ), wobei *Hexachlordisiloxan*,  $Cl_3Si \cdot O \cdot SiCl_3$  (Kp. 137,5°), u. *Hexamethoxydisiloxan*,  $(CH_3O)_3Si \cdot O \cdot Si(OCH_3)_3$ , erhalten wurden. Daraus wird gefolgert, daß die Si-O-Si-Bindung schon im Siloxen vorliegt. — Von den 24 Valenzen der 6 Si-Atome sind 12 durch Liganden abgesätt., sodaß 12 zur gegenseitigen Verknüpfung bleiben. Nun entwickelt *Hexoxylsiloxen* mit Laugen stürm. II, was Si-Si-Bindungen anzeigt. Diese Tatsache u.



die Stabilität des Siloxens führen zur ringartigen Verknüpfung der Si-Atome. Die korrekte Benennung für I. wäre nach STOCK „Cyclohexasiltrioxen“. — Dem Tribromsiloxen kommt Formel II. zu, mit  $\text{NH}_3$  geht es in das rote Triaminosiloxen über, das noch empfindlicher gegen Luft u. Feuchtigkeit ist als die Oxy- u. Halogen-derivv. — Der Ring ist als Chromophor anzusehen, Halogene sind wie sonst schwache, OH,  $\text{NH}_2$ , NHR starke Auxochrome bezw. Auxofluore. — Sämtliche Verb. sind in der äußeren Form gleich, pseudomorph nach CaSi, u. bestehen aus feinen, übereinandergeschichteten Lamellen. Die Umsetzungen vollziehen sich ohne Lsg. der Stoffe so rasch u. vollständig, daß die Materie derselben eine außerordentlich feine Zerteilung haben muß. Metalle werden aus verd. Lsgg. infolge Red. in so fein verteilter Form ausgeschieden, daß die Färbungen der kolloiden Lsgg. auftreten. Damit schließen sich die Siloxenverb. den von FREUNDLICH sogenannten Permutoiden an; Siloxen selbst ist der Graphitsäure von KOHL-SCHÜTTER u. HAENNI (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 105. 121; C. 1919. I. 697) überraschend ähnlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1665—70. Kaiser WILHELM-Inst. f. phys. Chemie u. Elektrochemie.)

LINDENBAUM.

**A. Sanfourche und L. Gardent, Über das Natriumhypochlorit.** Durch Eindampfen einer techn. Javelleschen Lauge im Vakuum (Kp. 35—40°), Entfernen des abgesehiedenen NaCl (Filtration durch eine Porzellanplatte) u. Abkühlen der Lsg. auf 10—15° erhält man Krystalle von  $\text{NaOCl}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ ; durch Waschen mit sehr wenig W. u. Zentrifugieren (möglichst unter Luftausschluß) wird das Pentahydrat rein erhalten. Das Krystallwasser wird im Vakuum über dehydratisierenden Mitteln (am besten CaO) abgegeben; die Entwässerung kann auch durch einen vollkommen  $\text{CO}_2$ -freien Luftstrom bewirkt werden. Aus der Löslichkeitskurve geht hervor, daß das Pentahydrat, F. 24,5° ( $\pm 0,5^\circ$ ) zwei Eutektika hat: eins mit Eiskrystallen bei -16,5° u. 19,2% NaOCl, das andere mit der nächsten Verb. bei 23° u. 48,5% NaOCl. Es ergibt sich aus der Kurve ferner die Existenz der Verb.  $\text{NaOCl}$ ,  $2,5\text{H}_2\text{O}$  F. 57,5° u.  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , deren F. nicht bestimmbar war. Diese Verb. ist bei 79% NaOCl noch nachweisbar. Alle 3 genannten Verb. zeigen gleiches Verh. wie die Lsgg. von NaOCl; unterhalb 25° u. in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  sind sie einige Zeit beständig; das Pentahydrat verflüssigt sich unter diesen Bedingungen im Laufe von 10 Stdn., nach 5 Tagen ist es vollständig zersetzt. Die Zers. findet statt nach 1.  $3\text{NaOCl} = 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_3$  u. 2.  $2\text{NaOCl} = 2\text{NaCl} + \text{O}_2$ ; Rk. 1 ist vorherrschend; durch schwache Säuren findet schnelle Zers. statt. Organ. Verb. werden rasch angegriffen; die dehydratisierten Verb. können mit Metallen (Fe, Sn, Zn) in Berührung kommen, ohne daß diese dadurch verändert werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1088—93. Comp. Saint-Gobin.)

**HABERLAND.**  
**Edgar C. Bain, Die Natur des Martensits.** (Mining and Metallurgy 5. 394 bis 395. — C. 1924. II. 1450.)

WILKE.

**L. R. Streeter und R. W. Thatcher, Herstellung von basischem Bleiarzeniat bestimmter Zusammensetzung.** Zur Herst. von  $\text{Pb}_3(\text{PbOH})(\text{AsO}_4)_2$  kocht man 430 g neutrales Pb-Acetat u. 130 g Bleiglätte mit 1000 cem W. unter Ersatz des verdampfenden W.  $\frac{1}{2}$  Stde. lang, läßt erkalten u. absetzen u. dekantiert. 100 cem der Lsg. verd. man mit 1500 cem W. u. füllt mit Na-Arseniatlsg. in geringem Überschuß. Nd. mehrmals mit W. dekantieren, endlich abzentrifugieren. (Ind. and Engin. Chem. 16. 941—42. Geneva [N. Y.])

GRIMME.

**William Wardlaw, Frank Harold Nicholls und Norman Darby Silvester, Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns.** Teil I. Ein neues Oxysulfat. Durch Lösen von  $\text{MoO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die einige Tropfen  $\text{HNO}_3$  enthält, elektrolyt. Red., Eindampfen der Lsg. unter vermindertem Druck u. Eingießen in luftfreies Aceton erhält man ein Molybdänoxysulfat als grünes Pulver, das allmählich körnig wird. Sorgfältiger Ausschluß von Luft bei allen Operationen ist unerläßlich.

Direkte manganometr. Titration oder Oxydation mit  $H_2O_2$  u. Rücktitration des Überschusses mit  $KMnO_4$  beweisen die Dreiwertigkeit des Mo in der neuen Verb. Die Analyse führt zu der Formel  $Mo_2O(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  ( $x = 5$  oder  $6$ ). Die grüne Substanz färbt sich über  $P_2O_5$  allmählich grau u. verliert an  $SO_4$ -Gehalt. Sie ist hygroskop. u. leicht hydrolysierbar, unl. in A., Ä. u. Aceton, ll. in W., an der Luft bildet die wss. Lsg. einen braunen, in Säuren l. Nd. Die Verb. fällt aus  $CuSO_4$ - u.  $AgNO_3$ -Lsgg. die Metalle u. reduziert  $HgCl_2$  u.  $FeCl_3$  zu den „o“-Verbb. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lsg. mit S oder  $Na_2SO_3$  entweicht  $H_2S$ .  $BaCl_2$  u.  $Pb$ -Acetat fällen  $SO_4$  erst beim Erwärmen. Alkalien fällen grüne Ndd.,  $NH_3$  ist in der Kälte ohne Wrkg., fällt in der Hitze einen schwarzen Nd. Mit  $K_3Fe(CN)_6$ , langsamer mit  $K_4Fe(CN)_6$  gibt die Verb. eine tiefrote Färbung. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1910—13. Birmingham, Univ.)  
HERTER.

## D. Organische Chemie.

**James Moir**, *Farbe und Molekulargeometrie*. Teil II. *Erklärung der Resultate von Chattaway und Clemo*. (I. vgl. S. 1907.) Die Vers.-Ergebnisse von CHATTAWAY u. CLEMO (Journ. Chem. Soc. London 1923. 123. 3041; C. 1924. I. 650) werden vom Vf. nach seiner Theorie gedeutet, da spektroskop. Unterss. zeigen, daß die Theorie von HEWITT die Resultate nicht genügend erklärt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1548—51. Johannesburg, Staatslabor.)  
PINCAS.

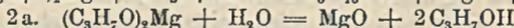
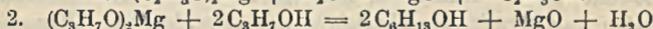
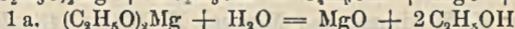
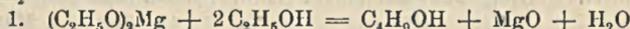
**L. Francesconi und A. Ciurlo**, *Verhalten des Acetylens zum Stickstoff*. Nach einigen Vorverss. über die Einw. von Licht u. Wärme für sich u. in Ggw. von reduziertem Ni auf Gemische von  $C_2H_2$  u.  $N_2$  wurde die Einw. der dunklen elektr. Entladung untersucht. Hierbei wurde eine N-haltige Substanz von arom. Geruch in rötlichgelben Schuppen gewonnen, die Vff. wegen ihrer Eigenschaften als ein *Azofulven* ansprechen. Kein F., aber heftige Zers. oberhalb  $210^\circ$ , beim Erwärmen mit festem KOH nicotinähnlicher Geruch, unl. in W. u. den meisten üblichen organ. Lösungsm. sowie in verd. Säuren u. Alkalien, swl. in A. u. Essigsäure. Rauchende  $HNO_3$  zers. unter Entzündung. An Luft absorbiert sie  $O_2$  wie die Substanzen von LOSANITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4660; C. 1908. I. 328) unter B. einer bei  $230$ — $235^\circ$  zers., durch rauchende  $HNO_3$  zers., aber nicht entzündeten dunkleren M.  $Cl_2$  wird unter B. einer gelblichgrünen Verb., Zers.  $200^\circ$ , absorbiert,  $Br_2$  unter B. einer kastanienbraunen, Zers. oberhalb  $200^\circ$ , J in alkoh. Lsg. liefert eine schwärzliche, u. Mk. goldgelbe Substanz, Zers. oberhalb  $260^\circ$ . In diesen Verbb. ist das Halogen sehr locker gebunden. Mit gewöhnlicher  $HNO_3$  bei Erwärmen Lsg., nach deren Verdampfen u. Fällung durch W. mittels A. sehr wenig Krystalle vom F.  $230^\circ$ , sl. in A., Ä., Essigester, Chlf. u. w. W., gewonnen wurden. Ähnliche Verb. entsteht bei Einw. von Hyponitrit neben einer Verb., die sich ähnlich den Terpennitrosaten verhält. Eg. löst allmählich etwas von der Substanz, scheint sie dabei zu veränd. Auf die Erörterung der mutmaßlichen Konst. kann nur verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 54. 687—97. Genova, R. Univ.)  
SPIEGEL.

**J. F. Durand**, *Untersuchungen über die Bildung von Metallacetylenverbindungen*. (2. Mitteilung). (I. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 161; C. 1924. I. 2678.) Durch Überleiten von trockenem  $C_2H_2$  über auf  $450$ — $500^\circ$  erhitzte Metalle wurden folgende Acetylenmetallverbb. erhalten:  $C_2Be$ ,  $C_2Cd$ ,  $(C_2)_3Al$  u.  $C_2Zn$ . Die erhaltenen Prodd. waren durch Kohle u. Metall stark verunreinigt; sie wurden nach Waschen mit Ä. mit W. oder HCl zers. In allen Fällen entwickelte sich hierbei  $C_2H_2$ ; B. von Allylen fand nicht statt. Bei Zers. des Al-Prod. wurde außer  $C_2H_2$  wahrscheinlich auch etwas  $CH_4$  erhalten. Einw. von  $C_2H_2$  auf Au, Pd, U oder Hg-Dämpfe gab keine Acetylenverbb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1141 bis 1144.)  
HABERLAND.

**J. B. Senderens**, *Über die katalytische Dehydratation von Alkohol und Äther durch Tonerde*. Aus Anlaß der Veröffentlichung von PEASE u. YUNG (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 390; C. 1924. I. 1909) über genanntes Thema weist Vf. darauf hin, daß er bereits früher (Ann. Chim. et Phys. [8] **25**. 505; C. 1912. I. 1887) zu denselben Ergebnissen gekommen ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1144—45.)

HABERLAND.

**Terentieff**, *Über Magnesiumalkoholate und ihre Anwendung zur Synthese von Alkoholen*. Die Mg-Alkoholate aliphatisch. Alkohole sind darstellbar durch Leiten der Alkoholdämpfe über erhitztes Mg-Pulver. Sobald die Temp. des Mg 180—200° beträgt, werden die ersten Dämpfe übergeleitet u. die Temp. auf 250—280° gesteigert; die Rk. erfolgt unter lebhafter Gasentw. Wird das Überleiten der Dämpfe über das Alkoholat, nachdem die Gasentw. beendet ist, bei 380—410° fortgesetzt, so reagiert das Alkoholat mit dem Alkohol; bei C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH entsteht nach 1. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, bei n. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH nach 2. der Hexylalkohol CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>OH. Nebenher finden die durch 1a. u. 2a. angegebenen Rk. statt. Mit CII<sub>3</sub>OH wird auch ein Alkoholat gebildet, eine weitere Rk. dieses Alkoholats mit CH<sub>3</sub>OII-Dämpfen bei 440—475° trat nicht ein; die bei dieser Temp. entstehenden Gase bestanden aus CO u. H<sub>2</sub>.



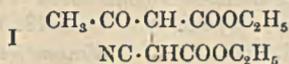
**Magnesiummethylat**, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Mg, hellgraues Pulver, ll. in CH<sub>3</sub>OH, unl. in anderen organ. Mitteln; durch W. Zers. in CH<sub>3</sub>OH. — **Magnesiumäthylat**, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Mg, weißes Pulver. Überleiten von A.-Dämpfen bei 400—410° führt zur B. von CH<sub>3</sub>CHO u. Butylalkohol, Kp.<sub>750</sub> 116—118°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4028, D.<sup>18</sup><sub>4</sub> 0,8149. — **Magnesium-n-propylat**, weißes Pulver. **Hexylalkohol**, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O, Kp. 147—149°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,8300, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4230. — *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH u. *i*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>OH-Dämpfe reagieren mit Mg ebenfalls unter Alkoholatb., mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH entsteht das Phenolat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1145—52. Moskau, Univ.)

HABERLAND.

**H. L. Moschte**, *Reinigung von Methyläthylketon mit Natriumjodid*. Unreines Methyläthylketon (Kp. 70—77°) wird unter Rückfluß sd. mit NaJ gesättigt, die Lsg. im Heißwassertrichter abfiltriert u. zur Krystallisation abgekühlt. Das Additionsprod. krystallisiert in weißen Nadeln. Abfiltrieren u. unter geeignetem Aufsatz fraktioniert destillieren. Die Krystalle schmelzen bei 73—74° u. geben das Keton quantitativ ab. Andere Ketone mit Ausnahme von Aceton lassen sich nach dieser Methode nicht reinigen. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 956. Austin [Texas].) GR.

**Kenneth Charles Roberts**, *Darstellung von Essigester und Acetessigester*. Als beste Darstellungsmethode für *Essigester* ergibt sich nach den Unterss. des Vfs. folgende: äquimolekulare Mengen absol. A. u. Eg. werden 10 Min. lang mit  $\frac{1}{10}$  ihres Vol. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt u. danach aus einem Ölbad bei 130° dest. Das Destillat wird mit dem doppelten Vol. W. durchgeschüttelt. Nach Abtrennen der Esterschicht wird die wss. Lsg. bis 72° dest., der hierbei übergehende Ester mit dem abgelassenen vereinigt, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet u. fraktioniert; die Fraktion Kp. 76,15—77,15° wird aufgefangen, sie enthält 98% reinen Ester. Durch Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. erneute Dest. kann weitere Reinigung erfolgen. — Zur Ermittlung der besten Bedingungen für die B. von *Acetessigester* wurde *Essigester* mit Na alleine, mit Na + wechselnden Mengen A., mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa oder mit NaNH<sub>2</sub> umgesetzt. Ergebnisse tabellar. im Original. Die beste Ausbeute (24%) wird erhalten, wenn reiner *Essigester* + 5% absol. A. in Ggw. von reinem Na-Draht kondensiert werden. Na in Abwesenheit von A. führt nicht zur B. von *Acetessigester*. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. T. 295—97. Dunedin [Neuseeland], Univ. of Otago.) HA.

**H. Gault und H. Klees**, *Beitrag zur Untersuchung der Kondensation der Acetessigester mit Malonestern*. Durch Kondensation von  $\alpha$ -Chloracetessigester mit Nacetylcyanessigester, entsteht, wie schon CHASSAGNE gezeigt hat, Verb. I. Die Konst. dieser Verb. hat Vf. jetzt sicherstellen können, denn durch Verseifung mit HCl wurde *Lävulinsäure* erhalten. I bildet sich



bei der Kondensation nur bis zu 15%, die Hauptm. des Reaktionsprod. besteht aus einem Öl, das weiterer Unters. unterzogen werden soll. — Na-Malonester u. der  $\alpha$ -Chlorester kondensieren sich in der Kälte nicht; durch mehrstd. Erhitzen auf dem Wasserbad trat Rk. ein, die zu  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  u. *Äthantetracarbonsäureester* führte. Wird statt des  $\alpha$ -Chloresters der Bromester angewandt, so entsteht schon in der Kälte neben NaBr in 80% Ausbeute ein Öl, aus dem 1–3% *Äthantetracarbonsäureester* sich abscheiden; bei der Vakuumdest. werden 53% *Malonester* zurückgewonnen, der nicht destillierende Anteil erleidet starke Zers. Bei einem Vers. konnte *Diacetylfumarsäure*, F. 123°, isoliert werden. — Kondensation von Na-Acetessigester mit Monobrommalonester in k. A. lieferte ein Gemisch von 3% *Malonester*, *Äthantetracarbonsäureester* u. ein Kondensationsprod. aus 2 Mol. Acetessigester + 1 Mol. Malonester, Kp.<sub>10</sub> 224–230°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 600 bis 601.)

HABERLAND.

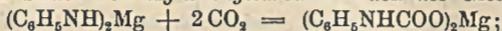
**P. A. Levene, H. S. Simms und Mimosa H. Pfaltz**, *Die Beziehung der chemischen Struktur zum Grade der Hydrolyse von Peptiden*. I. Über die Synthese, die physikalischen Konstanten und die Grade der Hydrolyse von methylierten Peptiden. Bei Best. der Dissoziationskonstanten von *Glycylglycin*, *Sarcosylglycin*, *Glycylsarcosin* u. *Sarcosylsarcosin* u. des Verlaufes der Hydrolyse bei ihnen unter gleichmäßigen Bedingungen ergab sich, daß die Spaltung als bimolekulare Rk. verlief, u. bei allen außer beim letzten, wo das Säurebindungsvermögen frühzeitig abnahm, dann wieder abnahm u. erst gegen Ende des Vers. wieder annähernd u. verlief. Die Abnahme, die bei niedrigerer Säurekonz. auch bei monomethylierten u. nichtmethylierten Peptiden festgestellt werden konnte, wird am einfachsten durch B. eines Peptidhydrats erklärt. Der Widerstand gegen die Spaltung erscheint in groben Zügen proportional dem Prod. aus den Dissoziationskonstanten der bei der Bindung beteiligten Gruppen. Dies gilt auch für die Beständigkeit der angenommenen Anhydride, u. man kann diese Proportion auch auf die Tendenz zur Ringbildung ausdehnen.

Versuchsteil. Außer den Verss., die zu vorstehenden Folgerungen führen, wird über die Darst. der benutzten Verbb. berichtet. — *Chloracetylglycin*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl}$ , krystallin. nach Einengen der Lsg. in sd. Ä., F. 98–100°, sll. in Aceton, wl. in h. Ä. u. Chlf., unl. in PAe. — *Chloracetylsarcosin*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{NCl}$ , aus Chlf. krystallisiert, F. 95–98°, sll. in Aceton u. h. Chlf., wl. in Ä., unl. in PAe. — *Glycylsarcosin*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus wenig h. W. nach Zusatz von 5 Teilen h. absol. A., F. 200–201°. — *Sarcosylglycin*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus wenig h. W. + 10 Teilen absol. A., F. 195–197°. — *Sarcosylsarcosin*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , Krystallisation nach Entfernung von überschüssigem  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ , wie beim vorigen, F. 180–185°. (Journ. Biol. Chem. 61. 445–64. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

**A. Terentief**, *Über Magnesiumanilin*. Die Verb.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{Mg}$  bildet sich unter Abspaltung von  $\text{H}_2$  durch Überleiten von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ -Dämpfen über auf 320° erhitztes Mg-Pulver; am lebhaftesten verläuft die Rk. zwischen 370–380°, von 420° ab findet Zers. des Reaktionsprod. statt; vor Beginn des Vers. wird Luft durch  $\text{H}_2$  aus dem App. entfernt. Das Prod. ist ein hellgelbes Pulver, das an Luft schon nach einigen Min. braun u. schließlich schwarz wird. Durch W. heftige Zers. unter B. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; Einw. von  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ -Dämpfen auf die auf 200° erhitzte Mg-Verb. gibt *Acetanilid*; Einw. von trockner Luft bei 100° gibt wenig *Azobenzol*;

durch Überleiten von  $O_2$  bei derselben Temp. heftige Explosion. A.-Dämpfe zers. die auf  $100^\circ$  erwärmte Mg-Verb. unter Rückb. von  $C_6H_5NH_2$ .  $CO_2$  wird bei  $180^\circ$  stark absorbiert, es bildet sich *Mg-Phenylcarbamat* nach der Gleichung:



hellgraues Pulver, luftbeständig; durch W. keine Zers.; durch Säuren B. von  $CO_2$  u.  $C_6H_5NH_2$ ; Erhitzen auf  $250-270^\circ$  bewirkt Zers. unter B. von  $MgO$ ,  $CO_2$  u. *s. Diphenylharnstoff*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1164—68. Moskau, Univ.)

HABERLAND.

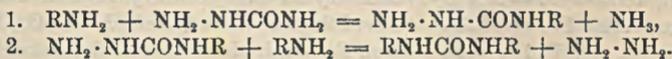
**Einar Biilmann und Jakob H. Blom**, *Elektrometrische Untersuchungen an Azo- und Hydrazoverbindungen*. Die Affinität einer Azoverb. gegen  $H_2$  läßt sich elektromotr. durch Messung des Reduktionspotentials einer Lsg. bestimmen, die Azo- u. Hydrazoverb. nebeneinander enthält:  $R \cdot N : N \cdot R + H_2 \rightleftharpoons R \cdot NH \cdot NH \cdot R$ . Das Potential der Azo-Hydrazo-Elektrode hängt von dem Verhältnis der Komponenten zueinander ab, so daß man die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung der Hydrazoverb. in ein Benzidin- bzw. Semidinderiv. durch die Potentialänderung mit der Zeit bestimmen kann. Die für *3,3'-Diaminoazobenzol* (I.) u. *3,3'-Diamino-4,4'-dimethylazobenzol* (II.) u. ihre Reduktionsprodd. bei verschiedenen Temp. u.  $[H^+]$  erhaltenen Resultate sind in 14 Tabellen zusammengestellt.

Experimentelles. I. Durch elektrolyt. Red. von *m*-Nitroanilin nach ELB („Elektrolyt. Darst. chem. Präp.“ Halle 1911, S. 107), gereinigt durch konz.  $H_2SO_4$  u. Krystallisation aus A. — II. Auf demselben Wege aus *4*-Nitro-3-aminotoluol; Reinigung durch elektrolyt. Red. zur Hydrazoverb. u. Oxydation in alkoh. Lsg. durch Luft. F.  $214^\circ$  (korr.). — Die Hydrazoverbb. wurden durch elektrolyt. Red. der Azoverbb. gewonnen. — Gewogene Mengen Azo- u. Hydrazoverb. wurden in HCl oder HCl + KCl verschiedener Konz. gel., das Potential gegen die Chinchidronelektrode mittels eines Spiegelgalvanometers gemessen. Die Elektroden bestanden aus blankem Pt oder, weniger gut, aus vergoldetem, mit Pt-Schwarz überzogenem Pt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1719—31. Kopenhagen, Univ.) HERT.

**Frédéric Reverdin**, *Versuchsergebnisse über die Nitrierung von p- und m-Aminophenolderivaten*. Zusammenfassende Darst. der Ergebnisse der Arbeiten des Vfs. u. seiner Schüler vom Jahre 1904 ab (vgl. REVERDIN u. DRESSSEL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1269 [1904] u. Helv. chim. Acta 7. 567; C. 1924. II. 183). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1168—83. Genf, Univ.)

HABERLAND.

**H. Mazourewitsch**, *Einwirkung aromatischer Amine auf Semicarbazidchlorhydrat*. (Vgl. S. 1463.) Bei der l. e. beschriebenen Einw. von  $C_6H_5NH_2$  auf Semicarbazone oder Semicarbazidcarbazonen  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Ketone entstand neben dem Hauptprod., *Cyclohexanonsemicarbazonen*, in einigen Fällen auch *s. Diphenylharnstoff*. Die vorliegenden Unterss. beweisen, daß das Harnstoffderiv. sich durch Zers. der Semicarbazidsemicarbazone bildet, denn Einw. von  $C_6H_5NH_2$  oder anderer prim. arom. Amine auf Semicarbazidchlorhydrat gab in allen untersuchten Fällen das entsprechende Harnstoffderiv. Die Rk. verläuft wahrscheinlich in folgenden zwei Stufen:



Es wurden so erhalten: *s. Diphenylharnstoff*,  $C_{13}H_{12}N_2O$ , aus Semicarbazidchlorhydrat + *sd.* Anilin; aus A. nach zweimaligem Umkrystallisieren Nadeln, F.  $233$  bis  $235^\circ$  (Zers.), unl. in Chlf. u. Bzl. — *o*-Ditolylharnstoff,  $C_{15}H_{16}N_2O$ , aus A. weiße Krystalle, F.  $237-239^\circ$  (Zers.). — *p*-Ditolylharnstoff,  $C_{15}H_{16}N_2O$ , aus A. weiße Nadeln, F.  $248-253^\circ$  (Zers.). — *Diätylharnstoff*,  $C_{17}H_{20}N_2O$ , aus *1,2,3*-Xylidin, aus A. weiße Krystalle, F.  $242^\circ$  (Zers.). — *Dibenzylharnstoff*,  $C_{15}H_{16}N_2O$ , aus A. Nadeln, F.  $168^\circ$ . — Mit *p*-Aminoacetophenon entsteht analog ein ziegelrotes Prod., unl. in üblichen Lösungsmm.; mit *p*-Bromanilin bildet sich eine dunkle Krystallm., Lsg. in Bzl.

(worin wl.) blau gefärbt. Die Rk. verläuft in diesen beiden Fällen komplizierter, die Konst. der Reaktionsprodd. steht noch nicht fest. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1183—86. Kiew, Inst. de l'Instruction publ.) HABERLAND.

**L. S. Glichitch**, *Einwirkung von Ameisensäure auf Propenylphenole und -phenol-äther*. Durch 1-stdg. Kochen mit dem gleichen Gewicht 90%ig. HCOOH werden übergeführt *Anethol* in *Metanethol*, (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>, aus sd. A. weiße Nadeln, F. 133,5 bis 134°, sublimierbar, ll. in Bzn., l. in PAe. Das Allylisiomere des Anethols, *Methylchavicol*, bleibt bei analoger Behandlung unverändert. — *Isoeugenol* gibt *Diisoeugenol*, (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>, aus h. A. weiße Nadeln; aus Bzl. + Lg. F. 180—181°. — *Eugenol* wird aus sd. HCOOH unverändert zurückgewonnen. — Aus *Methylisoeugenol* entsteht *Dimethylisoeugenol*, (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O)<sub>2</sub>, aus Bzl. + Lg. F. 105,5—106°. *Methyl-eugenol* wird nicht verändert. *Isosafrol* gibt mit sd. HCOOH ein zähes Öl, aus dem bei Kp.<sub>3</sub> 238—243° *Diisosafrol*, (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>, erhalten wird; aus w. A. weiße Nadeln, F. 145—145,5°. *Safrol* bleibt unverändert. Nach den vorliegenden Unterss. scheint die B. von Dimeren durch sd. HCOOH charakterist. zu sein für Phenole u. Phenol-äther mit einer Propenylseitenkette. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1160—64. Grasse, Etablissements A. CHIRIS.) HABERLAND.

**V. Tognazzi**, *Chalkone und Hydrochalkone*. Nach dem Verf. von BARGELLINI (vgl. Gazz. chim. ital. 44. II. 421; C. 1915. I. 790) wurden verschiedene Chalkone in die Hydrochalkone katalyt. in Ggw. von Pt-Schwarz übergeführt. Die hier behandelten nahmen 1 Mol. H<sub>2</sub> auf, nur beim *Fural-2,4,6-trimethoxyacetophenon* wurde anscheinend mehr aufgenommen, doch ließ sich dies an dem harzigen, schwer zu reinigenden Reaktionsprod. bisher nicht mit Sicherheit feststellen. Bei einigen anderen, den Chalkonen analogen Verbb., z. B. Dipiperonalacetone, scheint ebenfalls mehr H<sub>2</sub>, als für die vorhandenen Doppelbindungen erforderlich, aufgenommen zu werden. Einen großen Einfluß dürfte dabei das Lösungsm. haben.

Versuchsteil. *4,4'-Dimethoxychalkon*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>, durch Kondensation von Anisaldehyd mit p-Methoxyacetophenon in alkoh. NaOH-Lsg., gelbe Nadeln (aus sd. CH<sub>2</sub>O), F. 100—102°, l. in den üblichen organ. Lösungsmm., in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> intensiv rote Lsg. — *4,4'-Dimethoxyhydrochalkon*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, farblos, F. 29—31°. — *4'-Methoxy-3,4-methylenedioxychalkon*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CO·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> = O<sub>2</sub> : CH<sub>2</sub>, aus Piperonal u. p-Methoxyacetophenon, hellgelbe Schuppen (aus sd. A.), F. 128—130° (vgl. SCHOLTZ u. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1866; C. 1910. II. 319). — *4'-Methoxy-3,4-methylenedioxyhydrochalkon*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, krystallin. (aus Lg.), F. 56—58°, sl. in organ. Lösungsmm. — *Fural-p-methoxyacetophenon*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, hellgelbe Krystalle (aus sd. A.), F. 79—81°. Das Red.-Prod. konnte nicht gereinigt werden. — *2'-Oxy-4'-methoxy-3,4-methylenedioxychalkon* (vgl. EMILEWICZ u. v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 313; C. 99. I. 744). — *2'-Oxy-4'-methoxy-3,4-methylenedioxyhydrochalkon*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, Nadeln (aus sd. A.), F. 85—87°. — *2,4',5'-Trimethoxy-3,4-methylenedioxychalkon*, nach BARGELLINI u. AVRUTIN (Gazz. chim. ital. 40. II. 347; C. 1911. I. 216) bereitet, zeigte etwas höheren F., 186—188°. — *2,4',5'-Trimethoxy-3,4-methylenedioxyhydrochalkon*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, Nadeln (aus w. A.), F. 131—133°. — *Fural-2,4,5-trimethoxyacetophenon*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, gelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 116—118°. Bzgl. Red. vgl. oben. (Gazz. chim. ital. 54. 697 bis 704. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 116—20. Siena, R. Univ.) SPIEGEL.

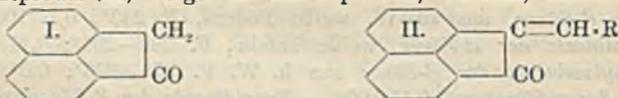
**R. B. Forster** und **C. M. Keyworth**, *Arylaminsalze der Naphthalinsulfonsäuren*. II. *Salze der α- und β-Naphthalinsulfonsäure*. (I. vgl. S. 648.) Die Darst. geschah aus 1 Mol. Säure (Na-Salz) + geringem Überschuß der Base (Chlorhydrat); bei Diaminen wurden 2 Mol. Säure angewandt; das einzige bas. Salz das erhalten wurde war das aus o-Toluidin + β-Naphthalinsulfonsäure. Die FF. der Salze substituierter Amine mit der α-Säure steigen in der Reihenfolge p, m, o, die der β-Säure in m, o, p. Bestes Lösungsm. für alle Verbb. ist mit HCl schwach au-

gesäuertes W., in einigen Fällen kann auch A. zum Umkrystallisieren benutzt werden. In sd. wss. Lsg. findet, besonders wenn das Amin mit Wasserdampf flüchtig ist, leicht Dissoziation statt, die durch Zugabe von HCl verhindert wird. Dargestellt wurden folgende Salze (FF. korr., keine F.-Angabe = kein F. bis 330°): *Anilinsalz der  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäure*, aus W. Blättchen, F. 183°, ll. in h. A. 100 Gewichtsteile Lsg. enthalten bei 15° 1,58 g Salz (weiterhin als 1,58/100 bezeichnet). — *Anilinsalz der  $\beta$ -Sulfonsäure*, weiße Nadeln, wl. in A. 0,52/100. — *o-Toluidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus W. F. 237°; ll. in sd. A. 0,99/100. — *o-Toluidinsalz der  $\beta$ -Säure*, aus W. oder A. federartige Nadeln, F. 213°. 0,47/100 bei 16°. — *m-Toluidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus W. + HCl weiße Nadeln, ll. in h. W. u. A. F. 195—196°. 0,68/100 bei 12°. — *m-Toluidinsalz der  $\beta$ -Säure*, aus h. W. Tafeln, F. 205°; 0,39/100. — *p-Toluidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus W. oder A. F. 181°; 1,38/100. — *p-Toluidinsalz der  $\beta$ -Säure*, Rohprod. F. 211—212°; aus W. umkrystallisiert hellgelbe Nadeln, F. 221°; 0,47/100 bei 16°. — *m-Xylidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, am besten aus A. umkrystallisierbar, da aus W. oft ölig ausfallend; Nadeln, F. 167°. — *m-Xylidinsalz der  $\beta$ -Säure*, aus A. F. 211°; 0,27/100 bei 10°. —  *$\alpha$ -Naphthylaminsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus h. W. weiße Blättchen, F. 229° zu brauner Fl., Zers. bei 275°; 0,23/100 bei 12°. —  *$\beta$ -Naphthylaminsalz der  $\beta$ -Säure*, aus sd. W. weiße Federn, F. 240°; 0,11/100 bei 12°. —  *$\beta$ -Naphthylaminsalz der  $\alpha$ -Säure*, weiße Tafeln, F. 200—201°; 0,11/100 bei 15°. —  *$\beta$ -Naphthylaminsalz der  $\beta$ -Säure* aus h. W. F. 275—276°; 0,04/100 bei 15°. *Benzidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, wl. 0,15/100. — *Benzidinsalz der  $\beta$ -Säure*, graues Pulver unl. in A.; 0,03/100. — *Tolidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus W. weiße Krystalle, F. 294° (Zers.); 0,25/100. — *Tolidinsalz der  $\beta$ -Säure*: n. Salz aus viel h. W. umkrystallisiert; 0,03/100 bei 15°; bas. Salz aus W. silberglänzende Tafeln; 0,07/100 bei 12°. — *Dianisidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, graue Krystalle, F. 272° (Zers.); 0,28/100 bei 15°. — *Dianisidinsalz der  $\beta$ -Säure*, Tafeln, F. 290° (Zers.); 0,10/100. — *o-Chloranilinsalz der  $\alpha$ -Säure* aus W. F. 237°; 0,49/100; *der  $\beta$ -Säure*, weiße Nadeln, F. 214°; 0,35/100. — *m-Chloranilinsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus W. oder A. weiße Tafeln, F. 176°; 0,29/100; *der  $\beta$ -Säure* weiße Tafeln, wl. in W. u. A., F. 244°; 0,14/100. — *p-Chloranilinsalz der  $\alpha$ -Säure*, farblose Tafeln, F. 231°; 0,18/100; *der  $\beta$ -Säure* weiße Blättchen, F. 252 bis 253°; 0,23/100. — *m-Bromanilinsalz der  $\alpha$ -Säure* aus W. F. 168°; 0,36/100; *der  $\beta$ -Säure* aus W. weiße Tafeln, F. 237°; 0,10/100. — *p-Bromanilinsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus W. Blättchen, F. 224°; *der  $\beta$ -Säure*, Tafeln, F. 244°; 0,10/100. — *Phenylhydrazinsalz der  $\alpha$ -Säure* aus W. weiße Nadeln, F. 178°; 0,57/100 bei 12°; *der  $\beta$ -Säure*, aus h. W. weiße Nadeln, F. 217°; 0,24/100 bei 10°. — *1,2,4-Dichloranilinsalz der  $\alpha$ -Säure* weiße Krystalle, F. 234°; 0,12/100; *der  $\beta$ -Säure* farblose Tafeln, F. 178°; 0,14/100. — *o-Anisidinsalz der  $\alpha$ -Säure* aus W. weiße Nadeln, F. 208°; 0,85/100 bei 10°; *der  $\beta$ -Säure* weiße Nadeln, F. 207°; 0,26/100. — *p-Anisidinsalz der  $\alpha$ -Säure* aus W. kolloidale M., die beim Trocknen noch viel W. zurückhält; F. 182°; 1,02/100; *der  $\beta$ -Säure* aus W. Blättchen, die schwierig zu trocknen sind; F. 218°; 0,40/100 bei 15°. — *o-Phenetidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus W. F. 185°; 0,65/100; *der  $\beta$ -Säure* aus A. oder W. weiße Nadeln, F. 197°; 0,22/100 bei 10°. — *p-Phenetidinsalz der  $\alpha$ -Säure* aus W. Tafeln, F. 201—202°; 0,19/100 bei 10°; *der  $\beta$ -Säure* glasartige Tafeln, F. 207°; 0,20/100. —  *$\Psi$ -Cumidinsalz der  $\alpha$ -Säure*, F. 198°; 0,19/100 bei 14°; *der  $\beta$ -Säure* aus h. W. weiße Nadeln, F. 236°; 0,05/100 bei 10°. — *m-Aminophenolsalz der  $\alpha$ -Säure* aus W. F. 200°; 3,08/100; *der  $\beta$ -Säure* aus h. W. F. 247°; 1,16/100. — *p-Phenyldiaminsalz der  $\alpha$ -Säure*, aus W. Tafeln; 0,26/100 bei 10°; *der  $\beta$ -Säure* aus sd. W. Tafeln; 0,07/100 bei 15°. — *m-Phenyldiaminsalz der  $\beta$ -Säure* aus verd. A. umkrystallisiert; wird bei 275° schwarz; 1,27/100 bei 17°, wl. in absol. A., das Salz der  $\alpha$ -Säure ist ll. in absol. A. in W. — *m-Nitroanilinsalz der  $\alpha$ -Säure* aus W. oder A. F. 261°; 0,15/100; *der  $\beta$ -Säure* aus h. W. gelbliche Nadeln, F. 260°; 0,19/100. — *p-Nitroanilinsalz der  $\alpha$ -Säure* aus absol. A. gelbe Nadeln; F. 241°

(Zers.); der  $\beta$ -Säure farblose Nadeln aus A.; F. 247° (Zers.); beide dissoziieren beim Umkrystallisieren aus W. — *p*-Nitro-*o*-toluidinsalz der  $\alpha$ -Säure aus A. Nadeln, F. 244° (Zers.); 0,11/100; der  $\beta$ -Säure aus W. oder A. hellgelbe Nadeln, F. 229—230°; 0,12/100. — *Monomethylanilinsalz* der  $\alpha$ -Säure weiße Nadeln, F. 147°; 1,65/100; der  $\beta$ -Säure F. 213°. — *Dimethylanilinsalz* der  $\alpha$ -Säure Nadeln, F. 140—141°; 2,78/100. — *Diäthylanilinsalz* der  $\beta$ -Säure aus A. mit Ä. gefüllt, danach aus W. weiße Nadeln, F. 219°; 0,82/100. — Die dargestellten Salze eignen sich gut zur Trennung der  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäure von der  $\beta$ -Säure; als geeignetste Verbb. haben sich Anilin, *p*-Toluidin u. *m*-Xylidin erwiesen; wird so viel von dem betreffenden Amin zugegeben, daß die  $\beta$ -Säure gerade neutralisiert wird, so bildet sich das Salz der  $\beta$ -Säure, die  $\alpha$ -Säure bleibt in Lsg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 299—303. Leeds u. Liverpool, Univv.)

HABERLAND.

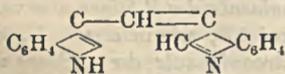
**Remo de Fazi**, *Eine neue Reaktion der Aldehyde*. III. (II. vgl. Gazz. chim. ital. 51. I. 328; C. 1921. III. 1422.) Während Acenaphthen selbst mit cycl. Aldehyden sich nicht kondensiert, gelingt dies, wie GRAEBE u. JEQUIER (LIEBIGS Ann. 290. 204) fanden, beim Acenaphthenon (I.) mit alkoh. NaOH. Es wurden derartige Kondensationsprodd. (II.) hergestellt mit Piperonal, Vanillin, Anisaldehyd, Zimt-



aldehyd, *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. Furfuraldehyd. Alle gaben sowohl für sich als auch in alkoh. Lsg. mit  $H_2SO_4$  die violettrote Färbung ganz ähnlich wie Gemische von Acenaphthen u. cycl. Aldehyden. Dies ist ein weiterer Beweis, daß die Färbung nicht durch B. von Kondensationsprodd. von Acenaphthen u. Aldehyden bedingt sein kann, denn die Kondensationsprodd. des Acenaphthenons können dabei nicht entstehen. Überdies geben Gemenge dieses Ketons mit Aldehyden die Rk. nicht. Vf. bringt sie in Beziehung zu der von ihm (Gazz. chim. ital. 51. 164; C. 1921. III. 631) beobachteten Rk. von Indonen.

Versuchsteil. *Piperonalacenaphthenon*,  $C_{20}H_{12}O_3$ , kanariengelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 159—160°, sll. in Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton, weniger l. in A. u.  $CH_4O$ . — *3-Methoxy-4-oxybenzalacenaphthenon*,  $C_{20}H_{14}O_3$ , mit Vanillin, kastanienbraune Körner (aus Aceton + A. 1 : 1), F. 149—150°, ll. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl. u. Essigsäure, etwas weniger l. in A., l. in NaOH-Lsg. — *4-Methoxybenzalacenaphthenon*,  $C_{20}H_{14}O_2$ , aus Anisaldehyd, kanariengelbe Nadeln (aus A.), F. 97—98°, ll. in Ä., Chlf., Bzl. u. Essigsäure, weniger l. in A. u.  $CH_4O$ . — *Cinnamalacenaphthenon*,  $C_{21}H_{14}O$ , gelbe Nadeln (aus A.), F. 167—168°, sll. in Bzl., Ä., Chlf., Aceton, Essigsäure, weniger l. in A. u.  $CH_4O$ . — *4-Dimethylaminobenzalacenaphthenon*,  $C_{21}H_{17}ON$ , granatrote Nadelsterne, F. 158—160°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., Essigsäure, weniger l. in A. u.  $CH_4O$ . — *Furfuralacenaphthenon*,  $C_{17}H_{10}O_2$ , goldgelbe Prismen (aus A.), F. 142—143°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., Essigsäure, weniger l. in A. u.  $CH_4O$ . (Gazz. chim. ital. 54. 658—67. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 97—101. Rom, R. Scuola d'Ingegneria. Sp.

**Bernardo Oddo** und **G. Sanna**, *Über das Diindylmethan*. XI. Mitteilung über die Indolgruppe. (X. vgl. ODDO u. CRIPPA, S. 839.) Wie mit  $CH_3J$  (vgl. ODDO u. TOGNACCHINI, Gazz. chim. ital. 53. I. 271; C. 1923. III. 925), erhält man auch mit  $CCl_4$  aus der Mg-Verb. des  $\alpha$ -Methylindols stets nur die dort beschriebenen Disubstitutionsprodd. Analog lieferte  $CCl_4$  mit der Mg-Verb. des Indols selbst  $\alpha$ -Indyl-

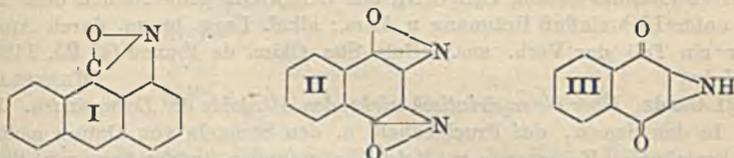


$\alpha$ -indolidenmethan,  $C_{17}H_{12}N_2$  (Konst. nebenst.) gelbe Blättchen (aus  $CH_4O$  nach Zusatz von W.), F. 283 bis 285°, wl. in sd. W., fast unl. in Bzl. u. PAe., sll. in  $CH_4O$ , A. u. Essigsäure. Gibt mit Zn-Staub in A. das Leukoderiv. *Diindylmethan*, weißes Pulver. *Sulfat*,  $C_{17}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ ,

rubinrote Nadeln (aus sd. Essigsäure), fast unl. in A., Aceton, Bzl. *Chlorhydrat*,  $(C_{17}H_{12}N_2)_2 \cdot HCl$ , rotgelbe Krystalle (aus h. Essigester), F. 235° nach teilweiser Zers. *Nitrat*, rote Prismen (aus alkoh. Lsg. durch Ä.). — Bei der Rk. entstehen ferner schwarze, harzige Prodd., wie sie leicht aus Halogenindolen gebildet werden, u. in reichlicherer Menge als beim Methyldolderiv. Chinolinverb. (Gazz. chim. ital. 54. 682—87. Pavia, R. Univ.)

SPIEGEL.

**A. Korczynski**, *Über einige Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure*. (Gemeinsam mit St. Namylowski.) Die Einw. von Na-Azid auf halogenierte Chinone in neutraler oder essigsaurer Lsg. verläuft, wie kürzlich FRIES u. OCHWAT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1291; C. 1923. III. 444) ebenfalls gefunden haben, so, daß Halogen durch  $N_3$  ersetzt wird. Bei freien Chinonen verläuft die Einw. anders, es bilden sich die von SCHAARSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1633; C. 1916. II. 486) u. GATTERMANN u. EBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2117; C. 1916. II. 910) erhaltenen *Anthranile* (analog I). Ein Dianthranil (II) auf diesem Wege darzustellen gelang nicht. Der Grund dafür ist vielleicht darin zu suchen, daß der Benzolkern im Naphthalinmol. der Einführung der zweiten Anilgruppierung widersteht, weil dem Monoanil eventuell Formel III zukommt. Die Verss. zum Ersatz von Halogen durch  $N_3$  wurden auch auf andere Verb. mit beweglichem Cl ausgedehnt. Mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol trat keine Substitution ein; mit Pikrylchlorid wurde *Pikrylazid* erhalten; unter dem Einfluß von sd. Eg. verliert dieses  $N_3$ , u. geht über in 1,2-Dinitroso-4,6-dinitrobenzol. Bzgl. der durch  $N_3$  bewirkten Farbänderung gefärbter Verb. läßt sich eine Regel nicht aufstellen;  $N_3$  wirkt in einigen Fällen bathochrom, in anderen wieder hypsochrom. Der Einfluß ist eventuell bedingt durch die Konst. von  $N_3$  ( $-\text{N} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$  oder  $-\text{N}:\text{N}:\text{N}$ ). Red. der Azide führt nach den Unterss. des Vfs. sowohl in sauren als auch alkal. Medien nicht zu Hydrazoverbb. (BEILSTEIN 4. 1141), sondern zu Aminen.



Versuche. 2-Azido-3,5,6-trichlor-1,4-benzochinon,  $C_6O_2N_2Cl_3$ , aus Chloranil in 100° w. Eg. +  $NaN_3$ ; durch vorsichtige Zugabe von W. werden bisweilen dunkelorange-farbene Nadeln erhalten, bei 145° braun werdend, F. 147—149°; bei schnellem Erhitzen plötzliche Zers., bei langsamem Erhitzen kurz über F. dunkelrote Fl., die auch nach dem Erkalten so bleibt. — 2,5-Diazido-3,6-dichlor-1,4-benzochinon, durch Einw. von 2 Mol.  $NaN_3$  auf sd. alkoh. Lsg. von Chloranil; Trennung von vorigem durch fraktionierte Krystallisation aus A., worin das Monoderiv. leichter l. ist. Durch Überschuß an  $NaN_3$  entsteht wahrscheinlich das *Triazidochlorochinon*, violettrot, wl. in Eg., keine Zers. durch sd. Eg., leichter explodierend als die Diazidoverb. Aus der Monazidoverb. in verd. A. + überschüssigem  $NaN_3$  bildet sich bei 20° das von FRIES u. OCHWAT (l. c.) beschriebene *Tetrazidobenzochinon*. — *Tetrazido-o-benzochinon* entsteht durch 6-std. Schütteln von Tetrabrom-o-benzochinon in Eg. mit überschüssigem  $NaN_3$ , schwarze, violett glänzende Krystalle, an Luft in braunes Pulver zerfallend; frisch dargestellt in Eg., A. u. Ä. nicht ohne Zers. l.; Analyse war wegen leichter Explosion nicht möglich. — *Tetrazidodiphenochinon* aus Tetrabromdiphenochinon in A. suspendiert + überschüssigem  $NaN_3$  durch 18-std. Schütteln; nach Waschen mit Eg., A., Ä. u. W. bis Filtrat farblos abläuft schwarzes Pulver mit grünlichem Reflex. Durch konz. Säuren Zers.,  $H_2SO_4$  wird hierbei

grünbraun,  $\text{HNO}_3$  rot gefärbt. Durch sd. W. Zers. unter B. von  $\text{N}_2$ ; in kaust. Alkalien grünlich, bald Zers. u. Entfärbung. Explodiert bei  $30^\circ$ , sowie durch Stoß u. Reiben; nach mehrtägigem Aufbewahren Zers. — *2-Anthranilo-1,4-naphthochinon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ , aus  $\alpha$ -Naphthochinon in Eg. + äquimolekularer Menge  $\text{NaN}_3$ ; hieraus mit 1 Mol. Krystall-Eg., braune, rötlich schimmernde Blättchen: Eg. wird bei  $110^\circ$  abgegeben; aus A. braunrote Blättchen, F.  $203\text{--}204^\circ$ ; auch aus W. umkrystallisierbar. — *3-Anthranilo-1,2-naphthochinon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ , aus  $\beta$ -Naphthochinon bei  $30\text{--}40^\circ$ ; aus Eg. braune Blättchen mit Krystall-Eg., l. in A.,  $\Lambda$ , Aceton; gegen  $300^\circ$  Bräunung u. Zers. ohne F. — *2-Azidofluorenon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ON}_3$ , aus Fluorenon-diazoniumchlorid +  $\text{NaN}_3$ ; aus A. gelbe Blättchen, bei  $115^\circ$  braun werdend, F.  $117^\circ$ ; bei Erhitzen kurz über F. Explosion; färbt sich am Licht braun. Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom  $1\text{--}2^\circ$  über F. führt zur Abgabe von  $\text{N}_2$ , es entsteht *Verb. C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>ON*, amorphe, braune M., ohne F. bis  $300^\circ$ , l. in A. u. Aceton, hieraus jedoch nicht krystallisierend; die Verb. entsteht auch aus Azidofluorenon + sd. Eg., oder durch mehrmonatiges Belichten seiner  $2\text{--}3\%$ ig. Lsgg. in Bzl. — *p-Azidoazobenzol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ , aus diazotiertem Aminoazobenzol in  $\text{HCl}$  +  $\text{NaN}_3$ ; aus A. hellgelbe Nadeln, F.  $91\text{--}93^\circ$ , ll. in organ. Mitteln. — *2-Methyl-3-azido-6-dimethylaminophenazin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6$ , B. analog vorigem aus diazotiertem Toluylenrot; aus A. rote Nadeln, F.  $171\text{--}172^\circ$  (Zers.), l. in organ. Mitteln; Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dunkelrot, durch W. in Violett übergehend, ebenso in konz.  $\text{HCl}$ ; bei längerem Aufbewahren Zers. *Toluylenrot* wurde nach der verbesserten Vorschrift von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 931 [1879]) dargestellt: 36 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat + 24 g m-Toluylendiamin in je 500 ccm W. werden 20 Min. gekocht u. das Filtrat nach Erkalten mit zur Ausfällung der Farbbase ungenügender Menge  $\text{NH}_4\text{OH}$  versetzt. — *2,4,6-Trinitro-1-azidobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_8$ , aus Pikrylchlorid in A.; aus A. Krystalle, F.  $89\text{--}90^\circ$  (Zers.), ll. in organ. Mitteln; durch Erhitzen äquimolekularer Mengen der Azidoverb. mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  in Ä. entsteht *Trinitrodiphenylamin*, orangefarben. — *1,2-Dinitroso-4,6-dinitrobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_4$ , aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gelbe Nadeln oder Tafeln, F.  $172^\circ$ , unter Lichteinfluß Bräunung u. Zers.; alkal. Lsgg. braun, durch Ansäuern fällt nur ein Teil der Verb. aus. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1186—94. Posen, Univ.)

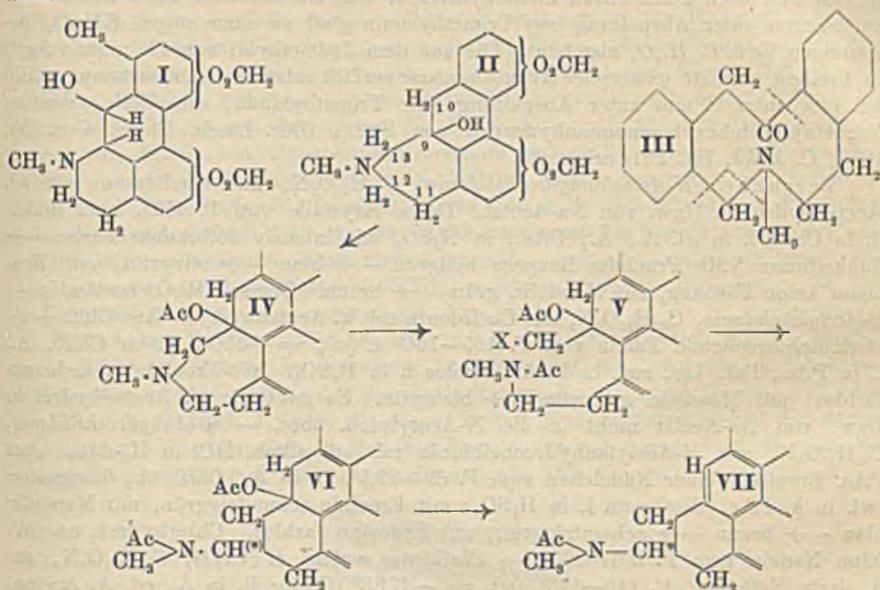
HABERLAND.

**Shoji Osada**, *Über die mydriatisch wirkenden Alkaloide der Daturaarten*. 1. Mitteilung. In den Samen, der Fruchtschale u. den Stengeln von *Datura meteloides* wurden *Scopolamin*, *Hyoscyamin* u. *Meteloidin* gefunden, in den Samen u. Stengeln von *Datura alba* Nees *Scopolamin*, *Hyoscyamin* u. *Atropin*, kein *Meteloidin*. Trennung u. Identifizierung der Alkaloide durch die Goldchloriddoppelsalze. (Arch. der Pharm. 262. 277—91. Marburg, Univ.)

OHLE.

**J. Gadamer** unter Mitwirkung von **H. Dieterle**, **Anna Stichel**, **M. Theysen** und **K. Winterfeld**, *Zur Kenntnis der Chelidoniumalkaloide*. (3. Mitteilung.) (2. vgl. Arch. der Pharm. 258. 148; C. 1921. I. 409.) Die bisher bekannten 6 Alkaloide von *Chelidonium maius* lassen sich in 3 Gruppen einordnen: 1. *Chelidonin* u. *Homochelidonin*, 2. *Sanguinarin* u. *Cheletytrin*, 3. *Allokryptopin* u. *Protopin*. Für die der letzten Gruppe ist der Konst.-Beweis bereits erbracht. Die beiden Vertreter der 1. Gruppe sind mittels durchsichtiger Rkk. miteinander verknüpft, ebenso das *Homochelidonin* mit dem *Cheletytrin*. Mit ANNA STICHEL (noch unveröffentlicht) konnte nunmehr auch *Chelidonin* in *Sanguinarin* umgewandelt werden. Daraus ergibt sich, daß die 4 Alkaloide der Gruppen 1 u. 2 das gleiche Skelett enthalten u. mit der Aufklärung des *Chelidonins* auch im wesentlichen die Konst. der andern 3 *Chelidoniumalkaloide* gegeben ist. Vf. gibt dann einen kurzen Überblick über den bisherigen Stand der Unterss., woraus hervorgeht, daß die früher aufgestellte Strukturformel I nicht mehr befriedigt. Die Anregung zu der neuen Formel II entnimmt Vf. der Konst. des *Protopins*, dessen Skelett durch III wiedergegeben

wird. Man kann III entstanden denken aus Phenylacetaldehyd, N-Methylphenyl-äthylamin u.  $H_2CO$  bzw.  $H_2C(OH)_2$ . Wahrscheinlich wird auch Protopin nach diesem Schema in der Pflanze aufgebaut. Jene 3 Komponenten lassen sich jedoch auch in solcher Weise kombinieren, daß das Skelett von II resultiert. In der Tat lassen sich mit dieser Formulierung alle Eigenschaften u. Umwandlungen des Chelidonins in Einklang bringen. Der Übergang des opt. akt. Chelidonins in eine opt. inakt. Substanz bei der Acylierung unter gleichzeitiger Abspaltung von W. bzw. Säuren, wenn das alkoh. OH acyliert ist, vollzieht sich danach gemäß der Formeln IV—VII. VII enthält zwar auch ein a. C-Atom (\*), das sich jedoch während dieser Rk. erst neubildet, woraus die Inaktivität von VII verständlich wird.



I. *Der Hofmannsche Abbau des Chelidonins.* Mit Hugo Dieterle. Die *Methylierung des Chelidonins* mit  $CH_3J$  bei  $120^\circ$  u. darauffolgende Verkochung mittels konz. NaOH führt zu 2 Prodd.: *Chelidoninmethin A* (VIII) von  $[\alpha]_D = -271,9^\circ$  (Hauptprod.) u. *Chelidoninmethin B* von  $[\alpha]_D = -100^\circ$ . Methyliert man oberhalb  $120^\circ$ , so bildet sich *Methylanhydrochelidonin* (IX). VIII geht über sein Chlorhydrat sehr leicht in IX über. Das aus VIII gewonnene Jodmethylat ist zwar opt. akt., doch sinkt während der Reinigung  $[\alpha]_D$  von  $-50^\circ$  auf  $-14,5^\circ$  u. aus den Mutterlaugen läßt sich ein inakt. Prod. isolieren. Die B. von 2 Methinbasen (A u. B), findet seine Erklärung darin, daß das C-Atom 12 dabei as. wird u. das as. C-Atom 9 erhalten bleibt. Verss., das Jodmethylat von VIII oder das entsprechende Sulfat mit NaOH zu verkochen, verliefen ergebnislos, was auf der Grundlage der angenommenen Formulierung nur auf einen Aussalzungsprozeß zurückzuführen sein kann. — Acetanhydrid wirkt in der Kälte nicht auf das Jodmethylat von VIII ein, beim Kp. dagegen unter Abspaltung von Trimethylamin u. B. eines N-freien Stoffes, der sich als ein *Acetylderiv.* der Verb.  $C_{19}H_{18}O_2$  (X) erweist. Das Acetat von X entsteht auch aus VIII direkt mit sd. Acetanhydrid, wobei Dimethylacetamid abgestoßen wird. X u. sein Acetat sind opt. inakt. u. werden von Soda- $KMnO_4$ -Lsg. nicht angegriffen, ebensowenig von  $CrO_3$ -Eg. Das OH ist also noch vorhanden, augenscheinlich als tertiäre Alkoholgruppe. Die Inaktivität von X

ist daher nur durch Racemisierung zu erklären. — *O*-Acetylchelidonin liefert bei der Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei  $120^\circ$  u. Verkoehung ebenfalls VIII, das aus *N*-Acetylanhydrochelidonin erhaltene  $\psi$ -Anhydrochelidonin dagegen Methylanhydrochelidonin (IX).

Bei der Methylierung von Chelidonin mit sd.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  tritt völlige Zers. ein. Bei der Methylierung mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  in sd. Chlf. u. Verkoehen mit  $\text{NaOH}$  erhält man neben IX (als Hauptprod.) *O*-Methylchelidonin, das von sd. Acetanhydrid in *N*-Acetylanhydrochelidonin übergeführt wird. IX entsteht auch aus *O*-Acetylchelidonin mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  bei  $150^\circ$ . IX ist opt. inakt., enthält aber das as. C-Atom 12, muß also ein Racemkörper sein. Sein Jodmethylat ist gegen sd. konz.  $\text{NaOH}$  beständig u. läßt sich nach PAAL-SKITA nicht hydrieren. Mit Na-Amalgam nach EMDE wird es dagegen unter Abspaltung von Trimethylamin glatt zu einer gegen  $\text{KMnO}_4$  beständigen Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  abgebaut. Die aus dem Jodmethylat von IX mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Freiheit gesetzte quaternäre Ammoniumbase zerfällt schon bei Zimmertemp., völlig bei  $140^\circ$  unter 60 mm unter Abspaltung von Trimethylamin, ein Verb., das an Trimethylcyclohexylammoniumhydroxyd von SKITA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1250; C. 1920. III. 281) erinnert.

Versuche. *N*-Acetylanhydrochelidonin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}$ , aus Chelidonin mit sd. Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat. Derbe Krystalle von F.  $152^\circ$ , opt. inakt., ll. in Chlf., l. in sd. A., Ä., PAc., in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit intensiv rotbrauner Farbe  $\rightarrow$  dunkelbraun. Mit Froehdes Reagens hellgrün  $\rightarrow$  blau  $\rightarrow$  olivgrün, mit Erdmann keine Färbung, mit Mandelin grün  $\rightarrow$  braun. Gegen  $\text{KMnO}_4$  beständig. — *O*-Acetylchelidonin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$ , aus Chelidonin mit k. Acetanhydrid. Aus Chlf. + A. stark lichtbrechende Tafeln vom F.  $165\text{--}166^\circ$  u.  $[\alpha]_D = +110^\circ$ , ll. in Chlf., Ä., l. in PAc., Bzl., Lg., swl. in k. A.; farblos l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit Froehde u. Erdmann farblos, mit Mandelin gelbgrün  $\rightarrow$  blaugrün. Es geht mit sd. Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat nicht in die *N*-Acetylverb. über. —  $\psi$ -Anhydrochelidonin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , aus *N*-Acetylanhydrochelidonin mit sd. alkoh.  $\text{HCl}$  in  $\text{H}_2$ -Atm. Aus PAc. Rosetten feiner Nadelchen vom F.  $89\text{--}89,5^\circ$ , ll. in Ä., Chlf., A., Essigester, swl. in k. PAc. Rotbraun l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; mit Froehde schmutzigrün, mit Mandelin blau  $\rightarrow$  braun  $\rightarrow$  schmutzigrün, mit Erdmann farblos. Chlorhydrat, aus W. feine Nadeln vom F.  $204\text{--}205^\circ$ . — Chelidonin methin A. (VIII),  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , aus Ä. derbe Stäbchen, F.  $145\text{--}146^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -271,3^\circ$  (Chlf.); ll. in Ä., sd. A. Aceton, hellbraun in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit Froehde gelbgrün, mit Erdmann farblos, mit Mandelin farblos  $\rightarrow$  blau  $\rightarrow$  schmutzigrün. Aus den Mutterlaugen von VIII geringe Mengen Chelidonin methin B, aus A. Warzen vom F.  $107\text{--}108^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -100^\circ$  (Chlf.) — Jodmethylat von VIII,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{NJ}$ , dargestellt in Aceton bei Zimmertemp., Rosetten feiner Nadeln, F.  $232\text{--}234^\circ$  (Zers.). — Verb.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , aus vorst. Verb. mit sd. Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat. Aus Chlf. + A. derbe Tafeln vom F.  $157$  bis  $159^\circ$ , opt. inakt. Daraus in sd. wss.-alkoh. Lsg. mit  $\text{MgO}$  die Muttersubstanz  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , aus A.-Chlf. feine Nadelchen vom F.  $170\text{--}171^\circ$ ; opt. inakt. — Bei der Methylierung von  $\psi$ -Anhydrochelidonin wurden neben IX geringe Mengen einer Substanz von F.  $133\text{--}134^\circ$  gewonnen, aus A. stark lichtbrechende prismat. Krystalle, l. in Ä. (dadurch Trennung von IX). — *O*-Methylchelidonin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , aus A. derbe Nadeln vom F.  $162\text{--}163^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +186^\circ$  (A.). Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schmutziggelb  $\rightarrow$  rotviolett, mit Froehde farblos  $\rightarrow$  blau, mit Erdmann farblos, mit Mandelin blaugrün  $\rightarrow$  dunkelblau. Wird von k. Acetanhydrid nicht angegriffen. — Methylanhydrochelidonin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$  (IX), aus A. derbe, stark lichtbrechende Nadeln vom F.  $152\text{--}153^\circ$ , ll. in Chlf., l. in Ä., PAc., Aceton. Gegen  $\text{KMnO}_4$  in Aceton beständig. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rotbraun  $\rightarrow$  dunkelbraun, mit Froehde gelbgrün  $\rightarrow$  blau, mit Mandelin blaugrün  $\rightarrow$  gelbgrün, mit Erdmann farblos. — Jodmethylat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NJ}$ , in Aceton bei Zimmertemp. dargestellt, aus 96% ig. A. Rosetten feiner

Nadeln vom F. 242—244° (Zers.), ll. in Chlf., l. in Ä., Bzl., sd. W. — *Methylanhydrochelidonimethylnitrat*,  $C_{22}H_{22}O_6N_2$ , aus W. feine Nadelehen vom F. 260 bis 261°. — *Methylanhydrochelidoninchlormethylat*,  $C_{22}H_{22}O_4NCl$ , aus Chlf. + A., Büschel feiner Nadeln vom F. 215—217°. Daraus durch Red. mit Na-Amalgam Verb.  $C_{19}H_{14}O_4$ , aus Chlf. mit A. derbe Tafeln vom F. 142—143°. (Arch. der Pharm. 262. 249—77. Marburg, Univ.)

OHLE.

**Charles S. Leavenworth**, *Mitteilung über die aus Casein entstandenen basischen Aminosäuren*. In dem Filtrate vom nach der üblichen Methode zur Analyse der Eiweißspaltprodd. ausgefüllten Lysinpikrat findet sich gewöhnlich eine beträchtliche Menge N, dessen Zugehörigkeit zu irgendeiner bekannten Aminosäure bisher nicht erwiesen wurde. Wenn auch ein Teil davon auf Arginin u. Histidin zu rechnen ist, deren Ag-Salze nicht völlig unl. sind, so ist der N-Gehalt erheblich größer, als darauf entfallen kann, u. es ist die Frage, ob noch eine andere bas. Verb. vorhanden ist. Bei Verarbeitung einer großen Menge Casein (1865 g, auf trockene, aschefreie Substanz berechnet) auf Lysin wurde nach dessen Fällung als Pikrat nach KOSSEL aus dem Filtrat die Pikrinsäure entfernt, dann nach Konz. u. Zusatz von  $H_2SO_4$  mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Nach Zers. des Nd. wurden dann noch 8 g Lysinpikrat in üblicher Weise gewonnen u. blieben im Filtrat nach Entfernung der Pikrinsäure nur 3,14 g N (das Filtrat vom Phosphorwolframsäurend. enthielt 2,19 g). Es dürfte demgemäß im Casein keine merkliche Menge einer unbekannt Base vorhanden sein. Der gesamte Lysingehalt des Caseins wurde auf diese Weise zu 5,77% gefunden. (Journ. Biol. Chem. 61. 315 bis 316. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.)

SPIEGEL.

**Ross Aiken Gortner**, *Über die Herkunft des bei der Säurehydrolyse der Eiweißkörper gebildeten Humins in besonderer Beziehung auf die Kritik von S. Edlbacher*. Es wird darauf hingewiesen, daß die Feststellungen EDLBACHERS (Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 129; C. 1924. I. 2880) für die n. B. von Huminsubstanzen bei der Säurehydrolyse von Protein nicht in Betracht kommt, da mit dessen Verf. Oxydationsvorgänge verknüpft sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 95—96.)

GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

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

**A. J. Patten**, *Bericht über unorganische Pflanzenbestandteile*. Vf. weist darauf hin, daß bei der bisher gebräuchlichen Art der Veraschung von Pflanzen nicht deren ganzer Gehalt an S u. Cl, P u. Alkalien in der Asche wiedergefunden wird. Es empfiehlt sich deshalb in diesen Fällen, die Best. an den Pflanzen selbst vorzunehmen u. als unorgan. Pflanzenbestandteile sowohl die in unorgan., als auch organ. Bindung vorhandenen Mineralbestandteile zu verstehen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 1—2. E. Lansing [Mich.]

RÜHLE.

**Albert Charles Chibnall**, *Spinacin, ein neuer Eiweißstoff aus Spinatblättern*. Nach dem kürzlich (Journ. Biol. Chem. 55. 333; C. 1923. II. 1208) beschriebenen Verf. wurde aus Spinatblättern ein Eiweißkörper oder Gemisch von solchen in derartiger Reinheit gewonnen, daß die Molische Rk. nicht mehr eintrat, unl. in W. u. Salzlgg., l. in geringem Überschuß von Säure oder Alkali, aus schwach saurer Lsg. durch 95%ig. A. nicht fällbar, mit 16,25% N. Von diesem wurden nach Spaltung mit 20%ig. HCl nach dem Verf. von VAN SLYKE gefunden: Amid-N 6,93%, Humin-N in Säure 0,76, in Kalk 1,46, in  $C_2H_{11} \cdot OH$  0,25%, Cystin-N 1,27%, Arginin-N 13,80%, Lysin-N 9,63%, Amino-N im Filtrat 58,09%, Nichtamino-N im Filtrat 2,58%. Der isoelekt. Punkt liegt zwischen  $pH$ -Werten 4,0 u. 4,6. Dieses Eiweiß, das nur ca.  $\frac{1}{5}$  des Gesamtweißes im Cytoplasma ausmacht, muß in der plasmolysierten Zelle als Anion vorhanden sein (Ausflockung beim isoelekt. Punkt

erst nach Zusatz von etwas Säure). (Journ. Biol. Chem. 61. 303—8. New Haven, Connecticut Agr. Exp. Stat.) SPIEGEL.

**M. Bridel** und **C. Charaux**, *Das Orobanchin, ein neues aus frischen Knollen von Orobanche rapum, Thuill. gewonnenes Glucosid*. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. S. 850. Nachzutragen ist: das Glucosid färbt sich in Berührung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anfangs gelb u. gibt danach eine gelbe Lsg.; auf Zugabe von W. verschwindet die gelbe Farbe, es entsteht ein Nd. — Mit konz. HNO<sub>3</sub> färbt sich Orobanchin erst orangerot; die Lsg. ist ebenso gefärbt, Zugabe von W. bringt die Farbe nicht zum Verschwinden. Vorläufige Verss. haben gezeigt, daß Orobanchin wahrscheinlich auch in Orobanche minor Sutt. u. Orobanche erucata Bert. vorkommt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1153—60.) HABERLAND.

**J. E. Mills**, *Alkalische Reaktion der Baumwollpflanze*. Die untere Blattseite, zarte Knospen u. ganz zarte Stengel der Baumwollpflanze zeigten gegen Phenolphthalein alkal. Rk., die oberen Blattseiten u. älteren Pflanzenteile nicht. Mehrstd. Besonnung der unteren Blattseite änderte die Rk. nicht. Von anderen Blättern wurde nur noch bei denen des verwandten u. auch für die Baumwollkrankheit empfänglichen Ibisch (okra) eine geringere Alkalität festgestellt. (Science 60. 268. Edgewood [Md.], Edgewood Arsenal.) SPIEGEL.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

**P. Wrede**, *Zur Kenntnis des Spermins*. III. (II. vgl. WREDE u. BANIK, Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 38; C. 1924. I. 565.) Bei der Verarbeitung von 1/2 kg menschlichem Sperma konnte die früher (l. c.) als Au-Salz isolierte Base wieder erhalten werden. Nach den Analysen des Au- u. Pt-Doppelsalzes u. der Mol.-Gew.-Best. des m-Nitrobenzoylderiv. besitzt sie die Zus. C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>; sie ist opt. inakt. u. gibt die von SCHREINER (LIEBIGS Ann. 194. 80 [1878]) für das Spermin angegebenen Fällungsrrk. Die freie Base ist nicht flüchtig u. geruchslos. Ein charakterist. Geruch tritt beim Erhitzen des Au-Salzes auf. — Zur Isolierung der Base wurde das in 2—3 Vol. A. konservierte Sperma zur Trockne verdampft, der Rückstand mit der 2—3fachen Menge W. verd., mit 20 ccm n. NaOH bis zum Verschwinden der Koagulation gerührt u. mit 20 ccm n. Essigsäure neutralisiert. Man koaguliert durch Erhitzen, fällt mit Bleiessig u. zentrifugiert den Nd. ab. Die durch Kieselgur geklärte Fl. wird mit H<sub>2</sub>S entbleit u. mit Phosphorwolframsäure in 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällt, der Nd. mit Ba(OH)<sub>2</sub> zerlegt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, mit HCl angesäuert u. mit AuCl<sub>3</sub> versetzt; das unreine Chloraurat schm. bei 205°, Ausbeute 0,2 g aus 200 ccm Ausgangsmaterial entsprechend ca. 50 ccm Sperma. — C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 4H<sub>2</sub>O, orangegelbe cholesterinähnliche rhomb. Tafeln. Eingehende kristallograph. Beschreibung vgl. Original. Wl. in k., l. in h. W., unl. in A., Dunkelfärbung bei 235°, F. 242° unter Zers. Das Krystallwasser entweicht bei 80°. — C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> · 4HAuCl<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O, glitzernde Blättchen, Dunkelfärbung bei 210°, F. 216—218° unter Zers. — Pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, hellgelbe Nadelchen, swl. in W., l. in w. A., sublimiert teilweise bei 200° u. sintert bei 240° unter Schwarzfärbung. — Pikrolonat, C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, Nadeln, bei 240° beginnende Sublimation, bei 280° Schwarzfärbung unter Aufschäumen. — Phosphorwolframat, Krystalle unl. in Säuren, ll. in Alkali. — *m*-Nitrobenzoylspermin, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Rosetten von gelben Blättchen aus A., F. 171°, wl. in k. A., in W. unl. Mol.-Gew. nach RAST 826 (berechnet 798,3). — *m*-Nitrobenzoylcadaverin, C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, gelbliche Nadeln, unl. in W., wl. in k. A., F. 188°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 119—35. Greifswald, Univ.) GUGGENHEIM.

**L. Leibfreid**, *Zur Chemie des Stierhodens (Extraktivstoffe)*. Unter den Extraktivstoffen des Stierhodens findet sich *as. Dimethylguanidin*. Zur Isolierung wurde das enteweißte Filtrat mit Bleiacetat behandelt, die Base mit Phosphorwolfram-



Krystallograph. Beschreibung vgl. Original. — Mikromethode zur Darst. von *Mesoporphyrin*. 10 mg Hämin werden mit 1 ccm HJ + Eg. (1 ccm HJ + 7,5 Eg.) 1 Min. gekocht, mit einigen ccm W. verd. u. mit KOH neutralisiert. Das abgeschiedene Porphyrin wird filtriert, mit  $\text{NH}_3$  gel. u. durch 1 ccm 20%ig. NaOH das wenig l. Na-Salz abgeschieden. Der mit 1%ig. NaOH ausgewaschene Nd. wird mit 1—2 ccm h. 2,5%ig. HCl extrahiert, worauf sich das Mesoporphyrin in Nüdelchen abscheidet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 262—75.)

GUGGENHEIM.

H. Fischer und J. Hilger, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine*. X, *Über Blutfarbstoff in der Hefe, Nachweis von Porphyrin in Pflanzen*. (IX. vgl. vorst. Ref.) In autolyzierter Hefe konnte neben Koproporphyrin KÄMMERERS Porphyrin nachgewiesen werden. Ersteres überwiegt u. beträgt etwa 50 mg in 10 kg. Nach Fäulnis konnte KÄMMERERS Porphyrin nicht nachgewiesen werden, entweder wird es bei der Fäulnis weiter abgebaut oder fehlt bei gewissen Hefearten. Der von Porphyrin befreite autolyisierte Hefeextrakt gab das Spektrum des Hämins, der Porphyrinauszug dasjenige des Hämochromogens. Braune Krystalle von häminähnlichem Typ konnten auch aus plasmolysierter Hefe isoliert werden. Wahrscheinlich kommt also neben dem koproporphyrinliefernden Hämoglobin B ein Hämoglobin A vor. Es wird für möglich erachtet, daß die von KÜSTER beobachtete Verschiedenartigkeit des Hämoglobins alternder Pferde auf einer Vermehrung von Hämoglobin B beruht, wie diese auch bei gewissen patholog. Zuständen stattfindet. Größere Mengen von KÄMMERERS Porphyrin werden erhalten, wenn Blut zusammen mit Rohrzucker durch Hefe vergoren u. nach Abklingen der Gärung durch weiteren Hefezusatz fermentativ abgebaut wird. Auch in Bierwürze, Hefeextrakt u. Grünmalz, sowie in chlorophyllfreiem Pflanzenmaterial (Kokosmilch) konnte Porphyrin nachgewiesen werden. Aus kristallisiertem Chlorophyll wird beim Behandeln mit Eg.-Ä. kein Porphyrin gebildet, wohl aber aus einem alkoh. Gräserextrakt. In einer Nachschrift wird auf den vermehrten Porphyringehalt der während des Sommers untersuchten Hefen hingewiesen u. die Vermutung geäußert, daß dieser vielleicht auf Beimengungen animal. Provenienz (Fliegen) zurückzuführen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 288—306. München, Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM,

H. Fischer, *Spektroskopisch-chemische Reaktionen einiger Porphyrine und ihrer Methylester*. Vorkommen von Porphyrin im Blutserum. (Vgl. SCHUMM, S. 2488 u. PAPENDIECK, S. 2488.) Polemisches. Vf. bestätigt seine frühere Auffassung, wonach bei der Unters. von Farbstoffgemischen die chem. neben den spektr. Methoden unerläßlich sind zur Erzielung einwandfreier Resultate. Die geringen Unterschiede zwischen den von SCHUMM u. dem Vf. beobachteten spektr. Werte werden auf die verschiedenen App. u. die verschiedenen Arten der Ableitung zurückgeführt. Weitere Bemerkungen beziehen sich auf den Koproporphyrinnachweis im Kot, Harn u. Serum. Der Porphyrinnachweis im Serum ist etwa in 20% der Fälle positiv, am ehesten dann, wenn der Porphyringehalt des Harns relativ hoch erscheint. Die Porphyrinausscheidung im Harn steht möglicherweise im Zusammenhang mit der Funktion der Leber, welche einen gewissen Teil des resorbierten Porphyrins zurückhalten kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 307—13. München, Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

Paul E. Howe, *Die differenzierende Extraktion und Fällung der löslichen Eiweißstoffe der Muskeln mit Angaben über die Konzentration der Eiweißstoffe in den Muskeln von Kalb, Kuh und Kaninchen*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 57. 241; C. 1924. I. 79.) Nach Vergleich verschiedener Salze u.  $\text{pH}$ -Werte für die Extraktion der l. Eiweißstoffe aus frischen Muskeln gelangt Vf. zu folgendem Verf.: Je 5 g fein zerteilter Muskelsubstanz (nach Entfernung von Fett u. Bindegewebe) werden mit je 50 ccm eines Gemisches von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  u.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  1:2 in den folgenden volumolaren Konz.  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. ausgezogen: 0,225; 0,525; 0,825; 1,125; 1,425; 1,725;

2,025; ferner mit 8%ig. Lsg. von Trichloressigsäure. Die Konz. der Phosphatmischungen müssen größer sein als die gewünschten Endkonz. mit Rücksicht auf das im Muskel enthaltene W., das mit 4 cem für 5 g in Rechnung gezogen wurde. In den filtrierten Extrakten wurde der N-Gehalt bestimmt. Die Werte für die verschiedenen Eiweißfraktionen wurden erhalten, indem man die N-Menge für eine gegebene Konz. von derjenigen für die vorangehende Fraktion abzieht. Die gefundenen Ergebnisse werden mit den von HALLIBURTON u. VON FÜRTH gewählten Bezeichnungen der Eiweißstoffe in Beziehung gebracht. — Es ergibt sich allgemein ein Verhältnis zwischen den für die Extraktion des Muskels u. den für Fällung der Bluteiweißstoffe erforderlichen Salzkonz. In beiden Fällen ist auf der alkal. Seite des isoelekt. Punktes bei beliebigem Anion das Kation der bestimmende Faktor. (Journ. Biol. Chem. 61. 493—522. Princeton [N. J.], ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

V. Henriques und E. Gottlieb, *Untersuchungen über den Ammoniakgehalt des Blutes*. Die im arteriellen u. venösen Blut von Ziegen u. Hunden ausgeführten NH<sub>3</sub>-Bestst. machen es wahrscheinlich, daß das Blut kein präformiertes NH<sub>3</sub> enthält, was in Übereinstimmung steht mit den Feststellungen von BENEDICT u. NASH (S. 687). (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 254—61. Kopenhagen, Univ.) GUGGENHEIM.

A. Baird Hastings, Julius Sendroy jr., Cecil D. Murray und Michael Heidelberger, *Untersuchungen von Gas- und Elektrolytgleichgewichten im Blut*. VII. *Die Wirkung von Kohlenoxyd auf die Acidität von Hämoglobin*. (VI. vgl. HASTINGS, VAN SLYKE, NEILL, HEIDELBERGER u. HARRINGTON, S. 997.) Die Mengen Base, die durch Lsgg. von O<sub>2</sub>-Hämoglobin u. CO-Hämoglobin bei 38° gebunden werden, wurden durch CO<sub>2</sub>-Titration bei denselben p<sub>H</sub>-Werten zwischen 7,0 u. 7,6 ident. gefunden. Zusammen mit den Ergebnissen der früheren Arbeit paßt dies zu der Annahme, daß Verb. des reduzierten Hämoglobins mit O<sub>2</sub> oder CO in gleichem Grade die Dissoziationskonstante einer sauren Gruppe im Hämoglobinmol. erhöht. Dies wurde auch durch elektrometr. Titrationskurven von reduziertem u. CO-Hämoglobin bei 20° über das weitere Gebiet von p<sub>H</sub> = 6,2—8,6 bestätigt, wobei sich K'<sub>R</sub> zu 10<sup>-8,18</sup>, K'<sub>CO</sub> zu 10<sup>-9,62</sup> ergab. (Journ. Biol. Chem. 61. 317 bis 335. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

E. C. Albritton, *Die Wirkung von intrapancreatischer Verabreichung von Glucose auf die Blutzuckerkurve*. Bei der Hälfte der Verss. ließen die Kurven auf eine größere Entbindung von Insulin als nach Injektion der Glucose in eine periphere Vene schließen (etwa so wie nach peroraler Zufuhr), bei den anderen waren sie von den Kurven nach peripherer Injektion nicht wesentlich verschieden. (Science 60. 274. Ohio State Univ.)

SPIEGEL.

L. E. Bayliss, *Reversible Hämolyse*. (Vgl. BRINKMAN u. SZENT-GYÖRGYI, Journ. of Physiol. 58. 204; C. 1924. I. 1687.) Die Erscheinung der reversiblen Hämolyse wurde von verschiedenen Gesichtspunkten aus untersucht, um die Bedingungen u. örtliche Lage des Hämoglobins vor u. nach dem Rückgängigmachen der Hämolyse zu bestimmen. Blut, das die Erscheinung der Reversibilität aufweist, kann in zwei Klassen geteilt werden, die ineinander übergehen, nämlich mit schwachem u. mit starkem hämolysierendem Agens. Bei den schwachen Agentien bestehen fest gepackte geschwollene Körperchen, die nicht vollständig durchsichtig sind u. in die verschiedensten Schwellungsgrade übergehen. Der Rückgang besteht in Schrumpfung bis zu ihrer n. Größe. Im strengen Sinne findet hier keine Hämolyse statt. Bei der Einw. der starken Agentien wird das Hämoglobin freigemacht als Folge außerordentlicher Schwellung der Körperchen; jedoch wird das Stroma nicht gel. u. behält seine Struktur. Hier ist vollständige Transparenz ein-

getreten; die Präparate sind in ihrem Aussehen von hämolysiertem Blut nicht zu unterscheiden. Der Rückgang besteht in Schrumpfung der Stromata zu ihrer n. Größe; der Gehalt an Hämoglobin ist in ihnen nur wenig größer als in der Suspensionsfl. Der Rückgang bei der ersten Klasse ist vollständig u. dauernd; bei der zweiten ist mit der dispersen Phase nach Rückgang nur wenig Hämoglobin niedergeschlagen u. die opt. Heterogenität ist nur vergänglich. Es gibt aber auch Übergänge zwischen den beiden Klassen. Es ist nicht notwendig, eine reversible Adsorption von Hämoglobin an die Körperchen anzunehmen. (Journ. of Physiol. 59. 48—60. Cambridge, Physiol. Lab.) WOLFF.

**H. C. Gram**, *Chloride von Serum, Blut und Blutkörperchen unter verschiedenen pathologischen Umständen.* Die Verhältnisse wurden mittels der neuen Methode von VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 58. 523; C. 1924. I. 2896) untersucht. Es ergab sich, daß der Zu- u. Abnahme der Serumchloride bei den verschiedenen Krankheiten eine solche im Chloridgehalt des Gesamtblutes entspricht, so daß man diese, wenn das Vol. der Zellen bekannt ist, mit einer Fehlergrenze von 3% aus jenen u. umgekehrt berechnen kann. Es fand sich keine Andeutung, daß die Konz. der Chloride in den Blutkörperchen mit deren Vol.-Gehalt wechselt. (Journ. Biol. Chem. 61. 337—43. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SPIEGEL.

**F. Breinl**, *Immunisierungsversuche gegen Fleckfieber mit künstlich infizierten Kleiderläusen.* (Vgl. WEIL u. BREINL, Wien. klin. Wchschr. 35. 458; C. 1922. III. 405.) Durch intravenöse Injektion von carbolisierter Darmemulsion von künstlich infizierten Läusen konnten Kaninchen absol., Meerschweinchen relativ immun gegen folgende Infektion mit lebendem Virus gemacht werden. Beim Kaninchen können Agglutinine gegenüber Fleckfieberproteusstämmen vom Typus X 19 bei dieser Immunisierung auftreten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 41. 97—114. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

**L. Rosenfeld**, *Über Harnsäureausscheidung im Harn beim Hunde.* II. (I. vgl. NIEDERHOFF, S. 1000.) In Erweiterung der von NIEDERHOFF (l. c.) ausgeführten Vers. wurde festgestellt, daß vom Hunde nur ein Teil der per os verabreichten Harnsäure resorbiert wird, indem die N-Ausscheidung nach Darreichung von 15 g Harnsäure nicht mehr stieg, als nach 7,5 g. Die Zunahme der ausgeschiedenen Harnsäure — ca. 0,4 g — entspricht nur einem Bruchteil der vermehrten N-Ausscheidung. Offenbar wird ein Teil der resorbierten Harnsäure weiter abgebaut. (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 276—79. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

**L. Rosenfeld**, *Über den Einfluß der Guanyl- und Adenylsäure auf die Harnausscheidung.* Nach intravenöser Zufuhr von guanyl- u. adenylsaurem Na erfolgt beim Hunde u. beim Kaninchen eine vermehrte Ausscheidung von N. u. Harnsäure. Die N-Zunahme ist bedeutend größer als der verabreichten Menge von guanyl- u. adenylsaurem Na,  $C_{10}H_{13}N_5O_8PNa_2$ , oder adenylsaurem Na,  $C_{10}H_{12}N_5O_7PNa_2$ , entspricht, die Harnsäuremenge erheblich kleiner. Es wird daher vermutet, daß die beobachteten Änderungen der N- u. Harnsäureausscheidung die Folge einer indirekten Stoffwechselswrkg. der verabreichten Nucleinsäurederiv. darstellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 280—87. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

**Thomas P. Nash jr. und Stanley R. Benedict**, *Über den Mechanismus des Phlorrhizin-Diabetes.* 2. Mitteilung. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 55. 757; C. 1923. I. 691.) Die Ansicht von RINGER (Journ. Biol. Chem. 58. 483; C. 1924. I. 1959), daß Phlorrhizin das Pankreas in der Art schädige, daß die B. des diabet. Hormons ausbleibe, steht im Widerspruch zu einigen bekannten Tatsachen u. wird dadurch widerlegt, daß Vf. die Gewinnung von Insulin aus dem Pankreas eines phlorrhizin-diabet. Hundes gelang. (Journ. Biol. Chem. 61. 423—28. Memphis, Univ. of Tennessee Coll. of Med. New York City, CORNELL Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

**C. G. Douglas und J. G. Priestley**, *Die Atmungsregulation nach Zuckerezufuhr*. Rohrzuckerlsgg. wurden von den Vff. getrunken u. der Gaswechsel bestimmt. Der Anstieg des Gaswechsels u. des respirator. Quotienten nach Zuckergenuß wird von einem Anstieg der Atmungsgröße begleitet. Der tatsächliche Gaswechsel in den Alveolen u. nicht der gesamte in der Lunge schwankt unter diesen Bedingungen in direktem Verhältnis zur CO<sub>2</sub>-Abgabe. Das ist ein gutes Beispiel der engen Verknüpfung von Atmung u. relativ geringen Veränderungen der CO<sub>2</sub>-Abgabe des Organismus. (Journ. of Physiol. 59. 30—36. Oxford, Physiol. Lab.) WOLFF.

**O. W. Hunter**, *Bildung einer wachstumsfördernden Substanz durch Azotobacter*. In einer Fl. aus dest. W., KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl u. Dextrose gezüchtete Azotobacterorganismen erwiesen in Verss. an Ratten mit einer sonst schädlichen Nahrung wachstumsfördernde Eigenschaften in höherem Grade als Bäckerehefe u. wirkten auch heilend bei polyneurit. Tauben. (Journ. Agricult. Research 23. 825—31. Kansas Agric. Exp. Stat.) SPIEGEL.

**H. Schloßmann**, *Über das Verhalten des Kreatingehaltes des Froschmuskels bei der Arbeit*. I. Mitt. Zur Entscheidung der strittigen Frage der Kreatinbildung im arbeitenden Muskel wurden Frösche nach TRENDLEBURG-LAEWEN mit Ringerlsg. durchspült u. der Kreatingehalt der Durchspülungsfl. bestimmt. Bei Winterfröschen bewirkte die Reizung eine Erhöhung des Kreatingehaltes von 8 bis 35,8%, bei Sommerfröschen schwankte die Zunahme um die Fehlergrenze (7%) Offenbar steht dieses unterschiedliche Verh. im Zusammenhang mit dem geringeren Muskelkreatingehalt des Winterfrosches, der sich unter dem Einfluß der Reizung erhöht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 87—94. Heidelberg, Univ.) GU.

**Y. Uwatoko**, *Die Bestimmung des Aminosäurestickstoffs nach Folin in ihrer Anwendung auf die Pepsinverdauung*. Mit Hilfe der Folinischen Methode (Journ. Biol. Chem. 51. 377; C. 1922. IV. 12) wurde festgestellt, daß durch Einw. von Pepsin + HCl auf Casein kein Amino-N frei wird. Die im enteweißten Filtrat nachweisbaren Mengen N beruhen auf der Anwesenheit von NH<sub>3</sub>, das unter der Einw. von HCl aus dem Eiweiß in Freiheit gesetzt wird. Auch die Anhydridbindungen von Diketopiperazinen — Leucin- u. Glycinanhydrid — werden durch Pepsin + HCl nicht aufgespalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 76—81. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

**A. Palladin und D. Zuwerkalow**, *Zur Frage der Aminogenese in der grauen und weißen Gehirnschicht im Hungerzustande*. Bestst. des Gehaltes an W., Gesamt- u. Amino-N in der grauen u. weißen Hirnschicht n. u. hungernder Hunde ergaben, daß sich der Koeffizient der Aminogenese d. h. das Verhältnis von Amino- zu Gesamt-N bei den Hungertieren in der grauen Schicht herabsetzt, in der weißen dagegen erhöht. Gleichzeitig erfolgt eine Zunahme des W.-Gehaltes u. des Gesamt-N. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 57—63. Charkow, Forschungsanst. f. Biochem.) GUGGENHEIM.

**Karl Petré**n, *Geringer Stickstoffstoffwechsel bei geringer Kohlenhydratnahrung bei Diabetes*. Bei Diabetikern, deren Nahrung < 40 g Kohlenhydrate täglich enthielt, konnte trotzdem der N-Umsatz niedrig gehalten werden, wenn reichliche Mengen Fett gegeben wurden. (Journ. Biol. Chem. 61. 355—63. Lund [Schweden], Univ.) SPIEGEL.

**J. Argyll Campbell**, *Wechsel in den CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Spannungen bei Gasen nach Injektion unter die Haut und in die Bauchhöhle*. Nach subcutaner Injektion von 1000 ccm Luft oder N<sub>2</sub> bei Ratten von 2—3 kg Körpergewicht wird das Gas sehr langsam absorbiert, mehr als die Hälfte ist noch nach einer Woche vorhanden; der Rest wird erst in 3—5 Wochen aufgenommen. Nach der Injektion von 1000 ccm reinem O<sub>2</sub> wird alles Gas in etwa 1 Woche resorbiert; 1000 ccm CO<sub>2</sub> werden es schon in 1 Stde. Nach subcutaner Injektion von Luft, N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> wird die CO<sub>2</sub>-

Spannung (bei 40—50 mm Hg) mit der in den Gewebsräumen in etwa 1 Stde. prakt. konstant, dagegen wird es die  $O_2$ -Spannung erst in  $1\frac{1}{2}$ —3 Tagen. Die Injektion irgendeines Gases verursacht in der ersten Zeit eine zeitweilige Hyperämie mit zeitweisigem Anstieg der  $CO_2$ -Spannung in den Gewebsräumen. Dieselbe Erscheinung wird auch für die  $O_2$ -Spannung bei intraperitonealer Injektion beobachtet. Während der konstanten Periode beträgt die  $O_2$ -Spannung etwa 20—30 mm Hg unter der Haut, also zumindest 10 mm weniger als in der Bauchhöhle. Der Unterschied beruht vielleicht auf der niedrigen  $O_2$ -Spannung der ruhenden Muskeln unter der Haut. Muskelübungen vergrößern die  $O_2$ -Spannung unter der Haut. — Die subcutane  $CO_2$ -Spannung n. ruhender Tiere ist der in der Bauchhöhle u. der alveolären  $CO_2$ -Spannung sehr ähnlich. Gleichzeitige Bestst. weichen selten um 1 mm Hg ab. Ähnliche Resultate auch beim Menschen. Verengung der subcutanen Blutgefäße verringert die subcutane  $O_2$ -Spannung u. läßt die  $CO_2$ -Spannung zur gleichen Höhe kommen. *Adrenalin* wie *Hypophysenextrakt* rufen größere Wrkkg. auf die Gasspannung unter der Haut als in der Bauchhöhle hervor. B. saurer Prodd., wie die schnelle B. von *Milchsäure* im angestrengt arbeitenden Muskel, läßt die  $CO_2$ -Spannung der darüber liegenden subcutanen Region stark ansteigen; ähnliche Wrkkg. finden sich auch beim *Histaminschock*, nach *Urethan* u. nach intravenöser Injektion von *Ergotoxin*; die  $O_2$ -Spannung ist in allen diesen Fällen meist weniger verändert. Das Atemzentrum reguliert die subcutane  $CO_2$ -Spannung n. ruhender Tiere; auf der anderen Seite regelt die Zirkulation der umgebenden Muskulatur u. subcutanen Gewebe die subcutane  $O_2$ -Spannung n. ruhender Tiere. (Journ. of Physiol. 59. 1—16. Hampstead, National Inst. f. Med. Res.)

WOLFF.

**F. Laquer** und **K. Griebel**, *Über den Abbau der Kohlenhydrate im quergestreiften Muskel*. 4. Beitrag zur Biochemie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose. (3. vgl. LAQUER u. P. MEYER, Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 211; C. 1923. I. 985.) Die Milchsäurebildung im Froschmuskel wird durch  $\alpha$ -Glucose stärker gesteigert, als durch  $\beta$ -Glucose, während eine gewöhnliche Traubenzuckerlsg. ( $\alpha, \beta$ -Glucose) in der Mitte zwischen beiden steht. Es wird daher angenommen, daß  $\alpha$ -Glucose die, oder eine der Rk-Formen der Kohlenhydrate ist, oder ihr sehr nahe steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 148—55. Frankfurt, Univ.)

GUGGEMHEIM.

**Ethel Ronzoni**, **Irene Koechig** und **Emily P. Eaton**, *Ätheranästhesie*. III. Die Rolle der Milchsäure bei der Acidosis der Ätheranästhesie. (II. vgl. RONZONI, Journ. Biol. Chem. 57. 761; C. 1924. I. 574.) Dem Fallen von  $pH$  u. der Alkalireserve (gemessen durch  $CO_2$ -Kapazität bei konstanter  $CO_2$ -Spannung) des Blutes während der Anästhesie geht eine Ansammlung von Milchsäure parallel. Ihre B. kann nicht auf mangelhafte  $O_2$ -Versorgung der Gewebe zurückgeführt werden. Die Quelle scheint in den Muskelgeweben zu liegen, u. die B. hier in Gemeinschaft mit dem von STEHLE u. BOURNE (S. 1008) gefundenen Phosphatverlust weit auf Zerstörung von Hexosephosphat (Lactacidogen) hin. (Journ. Biol. Chem. 61. 465—92. St. Louis, WASHINGTON Univ. School of Med.)

SPIEGEL.

**Charles W. Hooper**, *Die Entwicklung, Pharmakologie und relative Giftigkeit der modernen Anästhetica*. Es wird festgestellt, daß Novocain viel weniger giftig ist als Cocain oder irgend ein Alkaminester der aromat. Säuren, der bisher in die Praxis eingeführt worden ist. (Amer. Journ. Pharm. 96. 473—85.)

DIETZE.

**Karl Steinmetzer**, *Die Opiumwirkung auf den Magen-Darmkanal des Huhnes*. Opium wirkt auf den Magen-Darmkanal des Huhnes in typ. Weise: Kropf u. Muskelmagen werden ruhig gestellt, die intermediäre Zone (Übergang vom Drüsenmagen zum Muskelmagen) wird dauernd krampfhaft geschlossen gehalten. Der Darm selbst erfährt keine Hemmung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 103. 380—87. Wien, Tierärztl. Hochsch.)

WOLFF.

**H. Lührig**, *Interessante Fälle aus der toxiologischen Praxis. Drei Fälle von Arsenvergiftung.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle 65. 117; C. 1924. I. 2796.) In dem ersten Falle waren große Menge  $As_2O_3$  bei der Leiche in den ersten Wegen vorhanden, in den zweiten Wegen aber nur deutliche Spuren; auch in der Leber u. Niere wurde nur unwägbare Mengen angetroffen. Die anderen Fälle zeigten nichts von Bedeutung. (Pharm. Zentralhalle 65. 529—34. Breslau, Chem. Untersuchungsamt.)

DIETZE.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Alan H. Ware**, *Pflanzenfarbstoffe und Chromogene in Beziehung zur Pharmakognosie.* Teil I. Die große Mehrzahl dieser Stoffe fällt in die 3 Hauptgruppen: I. Chlorophylle u. Carotinoide, II. Anthrachinone u. Anthranolderiv., Anthoxanthine, Anthocyanine u. verwandte Körper, Tannine u. verwandte Stoffe, III. eine sehr kleine Gruppe von gefärbten Alkaloiden u. deren Salzen. — Die ersten Gruppen werden besprochen. (Pharmaceutical Journ. 113. 252—53. Exeter, Univers College.)

DIETZE.

**D. M. Copley**, *Die Beständigkeit der Jodtinktur der U. S. P.* Infolge zahlreicher Anfragen wurde die Beständigkeit der Jodtinktur nach der U. S. P., die den Verhältnissen im Handel u. Verkauf ausgesetzt war, nachgeprüft. Es ergab sich, daß diese Tinktur im allgemeinen sehr beständig ist. (Die Zus. der amerikan. Jodtinktur ist aber eine andere als der Tinktur des D. A.-B.; sie enthält nur 7%  $J_2$ , aber 5% KJ.) (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 806—9. Norwich Pharm. Comp.)

DIETZE.

**J. W. England**, *Der übermäßige Säuregehalt der officinellen Magnesiumcitratlösung.* Eigenschaften, Geschmack u. Zus., vor allem der Gehalt an überschüssiger Säure bei dem amerikan. „Citrate of Magnesia“ werden mit der französ. „Limonade Citro-Magnésienne“ verglichen; letztere enthält weniger Citronensäure. (Amer. Journ. Pharm. 96. 657—62.)

DIETZE.

**F. F. Berg**, *Süßwirkung von Ammoniak auf flüssigen Süßholzextrakt.* Durch organolept. Verss. wurde festgestellt, daß ein Zusatz von 0,25, 0,5 u. 1 ccm  $NH_3$  (28%) auf je 50 ccm fl. Süßholzextrakt eine Verbesserung des Geschmackes nicht bewirkte. Nebenbei wurde bemerkt, daß der Grad der Fällung in den Extrakten der Menge des zugesetzten  $NH_3$  direkt proportional ist. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 814—15. Brooklyn [N. Y.], SQUIBB & SONS.)

DIETZE.

**A. A. Maier** und **C. W. Ballard**, *Anthrachinongehalt von wurmstichigem Rhabarber.* Gefunden wurden: A. bei gesundem Rhabarber 1,35% Anthrachinone, B. bei schwach wurmstichigem 2,38%, C. bei stärker wurmstichigem 1,17%, D. bei wurmzerfressenem 1,08%, E. bei Rhabarberstaub, der fast ausschließlich aus Insektenrückständen bestand 1,03%. Die Wirkung war bei B. bis E. stärker als bei A., dem gesundem Rhabarber. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 810—12. Columbia Univ., School of Pharm.)

DIETZE.

**Heber W. Youngken**, *Die Arzneimittel des nordamerikanischen Indiens.* (Amer. Journ. Pharm. 96. 485—502. Massachusetts, Coll. of Pharm.)

DIETZE.

**A. W. Rowe**, *Die mehr gewöhnlichen Verunreinigungen von Narkoseäther.* Von 100 untersuchten Proben Narkoseäther entsprachen 34 nicht den Anforderungen. Als Verunreinigungen kommen vor allem Peroxyd u. Aldehyd in Frage. Für deren B. sind W. u. A., sowie unsachgemäße Aufbewahrung in Blechbehältern verantwortlich zu machen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 896—97. Boston [Mass.]) GRI.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Geologie und Zahnheilkunde.* Remineralisationen, wie sie neuerdings in der Zahnheilkunde vielfach versucht werden, haben ihre Vorbilder in der Verkittung von Gesteinen durch  $CaCO_3$ , in der Phosphatisierung des

CaCO<sub>3</sub> der Korallen der Südsee-Phosphatinseln usw. — Der bei Caries durch Säure gel. Kalk der Zahnoberfläche kann in die Tiefe dringen, dort in den Dentinkanälchen gefüllt werden u. so die transparente Zone bilden, welche in dieser Deutung genetisch dem eisernen Hut der Erzlagerstätten entspricht. — Zur Erzeugung von künstlichem Schmelz könnte man an jene Fluatisierung denken, welche an der Küste von Helgoland angewandt wurde. Nur steht die Giftigkeit der II. Fluoride dieser Therapie im Wege. (Zahnärztl. Rundschau 33. Nr. 32. 3 Seiten. Sep.) LIES.

Otto M. Smith, *Toxische Eigenschaften des Phthalsäurediäthylesters*. Vers. zeigten, daß das Denaturierungsmittel Phthalsäurediäthylester keine schädliche Wrkg. auf die Haut ausübt u. wahrscheinlich für Menschen nicht giftig ist. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 812. Ames [I A], Iowa State College.) DIETZE.

E. Bergin, *Untersuchungen über Chloramin-Heyden*. Chloramin wurde in Übereinstimmung mit KLIMMER u. BERGER (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 508; C. 1921. IV. 1252) in wss. Lsg. dem HgCl<sub>2</sub> gleichwertig gefunden. Bei Ggw. von Serum mußte die Konz. (sonst noch bei 0,1—0,05% wirksam) um ca. das 10-fache erhöht werden. Für Händedesinfektion werden  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ %ig., für Stuhlidesinfektion u. für Fußbodendesinfektion 1%ig. Lsg. für ausreichend gehalten. Lsgg. von Rein- u. Rohchloramin, fast völlig geruchlos u. im Dunklen sehr gut haltbar, entfalten annähernd gleiche Wirksamkeit. Nach Waschen der Hände in stärkeren Konz. anhaftender Cl<sub>2</sub>-Geruch läßt sich durch Waschen mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beseitigen. — Auch die *Chloraminseife-Heyden* entfaltet erhebliche baktericide Wrkg., die auch bei längerem Lagern nicht abnimmt; Schädigungen der Haut wurden auch bei längerem Gebrauche nicht beobachtet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 92. 465 bis 469. Halle a. S., Univ.) SPIEGEL.

## G. Analyse. Laboratorium.

H. D. Wilde jr., *Zwei Formen für Wasserstandshalter*. Um jeden beliebigen Topf als Wasserbad mit konstantem Niveau benutzen zu können, hat Vf. zwei prakt. Wasserstandshalter konstruiert, welche mittels eines gleichschenkeligen Hebbers mit dem Topfe verbunden werden. Näheres zeigen die Figg. im Original. (Ind. and Engin. Chem. 16. 904. Austin [Texas]) GRIMME.

L. H. Milligan, *Eine neue Spiralgaswaschflasche*. Die Spiralen liegen bruch-sicher in einem Glasmantel, das Gas wird durch ein mittleres Rohr so eingeleitet, daß die Blasen dem Laufe der Spiralen folgen müssen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 889. Worcester [Mass.]) GRIMME.

F. C. Vilbrandt, *Ein neues Korrektionsrohr für Gasbüretten*. Es handelt sich um einen abgekürzten Hg-Manometer, welcher seitwärts an der Gasbürette angebracht ist u. ein Arbeiten unter konstantem Druck gewährleistet. (Ind. and Engin. Chem. 16. 936—37. Chapel Hill [N. C.]) GRIMME.

E. F. Kelly und John C. Krantz jr., *Ein Versuch zur Extraktion*. Die Vf. schlagen ein neues Verdrängungsverf. für Fluidextrakte vor, bei dem die Fl.-Schicht über der Drogensäule auf ein Minimum reduziert ist. 25% Perkolat werden gesammelt u. bei Seite gesetzt, dann 3 Portionen von je 25 ccm als stärkere Perkolate 1 bzw. 2 bzw. 3. Die Droge enthält nun die schwächeren Perkolate 1, 2, 3. Das stärkere Perkolat 1 wird nun langsam auf die Oberfläche der Droge gegossen, so daß es völlig vor Zusatz des nächsten absorbiert wird; auf diese Weise werden 25% des schwachen Perkolats aus der Droge ausgepreßt u. als schwaches Perkolat Nr. 1 gesammelt. Ähnlich werden die stärkeren Perkolate 2 u. 3 angewendet, um die schwachen Perkolate 2 u. 3 zu verdrängen, u. die Droge enthält jetzt die sämtlichen stärkeren Perkolate, von denen angenommen wird, daß sie ungesätt. u. daher zur weiteren Extraktion der Droge geeignet sind. Dieses stärkere Perkolat wird

durch die schwächeren Perkolate 1, 2, 3 verdrängt u. beträgt 75% der Droge. Es wird zu der Reserve gegeben, so daß 1 cem Perkolat 1 g Droge entspricht. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 815—18.)

DIETZE.

**Henry Leffmann**, *Ein Mikrodestillierapparat*. Der App. dient dazu, kleine Mengen A. bezw.  $CH_3 \cdot OH$  aus glycerinhaltigen Fl. abzudestillieren; Abbildung im Original. Ein dünnes Rohr, das auf dem Destillierkolben sitzt, ist in ein weiteres eingeschliffen, das bedeutend länger ist; am unteren Ende desselben befindet sich der Abfluß. (Amer. Journ. Pharm. 96. 506—7. Philadelphia, Coll. of Pharmacy and Science.)

DIETZE.

**R. B. Wilsey**, *Die Messung der verstärkenden Wirkung von Verstärkerschirmen für Röntgenstrahlen*. Die Intensität des Fluoreszenzlichtes ist stark abhängig von der Wellenlänge u. der Intensität der einfallenden Röntgenstrahlen. Vf. findet befriedigende Maßzahlen für die verstärkende Wrkg. der Schirme, indem er die einfallende Röntgenstrahlung durch ein Al-Filter schwächt u. photograph. mit der unverstärkten Strahlung vergleicht. (Journ. Franklin Inst. 198. 401. Research Lab., Eastman Kodak Co.)

KELLERMANN.

**E. Carrière und C. Leenhardt**, *Vorrichtung zur Analyse flüchtiger organischer Substanzen durch Verbrennung im offenen Rohr*. Die Vorr. besteht darin, daß dem Verbrennungsrohr zunächst ein mit doppelt durchbohrtem Stopfen u. Zu- u. Ableitungsröhren versehenes Reagensglas vorgeschaltet wird. Zwischen diesem u. dem  $O_2$ -Gasometer befindet sich ein ebenfalls mit Zu- u. Ableitungsröhr versehener am Boden mit Glasstücken beschickter Rundkolben. Die zu analysierende flüchtige Verb. wird in eine Ampulle eingeschmolzen, deren Hals S-förmig gebogen u. so lang ist, daß er beim festen Einsetzen des Stopfens in das Reagensglas zerbrechen muß. Nachdem das Verbrennungsrohr auf Rotglut erhitzt ist, wird  $O_2$  durch den App. geleitet u. der Rundkolben erwärmt; die Verdampfung der flüchtigen Substanz wird durch den sie umspülenden w.  $O_2$  bewirkt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1206—7.)

HABERLAND.

**C. F. Mabery**, *Verbrennung von Petroleumkohlenwasserstoffen*. Ein prakt. App. zur Elementaranalyse von KW-stoffen mit allen in Betracht kommenden Absorptionsapp. wird beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. 16. 911—12. Cleveland [Ohio].)

GRIMME.

**J. F. Durand**, *Vorrichtung zur chemischen Charakterisierung von Gasen*. Für den qualitativen Nachweis eines bei einer Rk. im Reagensglas frei werdenden Gases benutzt Vf. eine kleine am oberen Ende mit Kautschukschlauch u. Glasstab verschlossene Pipette (Tropfenzähler), wohinein das Reagens gesaugt wird. Durch leichtes Zusammendrücken des Schlauchs werden einige Tropfen hinausgedrückt u. die Pipette in diesem Zustand in das Gefäß eingeführt, in dem die Gasentw. stattfindet. Läßt jetzt der Druck auf den Schlauch etwas nach, so wird eine Probe des Gases in die Pipette gesaugt u. kann auf das Reagens einwirken. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1207—8.)

HABERLAND.

**T. B. Hine**, *Kontinuierliche Leitfähigkeitsmethode zur Bestimmung kleiner Chlor-mengen in Luft*. Die  $Cl_2$ -haltige Luft wird in geeignetem App. mit W. gewaschen u. die resultierende  $Cl_2$ -Lsg. in einer Leitfähigkeitszelle untersucht. (Ind. and Engin. Chem. 16. 952—53. Washington [D. C.].)

GRIMME.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**L. D. Hammond**, *Fluorbestimmung in Nickelniederschlagslösungen*. (Vgl. S. 282.) Fluoridlgg. finden neuerdings Verwendung in der Vernickelungspraxis. Zur Best. ihrer Konz. verd. man 25 cem mit 50 cem W. u. 25 cem  $NH_3$  (D. 0,90) u. bestimmt Ni elektrolyt. Filtrat in 250 cem-Kolben nach Auswaschen des Nd. mit h. W. gegen Bromphenolblau mit 5-n.  $HNO_3$  neutralisieren u. durch weiteren  $HNO_3$ -Zusatz

auf die Stärke von 0,1-n.  $\text{HNO}_3$  bringen. Vorhandene Sulfate durch Zusatz von  $\text{PbNO}_3$ -Lsg. als  $\text{PbSO}_4$  ausfällen u. zur Marke auffüllen. 100 ccm Filtrat im Pyrexbecherglas nach Zusatz von 2 ccm n.  $\text{NaCl}$ -Lsg. gegen Bromphenolblau zunächst mit 5-n.  $\text{NaOH}$  neutralisieren, dann durch weiteren Zusatz auf 0,1-n.  $\text{NaOH}$  bringen. Fluor füllt hierbei als  $\text{PbFCl}$ , Nd. vervollständigen durch Zusatz von 300 ccm 0,08-n.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. u. über Nacht stehen lassen. Durch Goochtiegel filtrieren, mit 0,04-n.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg., dann mit 20 ccm k. W. auswaschen, 2 Stdn. bei  $150^\circ$  trocknen u. wägen.  $\text{PbFCl}$ -0,161 =  $\text{NaF}$ . (Ind. and Engin. Chem. 16. 938 bis 939, Washington [D. C.]) GRIMME.

**Sture Lövgren**, Eine Methode zur massanalytischen Bestimmung von Ammoniumsalzen.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Salze lassen sich direkt mit  $\text{NaOH}$  mit *Thymolphthalein* (vgl. WALDSCHMIDT-LEITZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 181; C. 1924. I. 1683) als Indikator bei Ggw. einer genügenden Menge A. (50% am Ende der Titration) titrieren. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 457—70. Stockholm, Univ.) JUNG.

**Leon A. Congdon** und **J. M. Rosso**, Kritische Studien über Analysenmethoden. XII. Ber. (XI. vgl. S. 374.) Folgende 4 Methoden zur Best. von B wurden verglichen: 1. Nach GOOCH verflüchtigt man das B als  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ , fängt das Destillat mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf u. wägt als  $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ ; nach ASHMANN dest. man das  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , dampft mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ein u. wägt als  $\text{BPO}_4$ ; 3. nach DITTE fällt man  $\text{B}(\text{OH})_3$  als  $\text{Ca}$ -Salz u. krystallisiert es aus einer  $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ -Schmelze, die Wägung geschieht als  $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ ; 4. nach DUNSTAN titriert man  $\text{B}(\text{OH})_3$  mit Methylorange als Indicator mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{NaOH}$  in Ggw. von Glycerin. Die genauesten Resultate ergab, zugleich am schnellsten, die titrimetr. Methode. Die Genauigkeit der gravimetr. Methoden fällt in der Reihenfolge GOOCH, ASHMANN, DITTE. (Chem. News 129. 219—21. Syrakus, Univ.) HERTER.

**R. C. Wells**, **R. K. Bailey** und **J. G. Fairchild**, Mitteilung über die Hickssche Methode zur Kalibestimmung. Vf. schlagen vor den Ersatz des 80%ig. A. durch 95%ig. (Ind. and Engin. Chem. 16. 935. Washington [D. C.]) GRIMME.

**C. M. Smith** und **S. B. Hendricks**, Die Bestimmung von freiem Calciumhydroxyd in technischem Calciumarseniat. 1 g der durch in 200-Maschensieb gegebenen Probe werden im 200-ccm-Erlenmeyerkolben mit 50 ccm alkoh. Benzoesäurelsg. (0,1-n. in 93%ig. A.) 5—6 Minuten lang geschüttelt u. mit 0,1-n.  $\text{NaOH}$  (in 93%ig. A.) gegen Phenolphthalein titriert. Kurz vor dem Farbumschlage filtrieren u. Filtrat austitrieren. (Ind. and Engin. Chem. 16. 950—51. Tallulah [La.]) GRIMME.

**D. M. Fairlie** und **G. B. Brook**, Die Natriumbestimmung in Aluminium. In eine roh gewogene Quarzschale werden 250 ccm dest. W. u. 10 ccm einer gesätt.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. gebracht, 30 g feine  $\text{Al}$ -Späne zugefügt u. erwärmt, bis die Rk. beginnt. Allmählich werden 400 ccm eine 70%ig.  $\text{HNO}_3$  u., wenn die Masse dick wird, weitere 100 ccm W. zugesetzt. Nach Aufhören der Rk. wird vorsichtig bis auf 600 g Gewicht eingedampft, abgekühlt, 1 Stde. stehen gelassen, die Krystalle abgesaugt u. mit 50 ccm einer 70%ig.  $\text{HNO}_3$  ausgewaschen. Das Filtrat u. das Waschwasser wird wieder eingedampft bis eine gesätt. heiße Lsg. entsteht u. abgekühlt, abfiltriert u. ausgewaschen. Zum 2. Filtrat werden 2 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben, allmählich bis zum Aufhören der B. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfen erwärmt, u. nach dem Abkühlen mit 10 ccm (0,88)  $\text{NH}_3$ -Lsg. über Nacht stehen gelassen. Dann wird die erwärmte Lsg. durch eine sehr kleines Filter in einen gewogenen  $\text{Pt}$ -Tiegel gegeben, 0,5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt, zur Trockne eingedampft u. geglüht. Nach Zugabe von 2 ccm gesätt.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. wird wieder geglüht u. gewogen. Der Rückstand wird mit wenigen ccm l. W. behandelt u. abfiltriert, das Filter verascht u. geglüht. Die Gewichts-differenz gibt das Gewicht des unreinen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  an. Von diesem Gewicht werden die Spuren  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  oder  $\text{Mg}$  im letzten Filtrat, die besonders

bestimmt werden müssen u. das Ergebnis des blinden Vers. abgezogen. Bei besonders genauen Unterss. werden die gesamten abfiltrierten Krystalle neu gelöst u. einem zweiten Krystallisationsverf. unterworfen. Diese Methode soll alle anderen an Genauigkeit übertreffen. (Metal Ind [London] 25. 281—82.) WILKE.

**Franz Steidler**, *Über mikrochemische Reaktionen des Zirkoniums und einiger verwandter Elemente*. 1. Wenn man einen Tropfen einer Lsg. von Zirkonionoxychlorid mit pulverisierter Pikrinsäure zusammenbringt, so erscheinen u. Mk. nadel-förmige Krystalle, wenn die Lsg. entweder neutral oder nur schwach sauer war. Bei günstiger Konz. (0,1—0,2%) kann die Rk. als charakterist. bezeichnet werden. Die Empfindlichkeit hat ihre Grenze bei 0,02% Zr/cecm. Ältere Lsgg. sind für die B. der Krystalle wenig geeignet. Umgekehrte Fällung liefert ungünstige Ndd. Andere Zr-Salze werden vorteilhaft erst in das Oxychlorid umgewandelt. Al u. Fe stören nicht. Der Nd. hat keine konstante Zus.; je konz. die Lsgg. sind, um so Zr-ärmer ist das Pikrat. Durch längeres Waschen mit W. kann die Pikrinsäure entfernt werden. Die Verb. wird immer basischer, bis schließlich reines  $ZrO_2 \cdot H_2O$  zurückbleibt. Wenn man den Nd. nicht sofort filtriert, geht aus dem Pikrat Pikrinsäure in Lsg., wobei der Nd. basischer wird. — 2. Zur Verbesserung der Curcuma-Rk. des Zr u. verwandter Elemente verwendet Vf. anstatt Papierstreifen mit Curcuma gefärbte Leinenfasern. Die Faser wird in einen Tropfen der zu prüfenden Lsg. eingetaucht, bis dieser eingetrocknet ist u. dann die Faser u. Mk. betrachtet. Borsäure, welche die Rk. stört, färbt das eingetauchte Fadenende rotbraun, welche Farbe durch 13%ig. Sodalsg. in blau umschlägt. Andre Forscher geben anstatt Leinenfasern der Viscoseseide den Vorzug.  $ZrOCl_2$  gibt auch eine rotbraune Färbung, die aber durch Alkalien in rot umschlägt. Die rote Farbe hat einen Stich ins Violette. Ansäuern ist nicht nötig bei Lsgg. von mindestens 0,3% Zr. Bei verdünnteren Lsgg. ist Ansäuern mit HCl (verd.) zu empfehlen. Die Empfindlichkeit der Rk. wird gesteigert, wenn man die Tropfengröße etwa zu 0,5 ccm bemißt, wodurch die Färbung auf ein kürzeres Stück beschränkt bleibt. Die Fasern zeigen im Gegensatz zur  $FeCl_3$ -Färbung Pleochroismus. Mit Mo gibt die Curcumafaser eine gelbbraune Farbe, die durch Zusatz von 10%ig. Sodalsg. in rot umschlägt. Auch das vierwertige Ti gibt eine rotviolettbraune Farbe. Nb, Ta geben zwar auch die Rkk., doch sind diese nicht zur Erkennung empfindlich genug. Um den Nachweis von Zr, Mo u. Ti exakt zu gestalten, hat Vf. kombinierte Rkk. ausgearbeitet. Eine durch Zr braun gefärbte Curcumaviscoseseide gibt mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol in alkal. Lsg. eine gelbgrüne Färbung, welche lange andauert. Diese Färbungen zeigen keinen Pleochroismus. Die Konz. der angewandten Reagentien u. Lsgg. ist für das scharfe Gelingen des Nachweises von großer Bedeutung. Vorteilhaft sättigt man eine 5%ig. Sodalsg. mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol, die man dann mit der 4-fachen Menge W. verdünnt. Wo unterscheidet sich von Zr u. Ti durch seine Rk. mit  $H_2S$ . Die Suldfärbung der durch Mo hellbraun gefärbten Curcumakunstseide ist schwarzblau bis schwarzgrün, sehr beständig u. ohne Pleochroismus. Ti gibt mit dem Na-Salz der Chromotropsäure in salzsaurer Lsg. eine intensiv blutrote Färbung. Bei geringerer Konz. an Ti schwankt die Nuance bis Dunkelorange. Mit Sodalsg. schlägt die Farbe in hellgelb über. Die Färbungen zeigen nur geringen Pleochroismus. Zr u. Mo geben diese Rkk. nicht. Die kleinsten nachweisbaren Mengen sind: 1  $\gamma$  Mo, 0,5  $\gamma$  Zr, 0,1  $\gamma$  Ti. — Zur Unterscheidung von Hf-freiem u. Hf-haltigem Zr wurden die mikrochem. Unterss. ebenfalls herangezogen. Beide Präparate zeigten jedoch keinen Unterschied.

3. *Über den Pleochroismus natürlicher u. künstlicher Fasern, welche mit Curcuma gefärbt sind*: Die gelbe Curcuminfärbung, die rote Alkalifärbung, die rotblaue Farbe der Borsäure, die durch Alkalizusatz entstehende blaue Farbe, sowie die braunen Färbungen durch Zr, Mo, Ti, Nb u. Ta zeigen auf der natürlichen u.

künstlichen Faser, die mit Curcumin gefärbt sind, einen Pleochroismus dunkel-hell. Die Färbungen sind am stärksten, wenn die Längsrichtung der Faser normal zur Polarisationsebene liegt, sie verblässen bei Drehung der Faser um 90°. Der Pleochroismus ist bei den verschiedenen Faserarten wechselnd stark u. schwankt zwischen Ramie u. Leinen mit starkem Pleochroismus u. Schafwolle, die ihn überhaupt nicht zeigt. Wie *Flachs*, gebleichter *Hanf* u. *Ramie*, deren Pleochroismus von der intensivsten Färbung bis farblos reicht, verhält sich auch fast annähernd *Baumwolle*. Etwas schwächer sind *Viscose*-, *Kupferoxydammoniak*-, *Chardonnet*- u. *Lehner-Seide*, doch sind die Färbungen noch sehr lebhaft. *Echte Seide* zeigt mittelstarken Pleochroismus dunkelhell. Die Färbungen sind nicht so lebhaft. *Acetatseide* weicht von den anderen Kunstseiden sehr stark ab; ihr Pleochroismus ist bedeutend schwächer. Noch schwächer ist *Schiefbaumwolle* u. *Schafwolle* zeigt gar keinen Pleochroismus mehr. Man kann daher 2 Gruppen unterscheiden, die nicht nur im Pleochroismus sondern auch im Verh. gegen 10%ig. Sodalsg. u. in den Rkk. mit Zr, Mo, Ti u. Borsäure verschieden sind. Mit der Acetatseide beginnt die zweite Gruppe. Die echte Seide steht zwischen beiden. Die Trennung ist so scharf, daß man auf Grund des Verh. von Curcumaacetatseide gegen 10%ig. Sodalsg. u. Borsäure diese von anderen Kunstseiden einwandfrei unterscheiden kann.

Der künstliche Pleochroismus wurde von AMBRONN auf die Eigenschaften des färbenden Körpers selbst zurückgeführt u. tritt dann in Erscheinung, wenn alle Teilchen gleichgerichtet werden. Dies trifft beim Curcumin zu, das anisotrop kristallisiert. Nur Reagentien, die den Aufbau der Faser beeinflussen, bewirken eine Störung der eingelagerten Teilchen. Ausnahmen bilden scheinbar die Färbungen der Spezialrkk. mit Chromotropsäure, H<sub>2</sub>S u. Nitrosonaphthol, die keinen Pleochroismus zeigen im Gegensatz zu der Rk. mit Borsäure. Das gelbe Curcumin wird durch Borsäure in das rote *Resocyan*, ein Isomeres des Curcumins (ohne Bor) übergeführt, das mit Alkali blaue Salze bildet. Der Pleochroismus beruht demnach hier darauf, daß ein direktes Reaktionsprod. des Curcumins vorliegt u. die Borsäure nur katalyt. Wrkg. ausübt. Hingegen sind die Färbungen der erwähnten Spezialrkk. nur Rkk. auf das Metall u. unabhängig von Curcumin. Diese neuen Verbb. sind auch dem richtenden Einfluß der Curcuminkristalle nicht mehr unterworfen; daher das Fehlen des Pleochroismus. Der Unterschied in der Stärke des Pleochroismus bei den einzelnen Faserarten muß nach der Ambronn'schen Auffassung darin begründet sein, daß den Fasern der ersten Gruppe eine ausgesprochen kristalline Struktur zugrunde liegt, die der zweiten Gruppe hingegen regellos aufgebaut sind. Die Beobachtungen des Vfs. decken sich im wesentlichen mit den auf physikal. Wege gemachten Feststellungen von HERZOG (vgl. Chem.-Ztg. 47. 21; C. 1923. II. 640). Wenn HERZOG auch später der Schafwolle u. den Haaren kristalline Struktur zuschreibt, so ist doch die unterscheidende Tatsache von Wichtigkeit, daß das Erkennen der kristalline Struktur bei der zweiten Gruppe durch gewisse Umstände verhindert wird, denn dem Ausbleiben des Pleochroismus entspricht ein Nichteintreten der Interferenzen. Für die erste Gruppe ist übereinstimmend ihr Aufbau aus Krystalliten, die mit einer Achse parallel zur Achse der Faser angeordnet sind (Faserstruktur) erwiesen. Auch die Nügelische Micellarhypothese findet in diesen Feststellungen eine neue Bestätigung. (Mikrochemie 2. 131—56. Graz. Techn. Hochsch.)

IHORST.

I. M. Kolthoff und Nel Smit, *Die Titration von Ferrosalzen mit Permanganat*. Bei der Titration von Ferrosalzen bei Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man bei verschiedenen Verdünnungen, Temp. u. wechselndem Säuregrad übereinstimmende Ergebnisse. Bei Ggw. von HCl ist der Fehler um so kleiner je langsamer man titriert. Der HCl-Fehler ist stark vom Verdünnungsgrad der Fe<sup>++</sup>-Lsg. abhängig u. bei verd. Fe<sup>++</sup>-Lsgg. am größten, steigt mit zunehmender HCl-Konz. zu einem Höchstwert,

um sich dann wenig mehr zu ändern. Zusatz von neutralen Chloriden ebenso von Ba- u. Mg-Salzen hat nur wenig Einfluß auf das Ergebnis.  $H_3PO_4$  hebt den HCl-Fehler nicht auf. Die h. Titration bietet keine Vorteile, bei viel HCl wird der Fehler sogar größer.  $Mn^{2+}$ -Lsg. hebt den HCl-Fehler nicht ganz auf, sondern drückt ihn in 0,1-n. Fe-Lsg. zwar auf 0,2% herab, in 0,01-n. jedoch nur auf  $> 1\%$ . (Pharm. Weekblad 61. 1082—95. Utrecht, Univ.)

GROSZFIELD.

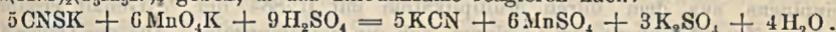
**J. M. Hendel**, *Kupfer als Reduktionsmittel bei Eisenbestimmungen*. Die Red. erfolgt nach der Gleichung:  $Cu + 2Fe^{III} = Cu^{II} + 2Fe^{II}$  u. wird in der Weise ausgeführt, daß man ein Cu-Drahtnetz so lange in die kochende Ferrisalzlg. eintaucht, bis die Ferrifarbe verschwunden ist. In der Regel genügt eine Dauer von 3 Minuten. Drahtnetz mit h. W. abspülen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 951. New York [N. Y.]

GRIMME.

**Martin Marasco**, *Titrationmethode zur Bestimmung von Silber in photographischen Zubereitungen*. Vf. benutzt als Maßfl. eine 0,1-n. KCN-Lsg., welche im Liter 5 ccm  $NH_3$  enthält u. titriert bis zur vollständigen Lsg. des zunächst auftretenden Nd. (Ind. and Engin. Chem. 16. 945—46. Parlin [N. J.]

GRIMME.

**L. Cuny**, *Manganimetrische Kupferbestimmung*. Die Methode beruht darauf, daß neutrale Kupfersalzlsgg. mit Pyridin u. Rhodansalzen eine in W. wl. Verb.  $Cu(CNS)_2(C_5H_5N)_2$  geben, u. daß Rhodansalze reagieren nach:



Man gibt demnach in einen geeichten Kolben die Cu-Salzlsg., fügt Pyridin u. überschüssiges KCNS zu, füllt zur Marke auf, entfernt den Nd. u. berechnet aus dem noch vorhandenen KCNS den Cu-Gehalt. Sind  $n$  ccm 0,1  $KMnO_4$  bis zur Rosafärbung verbraucht worden, so ergibt sich der Cu-Gehalt in g aus der Gleichung:  $Cu = (60,3 - 2n) 0,000526$ . Das Cu-Salz ist vollkommen unl. nur in Ggw. eines Überschusses an KCNS. Die Methode gibt gute Werte nur dann, wenn der Cu-Gehalt zwischen 0,01 u. 0,027 g beträgt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 240—42. Paris, Faculté de Pharm.)

HABERLAND.

**Lothar Wöhler und L. Metz**, *Neue Reaktionen zum Nachweis von Ruthenium und Osmium*. Durch kurzes Erhitzen einer komplexen  $RuCl_3$ -Lsg. mit Thioharnstoff u. konz. HCl (1,2) erhält man eine schön blaue Lsg. Mit Thiocarbanilid ist die Lsg. nach dem Ausschütteln mit Ä. blaugrün. Es können noch 0,0003 mg Ru/cecm Ä. erkannt werden. Die Empfindlichkeit mit Thioharnstoff ist nur  $\frac{1}{10}$  so groß. — Die für Os bereits bekannte Rk. mit Thioharnstoff wird ebenfalls durch Benutzung von Thiocarbanilid verbessert. Man kocht 2 Min. mit 0,2 g unter Schütteln. Die rosagefärbte Lsg. kann mit Ä. ausgezogen u. die Empfindlichkeit verdreifacht werden. — Mit *Triithiocarbonat* geben die Metalle der Fe-Gruppe u. der Pt-Gruppe Ä.-l., aber zers., braunrote Verb. Hingegen ist die Os-Verb. bedeutend beständiger. 0,01 mg Os/cecm Ä. sind an der tiefolivengrünen Farbe der Ä.-Lsg. noch zu erkennen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 368. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

HORST.

**Dorothy H. Brophy**, *Aluminium in Legierungen*. Analyse: Die betreffende Legierung wird in  $H_2SO_4$  gel. u. etwa vorhandenes Cu, Fe, Ni, Mn, Cr, Zn, Co, Sn, Bi, Ag, Pb u. Cd elektrolyt. entfernt. In der Lsg. verbleibt nur Al u. Ti. Man fällt daraus das Al als  $Al(OH)_3$  durch Neutralisation mit  $NH_3$  gegen Methylrot. (Ind. and Engin. Chem. 16. 963. Schenectady [N. Y.]

GRIMME.

**John D. Gat**, *Silicium in Aluminium-Silicium-Legierungen*. Analyse: 0,5 g der gepulverten u. gut gemischten Probe werden in einem 50 ccm-Eisentiegel mit 2 g festem NaOH gemischt u. mit 1 ccm W. angefeuchtet. Bedecken mit einem Uhlrglase. Hat die Rk. nachgelassen, gibt man 9 ccm W. hinzu u. erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. Nach dem Erkalten Tiegelinhalt in eine Porzellanschale geben u. Tiegel mit W. u. 35 ccm Säuremischung (300 ccm  $H_2SO_4$  [D. 1,84], 300 ccm HCl [D. 1,19] u. 100 ccm  $HNO_3$  [D. 1,42]) auswaschen, abdampfen u. 5 Minuten weiter erhitzen.

Nach dem Erkalten h. in 50 ccm  $H_2SO_4$  (1:10) gel. durch aschefreies Filter filtrieren, glühen u. wägen. Zugabe von 5 Tropfen  $H_2SO_4$  u. 20 Tropfen HF, abdampfen u. glühen. (Gewichtsverlust =  $SiO_2$ . (Ind. and Engin. Chem. 16. 959—60. Canton [Oh.]) GRIMME.

**Leif Lindemann**, *Schnelle Bestimmung von Phosphor in Phosphorbronzen*. 0,5 g der zerkleinerten Probe werden, in 25 ccm HCl (D. 1,12) u. 5 ccm  $HNO_3$  (D. 1,2) gel., 10 Minuten stark kochen, mit 50 ccm W. u. 10 ccm  $NH_3$  (1:1) versetzen u. mit 50 ccm Molybdatslg. bei ca.  $40^\circ$  ausfällen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 916. Kongsberg [Norwegen].) GRIMME.

### Organische Substanzen.

**Maurice Nicloux**, *Quantitative organische Mikroanalyse*. Zusammenfassender Vortrag über Geschichte u. Methoden der organ. Mikroanalyse. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1041—67. Straßburg, Univ.) HABERLAND.

**A. Gawalowski**, *Nachträge zu der Abhandlung über die Untersuchung des Handelspinens*. (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 63. 121; C. 1924. I. 1283.) Das *Pinometer* besteht aus einem mit Stöpsel verschließbaren Cylinder mit Marken für die Abmessung des *Handelspinens* u. der HCl u. Einteilung zur Best. des Vol. des Reinpinens, aus dem durch Multiplikation mit 0,7884 der %-Gehalt ermittelt wird. — Zum Nachweis von Cl eignet sich die Beilsteinprobe. Aus der Dauer der Grünaufleuchtung der Flamme kann man den Gehalt an Cl annähernd abschätzen. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 471—73. Fügen.) JUNG.

**D. O. Jones und H. R. Lee**, *Titration von Anilin und seinen Homologen*. Abwiegen einer so großen Probe, daß  $\frac{1}{10}$  ca. 40 ccm 0,1-n.  $NaNO_2$ -Lsg. verbraucht, u. in 500 ccm-Kolben mit 5%ig. HCl lösen u. auffüllen. 50 ccm in 600 cm-Becherglas auf 300 ccm verd., zugeben von 25 ccm konz. HCl u. auf  $0^\circ$  abkühlen, zugeben von Eisstückchen, versetzen unter Rühren mit 50 ccm 0,1-n.  $NaNO_2$ -Lsg., dann mit 10 ccm  $N_2O_5$ -freier  $HNO_3$ .  $\frac{1}{2}$  Stde. unter gelegentlichem Rühren stehen lassen u. zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. p-Nitroanilinslg. (Ind. and Engin. Chem. 16. 948—49. Milwaukee [Wisc.]) GRIMME.

**Henry Löffmann**, *Studien über die Proben auf Aceton und Aldehyde*. Das Verf. von PITTARELLI (Arch. Farmacologia sperim. 29. 81; C. 1920. IV. 616), bei dem  $CH_3$ -CHO Hydrazinsulfat zers. u. 1 Äquivalent  $H_2SO_4$  für 1 Mol.  $CH_3$ -CHO frei macht, während  $CH_3$ -CO- $CH_3$  ohne Wrkg. ist, wurde nachgeprüft. Mit Hydroxylaminsalzen reagieren beide Stoffe. Die Verss. zeigten, daß die Rkk. des  $CH_3$ -CO- $CH_3$  u. des  $CH_3$ -CHO mit Hydrazinsalzen ganz verschieden sind; mit Hydroxylaminhydrochlorid scheint die Rk. verzögert zu werden, so daß nach dem Titrieren auf Alkalität die Fl. nach einigen Min. wieder sauer wird. Weitere Verss. sind erforderlich, um die genauen Bedingungen zu erforschen. (Amer. Journ. Pharm. 96. 507—9. Philadelphia, Coll. of Pharmacy and Science.) DIETZE.

**Morvillez und Meesemaeker**, *Neues Verfahren zur Bestimmung von Allylsenfölen und vergleichende Untersuchung der verschiedenen gebräuchlichen Verfahren*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 442; C. 1924. I. 1069.) 5 g des zu untersuchenden Senfmehls werden mit 100 ccm W. + 20 ccm 90%ig. A. versetzt, 1 Stde. bei  $35^\circ$  digeriert u. danach dest. (100 ccm Destillat aufgefangen); das Verf. ist dann weiter das l. c. angegebene: 50 ccm des neutralisierten dann mit 10 ccm  $H_2SO_4$ , angesäuerten Destillats werden mit 10 ccm 0,1-n. J-Lsg. 15 Min. im Dunkeln gelassen, danach 10 ccm Chlf. u. Stärkelsg. zugegeben u. überschüssiges J mit 0,1-n.  $Na_2S_2O_3$  zurücktitriert. Sind bis zum Verschwinden der Blaufärbung  $q$  ccm Lsg. verbraucht worden, so ergibt sich: % *Allylsenfölen* =  $(10 - q) 0,00495 \times 4 \times 10$ . Vergleichende Unterss. mit den Methoden von CHARPENTIER-VOLHARD u. DENIGÈS

haben gezeigt, daß diese neue Methode ebenso gute Resultate gibt, wie die beiden anderen. (Journ. Pharm. et Chim, [7] 30. 236—40. Lille, Univ.) HABERLAND.

G. Cappelli, *Über Dragendorffs Reagens*. Eingehende Verss. ergaben, daß DRAGENDORFFS Reagens sehr gut geeignet ist *Theobromin* von *Kaffein* zu unterscheiden. Ersteres gibt einen schokoladenbraunen Nd., letzteres einen leuchtend roten. Vorbedingung ist ein möglichst geringer Gehalt an  $H_2SO_4$ . (Annali Chim. Appl. 14. 261—64. Florenz.) GRIMME.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Clarens, *Beitrag zur Untersuchung der Oxydasen*. Es wurde zur Unters. ein App. benutzt (vgl. CLARENS u. JOB, Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 100; C. 1909. II. 1385), in dem die zu untersuchenden Fl. in  $O_2$ -Atmosphäre geschüttelt wurden; der App. war mit einem Hg-Manometer verbunden, auf dessen freier Oberfläche ein Zeiger auf einer rotierenden Trommel die  $O_2$ -Absorption durch Anstieg der Kurve markierte. Es wurde zunächst eine *Hydrochinonlsg.* mit wechselnden Mengen Alkali in  $O_2$ -Atmosphäre untersucht. Die Kurven zeigen mit steigender Alkalinität einen verschieden hohen Anstieg u. verlaufen dann asymptot. Die oxydierte Hydrochinonmenge ist demnach abhängig von der Anzahl anwesender OH-Ionen; diese beteiligen sich an der Rk., sobald sie verschwunden sind, hört die Oxydation auf. Zum Schluß der Rk. reagiert die Lsg. sauer gegen Lackmus. Die Oxydation wurde dann in Ggw. von  $MnSO_4$ -Lsg. vorgenommen. Sind die OH' überschüssig im Verhältnis zum Hydrochinon, so wird keine Zunahme der Oxydation durch Mn-Salz hervorgerufen. Ist in bezug auf OH' überschüssiges Hydrochinon vorhanden, so wird sowohl die Oxydationsgeschwindigkeit, als auch die oxydierte Hydrochinonmenge durch Ggw. des Mn-Salzes erhöht. Mn aktiviert in diesem Falle wahrscheinlich OH-Ionen u. wirkt als Bindeglied zwischen diesen u. Hydrochinon infolge seiner Fähigkeit OH' zu fixieren. — Wird die Oxydation von Hydrochinon in alkal. Lsg. in Ggw. von *Oxydase* (aus Luzernenblättern) bewirkt, so zeigt sich gegenüber der Oxydation in Abwesenheit der Oxydase anfänglich geringere Oxydationsgeschwindigkeit, die Kurve verläuft dann nach einiger Zeit nicht horizontal, sondern zeigt einen dauernden Anstieg. Wird die oxydasehaltige Lsg. 10 Min. auf  $100^\circ$  erhitzt, so verläuft die Oxydationskurve genau wie die der alkal. Hydrochinonlsg. ohne Oxydase. Daß die Oxydation auch jetzt noch stattfindet, ist darauf zurückzuführen, daß die wirkungslos gemachte Oxydase noch OH' fixiert u. als Überträger wirkt. Hierauf ist auch die anfängliche Verzögerung der Oxydation in Ggw. von Oxydase zurückzuführen; da OH' von ihr fixiert wird, kann Hydrochinon infolge verminderter [OH'] nicht so schnell oxydiert werden; die durch die Oxydase selbst hervorgerufene Oxydation ist auch nur mäßig, sie wird erst deutlich, wenn die spontane Hydrochinonoxydation beendet ist u. äußert sich dann in dauerndem Anstieg der Kurve. Wird solch ein Vers. zur unrichtigen Zeit abgebrochen, so kann eventuell eine Wrkg. der Oxydase sich überhaupt nicht bemerkbar machen. Zugabe von  $MnSO_4$  bewirkt, nachdem die spontane Oxydation vorüber ist, auch in Ggw. von Oxydase erhöhte Oxydation; die Erklärung hierfür ist dieselbe wie bei der Oxydation von Hydrochinon in Anwesenheit von  $MnSO_4$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1198—1206.) HABERLAND.

Donald D. van Slyke und James M. Neill, *Die Bestimmung von Gasen im Blut und in anderen Lösungen durch Vakuumextraktion und manometrische Messung*. I. Es werden behandelt u. durch zahlreiche Abb. erläutert: Grundlagen der Konstruktion u. des Gebrauches der manometr. App.; Einzelheiten der Apparatur; Einzelheiten der allgemeinen Technik; Berechnung; Best. von  $CO_2$  in Blut u. Plasma; Best. der  $CO_2$ -Kapazität des Plasmas; Best. von  $O_2$  im Blut; gemeinsame Best. von  $O_2$  u.  $CO_2$  im Blut; Best. von CO im Blut; Best. von  $CO_2$ , CO u.  $O_2$

gemeinsam; Mikroanalysen. Daran schließen sich Angaben über die Best. von Gasen in bei hohem Druck damit gesätt. Fl., von gel. Gasen in W., schließlich über die Anwendung des App. für Luft- u. allgemeine Gasanalyse. (Journ. Biol. Chem. 61. 523—73. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

**C. R. Harington** und **Donald D. van Slyke**, *Über die Bestimmung von Gasen im Blut und in anderen Lösungen durch Vakuumextraktion und manometrische Messung*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Benutzung der Apparatur von VAN SLYKE u. NEILL müssen in einigen Fällen, z. B. für direkte Best. des CO durch Absorption oder bei Best. des durch Einw. von  $\text{KMnO}_4$  auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsgg. entwickelten  $\text{O}_2$ , die Absorbentien oder Reagentien vor der Ablesung entfernt werden. Für solche Zwecke wird eine etwas kompliziertere Konstruktion des App. u. ihre Verwendung beschrieben. (Journ. Biol. Chem. 61. 575—84. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SP.

**J. Bečka** und **V. Zemanec**, *Refraktometrische und interferometrische Mafanalyse*. III. *Veränderungen der Refraktion des Blutserums durch dessen Altern*. (II. vgl. S. 2069.) Die Vergrößerung der Refraktion um einige Zehntel Grad bei sterilem Aufbewahren in 24 Stdn. wird durch  $\text{CO}_2$ , Licht u. Wärme verursacht, die Verringerung durch  $\text{O}_2$  + Oxydasen. Die Veränderung ist bei Rinderseren größer als bei Pferdeseren, bei älteren Tieren langsamer als bei jungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 97—106. Brünn, Tierärztl. Hochsch.) A. R. F. HESSE.

**J. Harold Austin**, *Eine Mitteilung über die Bestimmung von Kohlenstoffdioxid im Serum bei Gegenwart von Äther mittels der van Slykeschen Methode*. (Journ. Biol. Chem. 61. 345—53. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania. — C. 1924. II. 1376.) SP.

## H. Angewandte Chemie.

### III. Elektrotechnik.

**Collin G. Fink** und **Li Chi Pan**, *Unlösliche Anoden für die Elektrolyse von Salzlösungen. Die Blei-Silber-Reihe*. I. Eine Unters. der Korrosion von Anoden aus Pb u. Ag zeigt, daß Legierungen beider Metalle widerstandsfähiger sind als die Metalle allein, wobei sich eine Legierung mit 60—80% Ag am haltbarsten erweist. Zwischen der Korrosions- u. der Spannungskurve besteht eine Beziehung. Die Zerstörung der Anoden beruht auf Oxydbildung, sie steigt mit der Temp. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 7 Seiten New-York, Univ. Sep.) PINCAS.

**A. E. R. Westman** und **R. B. Walker**, *Die Beziehung zwischen Stromstärke, Spannung und der Länge von Kohlenlichtbogen*. III. *Wechselströme*. (Vgl. S. 1122.) Im Anschluß an die früheren Unterss. (I. c.) werden die Beziehungen zwischen Stromstärke, Spannung u. Lichtbogenlänge bei Wechselströmen festgestellt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 15 Seiten. Sep.) LÜDER.

**Alexander C. Tener**, Trustee, übert. von: **James Todd**, Sewickley, Pennsylvan., *Ozonisierte Luft*. Man verändert die wirksame Spannung eines Ozonisators, entsprechend der Temp. der Atm., d. h. man erhöht sie bei steigender u. verringert sie bei fallender Temp. (A. P. 1505751 vom 10/6. 1922, ausg. 19/8. 1924 u. A. P. 1505752 vom 25/8. 1923, ausg. 19/8. 1924.) KAUSCH.

**Rodolphe Pechkranz**, Genf, *Mehrzelliger, nach Art der Filterpressen zusammengesetzter Elektrolyseur*. (D. R. P. 403713 Kl. 12b vom 22/11. 1921, ausg. 8/12. 1924. — C. 1924. I. 438 [Schwz. P. 100169].) KAUSCH.

**Theo Uranschek**, Spittal a. d. Drau, Kärnten, *Herstellung von Isoliermaterialien*, 1. dad. gek., daß Heraklith- oder ähnliche MM. mit isolierenden holzzementartigen Überzügen u. Anstrichen versehen u. diese Gegenstände mit Hilfe eines Magnesitmörtels auf die zu isolierenden Stoffe gekittet werden. — 2. dad. gek., daß die mit

fertigen Überzügen versehenen Isolierkörper usw. anstelle des Farbenanstriches zwecks Verminderung des Strahlenverlustes Metallüberzüge erhalten. — *Heraklith* ist ein aus Holzwolle, Magnesit u. Bittersalz- oder Kieseritlauge hergestellter Isolierstoff. (D. R. P. 401867 Kl. 80b vom 1/7. 1923, ausg. 10/9. 1924.) KÜHLING.

**Mantle Lamp Company of America**, Chicago, *Herstellung einer Verbindung zwischen zwei Teilen eines Gegenstandes mittels Lackes und Hitzebehandlung*. (D. R. P. 402741 Kl. 341 vom 11/3. 1920, ausg. 17/9. 1924. N. P. 37222 vom 28/6. 1919, ausg. 25/6. 1923. A. Prior. 1/6. 1918. — C. 1923. II. 312.) KÜHLING.

**Gebr. Siemens & Co.**, Berlin-Lichtenberg, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung großer Elektroden*, 1. dad. gek., daß die Elektrodenmasse mit großer Geschwindigkeit in die Form hineingetrieben wird. — Weitere 10 Patentansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. u. einer Vorr. (D. R. P. 403426 Kl. 12h vom 7/10. 1921, ausg. 27/9. 1924.) KAUSCH.

**Patent-Touhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Herstellung eines Glühfadens für elektrische Glühlampen aus einer W-Fe-Legierung*, dad. gek., daß auf einen gezogenen Wolframdraht elektrolyt. Fe niedergeschlagen u. in an sich bekannter Weise durch hohe Erhitzung mit diesem legiert wird. — Die Drähte besitzen nicht die Sprödigkeit der in bekannter Weise mit einer Eisenschicht bedeckten Wolframdrähte. (D. R. P. 402636 Kl. 21f vom 28/9. 1921, ausg. 17/9. 1924.) KÜHLING.

„**Ders**“ **G. m. b. H.**, Lwow, Polen, *Galvanisches Primär- und Sekundärelement*, dad. gek., daß die negative Elektrode aus in Zinksulfatlsg. getauchtem Zn u. die positive Elektrode aus in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getauchtem PbO<sub>2</sub> gebildet wird, wobei die Zink-elektrode unterhalb der positiven horizontal angeordnet ist. — Infolge der Anordnung der Zinkelektrode wird nutzloser Verbrauch an Zn vermieden u. es werden gleichmäßige Zinkndd. beim Laden erzielt. (D. R. P. 401680 Kl. 21b vom 3/6. 1923, ausg. 6/9. 1924.) KÜHLING.

**National Carbon Company, Inc.**, New York, übert. an: **George W. Heise**, Elmhurst, N. Y., *Ölabsonderung aus ölhaltigen Depolarisatoren*. Um in galvan. Zellen, welche als Elektrolyten eine Alkalimetallhydroxydlsg. enthalten, insbesondere solchen vom Zink-Alkali-CuO-Typ, ist es üblich, den Elektrolyten durch Übersichten mit einem nichtflüchtigen Öl vor Verdampfung, Verschmutzen etc. zu schützen. Diese Übersichtung mit Öl erfolgt zweckmäßig nach einem bekannten Verf. durch Eintauchen des mit Öl imprägnierten Depolarisators, wobei das Öl sich zum Teil aus dem Depolarisator abscheidet u. an die Oberfläche des Elektrolyten steigt. Um diese Absonderung des Öles, die nur langsam vor sich geht, zu beschleunigen, setzt der Erfinder dem Elektrolyten geeignete Substanzen, insbesondere A. oder CH<sub>3</sub>OH zu. (A. P. 1506425 vom 11/5. 1922, ausg. 26/8. 1924.) OELKER.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**G. Guittonneau**, *Über die Ammonisation des Aminostickstoffs durch die Mikro-siphoneen des Bodens*. (Vgl. S. 108.) 7 verschiedene Arten von Mikrosiphoneen wurden in Nährböden kultiviert, die außer den Mineralstoffen nur Aminosäuren als C- u. N-Quelle enthielten; zugegeben wurden: *Glykokoll*, *Alanin*, *Leucin* u. *Tyrosin*. Es ergab sich in allen Fällen B. von NH<sub>3</sub>, jedoch war die Leichtigkeit, mit der die Säuren von den Organismen zers. wurden, verschieden. Besonders schwer wurde Tyrosin zerlegt; Kulturen hiermit wurden rosa bis dunkelrot, die Färbung deutet auf Produktion von Tyrosinase. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 512—14.) HABERLAND.

**M. C. Brioux**, *Löslichmachung von Naturphosphaten in sauren Humusböden*. Der Vf. hat weicherdiges, feingemahltes, afrikan. Rohphosphat mit einem stark

sauren Humusboden gemischt u. nach 3 Monaten die Löslichkeit der  $P_2O_5$  untersucht. Es ergab sich, daß 26,8%  $P_2O_5$  in 2%ig. Citronensäurelsg. bzw. 34,4% in verd. Ammoniumcitratlsg. l. geworden waren. Er folgert daraus, daß ein Teil des  $Ca_3(PO_4)_2$  in Dicalciumphosphat, ein weiterer in sog. *Humusphosphat* übergegangen ist, welche beide l. pflanzenaufnehmbar sind. Man kann also saure Humusböden direkt mit feingemahlenden Rohphosphaten düngen. (Chimie et Industrie 1924. Sondernummer. 691—93.) GRIMME.

**Gustav Blunck**, *Über Samenimpfung*. Vf. berichtet über die Impfung von Samen mit Stickstoffbakterien u. über die Anpassung der Knöllchenbakterien an Nichtleguminosen durch Züchtung auf Gelatine mit steigendem Gehalt an Wurzel-extrakt. (Chem.-Ztg. 48. 733—35. Eberswalde.) JUNG.

**Burt L. Hartwell** und **F. R. Pember**, *Versuche zur Scheidung des unlöslichen Düngemittelstickstoffs nach den Permanganatverfahren in bessere und ärmere Sorten*. Die Verss. wurden mit dem sogenannten neutralen u. dem alkal. Permanganatverf. ausgeführt. Es werden die Ergebnisse der Verss. an 147 Proben tabellarisch geordnet gegeben. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 55—57. 1923. Kingston, R. I.) RÜHLE.

**G. André** und **H. Copaux**, *Vergleichendes Verhalten verschiedener natürlicher Phosphate gegen Säuren und seine Bestimmung durch Citronensäure*. Verss. haben schon lange ergeben, daß die Zugabe l. Phosphate zur Ackererde weniger Vorteile bringt, wenn der durch analyt. Unters. des Bodens erhaltene Quotient citronensäurel.  $P_2O_5$ : Gesamt- $P_2O_5$  groß ist. Infolgedessen schlägt Verf. vor, den Düngewert eines natürlichen Phosphats auch durch diesen Quotienten auszudrücken; Kulturverss. müßten jedoch erst angestellt werden, um die Annehmbarkeit des Vorschlages zu beweisen. Die natürlichen Phosphate verhalten sich gegenüber 2%ig. Citronensäure verschieden; dieses Verh. ist auf die Struktur des Minerals zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1113—15.) HABERLAND.

**H. Copaux** und **J. Daric**, *Vergleichendes Verhalten verschiedener natürlicher Phosphate gegen Säuren und seine Bestimmung durch Potentialmessung*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. wurden angestellt, um zu prüfen, ob *Phosphate* auch gegenüber anderen Säuren als Citronensäure ein verschiedenes Verh. bzgl. der Löslichkeit zeigen. Das Verf. beruht darauf die Abnahme von  $[H^+]$  in einer Säure nach  $\frac{1}{2}$  std. Behandlung des Phosphats mit einem Überschuß an Säure festzustellen. Angewandt wurde einerseits eine Calomelektrode, andererseits eine H-Elektrode (Pt, Chinhydrin u. zu messende Fl.), Verb. zwischen beiden durch gesätt. KCl-Lsg. (vgl. KLING u. LASSIEUR, Chimie et Industrie 10. 221 [1923]). Zum Umsatz mit dem Phosphat wurden (pro 5 g Substanz) nacheinander angewandt zweimal je 25 ccm 0,1-n. HCl, danach 50 ccm u. 100 ccm 0,1-n. HCl. Ergebnisse tabellar. Im Original. Um vergleichbare Werte zu erhalten, war erforderlich, die  $CaCO_3$ -haltigen Phosphate durch Kochen mit überschüssiger  $NH_4Cl$ -Lsg.  $CO_2$ -frei zu machen, bevor die Säure einwirkte. Das Verf. zeigt, daß auch mittels dieser Methode die Phosphate gut klassifiziert werden können. *Kanada- u. Floridaapatite* bewirkten fast keine Abnahme von  $[H^+]$  der zugesetzten HCl. *Tunes. u. marokkan. Phosphate*, besonders aber synthet. dargestelltes  $Ca_3(PO_4)_2$  bewirkten Verminderung. Die hierdurch erhaltene Einteilung der Phosphate stimmt mit der auf Grund der Löslichkeit in Citronensäure erhaltenen gut überein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1115 bis 1119.) HABERLAND.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G.**, Köln, **F. L. Schmidt**, Aachen und **Anton Messerschmitt**, Suvigliana-Lugano, *Herstellung von Düngemitteln*, dad. gek., daß man natürliche Phosphate mit Kaliummagnesiumcarbonat auf die zur Aufschließung der  $H_2PO_4$  erforderlichen hohen Temp., vorzugsweise auf Sinter-

temp., erhitzt, gegebenenfalls unter Zuschlag von kieselsäurehaltigen Stoffen, insbesondere kalihaltiger Silicatgesteine. — Sinter- u. Schmelztemp. der Gemische liegen weit auseinander, sodaß es im Gegensatz zu bekannten Verf. leicht möglich ist, das Zusammenschmelzen der M. bezw. von Anteilen der M. zu vermeiden, welches Zurückgehen veranlaßt. (D. R. P. 401843 Kl. 16 vom 19/10. 1922, ausg. 9/9. 1924.) KÜHLING.

**Chemische Fabriken Wolframshausen G. m. b. H. und Eberhard Kayser**, Wolframshausen, *Herstellung in zweiprozentiger Citronensäure löslicher Phosphate*, dad. gek., daß man  $\text{CaHPO}_4$  mit größeren Mengen wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. erhitzt. — Es wird ein Erzeugnis erhalten, das die Salze  $\text{CaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaMg}_2(\text{PO}_4)_2$  u.  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  enthält u. zu 98% citronensäurel. ist. (D. R. P. 402088 Kl. 16 vom 1/10. 1922, ausg. 12/9. 1924.) KÜHLING.

**Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie**, Genf, *Verwertung des bei der Cyanamidgewinnung aus Kalkstickstoff entstehenden Dicyandiamids (bezw. Dicyandiamidins)*. (D. R. P. 401900 Kl. 16 vom 21/9. 1920, ausg. 10/9. 1924 u. N. P. 36956 vom 9/10. 1920, ausg. 12/3. 1923. Schwz. Prior. 25/11. 1919. — C. 1921. II. 494 [E. P. 154563].) KÜHLING.

**Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolaget**, Stockholm, *Körnen von Kalkstickstoff*. (D. R. P. 401901 Kl. 16, vom 7/8. 1921, ausg. 11/9. 1924. Schwed. Prior. 21/8. 1920. — C. 1922. II. 946.) KÜHLING.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**T. L. Joseph**, *Die Wirkung von Schwefel auf den Martinprozeß*. An 35 Martinöfen wurde der Verbleib des S in den Chargen durch Rechnung verfolgt: 92% des Gesamt-S werden durch den Koks eingeführt, 7% durch Schrott u. Erz, 1% durch Schlackenzusätze. Die Entfernung des S erfolgt in überwiegendem Maße durch die Schlacke. Es wurden die Beziehungen zwischen Schlackenmenge u. Koksverbrauch u. zwischen dem S-Gehalt im Koks u. dem Schlackenvolumen tabellarisch u. in Kurven zusammengestellt. Daraus ergaben sich weiterhin die Betriebskosten an Koks in Abhängigkeit von seinem S-Gehalt. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1374. 1—11. Minneapolis [Minn.].) LÜDER.

**R. H. Mac Gillivray**, *Ein elektrischer Ofen für kontinuierliches Härten und Tempern von Draht*. Die Vorzüge des Härtens mittels Elektrizität gegenüber alten Methoden werden erörtert, (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 3 Seiten Sep.) PINCAS.

**Robert M. Keeney**, *Das Tempern von Röhrenmaterial aus Messing im elektrischen Ofen*. Mitteilung von Daten betreffend das Tempern im elektr. Ofen, das weit ökonom. ist als das Tempern mit Holzbeheizung. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 11 Seiten Sep.) PINCAS.

**J. W. Bolton**, *Wärmebehandlung von grauem Gußeisen*. Vf. beschreibt die verschiedenen Methoden der Wärmebehandlung von Grauguß, das Ausglühen zwecks Ausgleichs der inneren Spannungen, das Ausglühen zwecks Enthärtung des Materials u. das Abschrecken mit nachfolgendem Anlassen. Die Härteänderung durch das letzte Verf. ist durch einige Kurven u. Schlibbilder illustriert. (Iron Age 114. 820—22. Hamilton [O.].) LÜDER.

**John Howe Hall**, *Proportionieren und Formen von Gußköpfen*. (Iron Age 114. 822—23. High Bridge [N. Y.].) LÜDER.

**Edwin F. Cone**, *Hochmanganstahl für Lokomotiven*. Vf. empfiehlt als Material für Lokomotivteile einen Stahl [mit 1,6—1,8% Mn u. 0,35% C. (Iron Age 114. 824—25.)] LÜDER.

**Hans Leroux**, *Untersuchung über die Entfernung des Antimons aus dem Werkblei auf trockenem Wege*. Vf. beschreibt die Ausföhrung der trockenem Pb-Raffination zwecks Entfernung des Sb. — Zunächst wurden  $\text{PbO}$  u. metall. Sb in ver-

schiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen, wobei sich metall. Pb ausschied. Mit steigendem Sb-Gehalt der Mischungen sieht die gebildete Schlacke gelb, grün bis pechschwarz aus, wobei sich dann die Verb.  $(PbO)_2Sb_2O_5$  bildet. — Schmilzt man PbO u.  $Sb_2O_3$  bei Luftzutritt zusammen, so bildet sich ebenfalls  $(PbO)_2Sb_2O_5$ ; bei Luftabschluß findet bei 350–400° eine heftige Rk. unter B. einer grünen Schmelze, jedoch keine Pb-Ausscheidung, wie man erwarten sollte, statt. — Ferner wurde festgestellt, daß  $Sb_2O_3$  imstande ist, sowohl Pb zu PbO als auch Sb zu  $Sb_2O_3$  zu oxydieren. — Weiterhin wurde glasige Pb-Sb-Glätte durch Schmelzen von Sb + PbO unter Luftabschluß erzeugt u. unter Luftzutritt erhitzt, wobei sich Antimonat bildete. — Es wurde reines  $(PbO)_2Sb_2O_5$  durch Füllen einer Lsg. von reinem Kaliumpyroantimonat mit  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. dargestellt u. mit Sb zusammengeschmolzen, wobei sich Pb ausschied:  $3(PbO)_2Sb_2O_5 + 8Sb = 6Pb + 7Sb_2O_3$ . Mit Pb erfolgt im Schmelzfluß die Umsetzung:  $2Pb + (PbO)_2Sb_2O_5 = 4PbO + Sb_2O_3$ . — Die bei obigem techn. Prozeß auftretenden Sb-reichen Schlacken, Abstrich genannt, zeigen dunkle Einschlüsse, die durch Umsetzen mit  $AgNO_3$ -Lsg. als met. Pb identifiziert wurden. — Zum Schluß wurde der Raffinierprozeß in Form eines Laboratoriumsvers. unter Zugabe von PbO zu einer eutekt. Pb-Sb-Mischung wiederholt u. seine einzelnen Phasen genau beobachtet. (Metall u. Erz 21. 421–32.) LÜ.

F. J. Longworth, *Das Schmelzen von Kupferkonzentrat in einem Konverter*. Vf. beschreibt das Verblasen von Cu-Erzen, die mit Hilfe von Naßaufbereitung konzentriert worden sind — der Cu-Gehalt ist nicht angegeben —, im Konverter, wobei ein Cu-Ausbringen von 96% erreicht worden ist. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1366. 1–3. Mining and Metallurgy 5. 485–86. Copperhill [Tenn].) LÜDER.

Max Jakob, *Die Wärmeleitfähigkeit technisch wichtiger Metalle und Legierungen*. Die von verschiedenen Vf. gefundenen Werte der Wärmeleitfähigkeiten von Metallen werden krit. gesichtet u. die wahrscheinlichsten Mittelwerte mit den möglich scheinenden Fehlergrenzen in Zahlentafeln zusammengestellt. Die Metalle Al, Pb, Fe, Cu, Ni, Ag, Bi, Zn, Sn u. einige techn. wichtige Legierungen von Al, Fe, Cu u. Bi werden im besonderen behandelt. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 353–58.) LÜ.

V. Fuß, *Lautal*. Lautal ist eine Legierung von mindestens 93% Al, Rest Cu + Si u. den übl. Verunreinigungen des techn. Al. Durch geeignete Wärmebehandlung erhält man eine Festigkeit von 38–43 kg/mm bei einer Dehnung von 18–23% u. einer Streckgrenze von 30–33 kg/qmm. Die elektr. Leitfähigkeit beträgt 22–25 m/Ohm qmm, der Elastizitätsmodul 600000–700000, die Härte 92 Brinelleinheiten. Als besonderer Vorteil wird eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion bezeichnet. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 343. Lautawerk.) LÜDER.

R. Kühnel und W. Marzahn, *Die Unterscheidung der Stahlsorten nach dem Schleiffunkenbild*. Vf. beschreiben die Schleiffunkenbilder verschiedener Stahlsorten. Flußeisen gibt ein langes Funkenbüschel, das mit zunehmendem C-Gehalt des Metalles kürzer wird u. Explosionsfunken enthält; ein geübtes Auge vermag danach Unterschiede von 0,4% C ab zu erkennen. Si unterdrückt das Funkenbild. Mn gibt glatte Lichtlinien von weißer Farbe, Wolframstahl dagegen gelbe bis rote Funken. Die Funkenprobe kann zwar keine Analyse ersetzen, jedoch bei einiger Übung zur schnellen Orientierung wichtige Dienste leisten. (Metallbörse 14. 1857 bis 1858. Berlin.) LÜDER.

L. S. Love, *Die Ausübung der Stahlgießerei in Schenectady. Segmentschablonen und Kernarbeit, die in ausgedehntem Maße von der General Electric Co. angewendet werden*. Vf. beschreibt eine Anlage zur Erzeugung von Elektrostahlguß, die mit 2 Heroultöfen mit 5 u. 6 t Inhalt betrieben, welche im Jahre 1923 6230 t Gußmetall, entsprechend 3216 t Fertigguß erschmolzen. (Iron Age 114. 815–19. New York.) LÜDER.

**L. Rostovsky**, *Zur Frage des Aluminiumlotes*. (Vgl. S. 2295.) Im Anschluß an das Preisausschreiben für ein Al-Lot der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde wird der heutige Stand der Fortschritte in der Frage des Lötens von Al besprochen, die Anforderungen an ein gutes Al-Lot u. die techn. Aussichten betreffs Lösung dieser Aufgabe zusammengestellt. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 359—61. Berlin.) LÜDER.

**Cecil H. Desch**, *Die Mikrochemie der Korrosion*. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, die es gestattet, den korrodierenden Einfluß von Elektrolyten auf anod. oder kathod. polarisierte Metalle mkr. zu verfolgen, ohne den Vers. unterbrechen zu müssen. Es wurden ein perlitischer Stahl u. Al-Legierungen in dieser Weise untersucht. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 6 Seiten. Sep.) LÜDER.

**Henry S. Rawdon** und **A. I. Krynitsky**, *Bemerkungen über Korrosionsversuche nach verschiedenen Eintauchmethoden*. Vf. haben Cr-Stähle mit 2,66 bis 19,66% Cr u. C-Gehalten bis 1,5% der 30tägigen Einw. von dest. W. ausgesetzt in die Korrosion studiert. Die Proben wurden ferner einer mehrmals unterbrochenen Einw. von dest. W., schließlich einer  $\frac{1}{2}$ -n. HCl u. einer 10%ig. Citronensäure ausgesetzt. Die Resultate sind tabellar. zusammengefaßt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 14 Seiten. Sep.) LÜDER.

**W. H. Hatfield**, *Die säurefesten Chromstähle*. Es wurden Proben eines Cr-Stahles mit 13,62% Cr, 0,34% C, 0,34% Mn der Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> verschiedener Konz. bei Temp. von 15, 40, 60, 80° 24 Stdn. lang ausgesetzt u. der Gewichtsverlust von g/qcm wirksamer Fläche notiert. Parallelyers. wurden mit einem C-Stahl mit 0,29% C u. 0,52% Mn ausgeführt. Der Cr-Stahl wurde von HNO<sub>3</sub> weniger stark angegriffen als der C-Stahl; war jedoch den Wasserstoffsäuren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HCl gegenüber weniger beständig als dieser. Die Ergebnisse sind tabell. zusammengestellt. — Ferner wurde der Angriff 14 verschiedener Grubenwässer, die Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in verschiedener Konz. u. Verhältnissen enthielten, auf obigen Cr-Stahl untersucht. Die Korrosion ist dabei weniger von der absol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. als vielmehr von dem Verhältnis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> abhängig. So wurde die Stahlprobe in einem Grubenwasser mit 200 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. 50 g freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro 1 Liter gar nicht, in einem Wasser mit 2 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. 12—14 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dagegen schwach angegriffen. — Weitere Verss. ergaben, daß der Cr-Stahl in Weinessig, Citronenbrühe u. saurer Milch unl. ist, von reiner Essigsäure, Citronensäure u. Milchsäure gleicher oder ähnlicher Konz. dagegen korrodiert wird. Die Beständigkeit eines Stahles in genannten Naturprodd. führt Vf. auf die schützende Wrkg. organ. Kolloide zurück. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 11 Seiten. Sep.) LÜDER.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**F. Boiry**, *Über die Konstitution von vulkanisiertem Kautschuk*. (Chimie et Industrie 1924. Mai-Sondernummer 519—23. — C. 1924. I. 2330. II. 765.) BEHRE.

**W. Bobilioff**, *Untersuchungen über die Wasserstoffionenkonzentration im Latex von Hevea brasiliensis*. Die direkte p<sub>H</sub>-Best. ist ungenau, am besten wird p<sub>H</sub> im Dialysat colorimetr. bestimmt. Im Anfange der freiwilligen Koagulation ist die Änderung von p<sub>H</sub> nur gering, am Ende p<sub>H</sub> = 4,8—5,6, bei Verwendung von Essig 4,3—4,8, anfangs ebenfalls nur gering. Der p<sub>H</sub> verschiedener Bäume liegt zwischen 6,2—7,0, meist 6,4—7,8. Als Konservierungsmittel bei der Dialyse ist besonders Glycerin in hinreichender Menge geeignet. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 8. 609—24. 625. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**A. Steinmann**, *Über den Einfluß von Teer auf die Neubildung von Bast bei Hevea brasiliensis*. Durch Behandlung mit k. oder h. Teer, der auf dem Zapfschnitt 0,5—0,6 mm eindrang, wurde keine Aktivierung des kambialen Wachstums, sondern

nur eine stärkere Entw. des Phelldermgewebes bewirkt. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 5. 495—503. 504. 1921.) GROSZFELD.

**Johannes Gandrup**, *Über den Einfluß von Teer auf Hevearinde*. Auf den Heilungsvorgang der Wunden bei Teer ohne merkbaren Einfluß (vgl. vorst. Ref.). Die Verwendung von *Gasteer* ist als schädlich wegen Wundenbildung überhaupt abzuraten. Verwendet werden kann *Cambisanteer*, ist aber nur bei Holzwunden zwecks Abhaltung von Schimmeln u. „Boeboek“ von Nutzen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 5. 549—60. 561—62. 1921.) GROSZFELD.

**O. de Vries** und **W. Spoon**, *Einige Beobachtungen über die Bestandteile des Serums und deren Einfluß auf die Eigenschaften des Kautschuks*. Die Mehrausbeute durch Eindampfen statt durch Koagulieren des Latex ist abhängig vom Verhältnis Kautschuk : Gehalt an sonstigen festen Serumbestandteilen. Bei starkem Zapfen liegt wegen Abnahme des kautschukfreien Trockenrückstandes die Gewichtszunahme nicht weit über 10%. Kautschuk mit allen Serumbestandteilen hat eine n. oder etwas kleinere Zugfestigkeit, vulkanisiert schneller (80%, bei langsamem Trocknen sogar 60 oder 40% der n. Zeit), hat ein größeres Kurvengefälle u. n. Viscosität gegenüber koaguliertem Kautschuk. Er krümelt aber beim Crêpen u. liefert beim Auswaschen mit W. kaum gut zusammenhängenden, glatten Crêpe; auch beim Plastizieren ist er anfangs bröckelig (stug). Beim Aufbewahren verdirbt er schneller; doch schien der mit W. übergerührte Kautschuk etwas beständiger zu sein. Der Protein u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthaltende Nd. (0,17%) aus dem Essigserum durch Erwärmen oder Stehenlassen u. aus dem Alkoholserum (0,27%) durch Erwärmen verändert die Vulkanisationseigenschaften nicht, wohl aber der Trockenrückstand nach Verdampfen des filtrierten Serums, wenn man ihn mit gewöhnlichem Crêpe vermischt. Der Trockenrückstand aus Essigserum wirkt stärker als aus Alkoholserum. Eintauchen von Crêpe in einige Tage altes, teilweise zers. Serum ergibt Beschleunigung der Vulkanisation. Die Menge Serumbestandteile, die bei der Aufbereitung im Kautschuk bleiben (Latex verd. oder unverd., Walzen zu Sheet oder Crêpe, Abspülen mit W. oder nicht, Auslaugen) ist von großem Einfluß auf die inneren Eigenschaften; in der Praxis ist dieser Unterschied wegen der die Unterschiede ausgleichenden Arbeitsverf. zwischen Crêpe u. smoked Sheet nicht groß, wohl aber kann es in bezug auf ungeräucherten, nicht ausgelauten Sheet der Fall sein, wie an Beispielen für Vulkanisationszeit u. Viscosität gezeigt wird. Verdünnen von Latex auf 15% kann bei Latex mit hohem Kautschukgehalte, wie er beim Anzapfen nach einer Ruheperiode erhalten wird, großen Einfluß haben. Koagulation des unverd. Latex gibt in solchen Fällen ein viel gleichmäßigeres Prod., ebenso Verdünnen mit Serum statt mit W. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 7. 311—41. 342—50. 1923. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**W. Spoon**, *Über die Verwendung von Brunnenwasser aus vulkanischen Böden bei der Kautschukbereitung*. Solche Wässer können wegen ihrer sauren Rk. (HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u. wegen des ziemlich hohen Mineralstoffgehaltes besonders auch an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorzeitige Gerinnung des Latex bewirken u. der Haltbarkeit Abbruch tun. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 5. 403—5. 1921. Buitenzorg, Centraal Rubberstation.) GROSZFELD.

**O. de Vries** (unter Mitwirkung von **N. Beumel-Nieuwland** und **R. Riebl**), *Konservieren von Latex mit Ammoniak*. Handels-NH<sub>3</sub> liefert bei Titration mit Methylrot  $\frac{1}{2}$ —1% weniger NH<sub>3</sub> als der D. entspricht. Der p<sub>H</sub> von frischem Latex liegt zwischen 6—8. NH<sub>3</sub>-Latex wird am besten mit Methylrot titriert, wobei man ca. 0,01-n. weniger NH<sub>3</sub> als zugesetzt findet. Latex in gut verschlossenen Flaschen mit  $\frac{1}{4}$ % NH<sub>3</sub> bleibt monatelang gut. In der Praxis ist  $\frac{1}{3}$ % NH<sub>3</sub> (Methylrottitier 0,16-n.) bereits ausreichend, gute Konservierung entspricht 0,5% NH<sub>3</sub> (0,25-n., in der ersten Woche auf 0,22-n. abnehmend). Größere NH<sub>3</sub>-Mengen (0,6%) sind un-

schädlich, aber unnötig. Beim Aufbewahren von NH<sub>3</sub>-Latex nimmt die Alkalität ab, um so schneller, je kleiner die NH<sub>3</sub>-Gabe. Die Abnahme der Alkalität ist ein geeignetes Kennzeichen für die ausreichende Konservierung mit NH<sub>3</sub>. NH<sub>3</sub>-Latex bildet nach einem Tage einen Bodensatz mit 0,3—1,1 g NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>/l Latex; der Nd. enthält aber auch Kautschuk u. viel in sd. Petroleum unl. Stoffe, bei längerem Stehen auch einen braunschwarzen Stoff (FeS?). Bei längerem Stehen tritt Aufrahmung aber nicht Koagulation ein (reversibel, Brownsche Bewegung erhalten). Beim Ansäuern von länger aufbewahrtm NH<sub>3</sub>-Latex tritt H<sub>2</sub>S auf. Frischer NH<sub>3</sub>-Latex koaguliert mit Säuren langsam u. ebenso gut wie frischer, mehrere Monate alter koaguliert mit Säuren sofort, ähnlich wie frischer Latex mit A. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 7. 168—92. 193—98. 1923. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**O. de Vries**, *Neue Aussichten bei der Kautschukgewinnung*. In einem Vortrage wird hingewiesen auf: Latexversand (Kautschukgehalt des Latex, Konservierung mit NH<sub>3</sub>, Verpackung, Best. des Kautschuk im Latex), Anwendung von Latex für Herst. von Papier, Imprägnierung, Latexerstäubung nach dem Krauseverf., Slabkautschuk, Kerboschkautschuk, Sohlencrêpe, Blanket Crêpe, Mattenverpackung (statt Ballenverpackung) u. Certificatkautschuk. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 7. 133—52. 1923.) GROSZFELD.

**O. de Vries, R. Riebl und W. Spoon**, *Ergebnisse der in West-Java, Mittel-Java und in den Lampongs veranstalteten Rundfrage über Kautschukbereitung*. Die Rundfrage bei 107 Plantagen auf Größe der Anpflanzungen, in Zapfung befindlichen Teil derselben (ca. 72%), Zapfsysteme, Gefäße (meist Al-Cups), Crêpe oder Sheet, Antikoagulanten (meist Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, weniger Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), zentrale (meist) oder verteilte Koagulierstellen, LatexEinstellung (meist 20% Kautschuk), Verwendung von NaHSO<sub>3</sub> (meist 1:150 bis 1:200), Essigsäure (dgl.), Material der Tanks u. Koagulierbecken (meist Emaille), Zeit zwischen Koagulation u. Verarbeitung (bei Sheet meist denselben Tag, bei Crêpe am folgenden Tage), Nachbearbeitung, Trocknung (meist natürliche), Rauchhäuser, Gewichte von Sheets (meist 600—1000 g), Betriebskräfte (meist Rohölmotoren), Breite der Walzen für Crêpe (meist 16"—18"), für Sheet (24" u. kleiner), geringere Sorten, Verpackung, äußere Eigenschaften der Prodd., Marktfähigkeit, Angreifbarkeit für Schimmel, innere Eigenschaften. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 8. 557—87. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**O. de Vries**, *Zusammenfassung einiger Ergebnisse der auf Java veranstalteten Rundfragen über Kautschukbereitung*. (Vgl. vorst. Ref.!) Für insgesamt 225 Plantagen wurden folgende Ergebnisse erhalten: Ablieferung des Kautschuk als Sheet 126, als Crêpe 81, als beide 16. Zapfung meist ein um den andern Tag oder täglich. Dicke des Sheets meist 3—4,5 mm. Mittlere Zugfestigkeit für Crêpe 1,408, Sheet 1,427, Vulkanisationszeit 109,2 bzw. 104,6, Kurvengefälle 36,0 bzw. 37,9, Viscosität 34,7 bzw. 30,5 g. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 8. 587—602. 603—8. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**W. Spoon**, *Die Verwendung von braungefärbter, paraffinhaltiger Essigsäure bei der Kautschukbereitung*. Solche, an Kautschukplantagen gelieferte Essigsäure war ohne schädlichen Einfluß, da die gel. Paraffinmenge sehr gering war. Da aber 1—2% Paraffin auf die inneren Eigenschaften von Kautschuk schädlich wirken, empfiehlt es sich ungel. Teilchen abzufiltrieren; beim Verdünnen mit W. entstehende Trübung kann vernachlässigt werden. Im allgemeinen ist aber farblose, reine Essigsäure vorzuziehen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 7. 89—93. 94. 1923. [1922.] Buitenzorg.) GROSZFELD.

**A. J. Ultée**, *Das Räuchern von Kautschuk*. Die Gewichtszunahme von Kautschuk durch Räuchern in % ist die „Rauchzahl“. Dieselbe lag auf 18 verschiedenen Plantagen zwischen 0,36—1,07, bei Überräucherung in einem Falle bei 1,25. Der Gewichtsverlust von Kautschuk durch Trocknen bei 100° nimmt durch das Räuchern

mehr oder weniger zu, bei Überräucherung in zwei Fällen von 0,90 auf 1,69 bezw. 0,74 auf 1,36%, Ursache nicht nur Aufnahme von W. sondern auch von teeartigen Stoffen. Die Viscosität wird durch das Räuchern ebenso wie die Vulkanisationszeit bald erhöht, bald verringert; Erklärung dafür fehlt. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 7. 60—72. 73—74. 1923. [1922.] Buitenzorg.) GROSZFELD.

**W. Spoon**, *Einige Versuche mit Boehringers Koagulationsmittel*. Das Mittel, Al-Lactat, liefert Kautschuk von geringerer Güte als mit Essigsäure, vermutlich infolge des Gehaltes an Al. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 6. 140—43. 144—45. 1922. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**L. R. van Dillen und Johannes Gandrup**, *Ein Farbstoff für Desinfektionsmittel bei der Behandlung von Streifenkrebs*. Zur besseren Erkennung der behandelten Stellen, auch auf weitere Entfernungen hin, bewährte sich der Zusatz von Fuchsin zu dem verd. Desinfektionsmittel. Auf den Kautschuk war der Farbstoff ohne Einfluß. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 6. 220—24. 225. 1922.) GROSZFELD.

**Continental Caoutchouc u. Guttapercha Compagnie**, Hannover, *Gummistreichmaschine*, mit Vorr. zum Ausgleich elektr. Ladungen, dad. gek., daß über den heizbaren Trockentisch ein geerdetes endloses Förderband aus Metalldrähten oder -streifen läuft, das den gummierten Stoff nach dem Verlassen der Streichwalze bis zum Verlassen der Maschine über die Heizplatte leitet. (D. R. P. 398942 Kl. 39a vom 23/12. 1923, ausg. 16/7. 1924.) FRANZ.

**Goodyear Tire & Rubber Company**, übert. von: **Clayton W. Bedford**, Akron, Ohio, *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man erhitzt N-haltige Vulkanisationsbeschleuniger mit Schwefel, zweckmäßig in Ggw. eines Amins. Ein Gemisch von *Thiocarbamid*, Schwefel u. Anilin wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; nach dem Abdest. des Anilins wird noch bis 270° destilliert. Der Rückstand wird als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet. (A. P. 1477805 vom 6/1. 1917, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

**Harold A. Morton**, Akron, Ohio, *Vulkanisationsbeschleunigung*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *Äthylendiamin*, seine Salze oder Deriv., wie Carbonat, Stearat, Phenylsenfölderiv., Kondensationsprod. von Äthylendiamin mit Benzaldehyd, Anthrachinon. (A. P. 1503702 vom 12/10. 1921, ausg. 5/8. 1924.) FRANZ.

**Max Draemann**, Köln-Deutz und **Max Bühling**, Köln, *Vorrichtung zum Vulkanisieren runder Gummifäden* nach D. R. P. 386575, dad. gek., daß in dem Schwefelbad zwei in geringem Abstand übereinander gleichlaufende Transportbänder angeordnet sind, deren oberes dem Auftrieb entgegenwirkt, u. zwischen denen die unvulkanisierten Gummifäden hindurchgeführt werden. — Die Transportbänder sind seitlich durch Ketten, Wände o. dgl. abgeschlossen. (D. R. P. 394329 Kl. 39a vom 15/4. 1921, ausg. 26/4. 1924. Zus. zu D. R. P. 386575; C. 1924. I. 2832.) FRANZ.

**Fordyce Charles Jones**, London, *Herstellung kalt vulkanisierter hohler Gummigegegenstände aus Gummilösung*, bei dem die Vulkanisation durch Erstarren schwefelhaltiger Gummilsgg. erfolgt, die beispielsweise mit H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub> durchsetzt sind, dad. gek., 1. daß eine das Vulkanisierungsmittel enthaltende Gummilsg. in eine mit Kern versehene Hohlform eingefüllt, der Kern nach dem Erstarren der Fl. zu einer gallertartigen M. mit dem auf ihm befindlichen Gummikörper aus der Form entfernt wird u. der Gummikörper auf dem Kern durch Trocknen einschrumpft; 2. daß in die Form nacheinander Lsgg. verschiedener Konz. eingefüllt werden. — Beim Einschrumpfen des Gummikörpers auf dem Kern wird der Gummi vulkanisiert. Das Verf. ermöglicht, ohne Änderung der Form, Hohlkörper wechselder Wand-

stärke herzustellen, indem man Gummilsgg. verschiedener Konz. in die Hohlform einfüllt. Durch Übercinanderschichten von Gummilsgg. verschiedener Konz. kann ein Hohlkörper hergestellt werden; welcher den verschiedenen Beanspruchungen entsprechend verschiedene Wandstärken aufweist. (D. R. P. 398430 Kl. 39a vom 11/5. 1922, ausg. 14/7. 1924. E. Priorr. 1/7., 17/8. u. 7/11. 1921.) FRANZ.

**Wilhelm Happach**, Malmö, Schweden und **Sudfeldt & Co.**, Melle, Hannover, *Herstellung eines Reinigungsmittels*, dad. gek., daß die gemäß D. R. P. 264785; C. 1913. II. 1348 erhältlichen reinen Sulfosäuren aus Mineralölen u. Naphthadestillaten für sich oder in Mischung mit Fetten oder Fettsäuren mittels Ätz- oder kohlensauren Alkalien oder  $\text{NH}_3$  verseift werden. — Die Prod. besitzen hohe Reinigungskraft. (D. R. P. 399359 Kl. 8i vom 31/8. 1912, ausg. 23/7. 1924.) FR.

**Elektrizitätswerk Lonza A. G.**, Basel, Schweiz, *Kautschukmasse*. (D. R. P. 394391 Kl. 39b vom 19/1. 1922, ausg. 17/4. 1924. — C. 1923. II. 1257.) FRANZ.

**Elektrizitätswerk Lonza A.-G.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Kautschukmassen*, dad. gek., daß man Kautschuk oder kautschukähnliche Stoffe mit geschwefelten festen Kondensationsprodd. des  $\text{C}_2\text{H}_2$  mit oder ohne Zusatz von Stickstoffverb. innig mischt, u. diese Mischung auf die zur Vulkanisierung nötige Temp. erwärmt. — Man erhitzt z. B. Sulfoeupren mit p-Phenylendiamin in Bzl., vermischt das Prod. mit Kautschuk u. vulkanisiert. (D. R. P. 394392 Kl. 39b vom 30/12. 1922, ausg. 25/4. 1924.) FRANZ.

**J. Houdry & Fils**, Paris, *Mittel zum selbsttätigen Verschließen von Löchern in Luftdreifen*, dad. gek., daß man cellulosehaltige Stoffe, z. B. Kleie mit Alkalilsgg., z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , behandelt, worauf der Überschuß an Alkali durch eine schwache Säure, z. B. Salicylsäure, neutralisiert wird u. der Mischung Asbestfasern u. Kieselerde oder ein ähnliches kieselensäurehaltiges Pulver zugesetzt wird. (D. R. P. 403131 Kl. 22i vom 23/10. 1921, ausg. 23/9. 1924.) OELKER.

**Wernicke & Beyer**, Köln a. Rh., *Schlauchdichtungsmittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man Gemischen aus gepulverten unl. Stoffen, wie Bolus, Kreide, Sägespänen usw., die mit W. oder Glycérin zu einem Brei angerieben werden,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zusetzt. — Das Dichtungsmittel wirkt von innen selbsttätig u. greift das Schlauchmaterial nicht an. (D. R. P. 403182 Kl. 22i vom 13/1. 1922, ausg. 23/9. 1924.) OELKER.

**Pfenning-Schuhmacher-Werke G. m. b. H.**, Barmen, *Herstellung von Gegenständen aus Hornmehl*, gewonnen durch Trocken- oder Naßmahlung, dad. gek., daß in W. aufgeschwemmtes, feinstes Hornpulver in Formen gegossen, in diesen entwässert u. die erhaltene M. nach vorsichtigem Eintrocknen in der Warmpresse zu Platten oder fertigen Gegenständen beliebiger Form gepreßt wird. — Man erhält ein dem Naturhorn ähnliches Prod. von großer Härte u. Widerstandsfähigkeit. Der M. können Füllmittel usw. zugesetzt werden. Die fertigen MM. können poliert u. durch Behandeln mit  $\text{CH}_2\text{O}$  usw. gehärtet werden. (D. R. P. 397676 Kl. 39a vom 7/6. 1922, ausg. 24/6. 1924.) FRANZ.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**Ernst Schifftan**, *Die Herstellung von Extrakts*. Kurze Zusammenfassung der Grundsätze der Komposition von Parfüms. (Chem.-Ztg. 48. 647—48. Berlin-Charlottenburg.)

A. R. F. HESSE.

**F. La Face**, *Über die Eigenschaften einiger ätherischer Öle in Calabrien*. Öl aus *Timus vulgaris*, hellgelbes Öl,  $D_{15}^{15} 0,903$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -2^\circ 18'$ ;  $n_D^{20} = 1,4810$ ; l. in 3 Vol. A. bei  $70^\circ$ ; 20,5% Phenole, von denen 95% Thymol sind. Ausbeute 0,117 bis 0,173%, je nachdem in den ersten Morgenstunden oder um 3 Uhr nachmittags gepflückt wurde. — Öl aus *Mentha piperita*, in einer Ausbeute von 1,5% erhalten,  $D_{15}^{15} 0,9192$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -4^\circ 18'$ ,  $n_D^{20} = 1,4635$ ; SZ. 1,16; EZ. 39,2; VZ. des acety-

lierten Öles 142; enthält 13,86% Ester, 41,29% Alkohole, 30,37% freies Menthol, 9,3% Menthon; l. in 3,2 Vol. A. bei 70°. — Öl aus *Mentha arvensis* var. *sativa* Hort., hellgelbes Öl in 0,45% Ausbeute, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,940;  $[\alpha]_D^{15} = -47^{\circ} 18'$ ;  $n_D^{20} = 1,4820$ ; SZ. 2,5; EZ. 22,4; AZ. 106,4; enthält 7,92% Ester, 24,88% freie u. 41,42 Gesamtalkohole. — Öl aus *Coriandrum sativum*, schwach gelblich, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,8810;  $[\alpha]_D^{15} = +11^{\circ} 12'$ , SZ. 1,4, EZ. 11,2; l. in 2 Vol. A. bei 70°. Enthält 61,6% *Linalool*; EZ. nach Acetylierung 201,6. (Riv. It. delle essenze e profumi 6. 99 bis 101.)

A. R. F. HESSE.

**Hans Wolff**, *Zur Frage der Bezeichnung von Terpentinenölen*. „Terpentinöl“ schlechthin, erst recht natürlich franz., amerikan., span. usw. ist Balsamöl u. darf nicht anderes sein. Jeder Zusatz gleich welcher Art bezeichnet ein anderes als Balsamöl, sei es Kienöl, Holzterpentinöl oder Celluloseöl. Will man unter den nicht zu den Balsamölen gehörenden „Terpentinölen“ eine Differenzierung machen, so sollte man das nicht nach der Bereitungsweise tun, sondern nach den Eigenschaften, etwa der Siedeskala oder ähnlichen Kennzahlen. (Farben-Ztg. 29. 1941 bis 1942.)

SÜVERN.

**Heinrich Trillich**, *Was ist Terpentinöl?* (Vgl. S. 2090.) Die Prodd. haben im deutschen Handel die Benennung zu führen, die im Interesse ihrer deutlichen Kennzeichnung notwendig ist. Kenn- oder sonstige Analysenzahlen können nicht maßgebend sein, sondern hauptsächlich das werkstoffliche Verh. bei der Verwendung. (Farben-Ztg. 29. 2041—42. München.)

SÜVERN.

**Hermann Gammay**, *Was ist Terpentinöl?* Die in Betracht kommenden Prodd. werden eingeteilt in Balsamterpentinöle, regenerierte oder entampherte Terpentinöle, Holzterpentinöle, Kienöle, Schwelöle, Cellulose- oder Sulfatterpentinöle. (Farben-Ztg. 29. 2042—44.)

SÜVERN.

**V. E. Grotlisch**, *Bericht über Verfahren zum Nachweise und zur Bestimmung von Verfälschungsmitteln des Terpentins*. Zum Nachweise u. zur Best. von Mineralöl, der gebräuchlichsten Form der Verfälschung, wurden das Verf. mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. das Verf. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. rauchender HNO<sub>3</sub> nachgeprüft u. beide Verf. als Einheitsverf. empfohlen. Zum Nachweise von *Kohlester* in Terpentinöl wird das Verf. von Grotlisch-Smith weiterer Prüfung empfohlen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 18—21. Washington D. C.)

RÜHLE.

**Justin Dupont und Louis Labaune**, *Bestimmung von Citronellal in Citronellöl*. (Amer. Perfumer 19. 257—58. — C. 1912. II. 389.)

A. R. F. HESSE.

**A. Reclaire**, *Über die Verwendung der Valerianate in der Parfümerie und die Analyse dieser Stoffe*. Bornyl- u. Menthylvalerianat liefern erst nach 5—6std. Kochen mit alkoh. KOH richtige VZ. Citronellylvalerianat ist etwas leichter verseifbar. Isoamyl-, Äthyl-, Benzyl-, Cinnamyl-, Cyclohexanyl-, Geranyl-, Laurinyl-, Octyl-, Phenyläthyl-, Phenylmethylcarbinyl- u. Santalylvalerianat sind leicht verseifbar u. geben bei der üblichen Verseifung richtige Werte. (Dtsch. Parfümerieztg. 10. 189—91. Hilversum, N. V. POLAK u. SCHWARZ.)

A. R. F. HESSE.

**Soc. Chimique des Usines du Rhône**, Paris, übert. von: **Jean Altwegg**, Lyon, *Herstellung von Lösungen flüchtiger Öle*. Man l. die flüchtigen Öle, z. B. Thymianöl, in Lsgg. von Salzen der Gallensäuren. — Diese Lsgg., die mit W. permanente Emulsionen ergeben, können direkt zur Behandlung von Wunden u. sonstige antisept. Zwecke verwendet werden. (A. P. 1483152 vom 11/4. 1922, ausg. 12/2. 1924.)

OELKER.

**Chemische Fabrik auf Actien (vormals E. Schering)**, Berlin, *Festmachen der Lösungen flüchtiger Stoffe*. Man läßt die flüchtigen Stoffe (Formaldehyd, Parfüme, Aroma) von Calciumlactat absorbieren u. macht die erhaltenen Lsgg. fest. (F. P. 547976 vom 27/2. 1922, ausg. 29/12. 1922.)

KAUSCH.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

P. Nottin, *Über die wissenschaftliche Kontrolle bei der Stärkefabrikation*. Bericht über die Möglichkeit der Verwendung wissenschaftl. Erkenntnisse in der Praxis der Stärkefabrikation. (Chimie et Industrie 1924. Sondernummer. 662—64.) GR.

J. F. Brewster, *Bestimmung der Gesamttrockensubstanz in den Produkten der Zuckersiedereien*. Zur Überprüfung der in den Vereinigten Staaten gebräuchlichen Methoden der Trockensubstanzbest. wurden Proben von künstlichem Sirup, reinem Rohrzuckersirup, Medium-Rohrzucker, -Rüben u. Füllmasse von verschiedenen Analytikern untersucht u. auf Grund der hierbei gewonnenen Ergebnisse neue Richtlinien für die Unters. dieser Prodd. festgelegt. Zur direkten Best. der Trockensubstanz wurden die mit W. verd. Proben entweder auf Bimsstein, Quarzsand (vgl. AIKIM, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 979; C. 1921. II. 452), Asbest (vgl. MEADE, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 924; C. 1922. II. 42), oder in Cu-Drahtschalen (vgl. SEIDENBERG, Ind. and Engin. Chem. 15. 737; C. 1923. IV. 905) verteilt u. bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 70° oder im W.-Trockenschrank oder im Spencerofen bei 105—110° getrocknet. Auf indirektem Wege wurde die Trockensubstanz durch Best. der D. mittels Spindel u. Pyknometer u. durch die refraktometr. Methode ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß die Mittelzahlen dem wirklichen Gehalt an Trockensubstanz entsprechen, zeigt die Binsteinmethode die genauesten Resultate, dann folgt absteigend die Trocknung im Spencerofen, die Sandtrocknung mit durchweg zu niedrigen Ergebnissen u. die etwas höheren Ergebnisse der Drahtschalenmethode. Diese Abweichungen können mit großer Wahrscheinlichkeit hauptsächlich den Unterschieden der Temp. u. des Druckes beim Trocknen zugeschrieben werden. Allgemein wird vorgeschlagen bei diesen direkten Bestst. 1 Gew.-Teil der Probe mit 1 Gew.-Teil W. zu verdünnen. Die aus der Best. der D. gewonnenen Ergebnisse sind niedriger als die sämtlicher direkten Trocknungsmethoden. Das entgegengesetzte Ergebnis zeitigte die refraktometr. Unters. Dagegen zeigte das Mittel dieser Methoden bei dem Rohrzuckersirup eine sehr gute u. bei den Rübenmassen u. der Füllmasse eine gute Übereinstimmung mit den Mittelwerten. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 354—64. New Orleans, Louisiana Sugar Exper. Stat.)  
BERJU.

P. Fleury und P. Tavernier, *Kann man Kupferacetat benutzen, um Glucose in Gegenwart von Lactose zu bestimmen?* BARFOED (Organ. qualitative Analyse, Kopenhagen 1881) hat angegeben, daß durch eine schwach essigsäure Cu-Acetatlg. wohl Glucose, innerhalb einer bestimmten Konz. aber nicht Lactose red. wird. Nachprüfung der Barfoedschen Angaben führten zu dem Ergebnis, daß dieser anscheinende Unterschied lediglich auf verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit beruht; wird das Erhitzen länger fortgesetzt, so red. Lactose ebenso wie Glucose. In alkal. Lsg. erfolgt die Red. von Glucose u. Lactose durch Cu-Acetat langsamer als durch Fehlingsche Lsg. In saurer Lsg. wird mehr Cu-Salz red. als in alkal. Verminderung der Cu-Acetatkonz. setzt die Reduktionsgeschwindigkeit herab. Verminderung der CH<sub>3</sub>COOH-Konz. vergrößert die Reduktionsgeschwindigkeit bei beiden Zuckern; Zusatz von CH<sub>3</sub>COONa setzt sie herab. Alle Einflüsse machen sich sowohl bei Glucose als auch bei Lactose geltend, die Unterschiede sind nur quantitativ. — Vf. haben versucht, das Barfoedsche Reagens zu verändern; sie benutzen eine Lsg. A., 65 g Cu-Acetat + 17 ccm Eg. (krystallisiert) auf 1000 ccm aufgefüllt u. B. 100 g Na-Acetat + 1 ccm Eg. auf 1000 ccm aufgefüllt. Zur Red. wurden angewandt: 20 ccm A. + 5 ccm B + Zuckerlsg., mit W. auf 35 ccm aufgefüllt; die Lsg. wird 10 Min. in sd. Wasserbad getaucht u. dann rasch abgekühlt. Glucose alleine wurde leicht red., auf Lactose wirkte das Reagens nicht ein, wenn die zu untersuchende Lsg. nicht mehr als 100 mg Lactose enthielt; in Ggw. von

Glucose jedoch wurden selbst bei dieser Lactosekonz. durchaus nicht stimmende Werte erhalten, da Lactose jetzt auch reduzierend wirkte. Chloride der Alkalien u. Erdalkalien setzen die Red. der neuen Lsg. durch Glucose erheblich herab, Sulfate oder Nitrate haben keinen Einfluß. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 225 bis 231.)

HABERLAND.

**Karl Philipp, Magdeburg, Herstellung von Raffinaden und Affinaden** aus Rohzuckerfüllmasse, dad. gek., daß die von ihren Mutter- oder Einbetsirupen abgeschleuderten u. mit verd. Mutter- oder gleichgerichtetem Sirup zu hoher Polarisation gedeckten Krystalle der einzelnen Würfe zu Raffinadeklären gel. werden. — Der von den Schleudern ablaufende, die Decke einschließende Muttersirup wird auf Nachprod. verkocht u. die darin enthaltenen Krystalle werden gleichfalls nach Abschleudering des Muttersirups (Melasse) mit verd. Muttersirup zu hoher Polarisation gedeckt u. getrennt oder gemeinsam mit den Krystallen des 1. Wurfs zu gleicher D. gel. Das Lösegut wird nun mit Blankit o. dgl. behandelt, filtriert u. auf Raffinaden verkocht. — Eine weitere Verbesserung dieses Verf. besteht darin, daß die von ihren Mutter- u. Einbetsirupen abgeschleuderten u. zweckmäßig mit verd. Mutter- oder gleichgerichtetem Sirup gedeckten Krystalle nachgeordneter Würfe mit zweckmäßig entsprechend verd. Abläufen voraufgehender Würfe eingemaischt u. der Fällmasse voraufgehender Würfe einverleibt bzw. gleichlaufend erneut geschleudert u. gedeckt bzw. wieder gedeckt werden. (D. R. P. 401990 Kl. 89d vom 25/11. 1923, ausg. 11/9. 1924.)

OELKER.

**Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengießerei A.-G. zu Magdeburg, Magdeburg-Sudenburg, Nachproduktarbeit in Zuckerfabriken**, dad. gek., daß in bekannter Weise durch Kornkochung erstes u. zweites Prod. erzielt wird u. hierbei die Verkochung des zweiten Prod. mit einem derartigen W.-Gehalt geschieht, daß der vom 2. Prod. erhaltene Ablauf stets nahezu 70% besitzt, worauf man in bekannter Weise diesen Ablauf blank verkocht u. durch Abkühlen in Sudmaischen u. nachfolgendes Zentrifugieren in Rohrzucker dritten Prod. u. Melasse zerlegt. — Das Verf. bezweckt, die Nachkampagne zu vermeiden. — Es gelingt, innerhalb von 8 Tagen aus Abläufen von 70,2 Quotienten eine Melasse von 61 Quotienten zu erhalten u. sogar von niedrigerem Quotienten, während man ein gleichmäßig krystallisiertes, gut schleudbares 3. Prod. erzielt. (D. R. P. 402848 Kl. 89d vom 4/12. 1921, ausg. 20/9. 1924.)

OELKER.

**Aktienges. für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Berlin** (Erfinder: Hans Julius Braun, Berlin), *Herstellung kalt quellender Stärke*, dad. gek., daß ein Gel oder eine Lsg. von Stärkeprodd. vernebelt u. durch ein nicht über 100° erwärmtes gasförmiges Mittel getrocknet wird. — 2. dad. gek., daß dem Gel oder der Lsg. Stoffe, z. B. NaOH, CH<sub>3</sub>-COOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zugesetzt werden, welche sit dünnflüssiger machen. — 3. dad. gek., daß Stoffe, die dem Endprod. bestimmte Eigenschaften verleihen sollen, z. B. MgCl<sub>2</sub>, Lcim-Seifenlsgg. u. dgl., dem Ausgangsprod. zugesetzt werden. — Die Stärkeprodd. werden in schonendster Weise getrocknet u. gleichzeitig in Form eines feinen Pulvers erhalten. (D. R. P. 401361 Kl. 89k vom 23/4. 1922, ausg. 5/9. 1924.)

OELKER.

**Chemische Fabrik Mahler und Supf Akt.-Ges., Berlin-Wilmersdorf, Herstellung kalt quellender Stärkeprodukte**, dad. gek., daß unterhalb der Verkleisterungstemp. quellende Stärkeprodd. einer Trocknung zweckmäßig bei Temp. über der Verkleisterungstemp. der Rohstärke unterworfen werden, wobei zur Vermeidung einer Dextrinbildung den Stoffen vor der Trocknung W. zugesetzt wird. (D. R. P. 403076 Kl. 22j vom 17/7. 1921, ausg. 20/9. 1924.)

OELKER.

**Heinrich Vulkan, Wien, Herstellung von Stärkeprodukten**, welche unterhalb der Verkleisterungstemp. quellbar sind, dad. gek., daß Stärke im trockenen Zustande

bei erhöhter Temp. mit so geringen Mengen *Formaldehyd* oder diesen verwandten Stoffen behandelt wird, daß nur eine nicht abgesätt. Stärkeverb. gebildet werden kann. — 2. dad. gek., daß 1. Stärke im trockenen Zustande durch Herst. einer nicht abgesätt. Stärkeverb. in ein unl., aber unterhalb der Verkleisterungstemp. quellendes Prod. übergeführt wird. (D. R. P. 403183 Kl. 22i vom 17/7. 1921, ausg. 23/9. 1924.)

OELKER.

**Auguste Boidin und Jean Effront**, Frankreich, *Nutzbarmachung stärkehaltiger Rückstände der Stärkefabriken*. Man hydrolysiert die N<sub>2</sub>-haltigen Stoffe einer M., deren sacharifizierende Diastasen zum Teil durch eine teilweise Neutralisation entfernt oder zum Teil durch eine teilweise paralytisch worden waren. Als Indicator wurde Helianthin verwendet u. die Hydrolyse durch Wrkg. eines Bacillus durchgeführt. Man neutralisiert zum Teil u. erhitzt, um die Stärke durch die Diastasen zu konvertieren. Die Kohlehydrate werden in Milchsäure durch das Milchsäureferment übergeführt u. die Milchsäure als kristallisiertes Mg-Lactat abgetrennt. Der übrig bleibende Sirup wird eingedampft. (F. P. 554104 vom 18/11. 1921, ausg. 5/6. 1923.)

KAUSCH.

**Trojan Powder Company**, New York, übert. von: **Walter O. Snelling**, Allentown, Pa., *Behandlung von Nitrokohlenhydraten*. Zwecks Verbesserung der Stabilität nitrirter Kohlenhydrate, wie Nitrostärke u. dgl., behandelt man sie mit schwacher Lsg. von SO<sub>2</sub> bei Temp. von über 60°, wodurch die instabilen Ester der Nitrokörper zerstört werden. (A. P. 1504986 vom 21/3. 1921, ausg. 12/8. 1924.) OE.

**A. R. Ling und D. R. Nanji**, Birmingham, *Herstellung von Amylopektin und Amylose bzw. Maltose aus Stärke*. Man läßt einen Stärkebrei gefrieren u. behandelt dann das Prod. mit W. oder einer verd. Alkalilsg. bei einer Temp. von 50—60°, um die Amylose in Lsg. zu bringen u. von dem Amylopektin zu trennen. Wenn Maltose erzeugt werden soll, behandelt man den gefrorenenen Stärkebrei mit einem Extrakt aus nicht gekeimten Cerealien oder mit daraus hergestellter Diastase bei einer 50° nicht übersteigenden Temp. u. trennt dann die gebildete Maltose von dem Amylopektin durch Lsg. in W. von 50—60°. Die Enzymbehandlung kann auch vor dem Gefrierprozeß erfolgen. (E. P. 217770 vom 28/6. 1923, ausg. 17/7. 1924.)

OELKER.

**René Damien und Jacques Jean Lucien Dior**, Frankreich, *Nutzbarmachung von Pektin- und cellulosehaltigen Pflanzen*. Man gewinnt die Pektin enthaltenden Stoffe durch Behandeln der vegetabil. Massen in der Wärme mit leicht angesäuertem W., trennt die feste M. ab, die fast reine Cellulose darstellt, neutralisiert in der Fl. die Spuren Säure durch Zugabe einer Base, konz. die Fl. je nach Wunsch, nachdem man Zucker o. dgl. zugesetzt hat u. erhält nach dem Abkühlen ein Gelée. (F. P. 551873 vom 23/9. 1921, ausg. 16/4. 1923.)

KAUSCH.

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

**S. R. Trotman und C. B. Wyche**, *Der Aminostickstoff von Wolle in Beziehung zur Chlorierung*. Wolle wurde in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 24 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temp. der Einw. von HNO<sub>2</sub> ausgesetzt u. die entwickelten Gase nach Absorption durch KOH, FeSO<sub>4</sub>- u. Pyrogallollsg. gemessen; nach Waschen mit W. wurde dieselbe Probe in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 2 Tage lang in HNO<sub>2</sub> liegen gelassen u. mit sd. CuCl-Lsg. behandelt; das entwickelte Gas wurde wie vorher gereinigt. Es fand in beiden Fällen B. von N<sub>2</sub> statt, woraus zu schließen ist, daß Wolle *aliph.* u. *aromat. NH<sub>2</sub>-Gruppen* enthält. Der gesamte NH<sub>2</sub>-N-Gehalt der Wolle beträgt etwa 0,78%. Der Gesamt-NH<sub>2</sub>-N-Gehalt ist größer als die Differenz im %-Gehalt des N in gewöhnlicher u. desaminierter Wolle, woraus zu schließen ist, daß wahr-

scheinlich auch NH-Gruppen in der Wolle vorhanden sind; mittels der Liebermannschen Rk. lassen sich diese Gruppen nicht nachweisen. Die Desaminierung hat auf Elastizität u. Dehnung keinen Einfluß, die Schrumpfung wird ebenso wenig beeinflußt. Cl<sub>2</sub> wird durch gewöhnliche u. desaminierte Wolle in demselben Betrage (24—35%) aufgenommen; bei letzterer findet anfangs sehr schnelle Aufnahme statt, die Absorption wird danach langsam u. gleichmäßig. Wahrscheinlich findet im Anfang Adsorption u. chem. Umsetzung statt, späterhin nur die letztere. Wird eine Wollprobe mit Chlorwasser gut durchtränkt bis die Adsorption beendet ist, Cl<sub>2</sub> danach durch angesäuertes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entfernt u. im Rückstande Cl<sub>2</sub> nach Auswaschen bestimmt, so enthielt sowohl gewöhnliche wie desaminierte Wolle noch 5,3—6,6% Cl<sub>2</sub>. Das Cl ist sehr fest gebunden; so gab eine so behandelte Probe nach 24std. Behandlung mit fließendem W. u. 2std. Kochen mit viermal erneuertem W. noch einen Gehalt von 0,6—0,7% Cl<sub>2</sub>. Während der Chlorierung der Wolle werden sowohl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als auch l. N-Verbb. gebildet; die letzteren sind Cl-haltig, ihre wss. Lsg. gibt die Biuretreakt. u. Ndd. mit Tanninlsg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 293 bis 295.)

HABERLAND.

**Friedrich von Höfle**, *Bayrische Papiergeschichte*. (Vgl. S. 1415.) Angaben über die Papiermühlen in Gaissa, Hals, die Keindl-Mühle, die Papiermühlen Grafenau, Zwiesel u. Koetzing, die Straubinger Papiermühle, die Gräfllich Seinsheimische Papiermühle in Sünching, ferner über die Oberpfalz, die Papiermühle der Reichsstadt Regensburg, die Mühle bei Laaber, in Oberölsbach, Hauritz, bei Freudenberg, den Lehenhammer, die Papiermühle Sigras u. auf Hammerphilippburg. (Papierfabr. 22. 342—44. 388—93. 427—29.)

SÜVERN.

**N. D. Ivanov**, *Die Zerstörung und Wiederherstellung der Leimfestigkeit von Papieren*. Geleimte Papiere, die den Strahlen eines elektr. Lichtbogens ausgesetzt waren, verlieren ihre Leimfestigkeit, die Luftdurchlässigkeit leidet aber nicht. Durch Bügeln mit einem h. Eisen oder durch Trocknen im Trockenofen bei 100° läßt sich die Leimfestigkeit wiederherstellen, das so behandelte Papier war elektr. geladen. Wurde geleimtes Papier bei 140° dem Lichte eines elektr. Lichtbogens ausgesetzt, so wurde die Leimung vollkommen zerstört u. ließ sich durch Bügeln nicht wiederherstellen. Papier, dessen Leimung durch das Licht eines elektr. Lichtbogens zerstört war, wurde unter rotem Glas dem Licht eines elektr. Lichtbogens ausgesetzt. Die Temp. zwischen Glas u. Papier erreichte 55°. Die Leimung wurde zum größten Teil wiederhergestellt. Papier wird durch Licht eines elektr. Lichtbogens stets gelber, Einlegen in 0,5%ig. Al-Sulfatlsg. u. Trocknen stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. (Bumazhnaia Promyshleust 2. 634—43. Papierfabr. 22. 437.)

SÜVERN.

**H. Selter** und **E. W. Hilgers**, *Abwasserreinigung durch Fischteiche mit besonderer Berücksichtigung der Zellstofffabrikablaugen*. Es wurde festgestellt, daß die organ. Substanzen der Ablaugen auch nach Vergärung des Zuckers in den Spiritusgewinnungsanlagen durch Bakterien u. andere Kleinlebewesen abgebaut werden. Sie sind für Fischteiche an sich nicht schädlich, nur besteht durch die S-Verbb. die Gefahr einer O<sub>2</sub>-Verarmung, weshalb starkes Verd. u. ständige Beobachtung des O<sub>2</sub>-Gehaltes Vorbedingung für diese sehr wirksame Art der Reinigung ist. Der Abbau der in den Zellstofflaugen vorhandenen S-Verbb. zu H<sub>2</sub>S nach Vermischen mit städt. Abwasser erfolgt nur langsam. Die Verwendung von derartigem W. für Fischteiche braucht daher auch bei längerem Aufenthalt u. auch bei Passieren eines Schlammbeckens nicht ausgeschlossen zu werden. (Arch. f. Hyg. 94. 264—75. Königsberg, Univ.)

SPIEGEL.

**Erik Hägglund**, *Untersuchungen über den Aufschluß von Fichtenholz mit Alkali und das Verhalten der verschiedenen in Lösung gegangenen Holzbestandteile bei der Druckerhitzung auf hohe Temperaturen*. Durch Ausfällen des Lignins aus einer

Schwarzlauge mit Säure (HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40—50°) u. Waschen des Nd. mit Ä. wurden 21,6% Lignin (bezogen auf das Holzgewicht) erhalten. Die erhaltene Menge stimmt gut überein mit der aus Sulfitablauge zu erhaltenden  $\alpha$ -Ligninmenge, u. es ist nicht ausgeschlossen, daß beide Prodd. im wesentlichen ident. sind. Ein Teil des Lignins (nach Berechnung des Vfs. 6,9%) bleibt auch nach dem Ansäuern noch in Lsg. Aus dem Filtrat der Ligninfällung wurden 18% des ursprünglichen Holzgewichts als Lactone u. Oxyssäuren isoliert. Dieses Gemisch bestand zu etwa 45% aus ersteren, zu 55% aus letzteren; aus den Oxyssäuren ließen sich 5% Milchsäure isolieren. Das reine Lignin (25 g) wurde in einem Hochdruckautoklaven mit NaOH (25 g in 150 cem W.) 1 Stde. auf 350° erhitzt; aus dem Reaktionsgemisch wurden isoliert 6,3% CH<sub>3</sub>OH (bezogen auf Lignin), 31% Kohle u. Pech, 7,44% CH<sub>3</sub>COOH u. 0,41% HCOOH. Werden Lignin u. NaOH im Verhältnis 2:1 (1,5-n. NaOH-Lsg.) analog behandelt, so werden erhalten: 9,5% CH<sub>3</sub>OH, 38% Kohle u. Pech, 8% CH<sub>3</sub>COOH u. 0,55% HCOOH; ist das Verhältnis 5:1 (2 g NaOH in 100 cem W.), so erhält man 3,5% CH<sub>3</sub>OH, 27% Kohle etc., 3,5% CH<sub>3</sub>COOH u. 0,75% HCOOH. Das Gemisch der Oxyssäuren u. Lactone wurde ebenfalls im Verhältnis a) 2:1 (1-n. NaOH) b) 1:1 (2,5-n. NaOH) c) 1:2 (4-n. NaOH) mit NaOH erhitzt; bei a) wurden isoliert (bezogen auf Oxyssäurengemisch) 11,5% CH<sub>3</sub>COOH + 0,44% HCOOH; bei b) 15,4% CH<sub>3</sub>COOH + 0,45% HCOOH; bei c) 19,2% CH<sub>3</sub>COOH + 0,44% HCOOH. — Wurde die Schwarzlauge direkt der Druckerhitzung unterworfen (1 Stde. bei 360°), so wurden, wenn auf 100 g Holz 4 bzw. 13,3 g NaOH zugesetzt worden waren, 7,1 bzw. 7,3 g CH<sub>3</sub>COOH erhalten; in diese Menge ist die von Anfang an in der Schwarzlauge enthaltene CH<sub>3</sub>COOH eingerechnet; ferner entstanden (bezogen auf Holzgewicht) ca. 2% HCOOH. Wird die druckerhitzte Lauge nach Eindampfen mit 25% CaCO<sub>3</sub> gemischt u. dest., so wurden, bezogen auf 100 g Holz 2,7—3,1 g Aceton erhalten, eine Ausbeute, die ca. 80% der theoret. entspricht. CH<sub>3</sub>OH war im Acetondestillat nicht nachweisbar. (Papierfabr. 22. Beilage Cellulosechemie 5. 81—87. Åbo [Finnland], Akademie.)

HABERLÄND.

Paul Heymans und George Calingaert, *Veränderung der Druckfestigkeit von Nitrocellulose-Campher-mischungen mit ihrer Zusammensetzung*. Bestst. von Druckfestigkeit u. Elastizitätsmodul mit Campher-Nitrocellulosemischungen verschiedenster Konz. ergaben ein Optimum bei einem Gehalte von 18% Campher. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 939—40. Cambridge [Mass.])

GRIMME.

G. J. Ritter, *Modifizierte Methode zur Cellulosebestimmung in Holz*. Vf. reduziert die Cl<sub>2</sub>-Behandlungen auf je 3 Minuten, bleicht hinterher mit SO<sub>2</sub>-Lsg., digeriert 2 Stdn. mit h. W. u. wäscht dann erst vollständig aus. Hierdurch wird die Celluloseausbeute erhöht. (Ind. and Engin. Chem. 16. 947—48. Madison [Wisc.])

GRIMME.

Minerals Separation Ltd., London, übert. von: Walter Broadbridge und Edwin Edser, London, *Behandlung von Emulsionen*. Um Emulsionen, z. B. Wollwaschwässer, in ihre Bestandteile zu zerlegen, behandelt man sie mit Luft, wodurch wie beim Schaumschwimmverf. ein Schaum erzeugt wird, welcher den einen Bestandteil (das Fett) enthält. (A. P. 1505944 vom 26/6. 1920, ausg. 26/8. 1924.) OEL.

Electro Bleaching Gas Company, New York, übert. von: John R. Mac Millan, New York, *Bleichflüssigkeit*. Man läßt Cl<sub>2</sub> in einem senkrechten Reaktionsturm gegen einen im Kreislauf nach abwärts fließenden alkal. Flüssigkeitsstrom strömen u. führt alkal. Fl. nahe dem Eintrittsort des Cl<sub>2</sub> in den Flüssigkeitsstrom ein. (A. P. 1483463 vom 2/12. 1921, ausg. 12/2. 1924.)

KAUSCH.

Heinrich Hirzel G. m. b. H., Leipzig-Plagwitz, *Vorrichtung zum Aufbringen von Streumitteln auf die Unterseite von wagrecht über einen Streutisch mit Streu-*

*mittelanhäufung bewegten, unprägnierten Pappenbahnen*, bei der das Streumittel aus einem Streumittelbehälter durch ein kolbenartig heb- u. senkbares Brett nach oben bewegt wird, dad. gek., daß der auf dem Streutisch angestaute Streumittelhaufen durch einen Schieber von dem Streumittelbehälter abtrennbar ist u. letzterer an den Seiten herausnehmbare Türen aufweist, durch welche bei gesenktem Kolbenbrett während der Arbeit Streumittel nachgefüllt werden kann. — Man vermeidet das Stillsetzen des Betriebes. (D. R. P. 402412 Kl. 8a vom 27/4. 1923, ausg. 18/9. 1924.) FRANZ.

**Paul Kraus**, Dresden, *Aufschließen von Stroh, Schilf u. dgl. mit Hilfe von HNO<sub>3</sub>*, ohne Druckkochung, dad. gek., daß man den Rohstoff im zerkleinerten Zustand mit konz. KNO<sub>3</sub>-Lsg. kocht, die freie HNO<sub>3</sub> enthält. — Es wird ermöglicht, den Rohstoff in einem 3—4-std. Kochvorgang so weit aufzuschließen, daß man durch Nachbehandlung mit h. verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. o. dgl. die Inkrusten u. sonstigen Nebenbestandteile leicht herauslösen kann, wonach die M. sich ohne Schwierigkeiten mechan. zerkleinern u. weiterverarbeiten läßt. (D. R. P. 391713 Kl. 55b vom 12/12. 1922, ausg. 18/9. 1924.) OELKER.

**Paul Kraus**, Dresden, *Aufschließen von Stroh, Schilf u. dgl. mit Hilfe von Salpetersäure ohne Druckkochung* nach Pat. 391713, dad. gek., daß das Rohmaterial zuerst mit kochend heißer, angesäuertem KNO<sub>3</sub>-Lsg. (oder HNO<sub>3</sub>-Lsg.) versetzt u. dann mit verd. KNO<sub>3</sub>-Lsgg., die freie HNO<sub>3</sub> enthalten, fertiggekocht wird. — Das Verf. des Hauptpat. wird abgekürzt u. vereinfacht. (D. R. P. 395191 Kl. 55b vom 6/5. 1923, ausg. 27/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 391713; vorst. Ref.) OELKER.

**L. Ubbelohde**, Karlsruhe, *Herstellung von Zellstoff aus Nadelholz*, dad. gek., daß die Kochung des verschiedenen Jahresringen angehörenden Weichholzes getrennt erfolgt. — Da die Zellstoffzellen der verschiedenen Jahresringe verschiedene Längen haben, ist es möglich, lang- u. kurzzeitigen Zellstoff, je nach Wunsch, zu erzeugen. (D. R. P. 403758 Kl. 55b vom 8/7. 1922, ausg. 2/10. 1924.) OELKER.

**Cellon-Werke Dr. Arthur Eichengrün**, Charlottenburg, *Herstellung von Formstücken aus Acetylcellulose*. (D. R. P. 393873 Kl. 39a vom 26/1. 1919, ausg. 10/4. 1924, 395083 Kl. 39a vom 26/1. 1919, ausg. 12/5. 1924, 395084 Kl. 39a vom 31/1. 1919, ausg. 14/5. 1924 u. 395104 Kl. 39a [Zus. Patt.] vom 26/1. 1919, ausg. 14/5. 1924. — C. 1921. IV. 533.) FRANZ.

**Glanzfäden-Akt.-Ges.**, Berlin und Petersdorf i. Rsgb., *Herstellung eines wolleartigen Gespinnstes aus Viscoselösungen* nach D. R. P. 389394, 1. darin bestehend, daß der Gehalt der Alkalicellulose an W. u. NaOH zusammen nur das doppelte Gewicht der Cellulose oder weniger beträgt. — 2. Vervollkommnung des durch D. R. P. 389394 geschützten Verf., darin bestehend, daß die frisch bereitete Alkalicellulose vor ihrer Behandlung mit CS<sub>2</sub> keinen Tempp. über 20° ausgesetzt wird. (D. R. P. 403845 Kl. 29b vom 7/4. 1918, ausg. 6/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 389394; C. 1924. I. 1464.) KAUSCH.

**Otto Faust**, Premnitz, *Herstellung eines Cellulosegels aus Viscose* nach D. R. P. 393293, dad. gek., daß man Cellulosegele mit W., dem Salze oder A. zugesetzt sind, gegebenenfalls unter Druck, erhitzt. — Die Cellulosegele werden hierdurch gereinigt, vollkommen durchkoaguliert u. unl. (D. R. P. 394755 Kl. 39b vom 8/7. 1921, ausg. 5/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 393293; C. 1924. I. 2843.) FRANZ.

**Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer** (Erfinder: **Georg Racky**, Uerdingen, Niederrh.), *Herstellung weicher Massen aus Celluloseestern*, bestehend in der Verwendung am Stickstoff alkylierter Arylide von Phenoxylessigsäuren als Weichhaltungsmittel. — Man erhält die Arylide durch Erhitzen von Phenoxylessigsäuren mit den alkylierten aromat. Aminen auf 250°, bis kein W. mehr entweicht, u. Dest. unter vermindertem Druck. Das aus techn. Kresol u. Chloressigsäure gewonnene Gemisch der drei Isomeren Kresoxylessigsäure liefert beim Er-

hitzen mit Äthylanilin ein fl. Reaktionsprod., Kp., 205°. (D. R. P. 395703 Kl. 39b vom 16/9. 1922, ausg. 22/5. 1924.) FRANZ.

**Gustav Leysieffer**, Troisdorf, *Herstellung von unentflammaren, plastischen Massen aus den Estern oder Äthern der Cellulose*. (D. R. P. 396051 Kl. 39b vom 28/9. 1920, ausg. 23/5. 1924. — C. 1924. I. 981.) FRANZ.

**Fritz Schmidt**, Troisdorf b. Köln a. Rh., *Herstellung von Gebrauchsgegenständen aus Abfällen von plastischen Massen aus Cellulosederivaten*. (D. R. P. 400675 Kl. 39a vom 14/10. 1922, ausg. 15/8. 1924. — C. 1924. I. 715.) FRANZ.

**The Nitrogen Corporation**, Providence, Rhode Island, V. St. A., *Herstellung von Suspensionen oder Lösungen von Cellulosenitrat*. (D. R. P. 402753 Kl. 39b vom 27. 1922, ausg. 19/9. 1924. A. Prior. 23/12. 1921. — C. 1923. II. 871.) FRANZ.

**The Celluloid Company**, übert. von: **William G. Lindsay**, Newark, New Jersey, *Schwerbrennbare Celluloseestermassen*. Man vermischt Celluloseacetat mit Triarylphosphat u. CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O. (A. P. 1493209 vom 25/4. 1922, ausg. 6/5. 1924.) FRANZ.

**Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer**, Uerdingen, Niederrh., *Erfinder: Georg Racky*, *Herstellung von Kunststoffen, Filmen, Lösungen u. dgl. aus Acetylcellulose*, darin bestehend, daß man dieser, gegebenenfalls in Anwesenheit flüchtiger Lösungsm., solche Ester des Glycerins zusetzt, in denen die Hydroxylgruppen des Glycerins zum Teil durch arom., zum Teil durch niedrigere aliph. Carbonsäuren verestert sind. — Man stellt die gemischten Ester her, indem man ein- oder zweifach durch arom. Carbonsäure verestertes Glycerin mit Essigsäureanhydrid behandelt, man kann auch einheitliche Ester, wie Monobenzoyldiacetyl-glycerin anwenden; die Ester sind farblose in W. unl., im Vakuum unzersetzt destillierbare Fl. Sie gelatinieren bezw. lösen im Gemisch mit Lösungsm. Acetylcellulose. (D. R. P. 402752 Kl. 39b vom 25/1. 1922, ausg. 19/9. 1924.) FRANZ.

**Eastman Kodak Company**, übert. von: **Edward S. Farrow Jr.**, Rochester, New York, *Celluloseätherlösungen und -massen*. Man löst 1 Teil einer in W. unl. Äthylcellulose in 3—6 Teilen eines Gemisches von CH<sub>3</sub>OH, Methylacetat u. Diphenylamin. Die Lsg. dient zur Herst. von Filmen. (A. P. 1494475 vom 7/7. 1922, ausg. 20/5. 1924.) FRANZ.

**Elektrizitätswerk Lonza Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Linoleum*. (D. R. P. 395706 Kl. 39b vom 19/11. 1921, ausg. 23/5. 1924. — C. 1923. II. 871.) FR.

**Josef Weißenrieder**, München, *Verfahren zum Vorbereiten von Linoleum o. dgl. fetthaltigen Unterlagen zum Bemalen*, dad. gek., 1. daß auf der Unterlage eine aus essigsaurer Tonerde u. Gummi arabicum bestehende Lsg. aufgestrichen wird, welche man eintrocknen läßt, 2. daß die Mischung aus zwei Teilen käuflicher Lsg. von essigsaurer Tonerde u. einem Teil Gummi arabicum unter Zusatz von etwas Essig besteht. — Das hiernach vorbehandelte Linoleum läßt sich mit Öl-, Tempera- oder Wasserfarben bemalen. (D. R. P. 402598 Kl. 75c vom 31/8. 1923, ausg. 18/9. 1924.) FRANZ.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Erfinder: Gerhard Balle*, Frankfurt a. M., *Herstellung von plastischen Massen aus Celluloseestern*, dad. gek., daß man die Celluloseester unter Zusatz von Alkyl-, Oxalkyl-, Aralkyl- u. Arylthern des o,o'-Dimethylol-p-kresols oder Estern aliph. u. arom. Säuren u. Arylsulfosäuren desselben oder gemischter Verbb., welche zum Teil Äther, zum Teil Ester sind, nach den üblichen Methoden verarbeitet. — *Methoxylverb.* des o,o'-Dimethylol-p-kresols, F. 106°, *Triacetyl-o,o'-dimethylol-p-kresol*, durch Dest. im Vakuum gereinigt, farb- u. geruchloses Öl, Kp., 212°, *Diacetyl-o,o'-dimethylol-p-kresol-p-toluolsulfosäureester*, Krystalle aus verd. A., F. 63°. Die genannten Verbb. besitzen eine gute Gelatinierfähigkeit für Celluloseester; man kann Prodd. von der Beschaffenheit des Camphercelluloids bis zu den weichsten, für die *Kunstleder-*

fabrikation geeigneten Filmen herstellen. (D. R. P. 395704 Kl. 39 h vom 31/7. 1921, ausg. 23/5. 1924.) FRANZ.

Wilhelm Rautenstrauch, Trier, und C. Trenzen, Venlo, Holland, *Herstellung von Kunstleder*. (D. R. P. 399952 Kl. 81 vom 5/12. 1922, ausg. 31/7. 1924. — C. 1924. I. 1605.) FRANZ.

Ernest Foster, Australien, *Trocknen von Casein*. Dicke Milch wird in Gw. von h. Luft gegen eine Wand geschleudert, fließt dann herab, wird von neuem gegen die Wand geschleudert usw. u. dann durch ein Sieb geschickt. (F. P. 557716 vom 23/10. 1922, ausg. 14/8. 1923.) KAUSCH.

Frederic William Vesey Fitzgerald, Quedgeley, England, *Herstellung plastischer, fester oder formbarer Massen*. (D. R. P. 394330 Kl. 39 b vom 6/8. 1920, ausg. 17/4. 1924. — C. 1922. II. 1116.) FRANZ.

Gottfried Prange und Heinrich J. Zumpe, Hamburg, *Herstellung von wetterfesten Hochglanzbuchstaben* zur Verwendung für Firmen- u. Reklameschilder, d. d. gek., daß in üblicher Weise hergestellte u. abgeputzte Holzbuchstaben zwecks Aufbringung einer Grundmasse aus Kreide, Chinaclay u. Leim zunächst sorgfältig mit h. Ochsen-galle imprägniert werden, worauf der getrocknete Kreidegrund in bekannter Weise mit Poliment geglättet, darauf entweder durch Auflegen von Gold oder durch Verwendung von Silberfolie unter nachträglichem Überziehen mit sogenanntem Goldlack vergoldet u. alsdann zwecks Erzielung eines wetterfesten Überzuges mit Kopal- oder Bernsteinlack überstrichen wird. — Die so hergestellten Buchstaben sind billiger u. dauerhafter als solche aus Metall. (D. R. P. 401942 Kl. 75 c vom 20/10. 1922, ausg. 11/9. 1924.) FRANZ.

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

Kwan-Ichi Omori, *Tieftemperaturverkohlung und ihre Anwendung auf Brennstoffprobleme in Japan*. Die Vergasung von Kohle bei tiefen Temp. hat in Japan erst eigentlich seit 1920 Erfolge gezeitigt, die für die Zukunft der japan. Kohle wichtig werden können. Schwierigkeiten kommerzieller Art haben bisher eine weitere Ausbreitung der Verff. jedoch noch verhindert. (Fuel 3. 360—66. Sheffield, Univ.) HABERLAND.

F. S. Sinnatt und L. Slater, *Ausbreitung einer Verbrennungszone in pulverisierter Kohle*. II. *Die Minimumtemperatur für die Verbrennung*. (I. vgl. Fuel 2. 211 [1923]). Ein Metallzylinder, mit drei übereinanderliegenden seitlichen Öffnungen zur Aufnahme von Thermometern u. mit Luftzu- u. -ableitung an beiden Enden versehen, wurde mit Kohlenstaub gefüllt u. dieser am oberen Ende entzündet; der Metallzylinder war  $5\frac{1}{2}$  inch. lang. Während der Verss. wurden wechselnde Luftmengen durchgesaugt. Aus den Tabellen des Originals ergibt sich, daß mit steigender Luftzufuhr während der Oxydation auch höhere Temp. erreicht werden. Gehen 4,4—6,34 cem Luft im Laufe 1 Stde. hindurch, so findet durch die ganze M. des Staubes die Oxydation bei annähernd gleichen Temp. statt. Sinkt die Luftmenge unter 4,4 cem, so setzt sich die Oxydation nicht durch den ganzen Zylinder fort; über 6,34 cem findet lebhaftere Verbrennung statt. Die Oxydation innerhalb der genannten Luftgrenzen geht sehr langsam vor sich. Das oxydierte Prod. kann, wenn genügend Luft vorhanden ist, um die Temp. auf 270° zu bringen, heftige Oxydation erleiden, so daß vollständige Verbrennung eintritt. Als niedrigste Temp., bei der Oxydation eintritt u. allmählich durch den ganzen Zylinder fort-schreitet, wurden 130° festgestellt. (Fuel 3. 350—55. Sheffield, Univ. u. Westminster, Fuel Res. Board.) HABERLAND.

O. O. Malleis, *Zellstruktur von Nebenproduktenkoks*. Stücke von Verkokungen der verschiedensten Kohlsorten wurden in besonderen App. zerkleinert u. die so vorbereiteten Proben u. Mk. untersucht. Man beobachtet dabei für jede Kohlsorte

ein typisches Bild. Näheres im Original. (Ind. and Engin. Chem. 16. 901—4. Pittsburg [P. A.]) GRIMME.

**Maercks und Otten**, *Neuzeitliche Kohlenwäschen*. Beschreibung des heute eingehaltenen Arbeitsganges, der Kohlenwäschen u. neuer Spezialmethoden, der Schwimmaufbereitung von Kohlenschlämmen (Flotation) zur Verringerung der Waschverluste u. der Rheo-Kohlenwäsche (Stromwäsche). (Arch. f. Wärmewirtsch. 5. 195—99. Bochum.) BÖRNSTEIN.

**W. Funcke**, *Die Gewinnung von Peck und Teerölen sowie von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Kokereigasen nach den Verfahren von Walter Feld*. FIELDS Methoden zur Abscheidung der Teerbestandteile aus den Gasen durch fraktionierte Kühlung u. Kondensation, u. des NH<sub>3</sub> u. SH<sub>2</sub> nach dem Polythionatverf. werden beschrieben. Über die mehrjährigen Betriebsverss. mit den Verff. auf dem Gaswerk in Königsberg u. den Kokereien der Zechen Sterkrade u. Fröhliche Morgensonne, die z. T. infolge der Kriegsverhältnisse abgebrochen werden mußten, wird berichtet. Schließlich werden die Bedingungen entwickelt, unter denen die dauernde Anwendung in der Praxis möglich erscheint. (Glückauf 60. 835—40. 868—76. 897—905. Oberhausen.) BÖRNSTEIN.

**D. Engelhart Wiesdorf**, *Die Abscheidung von Benzol aus Leuchtgas mittels aktiver Kohle*. Beschreibung des Verf. der Benzolgewinnung aus Leuchtgas mittels aktiver Kohle u. Vergleich der Methode mit der der Auswaschung mittels Teeröl u. der für beide nötigen Aufwendungen. (Chaleur et Ind. 5. 443—47. Wiedenheim.) BÖRNSTEIN.

**A. O. Jurkow**, *Aromatische Kohlenwasserstoffe der Erdöle von Maikop und Grosnyi und ihre Isolierung*. Das für die Kriegszwecke erforderliche Toluol wurde aus entsprechenden Fraktionen des Erdöls durch Rektifikation u. Nitrierung gewonnen. Das Erdöl von Maikop enthält 2,5%, das von Grosnyi 1,5% Toluol. (Nefljanoe i slancevoe Chozjajstvo 6. 661—69.) BIKERMAN.

**F. W. Lane und E. W. Dean**, *Viscositäts-Temperaturkurven der Fraktionen von typischen amerikanischen Rohölen*. Die Gesetzmäßigkeiten zwischen Viscosität u. Temp. werden dargelegt u. an Beispielen erläutert. (Ind. and Engin. Chem. 16. 905—11. Washington [D. C.]) GRIMME.

**T. T. Gray und M. R. Mandelbaum**, *Katalytische Behandlung von Crackdestillaten in der Dampfphase*. Läßt man die Dämpfe von Crackdestillaten über einen geeigneten Katalysator streichen, so polymerisieren die Diolefine zu dunkelgefärbten viscosen Ölen, welche als Schmieröle gebraucht werden können, während Gasolin in bester Reinheit gewonnen wird. Als Katalysator eignet sich gut *Fullererde*. (Ind. and Engin. Chem. 16. 913—16. Newark [N. J.]) GRIMME.

**Werner Borrmann**, *Ein neues Verfahren zur Destillation von Erdölen*. Die apparative Anlage u. die Arbeitsweise der Einrichtung werden ausführlich beschrieben (Abbildung im Original). Das Verf. beruht auf kontinuierlicher Dampfdest. des Erdöls mit kurzer Erhitzungsdauer. Das Rohöl wird in verhältnismäßig schwachem Strahle stetig durch ein Heizrohrsystem geleitet, so daß immer nur 100—200 l im Heizraum sich befinden u. kein Ölteilchen länger als wenige Min. der Erhitzung ausgesetzt ist. Hat der Ölstrom im Erhitzer die erforderliche Temp. erreicht, so wird er in eine besonders konstruierte Destillierkolonne eingeführt u. mit überhitztem Wasserdampf im Gegenstrom kontinuierlich dest. — Die Anlage ermöglicht es, das Rohöl in scharf getrennte reine Fraktionen zu zerlegen u. gestattet die Isolierung folgender Prodd.: Asphalt, Zylinderöl, Maschinenöl I u. II, Spindelöl I u. II, Gasöl I u. II, Putzöl, Gasöl III, Petroleum I u. II, Schwer-, Mittel- u. Leichtbenzin. Zwischenprodd. werden nicht erhalten; die Ölausbeute ist prakt. 100%, die Destillate zeichnen sich durch helle Farbe u. Wasserfreiheit aus. Rentabilitätsberechnungen im Original. (Petroleum 20. 1417—22. Essen.) HA.

**H. C. P. Weber und R. H. Wynne**, *Halogenkohlenwasserstoffe als Dielektrika Die Wirkung auf den Flamm- und Brennpunkt von Transformatorenölen*. Die durch Zusatz von Cl-haltigen KW-stoffen zu zwei Transformatorenölen „Lectrosal“ u. „Hi Flash“ hervorgerufene Änderung von Brenn- u. Flammpunkt dieser Öle wird experimentell festgestellt. Siehe Tabellen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 7 Seiten Sep.) PINCAS.

**Fritz Frank**, *Beobachtungen über die Ursachen der Veränderung der Schmier- und Isolieröle im Gebrauch*. Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse in genannter Richtung ausgeführter Arbeiten. Als Hauptübel bei der Veränderung des Schmieröls in Turbinenbetrieben hat sich der Sauerstoff erwiesen, der aus dem Öl Säuren u. sekundäre Zersetzungsprodd. bildet. Die Einw. von O<sub>2</sub> wird noch dadurch vergrößert, daß die entstandenen Säuren mit dem Lagermetall oder dem Fe der Welle Metallverb. bilden; die Lagermetalle sind zum Teil Kontaksubstanz, die die O<sub>2</sub>-Übertragung befördern. Mechan. Schädlinge (Holz, Sand, Putz wolle etc.) die im veränderten Öl sich auch finden, könnten leicht ausgeschlossen werden. Die gebildeten Zersetzungsprodd. lassen sich durch Behandeln des Öls mit CH<sub>3</sub>OH bequem entfernen, wodurch ein Raffinat mit den ursprünglichen Eigenschaften des Öls erhalten wird. Der CH<sub>3</sub>OH-Extrakt enthält je nach der Anwendungsdauer des Öls mehr oder weniger abgebaute Säuren; am häufigsten sind Säuren der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n-8</sub>O<sub>3</sub>. Ob durch direkte Luftoxydation des Öls auch CH<sub>3</sub>COOH gebildet wird, hat sich noch nicht entscheiden lassen. Die anfangs entstehenden Säuren sind fl., verharzen jedoch rasch u. gehen zum mindesten in Lactone über. — Bei Ölen, die als *Isoliermaterial* für Transformatoren gebraucht werden, macht sich der schädigende Einfluß von O<sub>2</sub> in gleicher Weise geltend: die harzigen im Öl gel. Massen, sowie die Schlammteile sind Oxydationsprodd. des Öls. Durch Behandlung mit CH<sub>3</sub>OH können auch diese Öle wieder verwendungsfähig gemacht werden. Auf das Transformatorenöl wirkt auch das eingebaute Holz ungünstig. Bei der Trocknung des Holzes zwecks Regeneration des Transformators bilden sich Destillate, die eine relativ hohe Säurezahl haben u. die nachgewiesenen Oxysäuren, sowie HCOOH u. Valeriansäure sind wohl in erster Linie Zersetzungsprodd. des Holzes. (Petroleum 20. 1488—93. Berlin.) HABERLAND.

**Frederick Nathan**, *Tetralin. Seine Geschichte, Herstellung und Anwendung als Brennstoff für innere Verbrennungsmaschinen*. (Fuel 3. 346—49. Westminster. Fuel Research Board.) HABERLAND.

**T. A. Boyd**, *Relative Wirkungen einiger Stickstoffverbindungen auf die Explosion in Maschinen*. Von allen untersuchten Verb. erwiesen sich als am stärksten die primären u. sekundären Amine, von diesen wiederum die Arylamine oder solche, welche eine Arylgruppe enthalten. (Ind. and Engin. Chem. 16. 893—95. Dayton [Ohio].) GRIMME.

**Robert F. Kohr und Lucinthia Butler**, *Wärmeleitung bei der Wasserkondensation von Maschinenauspuffgasen*. Beschreibung u. Wrkg. eines App. zur Kondensation des W. aus Auspuffgasen von Motoren gasgefüllter Luftschiffe. Das aufgefangene W. soll zum Gewichtsausgleich für den verbrannten Motorbrennstoff dienen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 885—88. Washington [D. C.]) GRIMME.

**C. Norman Kemp**, *Die Analyse der Kohle mittels X-Strahlen. Wissenschaftliche und technische Anwendung des Verfahrens*. Vf. hat Kohle mittels Röntgenstrahlen photograph. u. stereoskop. u. mittels eines Elektroskopes in einer Ionisierungskammer auf ihre D. u. dadurch auf mineral. Beimengungen untersucht. Das Vf. gestattet Schlüsse auf die Struktur der Kohle u. auf den Aschegehalt u. ermöglicht das Schlemmverf. von Kohle zu verfolgen. (T. of the Institution of Mining Engineers 67. 59; Chimie et Industrie 12. 233—49.) JUNG.

**C. F. Mabery**, *Löslichkeit von Petroleumkohlenwasserstoffen*. Bei der Best. ist es von größter Wichtigkeit Verdunstungsverluste zu vermeiden. Vf. erreicht dies durch Verwendung von 2 mit Stopfen verschließbaren Schüttelrohren, welche ein seitliches Abflußrohr besitzen. Man beschickt das eine, nach Verschließen des Ablaufrohres, mit einer gewogenen Menge der Probe u. dem Lösungsmittel (A. + Ä. 1 : 1 bzw. 2 : 1), verschließt mit dem Stopfen, schüttelt kräftig um u. läßt 2 Stdn. stehen. Dann verbindet man die gewogene zweite Röhre mit der ersten, läßt einen Teil der Lsg. überlaufen, verschließt den Ansatzstutzen u. wägt. Beide Verschlüsse lösen u. Lösungsm. bei 110° verjagen, abkühlen u. wägen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 937. Cleveland [Ohio].)

GRIMME.

**R. L. Brown und H. G. Berger**, *Wirkung von Inden bei Naphthalinbestimmungen mit Pikrinsäure*. In *Kokereigas* u. *Wassergas* befinden sich Naphthalin u. Inden, welche beide charakterist. unl. Pikrate geben, so daß die Best. von Naphthalin nach der Pikratmethode bei Ggw. von Inden zu hohe Werte lieferte. Mit nachstehender Abänderung ist die Methode trotzdem brauchbar: Man filtriert die ausgefallenen Pikrate ab u. trocknet sie möglichst durch Pressen zwischen Filtrierpapier. Die Hälfte wird in 15 ccm Bzl. gel. u. nach Zusatz von 5 ccm W. mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen alizarinsulfosaures Na titriert. Das Bzl. enthält dann freies Inden u. Naphthalin. Abgießen u. wss. Fl. nochmal mit 10 ccm Bzl. ausschütteln, benzol. Lsgg. vereinigen, mit CaCl<sub>2</sub> trocknen u. Inden bromometrisch bestimmen. 1 Mol. Br<sub>2</sub> = 1 Mol. Inden. (Ind. and Engin. Chem. 16. 917—21. Pittsburgh [P.A.] Gr.)

**E. Ott**, *Über exakte gasanalytische Methoden zur Analyse gasförmiger Brennstoffe*. (Vgl. Journ. f. Gasbeleuchtung 63. 267; C. 1920. IV. 397.) Als Ergänzung der früher veröffentlichten Verss. hat Vf. gemeinsam mit **Ernst Scherb** Unterss. über die Verbrennbarkeit von Gasen über CuO angestellt, die zu folgenden Ergebnissen führten: H<sub>2</sub> verbrennt schon bei 220° vollständig. CO verhält sich ebenso, falls das gebildete CO<sub>2</sub> sofort absorbiert wird; ist dies nicht der Fall, so ist bis 295° stets ein Rest CO vorhanden. CH<sub>4</sub> verbrennt bei 295° nicht. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ist bei 295° etwas verbrennbar; auch bei 220° konnte eine kleine Kontraktion festgestellt werden. Bzgl. der fraktionierten Verbrennung von synthet. Gasgemischen ergibt sich folgendes: Die Summe der berechneten Mengen brennbarer Gase stimmt mit der gefundenen Vol.-Abnahme überein, falls CuO mit dem Quarzrohr nicht in Berührung kommt (Asbestpapier). Auch die Einzelresultate sind so gut wie bei der Verbrennung mit Pt oder O<sub>2</sub>, wenn sie nicht aus Verbrennungs-CO<sub>2</sub> ermittelt werden. Muß dies geschehen, so ist der gefundene Wert zu klein. — Bzgl. der Best. schwerer KW-stoffe in Leuchtgas u. anderen Gasen wurde gemeinsam mit **Hans Deringer** gefunden, daß die 25%ig. rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dem konz. Br.-W. vorzuziehen ist. Eine mit Glasstäben gefüllte Pipette (unbeweglich) ist der gewöhnlichen beweglichen vorzuziehen, weil sie Absorptionen u. Desorptionen einschränkt. Trotz Verwendung von Oleum sind die Resultate einer vollständigen Analyse in absol. Beziehung infolge physikal. Lösungserscheinungen während der Absorption der schweren KW-stoffe nicht befriedigend. Um die Absorption von O<sub>2</sub> durch P zu unterdrücken ist ein %-Gehalt von über 6% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> erforderlich. Die Absorption von CO durch ammoniakal. CuCl erfolgt am besten bei Beachtung folgender Vorschriften: die CuCl-Lsg. ist immer frisch in Mengen von 2 ccm zu verwenden. Das Gas ist nur einmal 1 Min. lang mit der Fl. zu behandeln; bei hochprozentigen Gasen muß dieses Verf. 6—7-mal wiederholt werden. Um NH<sub>3</sub> aus der Benetzungsfll. nicht entweichen zu lassen, muß das Gas vor dem Waschen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je 5 Min. in der Bürette verweilen. Bzgl. Reindarst. von CH<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sei auf die Darst. des Originals verwiesen. (Helv. chim. Acta 7. 886—98. Gaswerk Zürich.)

HABERLAND.

**Gas Producer and Engineering Corporation**, New York, V. St. A., *Gasreiniger*, bestehend aus einem Skrubber u. einer Reinigungskammer, deren die Trennung von dem Skrubber vermittelnde Scheidewand mit einer oberen Öffnung versehen ist, dad. gek., daß die Reinigungskammer mit einer Mehrzahl von einen gewundenen Gaskanal bzw. gewundene Gaskanäle bildenden Wänden versehen ist, die am Eintrittsende mit Reinigungswasser gespült werden, das von einem an der Oberseite des Skrubbers vorgesehenen gelochten Rohr zugeführt wird, welches W. einen wesentlichen Teil auch nach unten in das Reinigungsmaterial abgibt, mit welchem der Skrubber gefüllt ist. — Die Gasreinigung erfolgt unter gleichzeitiger Erniedrigung der Temp. des aus dem Erzeuger kommenden Gases. (D. R. P. 402735 Kl. 26d vom 17/12. 1921, ausg. 19/9. 1924.) OELKER.

**The Kansas City Gasoline Company**, übert. von: **Frank E. Wellmann**, Kansas City, Kansas, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Die zu spaltenden Petroleumkohlenwasserstoffe fließen rasch durch Röhren, die in einer Feuerung eingebaut sind, u. werden dort auf Spalttemp. erhitzt, die KW-stofföle gelangen dann in weitere Röhren, wo sich infolge der verringerten Geschwindigkeit die beim Spalten gebildete Kohle abscheiden kann; das Öl gelangt dann wieder in die engen Röhren. Sobald das Spalten weit genug vorgeschritten ist, werden die KW-stoffe aus den Absetzröhren abgelassen. (A. P. 1478413 vom 11/4. 1920, ausg. 25/12. 1923.) FRANZ.

**Erskine D. Warren**, Bronxville, übert. von: **The U. S. Gasoline Manufacturing Corporation**, New York, übert. von: **William John Knox** und **Arthur Robins Speer**, New York, *Gewinnung von Kohlenwasserstoffen*. Man leitet einen fl. KW-stoff, nachdem man ihn erhitzt hat, durch einen Ölbrunnen, wobei man die Temp. des KW-stoffs so regelt, daß sie hoch genug ist, um ein gewünschtes Prod. aus dem Öl des Brunnens zur Verdampfung zu bringen. Der fl. KW-stoff kann dem Brunnen selbst entnommen werden. (Can. P. 235493 vom 23/10. 1922, ausg. 6/11. 1923.) OELKER.

**Fritz Schwarz**, Zehlendorf, Wannseebahn, *Reinigung von Roherdölen* u. dgl. durch Raffination mit Basen, 1. gek. durch die Verwendung von Salzen, organ. oder anorgan. Säuren oder von Saccharaten bzw. Phenolaten in fester Form oder als Lsgg. in einer solchen Konz., daß die Verunreinigungen ausgeschieden bzw. ausgefällt u. niedergeschlagen werden. — 2. gek. durch die gleichzeitige Verwendung von Säuren, wie beispielsweise Naphthensäuren, die mit den vorhandenen Basen Salze bzw. Seifen bilden oder aber fertiger Seifen. — Es werden nur die Verunreinigungen beseitigt, ohne daß das Öl selbst eine nennenswerte Veränderung erfährt. (D. R. P. 403134 Kl. 23b vom 8/1. 1922, ausg. 23/9. 1924.) OELKER.

**Fritz Schwarz**, Zehlendorf, Wannseebahn, *Reinigung von Roherdölen* u. dgl. nach Pat. 403134, gek. durch die Verwendung von Seifen bzw. seifenartigen Stoffen u. so großen Alkalimengen, daß ein seifenfreies gereinigtes Öl erzielt wird. — Die gemäß dem Hauptpat. verwendeten Salze sind entbehrlich. (D. R. P. 403135 Kl. 23b vom 2/12. 1922, ausg. 23/9. 1924. Zus. zu D.R.P. 403134 vorst. Ref.) OELKER.

**Arthur Schulze**, Dresden, *Messung des Kohlen säuregehalts von Gasen mit Hilfe des spezifischen Gewichts*, indem das Gas in ein Standrohr gebracht u. der von jenem auf eine Fläche ausgeübte Druck gemessen wird, dad. gek., daß das zu untersuchende Gas stoßweise in das sehr hohe offene Standrohr eingedrückt wird u. daß die Messung bei stillstehender Gassäule erfolgt. — Im Gegensatz zu den bekannten mit Hilfe der D. arbeitenden Verff. werden genaue zuverlässige Ergebnisse erhalten. (D. R. P. 402665 Kl. 421 vom 28/7. 1923, ausg. 17/9. 1924.) KÜHLING.