

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I.

Nr. 3.

21. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Pamflow, W. J. Pastanogow. Nachruf u. Bibliographie. Geb. 1885 im Gouvernement Perm, Doktorpromotion in Zürich 1915, gest. 25/4. 1924 in Iwanowo-Wosnessensk. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosnessensk 8. 3—5. 1924.) BIKER.

C. G. Bedreag, Physikalisches System der Elemente. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 766—68. 1924. — C. 1924. II. 1877.) BIKERMAN.

Rudolf Wegscheider, Bemerkungen zu der Abhandlung von Friedrich Thiersch „Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen“. Die von THIERSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 175; C. 1924. II. 2382) für Folgerkk., die er mit Unrecht „gekoppelte Rkk.“ nennt, gefundene Gleichungen finden sich schon in der älteren Literatur (vgl. z. B. WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Chemie 36. 477; C. 1915. II. 454.) (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 55—56. 1924. Wien, Univ.) BIKERMAN.

J. A. Christiansen, Über die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen in Lösungen. Bei Gasrkk. führt jeder (der Größenordnung nach) Zusammenstoß zur Wechselwrkg. (vgl. CHRISTIANSEN u. KRAMERS, Ztschr. f. physik. Ch. 104. 451; C. 1923. III. 879), in Lsgg., wie die vorliegenden Literaturangaben lehren, steht die Zahl der erfolgreichen Zusammenstöße um mehrere Zehnerpotenzen hinter der Anzahl der Zusammenstöße zurück. Da die Rolle des ster. Faktors (Ω) in Gasen u. Fl. kaum verschieden sein kann, sieht Vf. die Ursache der Erfolglosigkeit in der „induzierten Inaktivierung“ der krit. Komplexe seitens des Lösungsm.; ein auf den krit. Komplex treffendes Lösungsmittelmol. nimmt einen Teil der aufgespeicherten Energie des Komplexes u. beraubt ihn somit seiner Reaktionsfähigkeit. Ist ρ die Geschwindigkeit der spontanen Umwandlung des krit. Komplexes, C die Konz. aller anwesenden Moll. in der Nähe desselben, η ein Zahlenkoeffizient, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Komplex wirklich reagiert, von der Form $\rho/(\rho + \sum \eta C)$. Die Konstante der bimolekularen Rkk. erhält dadurch die Form $k = Z_{12} \sqrt{T} e^{-Q/RT} \Omega \cdot \rho/(\rho + \sum \eta C)$, worin $Z_{12} \sqrt{T}$ die Zahl der Zusammenstöße bei Konz. = 1 bedeutet. Wenn die reagierenden Teilchen Ionen sind, so muß, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu gewinnen, k nicht nur mit dem Prod. der Konz. multipliziert werden, sondern noch mit der Größe $e^{-v_+ \epsilon \varphi_1/kT}$, die der Verdichtung der Ionen um jedes entgegengesetzt geladene Ion Rechnung trägt, v_+ die Valenz der verdichteten Ionen, ϵ die Elektronenladung, φ_1 das elektrost. Potential im Abstände η vom entgegengesetzt geladenen Ion, welches Vf. nach der Debye-Hückelschen Theorie (Physikal. Ztschr. 24. 186; C. 1923. III. 334) ermittelt. Auch die im Ausdruck für die induzierte Inaktivierung vorkommenden Konz. müssen auf die Verdichtung korrigiert werden. Sieht man von dieser letzten Korrektur ab, entwickelt man φ_1 u. bricht man am zweiten Gliede ab, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Größe $e^{1,00} V^\mu$ (μ die „Ionenstärke“ von G. N. LEWIS, $\mu = 1/2 \sum C v^2$) proportional; diese Größe läßt sich auf die Form $f_1 f_2 / f_{12}$ bringen, f_1 u. f_2 die Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen, f_{12} der der krit. Komplexe. In dieser Gestalt stimmt die Formel mit der von BRÖNSTED (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 169; C. 1923. I. 562) formal überein. Da φ_1 von η abhängt, so könnte man aus der Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit auf die gegenseitige

Entfernung von Ionen, bei welcher sie in Wechselwrg. treten, schließen; es ergeben sich aber unwahrscheinliche Werte. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 35—52. 1924. Kopenhagen, Univ.)

BIKERMAN.

E. Wilke und H. Kuhn, *Über die Oxydation des Wasserstoffs durch Kaliumpermanganat*. Vf. bestimmen die Oxydation von H_2 durch $KMnO_4$, indem sie ein mal das Gas mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch das mit der $KMnO_4$ -Lsg. gefüllte Reaktionsgefäß durchstreichen ließen, das andere Mal den H_2 mit einer größeren Flüssigkeitsoberfläche, welche langsam geschaukelt wurde, in Berührung brachten. Die Messung selbst erfolgte auf gasvolumetr. Weg. Die hierzu gebrauchte Apparatur ist ausführlich beschrieben. Es zeigte sich, daß die Oxydation in saurer Lsg. langsamer verlief als in neutraler. Mit zunehmender Säurekonz. kann bei hohem $KMnO_4$ -Gehalt der Lsg. die Reaktionsgeschwindigkeit Null werden. In stark saurer Lsg. liegt das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei mittlerer $KMnO_4$ -Konz. Die Art des Anions scheint ohne Einfluß zu sein. Ähnlich verhalten sich alkal. Lsgg. In neutraler Lsg. wirkt H_2 im ersten Augenblick nur sehr schwach auf das $KMnO_4$ ein, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß noch eine zum vollen Einsetzen der Rk. notwendige Reaktionskomponente fehlt. Diese kann entweder die erste Reduktionsstufe K_2MnO_4 oder ein kolloidales MnO_2 sein. Für beide Annahmen sprechen eine Anzahl experimenteller Erscheinungen. — Ein Einfluß von Tageslicht auf den Reaktionsverlauf wurde nicht beobachtet. Dagegen üben Röntgenstrahlen einen verzögernden Einfluß auf die Rk. aus. — Ein Zusatz von frisch gefälltem oder fein gepulvertem MnO_2 zur Lsg. war ohne Einfluß. Dagegen vermag ein Zusatz von K_2MnO_4 trotz der Ggw. von freiem Alkali die Rk. zu beschleunigen. Die Arbeit von JUST u. KAUKO (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 601; C. 1911. I. 1795) über das gleiche Thema wird eingehend erörtert. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 313—25. 1924. Heidelberg, Univ.)

BECKER.

Carl Wagner, *Der Mechanismus der Oxydation des Jodions durch Ferricyanion und Ferrion*. Vf. erörtert die Verzögerung einer Rk. durch eins der entstehenden Reaktionsprodd. Dies ist bei der von JUST (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 513; C. 1908. II. 1423) untersuchten Rk. zwischen $Fe(CN)_6^{''}$ u. J' der Fall, wo $Fe(CN)_6^{''}$ u. J_2 als Endprod. auftreten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der $Fe(CN)_6^{''}$ -Konz. u. dem Quadrat der J' -Konz. Dagegen wird die Rk. durch die Anwesenheit von $Fe(CN)_6^{'''}$ verzögert. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der von SCHTSCHUKAREW (Ztschr. f. physik. Ch. 38. 351 [1901]) untersuchten Rk. zwischen $Fe^{''}$ u. J' zu $Fe^{''}$ u. J_2 vor, wo $Fe^{''}$ ebenfalls verzögernd wirkt. Als Zwischenprod. bildet sich in beiden Fällen ein Dijodion J_2' , welches als Anlagerung eines J-Atoms an ein J-Ion aufgefaßt werden kann. Dieses Dijodion vermag die niedere Wertigkeitsstufe wieder teilweise zu oxydieren. Der Verlauf dieser beiden Rkk. läßt sich unter der Annahme der Primärrk. I. $Fe(CN)_6^{''} + 2J' \rightarrow Fe(CN)_6^{'''} + J_2'$ u. den Folgerkk.:

$Fe(CN)_6^{''} + J_2' \rightarrow Fe(CN)_6^{'''} + J_2$ u. $Fe(CN)_6^{'''} + J_2' \rightarrow Fe(CN)_6^{''} + 2J'$, sowie II. $Fe^{''} + 2J' \rightarrow Fe^{''} + J_2'$ u. den hierbei verlaufenden Zwischenrkk.: $Fe^{''} + J_2' \rightarrow Fe^{''} + J_2$ u. $Fe^{''} + J_2' \rightarrow Fe^{''} + 2J'$ nach folgenden Gleichungen beschreiben:

$$\text{I. } -\frac{d[Fe(CN)_6^{''}]}{dt} = \frac{2k_1[Fe(CN)_6^{'''}][J']^2}{1 + \frac{k_3}{k_2} \frac{[Fe(CN)_6^{'''}]}{[Fe(CN)_6^{''}]}}$$

$$\text{II. } -\frac{d[Fe^{''}]}{dt} = \frac{2k_1[Fe^{'''}][J']^2}{1 + \frac{k_3}{k_2} \frac{[Fe^{''}]}{[Fe^{''}]}}$$

Weiter wird noch die Rk. zwischen $Cu^{''}$ u. J' kurz besprochen. Es scheint

sich hier um eine heterogene autokatalyt. Rk. zu handeln, da festes CuJ die Rk. beschleunigt. (Ztschr. f. physik. Ch. **113**. 261—74. Leipzig, Univ.) BECKER.

J. J. van Laar, *Über die Flüssigkeitsdichte bei verschiedenen Temperaturen*. Vf. weist nach, daß die Grenzdichte D_0 weder mit der empir. Formel von GOLDHAMMER, noch der von SASLAWSKI so leicht berechenbar ist wie mit der Gleichung der Mittellinie. Die Goldhammersche Formel gibt nur eine gewisse Strecke der Fl.-Kurve wieder, was auch für die neue Formel von SASLAWSKI gilt, die trotz der Abänderungen weder eine genaue Best. von D_0 , noch von D_k erlaubt. Demgegenüber verdient die Gleichung der geraden Mittellinie, wenn d_2 neben d_1 vernachlässigt werden kann, an Genauigkeit den Vorzug. Die Gleichung der geraden Mittellinie kann aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung abgeleitet werden, welche in Verbindung mit $b = f(v)$ bei relativ niederen Temp. die Gleichung der fast geraden Mittellinie ergibt. Durch diese einzige Annahme $b = f(v)$ wird die Zustandsgleichung bei niedrigen Temp. $a/v^2 \cdot (v - b) = RT$ schließlich in der Form $b = b_0/\beta + (1 - \beta) \cdot \frac{b_0}{v}$ auch quantitativ bei allen Temp. auf Fl. anwendbar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **140**. 52—60. 1924. Tavel sur Clarens.) Ho.

I. I. Saslawsky, *Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit von deren Temperatur und chemischer Konstitution*. Deckt sich mit einer früheren Arbeit (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **109**. 111; C. **1924**. II. 422). (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk **8**. 57—74. 1924.) BIKERMAN.

Georges Chaudron und **Hubert Forestier**, *Allotropie von Eisen-, Chrom- und Aluminiumsesquioxyd*. Das aus FeCl_3 - oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. (10 g/l) gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ absorbiert bei 100° Wärme, die auf Verdampfung des W. verwendet wird, u. entwickelt bei 400° Wärme, die auf eine Umwandlung hinweist. Das durch Erhitzen auf 1000° hergestellte Fe_2O_3 , das beim Glühen von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder Ferrioxalat entstandene Oxyd u. der natürliche Hämatit dehnen sich bei Temperaturerhöhung (bis 900°) in gleicher Weise: der Ausdehnungskoeffizient nimmt mit steigender Temp. zu u. geht durch ein Maximum bei 680° . Die von CHÉVENARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 321; C. **1921**. III. 936) bestimmte Ausdehnungskurve des Magnets hat einen ähnlichen Verlauf. Abschrecken des Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 ändert die Ausdehnungskurve bei mehrmaliger Erwärmung; man beobachtet eine Kontraktion bei 400 bzw. 500° ; von 600 bzw. 550° an füllt die neue Kurve mit der normalen zusammen. — *Aluminiumoxyd* absorbiert Wärme bei 300° (Zers. des Dihydrates $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entwickelt Wärme bei 600° ; die Ausdehnung des auf $> 600^\circ$ erhitzten Al_2O_3 verläuft ganz regelmäßig. Gleichfalls keine Anomalien bietet die Ausdehnung des auf $> 500^\circ$ erhitzten Cr_2O_3 ; bei 500° findet eine Wärmeentw. statt; die magnet. Suszeptibilität des geglühten Oxyds beträgt ca. $\frac{1}{3}$ der des ungegühten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 763—66. 1924.) BIKERMAN.

A. W. Warrington, *Die Atomgewichte*. Vf. stellt die At.-Geww. als eine Funktion der Ordnungszahl N des betreffenden Elementes in der Form: $A = 2N + 0,00678 N^2$ dar u. weist auf eine Ähnlichkeit dieser Formel mit der Moseleyschen Beziehung für die Frequenz der Grundserie ν des Röntgenspektrums der Elemente: $\nu = A(N - 1)^2$ hin. (Chem. News **129**. 290—91. 1924.) FRANKENBURGER.

A. S. Russell, *Die Notwendigkeit für die Neubestimmung des Atomgewichtes von Uran, Thorium und Radium*. Vf. bespricht die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten u. theoret. berechneten At.-Geww. (Nature **114**. 717—18. 1924. Oxford.) BECKER.

F. W. Aston, *Die Massenspektren von Cadmium, Tellur und Wismut*. Mit einer Anode aus CdF_2 wurden mittels der Kanalstrahlenanalyse folgende Isotope des Cd festgestellt: 110 (c), 111 (e), 112 (b), 113 (d), 114 (a), 116 (f). Das letzte Iso-

tope ist isobar mit dem leichtesten Isotopen des Sn. Diesem ist auch des Verhältnis der Intensitäten aufeinanderfolgender Isotopen gleich, was auf eine bemerkenswerte Ähnlichkeit im Bau der Kerne des Cd u. Sn schließen läßt. — *Te* besitzt die Isotopen 126, 128 u. 130. Die beiden letzten sind gleich intensiv u. etwa doppelt so stark als das erste. Es scheint daher ein At.-Gew., welches größer als 128 ist, sehr wahrscheinlich, während bisher 127,5 angenommen wurde. — *Bi* zeigt nur eine einzige Linie bei 209. (Nature 114. 717. 1924. Cambridge.) BECKER.

Sergius Mokroushin, *Die Bestimmung von Moleküldurchmessern aus Messungen der Oberflächenspannung*. Unter der Annahme, daß die Oberflächenschicht einer Fl. aus einer einzigen Molekülschicht besteht, die Oberflächenspannung gleich der gegenseitigen Molekülattraktion ist u. die latente Verdampfungswärme dem Energieaufwand zur Überwindung der Kohäsionskräfte entspricht, führt Vf. die Oberflächenspannung und Moleküloberfläche in die Beziehung für die Verdampfungswärme ein, indem er die Aufnahme der inneren Verdampfungswärme bei der Verdampfung der Vergrößerung der freien Oberfläche der Moleküle zuschreibt. Aus dieser ergibt sich unter Vernachlässigung der Oberfläche der Fl. der Wert für den Moleküldurchmesser. Dieser wird für W. gleich dem Werte gefunden, der sich unter Benutzung von Oberflächenenergie u. kinet. Energie der Dampfmoleküle ergibt. (Philos. Magazine [6] 48. 765—68. 1924. Ekaterinburg, Univ.) KYROPOULOS.

Leo Bleyer, *Über die Temperatursteigerung bei Ammoniak- und Chloroformaufnahme durch Wollstoffe*. Die bei Wasserdampfaufnahme durch Stoffe, auf adsorptiver Verdichtung beruhende, Erscheinung der Übererwärmung zeigte sich im wesentlichen auch bei NH_3 - u. Chlf.-Aufnahme. Die experimentell ermittelte Gesamtwärme kann auch hier durch die Kondensationswärme allein nicht erklärt werden. Diese Adsorptionswärme betrug in % der Gesamtwärme ausgedrückt im Durchschnitt bei NH_3 = 40%, bei Chlf. = 50%. (Arch. f. Hyg. 94. 347—52. 1924. Innsbruck, Univ.) FRANK.

Nicolai Antonowitsch Puschin und Elijah Vasiljewitsch Grebenschtschikow, *Die Abhängigkeit der adiabatischen Abkühlung einiger organischer Substanzen vom Druck*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2717; C. 1924. I. 462.) In der für W. (l. c.) angewandten Weise wurde die adiab. Kompression von A. u. die adiab. Expansion von Phenol, Bzl., Urethan, *p*-Toluidin, A., Glycerin, Ricinusöl, eines Gemischs von 75 Mol.-% Phenol u. 25 Mol.-% *p*-Toluidin u. eines Gemischs von 75 Mol.-% Bzl. u. 25 Mol.-% Urethan untersucht. Die Drucke wurden von 500 bis 3000 at variiert, die Anfangstemp. so gewählt, daß die Verbb. auch bei den größten Drucken fl. blieben. Der Koeffizient (dt/dp), fiel stets mit wachsendem *p*; bei Phenol nahm er oberhalb 2250 at einen konstanten Wert an, was auf die bei diesem Druck u. 64,4° eintretende B. einer Modifikation von größerer D., Phenol II, zurückzuführen ist. Das Phenol-Toluidingemisch zeigte ein abnormes Verh., wohl infolge der durch therm. Analyse nachgewiesenen B. von *p*-Toluidinphenolat. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2043—48. 1924. Petrograd, Elektrotechn. Inst.) HERTER.

Stab des Versuchslaboratoriums der General Electric Co. (Arbeitsleitung F. S. Goucher), *Untersuchungen über die Deformation von Wolfram-Einkristallen unter Zugspannung*. Die vorliegende Arbeit bezieht sich nicht auf das Studium eigentlicher Einkristalle, sondern auf das einzelner Kristallindividuen, wie sie in gezogenen W-Drähten von 0,2 mm Durchmesser vorhanden sind u. zuweilen Teile des gesamten Querschnitts bilden. Die metallograph.-mikroskop. Unters. u. die röntgenograph. nach DEBYE-SCHERRER wurden angewandt zum Studium der folgenden Erscheinungen: Gestalt der Zerreißstelle (verschiedene Keilwinkel), Best. der Art der Gleitebenen, Art der Verzerrung der Kristallebenen, Wrkg. der Orientierung auf die Art der Deformation u. den Mechanismus der B. des Zerreißkeils. Die Verss. sind durch zahlreiche gute Photogramme illustriert. Die gefundenen

Erscheinungen, insbesondere die auftretenden Formen der Zerreikeile erklären sich durch Gleiten auf den (112)-Ebenen in der (111)-Richtung, mit einer einzigen Ausnahme, wo sich an einer Zerreistelle zwei nicht ungleichartige, zueinander im Winkel von 90° stehende Keile bildeten, infolge einer Höhlung im Krystall, was einer Gleitung auf den (100)-Ebenen in der (100)-Richtung entsprach. Alle Krystalle zeigten Verwerfungen, welche die Neigung der Krystallebenen in der Gleitrichtung beeinflußten, nicht aber das Gitter selbst. Die günstigste Richtung für Dehnung u. Zerreißung ist die, bei der zwei Scharen von (112)-Ebenen 35° zur Drahtachse geneigt sind, während die günstigste Orientierung zur Gleitung in einer einzigen Ebenenschar einem Winkel von ca. 40° zwischen Ebenenschar u. Zugrichtung entspricht. Die Gleitrichtung (111), längs der Würfeldiagonale ist die der dichtesten Packung fürs raumzentrierte Gitter, ihre Bevorzugung beim W ist in Übereinstimmung mit den Befunden für andere Metalle mit verschiedenen Gitter, insbesondere Zn, Sn, Bi u. Al. Der Umfang der vorkommenden Verzerrungen ist derart, daß die Vf. annehmen, daß die ihnen vorgelegenen Krystalle nicht als eigentliche Einkrystalle anzusprechen, sondern ihrerseits aus vollkommeneren Elementarkrystallen aufgebaut sein müssen von einer den größeren ähnlichen, aber nicht ganz gleichen Orientierung. — Die Ätzungen wurden in siedendem H₂O₂ u. darauf in alkal. Ferricyankalium ausgeführt. Gleitungsmodelle wurden ausgeführt u. im Original abgebildet, wo auch die Photogramme im einzelnen besprochen werden. (Philos. Magazine [6] 48. 800—19. Forschungs-Lab. d. Gen. El. Co.) KYR.

Maurice Cook und Ulick R. Evans, *Rekrystallisation und Kornwachstum in weichen Metallen*. Vf. beschreiben nach eingehender Zusammenstellung der Literatur eine Anzahl von Rekrystallisationsverss. an Pb, Sn u. Cd. Das verwendete Material wurde in Barren gegossen u. dann auf 2,5 mm Dicke heruntergewalzt, in Streifen geschnitten u. 30—60 Min. lang auf 180° angelassen. Die Oberfläche war dann so glatt, daß sie ohne Schleifen u. Polieren geätzt werden konnte. Nach dem tzen zeigten die so vorbehandelten Proben eine gute grobkrnie polygonale Struktur. Die mikroskop. Beobachtung erfolgte unter Verwendung von schief auffallendem direkten Licht unter Vermeidung eines Vertikalluminators. Die beobachtete Fläche wurde markiert, so daß auch nach weiterer Wärmebehandlung stets dieselbe Stelle der Probe beobachtet werden konnte. Zugleich mit weiteren Temperverss. wurden die Probestücke einer teilweisen Deformation unterworfen, indem sie noch weiter heruntergewalzt wurden, wobei die Längenzunahme u. Dickenabnahme der Bleche als Maß für die Deformation diente. Die Art der Strukturänderung bei dieser Behandlung bestand in einer Rekrystallisation. Die Fälle, daß ein einziges Korn auf Kosten der übrigen weiterwuchs, waren selten. Wenn aber schon rekrystallisierte Proben noch weiter eine Zeit lang bei 200° angelassen wurden, wuchsen eine kleine Anzahl größerer Krystalle weiter, während eine bestimmte Zahl kleinerer Körner unverändert blieben. Bei Pb zeigte sich, daß die Temp., bei welcher die Rekrystallisation einsetzt, desto tiefer liegt, je stärker die Probe deformiert ist. Sn, welches um 28% gedehnt worden war, zeigte bei gewöhnlicher Temp. noch keinerlei Anzeichen einer Rekrystallisation. Nach dem Erhitzen auf 100° trat diese jedoch ein. Bei Cd nimmt bei tieferen Temp. die Korngröße beträchtlich mit zunehmendem Deformationsgrad ab. Bei höheren Temp. war das Kornwachstum jedoch in diesem Fall von der mechan. Behandlung unabhängig. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1332. 24 Seiten. Cambridge.)

BECKER.

G. Friedel, *Ein Versuch zur Demonstration der Symmetrie zwischen Wachstum und Auflösung der Krystalle*. Vf. wendet sich gegen die Ansicht, daß die verschiedene Größe der Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit von Krystallen auf eine Dissymmetrie des physikal. Geschehens bei diesen Prozessen zurück-

zuführen ist; er schließt sich hierbei den Ausführungen von VALETON (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 1; C. 1924. II. 1678) an. Die scheinbare Ungleichheit der Wachstums- u. Auflösungs geschwindigkeit erklärt sich aus der Unmöglichkeit; konvexen Krystallflächen gegenüber exakt für dieselbe Richtung gegenüber einem Oberflächenelement diese Geschwindigkeiten zu messen, da die auf Grund der verschiedenen Flächenbesetzungsdichte der Netzebenen verschieden großen Ab- u. Aufbaugeschwindigkeiten der einzelnen Flächen die Ausbildung verschiedenartiger Flächen bei Ab- u. Aufbau zur Folge haben. Dagegen bezieht sich ein Vergleich zwischen der Aufbaugeschwindigkeit konkaver Flächen einerseits u. der Abbaugeschwindigkeit konvexer Flächen andererseits u. umgekehrt auf das Entstehen u. Verschwinden gleichartiger Flächen. Vf. führt als Beweis das Verh. von Krystallen bei der Korrosion an, welches je nach konkaver oder konvexer Form derselben ein verschiedenes ist. Vf. läßt einen Alaunkrystall, der eine zylindr. Bohrung von 2 mm Durchmesser u. 5 mm Tiefe u. muldenförmigem Boden aufweist, bis auf diesen Boden mit Lack überziehen u. dann in die Bohrung eine wss., fast gesätt. Alaunlg. einfließen. Sogleich entstehen bei der einsetzenden Auflösung des Krystalls in der Höhlung die ebenen, sonst nur als Wachstumsflächen beobachteten Würfel-, Dodekaeder- u. vor allem Oktaederflächen. An einem solchen Fall muß, im Vergleich zum Wachstum einer konvexen Krystallform, die Auflösungs geschwindigkeit studiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 796—99. 1924.) FRXB.

Robert Wright, *Selektive Lösungswirkung durch die Bestandteile von wässerigem Alkohol*. Teil III. *Die Wirkung einiger wasserlöslicher Semisoluten*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2493; C. 1924. I. 1890.) Die Wrkg. von KCl, NaCl, NH₄Cl, KBr, NaBr, KNO₃, NaNO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄ u. (NH₄)₂SO₄ (0,5 Mol. Salz in 1000 g Lösungsm.) auf die Partialdrucke der Komponenten eines Gemischs von 10 Mol.-% A. u. 90 Mol.-% W. wurde bei 20° in der l. c. angegebenen Weise untersucht. Den offenbar irrigen Werten, die für p_{H_2O} erhalten wurden, ist aus analyt. Gründen kein Wert beizumessen — auch die l. c. für *Benzylalkohol* erhaltenen Resultate dürften auf Grund der gleichen Erwägung zweifelhaft erscheinen — doch ist in allen Fällen eine Steigerung von $p_{C_6H_6O}$ festzustellen, die bei gleichem Anion bei K u. Na prakt. gleich groß war u. größer als bei NH₄. Von den Anionen wirkte am stärksten SO₄, es folgen CO₃, Cl, Br, NO₃. Ob jedes Ion eine unabhängige Eigenwrkg. hat, konnte nicht entschieden werden. — Allgemein läßt sich aus den verschiedenen Versuchsreihen entnehmen, daß jedes Semisolute den Partialdruck derjenigen Komponente von wss. A. erniedrigt, in der es l. ist, den der andern aber erhöht. Es scheint, daß in dem Gemisch ausschließlich diejenige Verb., die in reinem Zustand dazu imstande ist, die lösende Wrkg. auf die betreffenden Solute ausübt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2068—69. 1924. Glasgow, Univ.)

HERTER.

H. Remy und **A. Kuhlmann**, *Löslichkeitsbestimmungen an schwer löslichen Stoffen*. I. *Die Wasserlöslichkeit des Magnesiumoxyds*. Die Unters., die vorläufig am MgO durchgeführt wurde, bezweckte, eine verlässige Methode zur Best. der Löslichkeit noch schwerer l. Oxyde zu finden. Für MgO konnte die Best. auch gewichtsanalyt. durchgeführt werden u. erwies sich dann brauchbar, wenn sorgfältig auf die Abwesenheit von CO₂ geachtet wird. Unter Verwendung von Leitfähigkeitswasser als Lösungsm. wurde so die Löslichkeit des MgO bezw. des Hydroxyds zu $3,97 \cdot 10^{-4}$ Mol. im Liter gefunden. Unmittelbar aus der Messung der spezif. Leitfähigkeit der gesätt. Lsg. unter Verwendung der Ionenbeweglichkeit (konduktometr. Methode) wurde ein ähnlicher Wert im Mittel $3,48 \cdot 10^{-4}$ Mol. im Liter gefunden. Weit besser gestaltet sich die Best. durch ein maßanalyt. Verf., bei dem die Leitfähigkeit nur als Indicator für den Neutralisationspunkt dient,

wobei sich auch die Fernhaltung der die Resultate wesentlich beeinflussenden CO_2 besser kontrollieren läßt als bei der rein konduktometr. Methode. Diese Leitfähigkeitstiteration wird zum Unterschied von der konduktometr. konduktotitrimetr. Verf. genannt. Mit Hilfe der letzteren Methode wurde im Mittel ein Gehalt von $3,92 \cdot 10^{-4}$ Mol. MgO im Liter gefunden. Die Übereinstimmung mit den beiden anderen Verf. ist sehr gut. FRESSENIUS hatte auf gewichtsanalyt. Weg 0,45 Millimol./Liter, KOHLRAUSCH dagegen auf konduktometr. Weg nur 0,2 Millimol./Liter gefunden. Die bisher als gültig angenommenen Werte von KOHLRAUSCH müssen daher etwa verdoppelt werden. Da die rein konduktometr. Gehaltsbest. der gesätt. wss. Lsg. eines Oxyds wegen des Einflusses der Verunreinigungen (CO_2) nicht ohne weiteres auf genaue Werte der Wasserlöslichkeit schließen läßt, dürfte die Leitfähigkeitstiteration in Verbindung mit der konduktometr. Methode zweckmäßig zu exakten Resultaten führen u. eine Beurteilung u. Ausschaltung von Fehlern ermöglichen lassen. (Ztschr. f. anal. Ch. 65. 1—24. 1924. Göttingen, Univ., u. Hamburg, Staatslab.)

HORST.

Eugen Spitalsky und **N. Petin**, *Über die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Eisensalze*. Vff. untersuchen die katalyt. Zers. von H_2O_2 durch FeSO_4 in sauren, alkal. u. neutralen Lsgg. Es zeigt sich, daß die Katalyse in saurer Lsg. nach einer Gleichung erster Ordnung verläuft u. eine echte Katalyse mit einem genau reproduzierbaren Verlauf auch bei wiederholter Anwendung des Katalysators darstellt. Die Anfangskonz. des H_2O_2 u. sonstige Vorgeschichte ist ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Fe^{+++} -Konz. u. umgekehrt proportional der $[\text{H}^+]$. Ndd. von gelben bas. Hydroxyden in neutraler u. schwach saurer Lsg. sind katalyt. unwirksam. Die klare Lsg. selbst ist es nur noch in dem Maß, in dem Fe^{++} vorhanden sind. Die Ggw. des Nd. wirkt in größeren Mengen, wahrscheinlich infolge von Adsorptionserscheinungen, auf die Lsg. hemmend. Dagegen wirken die frischen Ndd. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in alkal. Lsg. stark katalyt. Doch spielen Alterungserscheinungen eine Rolle, welche schließlich zum Verschwinden der katalyt. Wrkg. führen können. In schwach alkal. Lsg. findet eine heterogene Katalyse durch das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ statt, welche aber durch eine teilweise Auflösung des Nd. durch H_2O_2 u. Alkali als homogene Katalyse in fl. Phase gedeutet werden kann. Dagegen findet in stark alkal. Lsg. eine echte Katalyse statt. Erst am Ende der Rk., wenn die H_2O_2 -Konz. sehr klein geworden ist, fällt hier der braune Nd. aus. Es hat somit den Anschein, als ob die Fe^{+++} -Katalyse bei der H_2O_2 -Zers. in dem ganzen Intervall von stark sauer bis stark alkal. nach dem gleichen Schema durch B. von Zwischenprodd. unter der aktiven Wrkg. der Fe^{+++} u. $(\text{OH})^-$ in der Lsg. verläuft. Die B. dieser Zwischenprodd. stellt einen umkehrbaren Prozeß dar u. ihre jeweilige Konz. scheint die Reaktionsgeschwindigkeit eindeutig zu bestimmen. Ein Übergang von Fe^{++} zu Fe^{+++} als Träger der Katalyse erscheint unwahrscheinlich. Es ist gleichgültig, ob zu Anfang des Vers. der Katalysator als Fe^{++} oder Fe^{+++} -Salz zugesetzt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 161—98. 1924. Moskau, Univ.)

BECKER.

Taizo Kimura, *Studien über katalytische und oxydative Wirksamkeit*. In den Schwermetallchloriden hat Fe^{III} größte katalyt. Wirksamkeit, dann Cu , die anderen viel geringere. Die Wirksamkeit scheint an Ggw. des Metallions geknüpft (Abnahme mit zunehmender Hydrolyse der FeCl_3 -Lsgg.). Der katalyt. Wirksamkeit ungefähr parallel geht die oxydative. Kaolin aktiviert beide bis zu einem gewissen Grade, hemmt sie im Überschuß; die aktivierende Wrkg. auf Fe -Salze wird durch wiederholte Behandlung damit geschwächt. Zusatz einer bestimmten Menge von isoelektr. Albumin zum System $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3$ beschleunigt bei optimaler Konz. der Fe -Salze deren katalyt. Wirksamkeit, die Wrkg. ändert sich bei Änderung der $[\text{H}^+]$. Lecithin u. Kephalin wirken ähnlich. Fe -Salze hemmen die Wrkg. der Hämase,

während diese gleich Albumin u. nur durch ihren Eiweißgehalt die katalyt. Wirksamkeit jener bis zu einer bestimmten Konz. fördert. *Peroxydase* hemmt die Wrkg. der *Katalase*. Die Wrkg. jener wird durch Hämase bei Überschuß von H_2O_2 gesteigert, sonst gehemmt. (Journ. of biochem. 3. 211—60. Tokio, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 438. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Sommerfeld, *Grundlagen der Quantentheorie und des Bohrschen Atommodelles*. (Vgl. Umschau 28. 501; C. 1924. II. 795.) Zusammenfassender Vortrag. (Naturwissenschaften 12. 1047—49. 1924. München.) BECKER.

H. A. Kramers, *Die chemischen Eigenschaften der Atome nach der Bohrschen Theorie*. (Vgl. Nature 113. 673; C. 1924. II. 801.) Zusammenfassender Vortrag. (Naturwissenschaften 12. 1050—54. 1924. Kopenhagen.) BECKER.

J. Franck, *Atome und Molekülstoffe und ihre chemische Bedeutung*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 25. 312; C. 1924. II. 2118.) Zusammenfassender Vortrag. (Naturwissenschaften 12. 1063—68. 1924. Göttingen.) BECKER.

D. N. Mallik, *Die Stabilität des Atoms*. In der üblichen Darst. der Bohrschen Theorie der Spektralserien wird betont, daß nach der klass. Elektrodynamik das Atom auch in den stationären Zuständen strahlen müßte. LARMOR hat darauf hingewiesen, daß in Fällen permanenter dynam. Stabilität keine Energieabstrahlung erfolgt, u. daß hier eben ein solcher Fall vorliegt, woraus sich genau so eine Beschränkung der möglichen Bahnen ergibt wie aus der Einführung der Quantenhypothese. Der mathemat. Ausdruck dafür ist, daß in solchen Systemen die Vektorsumme $|e \cdot \ddot{\vartheta}|$ konstant gleich Null ist, während die Strahlungsenergie in der Zeit $2e^2 \cdot \vartheta^3 / 3c^3$ ist, wo ϑ die Beschleunigung des Elektrons u. c die Lichtgeschwindigkeit, e die Ladung bedeutet. Vf. leitet diese Beziehungen direkt mittels der Integration der Feldgleichung der Elektronentheorie ab u. zeigt, daß sie allein in Übereinstimmung mit der Elektronentheorie der Dispersion sind. Umgekehrt ergibt sich, daß die Annahme der Quantentheorie die Geltung dieser Beziehungen fordert, diese Theorie mithin eine andere Ausdrucksweise des auch auf klassischem Wege darstellbaren Sachverhalts bildet. (Philos. Magazine [6] 48. 884—98. 1924. Aligarh, Indien.) KYROPOULOS.

H. Stanley Allen, *Ein statisches Modell des Heliums*. Auf Grund der Annahme einer „Quantenkraft“ gemäß LANGMUIRS Theorie (Physical Review [2] 18. 104; C. 1922. III. 94) entwickelt Vf. ein stat. Modell des einfach ionisierten He-Atoms, des neutralen He-Atoms u. des He₂-Mol. (dessen Existenz aus der Art der Bandenspektren erschlossen ist). Die Möglichkeit, 3 Quantenzahlen einzuführen (für die Quantenkräfte zwischen je 1 Elektron u. dem Kern sowie zwischen beiden Elektronen) gestattet weitgehende Variierung bei der Errechnung der Ionisierungsenergieen. Letztere ergaben sich für das Atom gleich den aus dem Bohrschen Modell berechneten, also nicht genau gleich den experimentell gemessenen. Das Trägheitsmoment des He₂-Mol ergibt sich zur gleichen Größenordnung als die von CURTIS aus dem Bandenspektrum geschätzte (Proc. Royal Soc. London Serie A 101. 62; C. 1922. I. 1355). (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 44. 116—128. 1924.) FRANKENBURGER.

William Henry Bragg, *Das Kohlenstoffatom in der Krystallstruktur*. (Vgl. Proc. Physical Soc. London 34. 33. Science 60. 139; C. 1924. II. 1155. 1888.) Vf. bespricht die Anordnung des C-Atoms im *Diamant*, *Graphit*, *Anthracen*, *Naphthalin*, *Kalkspat* u. in den *Fettsäuren*. (Journ. Franklin Inst. 198. 615—25. 1924. Nature 114. 862—65. London, Royal Inst.) BECKER.

G. R. Levi, *Die Krystallstruktur des Manganoxydes*. Vf. bestimmt nach dem Debye-Scherrer-Verf. die Krystallstruktur des *MnO*. Es krystallisiert regulär im

NaCl-Typus. Die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt $a = 4,40 \text{ \AA}$, $D_{\text{ber}} = 5,462$. (Gazz. chim. ital. 54. 704—8. 1924.) BECKER.

G. B. Levi, *Die kristallographische Identität der beiden Formen des Quecksilberoxyds*. Vf. untersucht rotes u. gelbes HgO nach dem Debye-Scherrerverf. Beide Formen ergaben dasselbe Interferenzbild. Quantitativ konnte die Struktur nicht bestimmt werden. (Gazz. chim. ital. 54. 709—12. 1924. Mailand, Polytechn.) BECK.

K. H. Kingdon, *Elektronenemission von adsorbierten Filmen an Wolfram*. Vf. stellt für die Elektronenemission von W-Drähten, welche mit dünnen Schichten von O₂, Th, Cs u. O₃, Cs, N₂ überzogen sind, eine Anzahl von Gleichungen auf, welche die Elektronenstromstärke als Funktion der Temp. u. einer Anzahl für jeden einzelnen Film charakterist. Konstanten darstellen. (Physical Review [2] 24. 510—22. 1924. Schenectady [N. Y.], Gen. Elektr. Co.) BECKER.

Henry A. Erikson, *Über die Natur der Ionen in Luft und in Kohlendioxyd*. Frühere Verss. des Vfs. (Physical Review [2] 20. 117; C. 1923. III. 1251) über das Verh. von positiven Ionen in Luft hatten ergeben, daß diese eine den negativen Ionen gleiche Anfangsgeschwindigkeit besitzen, welche nach kurzer Zeit auf etwa $\frac{2}{3}$ dieses Wertes herabsinkt. Durch Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft u. Verstärkung des elektr. Feldes gelingt es, Ionen mit der Anfangs- u. Endgeschwindigkeit nebeneinander nachzuweisen. Die so erhaltenen Kurven entsprechen jenen, welche bei der Ionisation der Luft durch α - u. β -Stellen aufgenommen werden können. Negative Ionen besitzen nur eine einzige Geschwindigkeit. CO₂ zeigte ein ähnliches Verh. wie Luft, nur ist in diesem Fall die Zeit des Abfalls der Anfangsgeschwindigkeit kürzer. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß sich aus einem neutralen Mol. ein Elektron ablöst, u. daß das monomolekulare positive Ion sich bald mit einem zweiten neutralen Mol. zu einem positiven bimolekularen Ion verbindet. Das Elektron selbst bildet mit einem Mol. ein negatives monomolekulares Ion. Eine Dissoziation der Ionen findet nur zu einem kleinen Betrag statt. Einfach geladene Moll. haben, unabhängig von Masse u. Molekularvol. die gleiche Beweglichkeit. Bei einfach geladenen Komplexen von zwei oder mehr Moll. ist sie kleiner. (Physical Review [2] 24. 502—9. 1924. Univ. of Minnesota.) BECKER.

G. B. Thomson, *Der Kathodenfall in einer Hochspannungsentladung*. Best. der Größe des kathod. Potentialabfalls in Entladungen von 15000—45000 V Gesamtspannung. Der kathod. Abfall ist kleiner als die Gesamtspannung u. ändert sich linear mit dieser; er ist unabhängig vom Gasdruck u. dem Elektrodenmetall (außer für oberflächlich verunreinigtes Al). (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 44. 129—39. 1924. Aberdeen.) FRANKENBURGER.

G. Stead und B. Trevelyan, *Leuchterscheinungen bei niedriger Spannung in Wasserstoff*. (Vgl. STEAD u. STONER, Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 66; C. 1923. I. 887.) Die früher benutzte Art von Entladungsröhren fand auch bei den vorliegenden Beobachtungen Anwendung. Ihre Hauptmerkmale sind: Sehr weites Gitter nahe dem Glühdraht, Fehlen der Anode, viel freier Raum hinter dem Gitter (Abb. i. Orig.). Vorverss. mit Cd, welches in einem derartigen Rohre auf verschiedene Temp. erhitzt wurde, ergaben den früher beschriebenen Hg-Verss. ähnliche Erscheinungen, insbesondere Sprung u. Hysteresisschleif der Stromspannungskurven des Gitters, Auf- u. Abbewegung der Leuchterscheinung im Rohr mit variiert Spannung. — Zu den Verss. mit Wasserstoff wurde ein gleichartiges Rohr verwendet mit Ansätzen zum Auspumpen u. Einlassen des Gases, welches elektrolyt. erzeugt, über P₂O₅ getrocknet u. durch Passieren einer Gasfalle in fl. Luft gereinigt war. Der Typus der Stromspannungskurven ist von dem des Hg u. Cd völlig verschieden. Die Kurven verliefen bis zu 30 V kontinuierlich, wo nach einem kleinen Sprung period. Stromschwankungen einsetzten bei entsprechen-

der Bewegung der Leuchterscheinung im Rohr. Die Frequenz dieser Schwingungen stieg gleichmäßig mit wachsender Spannung. Reproduktionsbedingungen der Oscillationen noch ungeklärt; C-Verunreinigung als einer der Gründe ihres Auftretens angenommen. Verss. mit einem Entladungsröhr mit nahe dem Gitter angeblasener Gasfalle in fl. Luft gaben keine Schwingungen, sondern ein Maximum der Leuchterscheinung u. schließliches Verschwinden, wenn am Glühdraht angelangt. Bei stärkerem Heizen des Glühdrahtes trat das Glimmlicht nicht wieder auf; fast der gesamte Wasserstoff wurde hierbei von der Gasfalle aufgenommen. Der bei geheiztem Glühdraht abnehmende Druck stieg wieder beim Abstellen des Heizstromes. Geringere Kondensation von Wasserstoff bei Anwendung einer vorerhitzten Entladungsröhre aus Quarz, bei der C-Verunreinigung vermindert. Bei starkem Heizstrom wird von den Glaswänden Wasserstoff absorbiert, unabhängig davon, ob am Gitter Spannung liegt oder nicht u. unabhängig vom Ladungszustand der Glaswand, der durch Versilberung u. Aufladung oder Erdung variiert wurde. Nur ein Teil dieses absorbierten Gases kann durch Erhitzen auf Rotglut wieder frei gemacht werden. Bei Isolierung der Glaswand erhebliche positive Aufladung. Die Deutung der Erscheinungen wird in einer eingehenden Diskussion versucht, von der hier nur kurz die Ergebnisse wiedergegeben werden können: Verschwinden u. Rückkehr des Druckes durch B. einer endothermen H-W-Verb.; B. von Verb. negativer Ionen mit den anwesenden Metallen, die bei der Temp. der fl. Luft beständig u. unbeständig bei gewöhnlicher Temp. sind; B. größerer Wasserstoffmolekeln, z. B. H₃, welche erst bei Gitterpotentialen von 42—51 V ionisiert werden. (Philos. Magazine [6] 48. 978—1006. 1924. Cambridge.) KYROPOULOS.

W. H. Mc Curdy, *Die geschichtete Entladung in Quecksilberdampf*. Gegenstand der Unters. sind negatives Glimmlicht, Faradayscher Dunkelraum u. positive Säule. Die von J. J. THOMSON (Philos. Magazine [6] 42. 986 [1921]) mathemat. behandelte Theorie der geschichteten positiven Säule wird ausführlich physikal. dargestellt. Das Auftreten der Schichten ist, wenigstens bei den einatomigen Gasen an die Anwesenheit von Verunreinigungen gebunden. Dasselbe hat Vf. bei Hg-Dampf gefunden. Die Verunreinigungen wirken verkürzend auf die Lebensdauer der angeregten Atome. Um trotzdem in allen Punkten der positiven Säule Ionisation zu erhalten, muß die Nachlieferung der Elektronen, mithin die Stromdichte sehr groß sein. Die geschichtete positive Säule, wie sie bei geringen Stromdichten beobachtet wird, läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß bei unelast. Stoße die Beweglichkeit der Elektronen vergrößert wird u. sie infolgedessen mit großer Geschwindigkeit nach der Anode gezogen werden, wobei eine positive Raumladung an der Stelle des Zusammenstoßes verbleibt. Dieser entspricht eine negative Raumladung auf der Kathodenseite des Ionisationsbereiches, da nur wenig positive Ionen vor der Rekombination längere Wege zurücklegen u. infolgedessen zu wenig positive Ionen nach dieser Seite zu vorhanden sind um die Elektronenraumladung von der Kathode oder der vorangehenden Schicht zu neutralisieren. Dieser Zustand begünstigt lokale Ionisation u. mithin eine geschichtete positive Säule. Die Konsequenzen dieser Auffassung lassen sich z. T. prüfen. Einen Teil dieser Aufgabe behandelt die vorliegende Arbeit. — Betrachtungen über den Faradayschen Dunkelraum führen Vf. zu dem Schluß, daß dort der Strom durch die Diffusion der reichlich im negativen Glimmlicht erzeugten Elektronen u. positiven Ionen transportiert wird. Mangels einer negativen Raumladung in diesem Bereiche, die sich zufolge der größeren Beweglichkeit der Elektronen einstellen müßte, nimmt Vf. an, daß dort ein schwaches elektr. Feld aus der verschiedenen Beweglichkeit u. Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen, bezw. Ionen entsteht, welches erstere verzögert u. letztere beschleunigt. Eine Überschlagsrechnung bestätigt diese Möglichkeit. Demzufolge müßte sich im Faradayschen Dunkelraum u. negativen Glimmlicht eine

starke Anreicherung von Elektronen u. positiven Ionen finden u. ein starkes Konzentrationsgefälle zur positiven Säule. — Zur Unters. diente eine von LANGMUIR angegebene Modifikation der Sondenmethode, die im Original genauer beschrieben. Die Messungen ergaben die von der Theorie geforderte Raumladungsverteilung, Elektronen- u. Ionenhäufung in der Nähe der Kathodenseite der Schichten u. das vermutete Elektronenkonzentrationsgefälle im negativen Glimmlicht u. Faradayschen Dunkelraum. (Philos. Magazine [6] 48. 898—917. 1924. Princeton Univ.) KYROP.

Irène Curie und Nobuo Yamada, *Über die Verteilung der Reichweiten der α -Strahlen von Polonium im Sauerstoff und Stickstoff*. Nach der früheren Methode (vgl. CURIE, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 434; C. 1923. I. 1205) wurden die Reichweiten der α -Strahlen von Po in N₂ u. O₂ gemessen. Die Wahrscheinlichkeit einer beliebigen Reichweite x ist $e^{-(x-e)^2/\alpha^2}$ proportional; q die wahrscheinlichste Reichweite, α eine Konstante. α/q wurde für Luft zu 0,015 gefunden, jetzt für O₂ u. N₂ übereinstimmend zu 0,0208. Die Abweichung rührt davon her, daß in neueren Messungen dickere Po-Präparate verwendet wurden, deren eigene Absorption nicht zu vernachlässigen war. Bei Berücksichtigung dieser Absorption erniedrigt sich der Wert für O₂ u. N₂ fast auf den für die Luft gültigen. Jedenfalls verhalten sich O₂ u. N₂ gleich; die entgegengesetzte Beobachtung von BRAGG soll von wechselnder Ionisationsfähigkeit des α -Teilchens längs seiner Bahn herühren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 761—63. 1924.) BIKERMAN.

Jean Thibaud, *Über die Absorption und Diffusion von γ -Strahlen sehr großer Energie in den leichten Elementen*. Vf. knüpft an seine Unterss. über die durch γ -Strahlung des RaC photoelektr. erregte Emission von β -Strahlen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1706. 179. 165; C. 1924. II. 2633) an u. untersucht, ob diese γ -Strahlung auch mittels einer photoelektr. auslösenden Wrkg. auf Elektronen außerhalb der Atomkerne nachweisbar ist. Er konstatiert, daß die Formel von BRAGG u. PIERCE für die Absorption einer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ bei der Fluoreszenzstrahlung $\tau \cdot A/q = C \cdot N^4 \cdot \lambda^3$ für dieses Gebiet der γ -Strahlung, deren Quantenwert etwa ein 10faches der Röntgenstrahlung beträgt, bzgl. der funktionellen Abhängigkeit der Absorption von N nicht mehr gilt; vielmehr ist auch bei leichten Elementen, für die gemäß obiger Formel eine Absorption nicht mehr in Frage käme, noch deutlich ein photoelektr. Effekt nachweisbar, sodaß eher an eine Proportionalität mit N^3 zu denken ist. Die funktionelle Abhängigkeit von λ (Ansteigen des Absorptionskoeffizienten proportional λ^3) findet sich dagegen gut bestätigt. Der innerhalb des strahlenden Atoms zerstreute Anteil der γ -Strahlung, der nicht viel weniger als der infolge von Fluoreszenzstrahlung absorbierte beträgt, verwandelt sich möglicherweise infolge quantenmäßiger Energieübertragung an einzelne Elektronen u. „Rückstoß“ derselben auf dem Weg des Comptoneffektes in eine kontinuierliche Strahlung verschiedener Wellenlängen. Eine exakte Feststellung letzterer Erscheinung ist schwierig zu erbringen, gewisse Verss. des Vf. sprechen für ihr Vorhandensein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 815—18. 1924.) FRANKENBURGER.

Joseph A. Becker, *Weiche Röntgenstrahlen und Sekundärelektronen*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 342; C. 1924. II. 2448.) Vf. bestimmt die Geschwindigkeitsverteilung von Photoelektronen, welche von weichen Röntgenstrahlen von 150—1500 V an W, Pt, Ag, Al ausgelöst werden, mittels der bisher zur Unters. von β -Strahlen gebräuchlichen magnet. Analyse. Die Photoelektronen, welche in eine zu einem Magnetfeld senkrecht stehende Richtung emittiert werden, beschreiben dann Kreisbahnen, deren Radius dem Quadrat ihrer Geschwindigkeit proportional ist. Kreise mit einer bestimmten Geschwindigkeit passieren zwei feststehende Spalte u. gelangen nach Beschreibung eines Halbkreises auf die photograph. Platte. Die Spektren zeigen scharfe Linien, deren Energiebetrag annähernd jenem der Primär-

elektronen entspricht. Weiter tritt aber auch eine Bande im Spektrum auf, welche von Elektronen herrührt, die beim Austritt aus dem Sekundärstrahler 4—11 V verloren haben. Man ersieht daraus, daß unter dem Einfluß weicher Röntgenstrahlen freie oder lose gebundene Elektronen leichter abgegeben werden als innere Elektronen. Es wurden aber auch andere Linien erhalten, welche von Elektronen aus den verschiedenen Niveaus des Sekundärstrahlers herrühren. Für Al ist die L-Serie, für Ag einige Niveaus der N- u. M-Serie u. für W die charakterist. Linien der N-Serie angeführt. Sämtliche Versuchsergebnisse stimmen mit der Bohrschen Theorie u. mit anderweitigen Resultaten gut überein. (Physical Review [2] 24. 478—85. 1924. Pasadena [Cal.])

BECKER.

C. C. Hatley, *Brechungsindex von Calcit für Röntgenstrahlen*. Vf. bestimmt nach der Methode von DAVIS u. TERRILL (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 357; C. 1923. I. 497) den Brechungsindex der K-Mo-Strahlung in Calcit, indem er die Oberfläche des Krystalles schief zu der Strukturfläche, an welcher die Reflexion stattfindet, abschleift. Ist dieser Winkel zwischen Oberfläche u. Reflexionsebene nur wenig kleiner als der Gleitwinkel, dann tritt eine Abweichung bei den gemessenen Gleitwinkeln bis zu 1' auf, aus welcher der Brechungsindex berechnet werden kann. Es ergab sich für die Mo-K α_1 -Linie $\mu = 1 - (2,03 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$, was in gutem Einklang mit dem aus der Lorentzschens Dispersionsformel berechneten Wert steht. Unter der Annahme einer Gitterkonstanten des Kalkspates von $d = 3,028 \cdot 10^{-8}$ cm wurde nach Anbringung einer Korrektur für die Brechung die K α_1 -Mo-Linie neu zu $\lambda = 0,70772 \cdot 10^{-8}$ cm vermessen. (Physical Review [2] 24. 486—94. 1924. Columbia Univ.)

BECKER.

P. L. Bayley, *Die Färbung der Alkalihalogenide durch Röntgenstrahlen*. Verwendet wurde eine Coolidgeöhre bei 50000 V u. 3 Milliampère. Gefärbt wurden: CsF, RbF, CaF₂, CsCl, RbCl, KCl, NaCl, LiCl, AgCl, BaCl₂, BeCl₂, CaCl₂, CsBr, RbBr, KBr, KJ, NaJ, CdJ₂, HgJ₂, K₂SiO₃. Auch nach 5-std. Exposition wurden nicht gefärbt: KF, NaF, LiF, NaBr, RbJ, ZnCl₂, NH₄Cl. — Bernsteinfarbig gefärbtes NaCl zeigte eine breite Absorptionsbande von 0,3—1,3 μ mit einem Maximum bei 0,46 μ . Purpurfarbenes KCl hatte ein Absorptionsmaximum bei 0,55 μ . Werden diese gefärbten Salze dem Tageslicht ausgesetzt, dann verblasen sie zeitlich nach einer logarithm. Funktion. Diese Ausbleichzeit kann zwischen Sek. u. Tagen schwanken. Bei Bestrahlung mit einer 500 Watt-Glühlampe bleichen gefärbtes NaCl, KCl, RbCl u. CsCl augenblicklich aus. Besonders wirksam sind die Wellenlängen 0,51, 0,61, 0,68 u. 0,62 μ . Gefärbtes NaCl u. KCl bleichen am schnellsten bei den Wellenlängen ihres Absorptionsmaximums. (Physical Review [2] 24. 495 bis 501. 1924. Cornell Univ.)

BECKER.

Karl Becker und Herta Becker-Rose, *Notiz über das Nachleuchten des Calciumwolframat nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen*. Vff. stellen fest, daß die Nachleuchtedauer von CaWO₄ von verschiedenem Reinheitsgrad nach mehrmaliger Bestrahlung mit Röntgenstrahlen mit der Anzahl dieser Bestrahlungen nach einer annähernd geometr. Reihe wächst. Betrag z. B. die Nachleuchtedauer eines Präparats nach der ersten Bestrahlung 12 Sek., so leuchtete es nach der 8. Bestrahlung schon 650 Sek. nach. Die Farbe des Fluoreszenz- u. Phosphoreszenzlichtes ist von der Art der Verunreinigung unabhängig. Mit zunehmender Strahlenhärte nimmt die Zeit u. Intensität des Nachleuchtens zu. Eine Temperaturerhöhung bewirkt ein rascheres Abklingen unter Erhöhung der Phosphoreszenzintensität. (Ztschr. f. Physik 29. 343. 1924. Berlin, Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung.)

BECKER.

A. Kratzer, *Molekulareigenschaften und Bandenspektren*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 23. 298; C. 1924. II. 1439). Zusammenfassender Vortrag. (Naturwissenschaften 12. 1054—58. 1924. Münster i. W.)

BECKER.

Pierce W. Ketchum, *Eine Anwendung des Bohrschen Korrespondenzprinzips zur Erklärung kleiner Quantenzahlen*. Mathemat. Ableitung. (Physical Review [2] 24. 463—65. 1924. Illinois, Univ.) BECKER.

G. Subrahmaniam und D. Gunnaiya, *Die Krümmung der Spektrallinien in einem Prismenspektroskop*. Herleitung der Krümmungserscheinung aus geometr.-opt. Betrachtungen auf Grund des schiefen Einfalls der Strahlen auf die Hauptebene des Prismas. Demonstration an einigen Beispielen u. Berechnung der maximalen Krümmung aus den Apparatkonstanten von denen der Einfallswinkel abhängt. (Philos. Magazine [6] 48. 896—98. 1924. Vizianagaram, Indien.) KYROPOULOS.

Hermann Mayer, *Absorptionsspektrum und spezifische Wärme des Chlordioxyds*. An Hand des von KÄBITZ (Dissertation Bonn 1905) gefundenen experimentellen Materials werden die 49 gemessenen Absorptionsbandkanten des gasförmigen ClO_2 nach Umrechnung der Wellenlängen in 5 Serien mit zusammen 34 Glieder eingeteilt. Diese 34 Bandkanten sind durch die Beziehung

$$y = 20482 + 265,5p + 705n - 2,9n^2$$

gegeben, wenn man zwei sich nicht gegenseitig störende Schwingungen in ClO_2 -Mol. annimmt. Beide Schwingungen haben im Gleichgewicht wenig Energieinhalt,

da die mittlere Quantenzahl $n < \frac{T}{\beta \omega}$ bei Schwingungszahlen, welche größer als

$0,5 \cdot 10^{13}$ sind, bei Zimmertemp. kleiner als 1 ist. Die unharmon. erste Schwingung hat in angeregten Mol. die Schwingungszahl $2,1 \cdot 10^{13}$, die fast harmon. zweite $0,8 \cdot 10^{13}$, bezw. $1,6 \cdot 10^{13}$. Von einer dritten Schwingung wurde nichts beobachtet. Es tritt Abnahme der einen Schwingungsenergie ein, wenn die andere Schwingungsenergie gleichzeitig zunimmt. Im ganzen Absorptionsspektrum tritt anscheinend nur ein Elektronensprung auf, welcher einer Wellenzahl $20482 +$ Abstand Kante zu Nullinie entspricht. Dies sind 60000 cal. pro Mol. — Die spezif. Wärme des ClO_2 bei konstantem Vol. wurde nach der Kundtschen Staubfigurenmethode zu $c_v = 7,5 \pm 0,5$ cal. pro Mol. gemessen. Daraus geht hervor, daß alle drei Schwingungsfreiheiten zur spezif. Wärme zusammen $\frac{1}{2} R$ bis R beitragen. Eine dritte langsame Schwingung des ClO_2 -Mol. dürfte aus diesem Grund nicht vorhanden sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 220—34. 1924. Hannover, Techn. Hochschule.) BECKER.

E. B. Ludlam und W. West, *Die ultravioletten Emissionsspektren der Halogene*. Vf. unters. die Emissionsspektren der sorgfältig gereinigten Halogene in Quarzröhren mit Sn-Folie als Außenelektroden bei etwa 7000 V Spannung u. mit Zerlegung des ultravioletten Spektrums durch einen Hilgerquarzspektrographen. Die erhaltenen Emissionsspektren sind von den Absorptionsspektren der Halogene verschieden u. zeigen damit eine Wesensverschiedenheit zwischen den bei der Emission angeregten Oszillatoren u. den n. Molekülen an. Die Emissionsspektren der drei Halogene zeigen als typ. Merkmale je zwei kontinuierliche Banden mit scharfer Abgrenzung nach der langwelligen Seite hin; letztere liegt für Cl bei 320 u. $265 \mu\mu$; Br bei 370 u. $295 \mu\mu$; J bei 480 u. $345 \mu\mu$. J zeigt ferner noch ein scharfes Linienspektrum mit einem ersten Glied bei $206,1 \mu\mu$ (= vielleicht 1. Glied der Hauptserie des J). Die 2. kontinuierliche Bande wird mit dem Elektronenaffinitätsspektrum der Halogenatome identifiziert u. führt zu Werten von 107,3, 96,6 u. 82,3 kcal. für die Elektronenaffinitäten der Cl , Br u. J -Atome. Die erste Bande ist vermutlich eine von den Moll. herrührende u. wird vielleicht durch die B. der 2-atomigen Moll. aus den Atomen verursacht. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 44. 185—96. 1924. Edinburgh, Univ.) FRANKENBURGER.

William W. Watson, *Das Emissionsspektrum von Wasserdampf*. Die Anwendung der Quantentheorie auf die Bandenspektren ergibt, daß für die beiden

ultravioletten Banden des Wasserdampfspektrums 2811 u. 3064 die OH-Gruppe als Träger in Frage kommt. Diese beiden Banden werden von Vf. mit hoher Dispersion aufgenommen u. die einzelnen Komponenten der Feinstruktur auf 0,01 Å genau bestimmt. Die Messungen werden in ein Serienschema eingeordnet. Für beide Banden berechnet sich ein Trägheitsmoment von $1,63 \cdot 10^{-40}$ g/qcm. Es zeigt sich, daß das Endträgheitsmoment von der Rotationsquantennummer abhängt, während das Anfangsmoment eine Konstante u. von der Rotationsgeschwindigkeit unabhängig ist. Das tabellar. Zahlenmaterial ist ausführlich angegeben. (Astrophys. Journ. 60. 145—58. 1924. Chicago, Univ.) BECKER.

A. L. Narayan, D. Gunnaiya und K. R. Rao, *Die Absorption von Magnesiumdampf*. Es wird die Lichtabsorption von nicht leuchtendem Mg-Dampf bestimmt, welcher in einem Eisenrohr auf 1200° erhitzt wurde. Es trat die Linie 4571 (1 S — 2 p₂) deutlich als Absorptionslinie auf. Sie ist sehr scharf n. erschien nur bei höherer Temp. Dagegen trat die Linie 2852 (1 S — 2 P) schon bei tieferer Temp. auf u. zeichnet sich bei Temperaturerhöhung durch eine bemerkenswerte Linienbreite aus. (Astrophys. Journ. 60. 204—5. 1924. Vizianagaram.) BECKER.

W. F. Meggers, *Regelmäßigkeiten des Spektrums bei Scandium und Yttrium*. Vf. gibt eine Übersicht der im Bogen- u. Funkenspektrum des Sc u. Y auftretenden Dubletts u. Triplets sowie der zugehörigen Energieniveaus sowie des an den Linien Y I u. Y II beobachteten Zeemaneffektes. Das Zahlenmaterial ist in Tabellen geordnet ausführlich angegeben. (Journ. Washington Acad. of Sciences 14. 419—30. 1924. Bureau of Standards.) BECKER.

Francis M. Walters, *Regelmäßigkeiten im Bogenspektrum des Kobalts*. Im Anschluß an die Auffindung von Regelmäßigkeiten im Bogenspektrum des Fe untersucht Vf. als 2. Element der S. Gruppe Co. Nach dem Verschiebungsgesetz ist zu erwarten, daß das Bogenspektrum des letzteren aus einer Kombination von Termen sich zusammensetzt, deren maximale Vielfache gerade Zahlen sind, während das Fe-Spektrum Terme mit ungeraden maximalen Vielfachen enthält. Vf. gibt tabellar. 12 Multipletts im Quartettsystem des Bogenspektrums des Co; sie entstehen aus Kombinationen von 2 P-Niveaus, 2 D-Niveaus, 3 F-Niveaus u. einem G-Niveau u. enthalten 88 der 315 Linien des Co der Temp.-Klassen I u. II. Es finden sich, wie erwartet, im Co-Spektrum Terme geradzahligter Vielfältigkeit (Dubletts, Quartetts, Sextetts). Vf. bringt noch Einzelheiten des Co-Spektrums mit solchen des Fe-Spektrums zum Vergleich. (Journ. Washington Acad. of Sciences 14. 407—12. 1924. Carnegie-Inst. of Techn.) FRANKENBURGER.

Robin Hill und Owen Rhys Howell, *Krystallbau und Absorptionsspektren. — Die Cobaltverbindungen*. Die Vff. untersuchten mit Hilfe eines Nuttingphotometers mit HILGER-Wellenlängenspektroskop die Lichtabsorption von Cobaltsalzlsgg. u. festen Cobaltpigmenten bekannter Krystallstruktur, von letzterer das reflektierte Licht, im Hinblick auf systemat. Gesetzmäßigkeiten. Der Vergleich der im Original wiedergegebenen Absorptionskurven führt zu dem Schluß, daß in den blaugefärbten Verbb. das Co-Atom mit vier Atomen oder Gruppen verbunden ist, in den rotgefärbten Verbb. mit sechs. (Philos. Magazine [6] 48. 833—47. 1924. Cambridge, Univ.) KYROPOULOS.

A. L. Narayan und K. Rangadhama Rao, *Die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von Wismutdampf bei hohen Temperaturen*. Bei 1300° zeigt Bi-Dampf zwischen 6500 u. 4500 Å ein Absorptionsspektrum mit mehr als 400 Banden. Es ist auch eine orange-gelbe Fluoreszenz zu beobachten, deren Spektrum zwischen 6600 u. 5050 Å 24 Banden aufweist. Einzelheiten sind nicht angegeben. (Nature 114. 645. 1924. Vizianagram.) BECKER.

George R. Harrison, *Serien der Absorptionsgrenzen in Natriumdampf*. Vf. bestimmt die Durchlässigkeit des Na Dampfes für das Ultraviolett zwischen 2550

u. 2150 Å in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Als Lichtquelle wird ein Cd-Funken benutzt. Es zeigt sich, daß mit abnehmender Wellenlänge die Durchlässigkeit bei 2465 Å ein Maximum erreicht, dann bei der Seriegrenze von 2414 Å zu einem scharfen Minimum abfällt u. bei 2200 Å wieder auf den Wert des ersten Maximums ansteigt. Mit noch weiter abnehmender Wellenlänge sinkt die Absorption rasch ab. Es wurden für verschiedene Dampfdichten des Na 11 Durchlässigkeitskurven bestimmt, welche aber alle ähnlich verliefen. Bei dem Maximum 2465 Å beträgt die Durchlässigkeit 34%, bei dem Minimum 2414 etwa 20%. Die diffuse Serie der Absorption von H₂ in Sternen zeigt in bezug auf ihre Durchlässigkeitskurve eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der Hauptserie der Absorption von Na. (Physical Review [2] **24**, 466—77. 1924. HARVARD Univ.) BECKER.

P. Lasarew, *Über die grundlegende Gleichung der photochemischen Kinetik.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **177**, 1436; C. **1924**, I. 1000.) Geschichtliche Übersicht der Arbeiten Vfs. über die photochem. Kinetik. (Journ. de Chim. physique **21**, 161—67. 1924. Moskau, Wiss. Inst.) BIKERMAN.

E. C. C. Baly, *Photosynthese.* Kurze Zusammenfassung über die Synthese von CH₂O u. Hexosen aus H₂CO₃ durch ultraviolettes Licht, wobei Vf. besonders die Ergebnisse eigener Unterss. berücksichtigt. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **41**, 516; C. **1923**, III. 812; Baly, HEILBRON u. BARKER, Journ. Chem. Soc. London **119**, 1025; C. **1921**, III. 1116.) Die Tatsache, daß nach Belichtung von CO₂-Lsgg. mittels Benedictscher Lsg. *reduzierende Zucker* nachgewiesen werden können, läßt vermuten, daß diese eventuell die ersten erkennbaren Reaktionsprodd. sind, u. daß nachweisbarer HCHO möglicherweise durch photochem. Zers. der Zucker entstanden ist. Hieraus würde sich auch eine Erklärungsmöglichkeit für den bisher nicht gelungenen Nachweis von CH₂O in lebenden Pflanzen ergeben, denn gerade die Wellenlängen, durch die der Zuckerabbau bewirkt wird, fehlen in natürlichem Licht. — Zur Isolierung der durch Belichtung größerer Mengen von CH₂O zu erhaltenden Hexosen empfiehlt Vf. folgendes Verf.: die durch 14-tägiges Belichten von 20 l einer 40%ig. CH₂O-Lsg. erhaltene Lsg. hat einen Reduktionswert, der ca. 8% Glucose entspricht. Die Lsg. wird bei 60° im Vakuum möglichst weit eingedampft, wobei von Zeit zu Zeit zur Neutralisation der durch Cannizarose Umlagerung gebildeten HCOOH etwas CaCO₃ zugegeben wird. Durch Zugabe von A. werden aus der konz. Lsg. die Ca-Salze ausgefällt; das Filtrat wird erneut im Vakuum konz. u. mit A. versetzt; das Verf. wird einige Male wiederholt. Zur Entfernung des in A. l. Ca-Glucuronats wird das Filtrat mit wss. ZnSO₄ versetzt, CaSO₄ entfernt, das Filtrat hiervon zur Ausfällung von Zn-Glucuronat mit dem mehrfachen Vol. A. versetzt; das Filtrat wird konz. u. mit A. aufgenommen (3—4-mal wiederholt) u. durch Zugabe von Chlf. zur alkoh. Lsg. die Hexosen als gelber bis schwach bräunlicher Sirup ausgefällt. (Ind. and Engin. Chem. **16**, 1016 bis 1018. 1924. Liverpool, Univ.) HABERLAND.

E. B. Ludlam, *Der Budde-Effekt im Brom.* Vf. stellt fest, ob die Volumenvermehrung, welche ein abgegrenztes Vol. Cl₂ bei Belichtung zeigt (Budde-Effekt), auch beim Br₂ nachzuweisen ist u. ob aus der spektralen Lage der hierzu nötigen Strahlung Rückschlüsse auf die Energiewerte der Rk. Br₂ → 2Br möglich seien. Es zeigt sich, daß der Effekt in Ggw. von Feuchtigkeit (Bromwasser) deutlich vor sich geht u. im Dunkeln sofort zurückgeht. Das erregende Licht wurde von Funkenstrecken zwischen Al-, Magnalium- oder Duraluminium-Elektroden geliefert. Zahlreiche Verss., mittels besonders empfindlicher Spiralmanometer den Budde-Effekt auch im getrockneten Br₂ nachzuweisen, verliefen negativ. Die Annahme ist naheliegend, daß trockenes Br₂ die aufgenommene Lichtenergie wieder als Strahlung emittiert, während es durch die Ggw. von Wasserdampf dazu befähigt

wird, die absorbierte Lichtenergie zur Dissoziation in Atome zu verwenden. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 44. 197—201. 1924.) FRANKENBURGER.

Chr. Winther, *Die Oxydation des Jodwasserstoffs*. II. (Antwort an J. Plotnikow.) (Vgl. PLOTNIKOW, Ztsch. f. physik. Ch. 111. 171; C. 1924. II. 1891.) Vf. weist auf eine Anzahl von Mißverständnissen u. Unrichtigkeiten PLOTNIKOWS hin u. hält die Ergebnisse seiner früheren Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 236; C. 1924. I. 2065) aufrecht. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 275—78. 1924. Kopenhagen.) BECK.

K. N. Schaposchnikow, *Rayleigh oder Smoluchowski. Zur Frage über die Lichtzerstreuung durch Molekularteilchen*. Nimmt man mit RAYLEIGH an, daß das Licht von einzelnen Moll. oder mit SMOLUCHOWSKI, daß es von Molekülverdichtungen zerstreut wird, in beiden Fällen erhält man teilweise übereinstimmende Resultate (vgl. RAMAN u. RAMANATHAN, Philos. Magazine [6] 45. 113; C. 1923. III. 1299). Vf. vereinigt die beiden Anschauungen, indem er für das Vol., in welchem Dichteschwankungen betrachtet werden, das auf ein Mol. entfallende Vol. einsetzt. Er berechnet die wahrscheinlichste Verteilung des Gesamtvoll. auf diese Elementarzellen u. kommt zum Einsteinschen Ausdruck, aber mit einer wesentlichen Abänderung: die Volumänderungen der Elementarzellen erfolgen nicht, wie bei EINSTEIN, isotherm., vielmehr adiab. Infolgedessen muß die Berechnung nach der Einsteinschen Formel für die Avogadro'sche Zahl einen auf das γ -fache gegen den wahren vergrößerten Wert, wenn γ das Verhältnis der spezif. Wärmen (c_p/c_v) des Gases darstellt, liefern. RAMAN u. RAO (Philos. Magazine [6] 45. 639; C. 1923. III. 589) fanden in der Tat $7,3 \cdot 10^{23}$ statt $6,1 \cdot 10^{23}$. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 89—97. 1924.) BIKERMAN.

Peter Pringsheim und **A. L. Reimann**, *Über die Fluoreszenz des Benzoldampfes bei monochromatischer Erregung*. Vff. erregen das ultraviolette Bandenspektrum des Bzl. mit dem Hg-Bogen, Zn- u. Mn-Funken als monochromat. Lichtquellen. Die Intensität der emittierten Spektren variiert mit dem Druck des Bzl.: bei etwa 25 mm läßt sich mit jeder überhaupt wirksamen Wellenlänge der erregenden Strahlung das linienreiche kannellierte Bandenfluoreszenzspektrum hervorufen; bei Drucken zwischen 0,1 u. 0,6 mm erscheinen statt dessen einige wenige im vollständigen Spektrum sonst relativ lichtschwache Banden, die aber untereinander u. mit der erregenden Linie in keiner klar erkennbaren Serienbeziehung stehen. Mit zunehmendem Druck treten zwischen ihnen die Gruppen des vollständigen Bandenspektrums immer deutlicher hervor; in gleicher Weise wirkt die Zumischung fremder Gase von höherem Druck. Auch bei dem relativ hohen Druck von 75 mm ist die Bandenfluoreszenz des Bzl.-Dampfes noch mit großer Lichtstärke zu beobachten; nur zieht sie sich wegen der großen Absorbierbarkeit der erregenden Strahlung auf eine dünne Schicht zusammen. In gleicher Weise ist auch noch am reinen fl. Bzl. eine Oberflächenfluoreszenz festzustellen. (Ztschr. f. Physik 29. 115—24. 1924. Berlin, Physik. Inst.) FRANKENBURGER.

A₉. Elektrochemie. Thermochemie.

Irving Langmuir, **C. G. Found** und **A. F. Dittmer**, *Ein neuer Typus einer elektrischen Entladung: Die strömende Entladung*. Vff. verwenden eine Entladungsröhre, in welcher in der Achse eines Glasrohres von 10 cm Durchmesser ein 0,5 mm dicker Wolframdraht ausgespannt ist. Senkrecht zu dieser Röhre geht eine zweite ab, welche in 50 cm Abstand eine Metallscheibe als Anode enthält. Wird der Draht als Glühkathode auf 2500° abs. geheizt u. bei einer Potentialdifferenz zwischen Anode u. Kathode von 250 Volt der Mitte des Entladungsrohres ein Ende einer Hochfrequenzspule genähert, dann setzt eine Lichtbogenentladung mit einer Stromstärke von etwa 1 Ampère durch die Röhre ein, während die Spannung stark abfällt. Bei einer Füllung mit 2—4 mm Ar zeigt sich ein rötliches Leuchten,

dessen Spektrum aus einigen Ar-Linien besteht. Ein Magnetfeld ist auf diese Entladung ohne Einfluß. Wird die Kathodenheizung für kurze Zeit unterbrochen, dann steigt die Spannung augenblicklich wieder an, während gleichzeitig etwa 10^{-8} bis 10^{-7} g W von der Kathode zerstäubt werden. Dies macht sich nach dem Wiedereinsetzen der Heizung dadurch bemerkbar, daß die Entladung mit einer bläulichen Farbe einsetzt, welche das W-Spektrum zeigt. Sie geht von den Glaswänden der Röhre aus u. erreicht erst nach einigen Sek. die Anode. Nach etwa 30 Sek. geht die Entladung allmählich wieder in den Lichtbogen über, welcher jetzt aber sehr empfindlich auf ein Magnetfeld reagiert. Wird der Bogen gegen eine Wand der Röhre abgelenkt, dann tritt an der gegenüberliegenden Seite ein gelblicher Saum auf. Bei der Annäherung des Magnetfeldes an diesem Saum bilden sich golden leuchtende Kügelchen von 5–6 mm Durchmesser aus, welche sich ungleichmäßig parallel zur Oberfläche der Glaswand hin u. her bewegen. Nach einiger Zeit zerfallen sie u. fallen in den Lichtbogen. Eine Unterbrechung des Lichtbogens ohne Verminderung der Glühkathodentemp. für kurze Zeit bedingt nur eine Intensitätsverringering dieser Erscheinung. Die ganze Art der Entladung erklärt sich zwanglos aus der Verdampfung des W u. der Ausbildung elektr. Doppelschichten in Gasen. (Science 60. 392–94. 1924. Schenectady. N. Y. General Electric Co.)

BECKER.

F. W. Reynolds, *Der Einfluß von Gasen auf den Widerstand und auf den Temperaturkoeffizienten des Widerstands von gespritzten Platinfilmen*. Es wurden 0,02 mm dicke Pt-Filme bei verschiedenen Temp. bis 450° gespritzt u. die Temp.-Widerstandskurven unter wechselnden Bedingungen aufgenommen. Bei 0,001 mm Hg sind diese Kurven Gerade. Für dünne Filme ist der Temperaturkoeffizient positiv u. nimmt bei höheren Temp. zu, bis er die für kompaktes Metall gültigen Werte erzielt. Bei sehr dünnen Filmen (Widerstand > 500 Ohm) ist dagegen der Temperaturkoeffizient negativ. Er wird aber positiv, wenn man den Film in der Wärme einer O₂-Atmosphäre aussetzt. Eine Wärmebehandlung allein vermag keine Umkehrung des Temperaturkoeffizienten hervorzurufen. Bei Zimmertemp. verringert O₂ den Widerstand von k. gespritzten Filmen, während bei h. gespritzten Filmen, welche abgekühlt wurden, O₂ den Widerstand erhöht. Werden sehr dünne Filme zwischen 80 u. 100° der O₂-Atmosphäre ausgesetzt, dann steigt der Widerstand bis zu extrem hohen Werten an u. sinkt nach dem Abkühlen unter den Anfangswert herab. Andere Gase, wie H₂, He u. CO₂ haben keinerlei Einfluß. Diese Erscheinungen können dadurch erklärt werden, daß beim Spritzen des Films in einer H₂-Atmosphäre H₂ an der Oberfläche adsorbiert wird, welcher dann mit dem O₂ reagiert. Zum Teil wird auch O₂ am Film adsorbiert. (Physical Review [2] 24. 523–31. 1924. CORNELL-Univ.)

BECKER.

Franz Jirsa und Karl Loris, *Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bei anodischer Polarisation*. I. Anodenverhältnisse an Mg-, Cd, Zn-, Hg-Elektroden in alkalischen Laugen. Vff. bestimmen die Stromspannungskurven dieser Metalle in 1-n. NaOH gegen eine Calomelektrode. Es zeigt sich, daß bei anod. Polarisation Cd, Hg u. Zn sich zuerst in zweiwertiger Form auflösen u. nach einiger Zeit passiv werden, wobei sich an ihnen O₂ entwickelt. Da diese O₂-Entwicklung bei einem höheren Potential auftritt, als es dem reversiblen Wert für O₂ entspricht, u. zwar bei Zn bei 1,59 V, Cd bei 2,05 V, Hg bei 1,79 V, muß man auf die Existenz von höheren Oxyden als R^{III}O an der Anode schließen. Diese sind instabil, denn nach Ausschalten des polarisierten Stromes sinkt das Potential rasch wieder auf den normalen Wert. Mg geht ebenfalls zweiwertig in Lsg., doch nimmt sein Potential mit wachsender Stromdichte immer negativere Werte an, so daß die Annahme eines höheren instabilen Oxyds hier nicht zutrifft. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 235–40. 1924.)

BECKER.

Franz Jirsa, *Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bei anodischer Polarisation*. II. Die Anodenverhältnisse des Palladiums in alkalischen Laugen. (I. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch JIRSA u. FABINGER, Ztschr. f. physik. Ch. 109. 260; C. 1924. II. 589.) Vf. stellt durch Aufnahme der Stromspannungskurven von anod. polarisiertem Pd in 1-n. NaOH gegen eine H₂-Elektrode fest, daß Pd in 4 Stufen oxydiert wird: Pd → Pd₂O → PdO → PdO₂ → PdO₃ bei 0,15, 0,4–0,5, 0,95 u. 1,22 Volt. Pd₂O u. PdO₃ sind instabil. Das letztere zerfällt unter O₂-Entwicklung zu PdO₂. Kathod. vorpolarisiertes Pd verhält sich anders wie ausgeglühtes Pd, da das letztere mit einer Oxydschicht bedeckt ist u. wie eine PdO-Elektrode wirkt. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 241–47. 1924. Prag, Tschech. Techn. Hochschule.)

BECKER.

Robert Kremann und **Paul Gruber v. Rehenburg**, *Über die Elektrolyse einiger Zinnlegierungen*. (Unter Benutzung einzelner Verss. von Ing. Budan.) Die Unterss. einer größeren Reihe von Legierungspaaren hinsichtlich ihrer Elektrolysen-effekte u. deren Abhängigkeit von Stromdichte, Legierungszus., Rohrlänge u. Zeit (vgl. KREMANN, KIENZL u. MARKL, Monatshefte f. Chemie 45. 133; C. 1924. II. 2734) wurden von den Vff. an binären Sn-Legierungen mit Pb, Bi u. Sb weitergeführt u. in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen festgestellt, daß das Metall mit der größten Leitungskapazität stets zur Kathode wandert. Die Anordnung der Verss. u. Analysen war die übliche. Glascapillaren von 0,5–2,0 qmm Querschnitt wurden im Gasofen bei entsprechenden Temp. (Pb-Sn: 350°, BiSn: 300°) u. durchgeleiteten Elektrolysierstrom etwa 4 Stdn. geglüht, nachdem sie mit der geschmolzenen Legierung gefüllt waren. Bei den Sn-Sb-Legierungen mußten wegen des höheren F. Schamottieröhrchen angewandt werden, die auf etwa 680° erhitzt werden konnten. — Bei der Elektrolyse der Pb-Sn-Legierung mit 37% Pb wandert Sn zur Kathode, Pb zur Anode. Der Elektrolyseneffekt wächst mit steigender Stromdichte u. erreicht bei 16 Amp./qmm einen maximalen Effekt von 11%. Der Effekt steigt mit der Rohrlänge (Grenzrohrlänge 15 cm). Legierungen der Zus. von 50/50 Atom-% zeigen ein Maximum, um je nach den beiden reinen Komponenten gegen 0 abzufallen. Geschmolzene Sn-Bi-Legierungen lassen Bi zur Anode, Sn (mit der größeren Leitungskapazität) zur Kathode wandern. Bei einer Stromdichte von 14 Amp./qmm ist das Maximum noch nicht erreicht. Bei gleichatomiger Zus. ist auch hier ein Maximum. Von der Grenzrohrlänge 15 cm ab werden die Effekte von der Rohrlänge unabhängig. — Bei den untersuchten Sb-Sn-Legierungen (50 Atom-%) liegen die maximalen Effekte trotz der hohen Vers.-Temp. relativ hoch (etwa 45%), was durch den starken Polaritätsunterschied des metalloiden Sb gegenüber Sn verursacht sein mag. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 1–21. 1924. Graz, Univ.)

HORST.

Robert Kremann und **Albin Kapaun**, *Die Elektrolyse geschmolzener Amalgame von Blei, Zinn und Wismut*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Elektrolyse der Pb-Amalgame wurde bei etwa 205° mit Legierungen von etwa 50% Zus. (4 Stdn.) durchgeführt, wobei besonders zu beachten war, daß das Rohr nach der Elektrolyse unter Stromdurchfluß erkaltet u. sofort zur Analyse zerteilt wird, da bei längerem Liegen durch Diffusion Ausgleich der Konz. eintritt. Hg wandert zur Anode, Pb zur Kathode. Der Elektrolyseneffekt steigt mit der Stromdichte gleichmäßig an u. hat bei später schwächerem Anstieg bei der höchst anwendbaren Stromdichte von 8,7 Amp./qmm noch nicht den Grenzwert erreicht. — Läßt man die abgekühlten Metallfäden der festen Pb-Amalgame längere Zeit liegen, so zeigt sich, daß der Effekt nach 14 Tagen von etwa 7% auf 1,9% sinkt. In einer Reihe von Verss. mit verschiedener Liegezeit wurde eine stetige Abnahme der Elektrolyseneffekte mit steigender Liegezeit beobachtet. Die durch Rückdiffusion eintretenden Konz.-Unterschiede müssen durch sofortige Zerteilung der Metallfäden nach der Elektrolyse behoben werden. Die

Abhängigkeit vom Elektrodenabstand äußert sich in steigenden Effekten mit größerer Rohrlänge, wobei ein maximaler Effekt von 8% bei einer Rohrlänge von 30 cm erreicht wird. Gleichatomige Zus. der Amalgame zeigt auch hier bei sonst gleichen Bedingungen maximalen Effekt.

Bei der Elektrolyse von *Sn-Amalgamen* (mitbearbeitet von **Budan**) wandert das Sn zur Kathode u. das Hg zur Anode. Der Kurvenverlauf der Elektrolyseeffekte ist auch hier mit wachsender Stromdichte asymptot. ansteigend. Der Grenzwert dürfte bei 15–20 Amp./qmm etwa 8,5% Sn betragen (Rohrlänge 20 cm). Grenzrohrlänge bei 20 cm wahrscheinlich schon überschritten. Die Abhängigkeit vom Elektrodenabstand ist im übrigen analog den früheren Beobachtungen. Der Einfluß der Zus. des Legierungspaares ist auch hier derselbe wie in den früheren Fällen. — Die Elektrolyse der *Bi-Amalgame* (bei 230°) zeigte im Gegensatz zu der Wanderungsrichtung des Hg in den obigen Amalgamen hier eine Verschiebung des Hg zur Kathode u. des Bi zur Anode, was im Einklang steht mit der abnehmenden Leitungskapazität in der Reihe Pb → Sn → Hg → Bi. Der Grenzwert der mit den Stromdichten ebenfalls asymptot. ansteigenden Effekten wurde auch hier nicht erreicht u. dürfte bei einer Rohrlänge von 19 cm etwa bei 15–20 Amp./qmm u. 38% Bi liegen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 183–205. 1924. Graz, Univ.)

HORST.

Philip S. Danner, *Barium- und Strontiumamalgamelektroden*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2837; C. 1923. III. 192.) Die EKK. der Ketten Ba (2-phasiges Amalgam), BaCl₂ (0,1 m.), HgCl, Hg (1.) u. Sr (2-phasiges Amalgam), SrCl₂ (0,1 m.), HgCl, Hg (2.) wurden gemessen. 3 Typen von Elektrodengefäßen sind beschrieben u. abgebildet. Aus einer Reihe von Messungen bei 25° ergeben sich als Mittelwerte der EKK. obiger Ketten für (1.) $E = 2,0240$; für (2.) $E = 2,2472$. Diese Werte stehen miteinander insofern in Einklang als die Verb. des elektropositiveren Ba mit Hg fester ist als die des weniger elektropositiven Sr mit Hg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2385–90. 1924. Pasadena [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

P. Fischer, *Über die Überspannung des Wasserstoffs an Legierungen*. Vf. bestimmt die Überspannung von H₂ an Kathoden aus folgenden Legierungen von wechselnder Zus.: Cd-Pb, Cd-Sn, Sb-Zn, Sn-Pb, Sn-Zn, Ag-Cd, Cu-Sn, Al-Zn, Ni-Zn, Pt-Pb. Es zeigt sich, daß die Überspannung an diesen Legierungen unabhängig vom %-Gehalt der einzelnen Komponenten ist u. keinerlei extreme Werte aufweist. Die Überspannung der Legierung selbst wird von dem Bestandteil mit der kleineren Überspannung bestimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 326–28. 1924. Kiew, Polytechn. Inst.)

BECKER.

A. W. Pamfilow und **O. S. Fedorowa**, *Über die kathodische Polarisation des Platins*. Es wurden die Potentiale von blanken Pt-Kathoden in 2-n. H₂SO₄ bei Stromdichte 0,047 Ampère/qcm gemessen. Die Potentiale (ϵ_n) an verschiedenen Kathoden gehen noch stärker auseinander als die an blanken Pt-Anoden (vgl. PAMFILOW, Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 7. 68 [1923]). ϵ_n von geglihten Elektroden ist höher (ca. 0,31 V), als das von nichtbehandelten (ca. 0,16 V) u. das von mit A. u. Ä. gewaschenen (ca. 0,10 V). Das ϵ_n nimmt mit der Zeit zu, bald allmählich, bald sprunghaft; das Wachstum der ϵ_n ist an derselben Elektrode mit jeder neuen Polarisation langsamer. — Die Zunahme der Überspannung mit der Stromdichte wurde bei geöffnetem Polarisationsstrom gemessen; es wurde ein 1000–2000 Umschaltungen pro Minute liefernder Kommutator benutzt. Die Verss. sind nicht genau, jedenfalls widersprechen sie den Ergebnissen NEWBERRY (Journ. Chem. Soc. London 109. 1359; C. 1917. I. 727), der eine Abnahme der Überspannung bei wachsender Stromdichte fand. — Die Bewegung der Elektrode verlangsamt das Wachstum der ϵ_n . — Die Überspannung ist an Au > Ag > Pd > Pt. — An Pt-Kathoden wurde manchmal ein plötzlicher Abfall des ϵ_n beobachtet; Verss.,

die Rolle des H_2O_2 u. der Pt-Ionen dabei klarzumachen, scheiterten. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 20—31. 1924.) BIKERMAN.

D. v. Seelen, *Über die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkrystalles*. Vf. untersucht die Leitfähigkeit von NaCl-Krystallen bei Temp. zwischen 15 u. 500°. Ihr Wert κ läßt sich durch eine Formel $\log \kappa = -A/T + B$ darstellen ($T =$ absol. Temp., A u. $B =$ Konstanten). Innerhalb des Bereiches von 20—500° steigt $\log \kappa$ von 0,3360—17 auf 0,6030—7, während der Temp.-Koeffizient $d \log \kappa / dT$ von 0,05954 auf 0,01545 fällt. Vorbehandlung der Krystalle, Dauer des Stromdurchgangs u. andere Einflüsse lassen diese Werte innerhalb gewisser Grenzen variieren, was auf die Veränderung von Inhomogenitäten innerhalb der Krystalle, sowie auf das Vorhandensein von Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die Leitung erfolgt elektrolyt. u. zwar wandern nur die Na^+ -Ionen, was durch direkte Überführungsmessungen festgestellt wird; die Leitfähigkeit ist proportional der Anzahl derjenigen Ionen, die bei der therm. Molekularbewegung eine gewisse Energieschwelle u. Geschwindigkeit in Richtung des angelegten Feldes überschreiten. (Ztschr. f. Physik 29. 125—40. 1924. Braunschweig.) FRANKENBURGER.

Z. Klemensiewicz, *Das Leitvermögen der Chloride in geschmolzenem Antimonchlorür und die Theorie von Ghosh*. Vf. wendet auf seine früheren Messungen (vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 485; C. 1908. II. 1850) die Theorie von

GHOSH (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 211; C. 1921. III. 1052) an. $L n \mu$, gegen $\sqrt[3]{c}$ aufgetragen (μ die Äquivalentfähigkeit bei 98,5°, c die Konz. in Mol/l), ergibt eine

Gerade mit $dn \mu / d\sqrt[3]{c} = -0,365$ für KCl , $-0,313$ für $RbCl$ u. $-0,322$ für NH_4Cl , während die Theorie $-0,33$ erwarten läßt. Das Verh. ist deswegen merkwürdig, weil die Theorie für Lsgg., deren Elektrolyt u. Lösungsm. ein gemeinschaftliches Ion haben, Anomalien vorhersagt. Die Beweglichkeit von Cl^- in $SbCl_3$ ist tatsächlich sehr hoch: 137,5 (bei 98,5°) gegen 25,5 für K^- , 16,5 für NH_4^+ , 22,5 für Rb^- , 21,5 für Tl^- ; das beeinflußt aber die Konzentrationsabhängigkeit der μ nicht. — Für $TlCl$ ergibt sich gleichfalls eine Gerade, aber mit der Neigung von $-0,67$. — Die Temperaturabhängigkeit der μ für alle obigen Salze u. für $HgCl_2$ ist durchaus ähnlich, wie es die Theorie verlangt; ein Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der DE. konnte nicht durchgeführt werden, da es an Messungen der DE. von $SbCl_3$ bei hohen Temp. mangelt. Das Maximum der μ liegt bei ca. 95°, wenn man die Viscositätskorrektur anbringt. — Auf die mehrwertigen Salze, die in $SbCl_3$ nur sehr wenig dissoziiert sind, ist die Theorie nicht anwendbar. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 28—34. 1924. Lemberg, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

Hugo Fricke, *Eine mathematische Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit und Kapazität disperser Systeme. I. Die elektrische Leitfähigkeit einer Suspension homogener Sphäroide*. Erweiterte Wiedergabe der früher veröffentlichten (Journ. Gen. Physiol. 6. 741; C. 1924. II. 2230) mathemat. Ableitung. (Physical Review [2] 24. 575—87. 1924. Cleveland [O.]) BECKER.

A. Thiel, *Bemerkungen über Zwitterionen und innere Salze*. Auseinandersetzung mit BLÜH (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 251; C. 1924. II. 2386). Näheres vgl. THIEL, DASSLER u. WÜLFKEN (Fortsehr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 18. Nr. 3. 1; C. 1924. II. 2227.) (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 53—54. 1924. Marburg, Univ.) BI.

Ludwig Ebert, *Zur Bedeutung der dielektrischen Polarisation in reinen Stoffen und Mischungen*. Nicht die DE. ist für das Mol. charakterist., vielmehr die „Molekularpolarisation“ $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$, worin ϵ die DE., M das Mol.-Gew., d die D. der Substanz bedeutet. P setzt sich additiv aus der „Elektronenpolarisation“ $P_E =$

Mol.-Refr., „Atompolarisation“ P_A u. „Orientierungspolarisation“ P_0 zusammen. Für keine Dipole enthaltende u. für alle festen (wo die Dipole unbeweglich sind) Stoffe ist $P_A = P - P_E$. Die P_0 wird aus der Gleichung $P_0 = P - P_A - P_E$ gefunden, wo P_A am Stoff im festen Zustand gemessen wird. Die Größen P_0 , P_A u. P_E werden aus vorliegenden Messungen für zahlreiche Stoffe berechnet. Für nichtpolare Verbb. ist P_A sehr klein (für höhere Paraffine sogar Null), für Dipolsubstanzen größer, sehr groß für Salze. P_0 ist für W , NH_3 , *Alkohole* u. einige andere Substanzen beträchtlich größer im gasförmigen als im fl. Zustande. Das ist eine Folge von Assoziation, da in gepaarten Dipolen die Ladungen sich gegenseitig kompensieren; freilich ist auch eine Kettenassoziation möglich, die die Länge des Dipols (u. seinen Momenten) vergrößert. In einer homologen Reihe ist die so ermittelte Assoziation um so stärker, je kleiner das Mol. ist. In verschiedenen homologen Reihen ist P_0 um so geringer, je symmetrischer das Mol. gebaut ist. Auch mit der Kerrkonstante u. der Konstante a der van der Waalschen Gleichung steht P_0 in einem Zusammenhang. Zum Schluß erörtert Vf. die P in Mischungen, Lsgg. von Zwitterionen usw. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 1—27. 1924. Kopenhagen.) BIK.

Joseph Valasek, *Dielektrische Anomalien in Rochellesalzkrystallen*. (Vgl. Physical Review [2] 20. 639; C. 1923. III. 1630.) Der Ausschlag eines ballist. Galvanometers, welches mit einem Kondensator, der das *Rochellesalz* als Dielektrikum enthält, verbunden ist, hängt von der Zeit der Ladung u. von der Zeit der Entladung ab. Für eine Aufladezeit von 2 Sek. erreicht der Ausschlag ein Maximum, um dann langsam abzunehmen, z. B. nach 24 Stdn. auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Zwischen -15 u. $+20^\circ$ ist diese Erscheinung von der Temp. unabhängig. Der erste Anstieg rührt wahrscheinlich von Restladungen her, während der zeitliche Abfall auf Ermüdungserscheinungen zurückzuführen ist. Wahrscheinlich spielt das Krystallwasser hierbei eine Rolle, denn Trocknen des Salzes verlangsamt die Ermüdung, während ein Durchtränken mit A. die Ermüdung verstärkt. (Physical Review [2] 24. 560—68. 1924. Univ. of Minnesota.) BECKER.

Frank C. Isely, *Die Beziehung zwischen den mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaften von Rochellesalzkrystallen*. Vf. schneidet einen Rochellesalzkrystall so, daß er durch Beanspruchung die größte piezoelektr. Ladung aufweist, u. mißt die durch eine Zugbeanspruchung entstehende Längsdehnung u. die piezoelektr. Aufladung im Temperaturgebiet von 16 bis 36° . Es zeigt sich in allen Fällen zwischen beiden Erscheinungen eine strenge Parallelität. Bei konstanter Belastung zeigt die Aufladung bei $22,25^\circ$ ein spitzes Maximum. Die Dehnung zeigt stets einen kleineren Anfangswert als den Endwert, welcher bei konstanter Belastung erst nach einiger Zeit erreicht wird. Bei $22,25^\circ$ ist der Unterschied zwischen Anfangs- u. Endwert am größten. Die jeweilige Differenz zwischen den beiden Werten ist der entsprechenden Aufladung (welche vom Anfang an konstant ist) proportional. (Physical Review [2] 24. 569—74. 1924. Univ. of Kansas.) BECKER.

Iwan Stranski, *Über die Gleichrichterwirkung der Kontaktdetektoren*. Beim Zusammenpressen eines Kations u. seines Anions im Krystall können sie in den homöopolaren Zustand übergehen. Im starken elektr. Feld kann diesem Zustande eine Elektronenemission seitens des Anions nachfolgen; das Elektron wird vom Kation nachgeliefert. Liegen also, wie in Krystallen, Kationen u. Anionen geordnet, so kann der Strom nur in einer Richtung Anion \rightarrow Kation fortpflanzen. Kommt die Spitze des Detektors hauptsächlich mit Kationen (Anionen) in Berührung, so wird der bevorzugte Strom die Richtung Krystall \rightarrow Spitze (Spitze \rightarrow Krystall) haben. Die Kationen u. Anionen zugleich berührende Spitze spricht nicht an. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 131—44. 1924. Berlin, Univ.) BIKERMAN.

Ada M. Malcolm, *Die magnetische Eigenschaft sehr reinen Nickels*. Unters.

des Verh. von sehr reinem Ni unter verschiedenen Bedingungen in Magnetfeldern verschiedener Stärke. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 44. 206—8. 1924.) FRANKENB.

F. A. Ward, *Das Wärmeleitvermögen von Wismut in einem transversalen Magnetfeld.* Bezüglich der Beeinflussung des Wärmeleitvermögens des Bi durch transversale Magnetfelder sind die Angaben widersprechend. Im vorliegenden wurde der Temperaturgradient zwischen elektr. geheizten u. wassergekühlten Punkten im Vakuum gegossener Bi-Stäbe mittels eingelassener Thermoelemente (EK. kompensiert) mit u. ohne Magnetfeld von 5370 egs gemessen. Besonders wurde auf Elimination der Wrkg. der äußeren Wärmequellen (Magnetspulven) geachtet. Es wurde ein Effekt gefunden u. zwar eine Abnahme des Wärmeleitvermögens von 3,22% durch die Einw. des Magnetfeldes. (Philos. Magazine [6] 48. 971—77. 1924. Chelsea, Polytechn.)

KYROPOULOS.

Nicolas Perrakis und Pierre Bedos, *Über ein das Ionisationspotential eines Elementes mit dem Siedepunkt desselben verknüpfendes Gesetz.* (Vgl. PERRAKIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 562; C. 1924. II. 2738.) Die „Verdampfungswärme“ eines Elektrons hat mit dem Ionisationspotential V_m nichts zu tun; sie nimmt mit Temp. zu, V_m ab. Die V_m von He, H₂, Ne, Ar, Kr, Xe, Hg, Cs, Rb, K, Cd, Na, Zn, Mg u. Li befriedigen die Gleichung $V_m = 28,57 \cdot e^{-0,07147/T} + 0,93 \cdot 10^{-6} T^2$, worin T der Kp. der Substanz ist. O₂ u. N₂ fallen aus der Reihe heraus, was mit ihrer Zweiwertigkeit zusammenhängen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 756—58. 1924.)

BIKERMAN.

E. Reissmann (mit Unterstützung von B. Fuchs), *Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes.* Die von SCHREBER (Z. techn. Ph. 4. 19; C. 1923. III. 180) angeführten Überlegungen zur Begründung der Faradayschen Behauptung werden widerlegt. Durch neue Verss. wurde bewiesen, daß der aus einer Lsg. entwickelte Dampf die Temp. der Lsg. hat. Der dazu verwendete, im Original beschriebene u. skizzierte App. gleicht im wesentlichen dem von KNOBLAUCH u. REIHER (Z. techn. Ph. 4. 432 [1923]) angegebenen. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 899 bis 903. 1924. Wolfen [Kr. Bitterfeld])

JUNG.

J. A. V. Butler, *Löslichkeit, Lösungswärme und Gitterenergie von Salzen* (Vgl. Chimistry and Ind. 43. 634; C. 1924. II. 1047.) An Hand von Tabellen zeigt der Vf., daß ein enger Parallelismus zwischen der Lösungswärme u. der Löslichkeit von Salzen besteht. Es scheint daher die Löslichkeit in erster Linie durch die Lösungswärme bedingt zu sein, wobei allerdings noch besonderen statist. Verhältnissen an der Oberfläche des zu lösenden Körpers Rechnung zu tragen ist. Als Fundamentalgrößen, welche die Löslichkeit bestimmen, können die Gitterenergie des Salzes u. die Lösungswärmen der gasförmigen Ionen angenommen werden, da sich die Lösungswärme des Salzes additiv aus diesen Größen zusammensetzt. Vf. berechnet aus den von GRIMM (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 141; C. 1923. I. 566) angegebenen Werten der Gitterenergien die Hydratationswärmen der Halogenide der Metalle der ersten u. zweiten Gruppe des period. Systems u. findet genügend gute Übereinstimmung mit der Additionsregel. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 279—89. 1924. Swansea, Univ.)

BECKER.

Joan J. Plácinteanu, *Die Abhängigkeit der Verdampfungswärme und der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit von den Molekularkräften.* Vf. sucht eine Beziehung zwischen Verdampfungswärme u. Oberflächenspannung einerseits u. den charakterist. Molekulargrößen andererseits aufzustellen, wobei angenommen wird, daß die Flüssigkeitsmoll. Kräfte aufeinander ausüben, welche in die Verbindungslinien der Moll. fallen u. ihrer Gegeneinanderverschiebung proportional sind. Ferner soll diese Kohäsionskraft nur so lange wirken, bis die Moll. einen bestimmten Abstand d voneinander nicht überschreiten. Mit Hilfe der kinet. Gastheorie u. der

Laplaceschen Capillartheorie gelangt Vf. dann zu einer Beziehung $Mr/2\pi = \gamma V/d$, wenn γ die Oberflächenspannung u. V die Verdampfungswärme bedeutet. Diese Ableitung stimmt sehr gut, mit einer von HAMMICK (Philos. Magazine [6] 39. 32; C. 1920. I. 694) aufgestellten empir. Regel überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 290—98. 1924. Berlin.)

BECKER.

Ja. K. Ssyркин, *Die absolute Entropie und die chemischen Konstanten mehratomiger Gase*. Nach den Ausführungen des Verfassers ist ein zweiatomiges Gasmolekül energet. äquivalent einem einatomigen Molekül in einem fünf-dimensionalen Geschwindigkeitsraume; d. h. er nimmt die Quanten der Drehungsbewegung gleichwertig mit denen der geradlinigen Bewegung an. Dann kann die Berechnung der Entropie u. der chem. Konstante C von mehratomigen Gasen, wie bei einatomigen, durchgeführt werden, ohne eine „Symmetriezahl“ oder das Trägheitsmoment herangezogen zu haben. Hat das Mol. n Freiheitsgrade, ist seine

M. m u. Durchmesser a , so ist $C = \lg \frac{(2\pi m)^{\frac{n}{2}} k^{1 + \frac{n}{2}} a^{n-3}}{h^n}$. Vergleich mit der

Erfahrung fiel günstig aus; die mangelhafte Kenntnis der Molekülgröße verringert die Schärfe der Prüfung. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 101—11. Ztschr. f. Physik 24. 355—65. 1924.)

BIKERMAN.

Samuel Clement Bradford, *Ein Beitrag zur kinetischen Theorie der Verdampfung*. Vf. leitet auf kinet. Wege eine Formel für den Dampfdruck von Fl. ab, die die experimentellen Daten gut wiedergibt. (Philos. Magazine [6] 48. 936—47. 1924. London, Science Museum.)

KYROPOULOS.

B. Anorganische Chemie.

Max Trautz und Friedrich Geissler, *Neue Messungen des Chlorzerfalls in Atome*. Nachdem K. WOHL (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 30. 36; C. 1924. I. 1163) mit Hilfe der Explosionsmethode die Zerfallswärme des Cl_2 zu 57 Cal. bestimmt hatte, wurde nun von den Vff. mit der verbesserten Methode von V. MEYER unter Benutzung eines Porzellangefäßes eine neue Unters. des Chlorzerfalls durchgeführt. Vorvers. zur Kontrolle der Gefäße (Einzelheiten der App. im Original) mit H_2 zeigten ihre Verwendbarkeit auch für Gase mit größerem Molekelradius. Ein Zerfall des H_2 ließ sich nicht nachweisen. Die bisherigen abweichenden Ergebnisse dürften auch in der Unvollkommenheit der Temp.-Meßvorr. begründet sein. Die Methode der Vff. bestand im Prinzip darin, die bei der Meßtemp. im Reaktionsgefäß vorhandene Menge Cl_2 unmittelbar quantitativ zu bestimmen, um durch Vergleich mit der nach den Gasgesetzen berechneten Molzahl aus den Zerfallsgraden u. Gleichgewichtskonstanten die Zerfallswärme des Cl_2 zu berechnen. Aus zahlreichen Verss. zwischen 1151 u. 1264° ließ sich unter Berücksichtigung der Abweichung vom Gasgesetz aus den ermittelten Temp.-Koeffizienten im Mittel die Zerfallswärme des Cl_2 zu 59,5 (± 2) Cal. berechnen. Die chem. Konstante des Chlorzerfalls, aus der Isochore berechnet, liegt zwischen 0,54 u. höchstens 2,27. Sie weicht von dem nach der Sternschen Formel für die chem. Konstante für den Dampfdruck eines therm. einatomigen Dampfes berechneten Wert erheblich ab, was für die einatomigen Dämpfe von K, Na u. J von anderen Forschern ebenfalls bemerkt worden war. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 116—48. 1924. Heidelberg, Univ.)

HORST.

Rayleigh, *Aktiver Stickstoff*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß er 1911 zum erstenmal diese Bezeichnung für N_2 gebrauchte, welcher sich durch eine besonders starke chem. Reaktionsfähigkeit auszeichnete. (Nature 114. 717. 1924. Chelmsford.) BE.

K. F. Bonhoeffer, *Das Verhalten von aktivem Wasserstoff*. Vf. stellt aktiven

Wasserstoff durch Geisslerentladung in einer H_2 -Atmosphäre von 0,1 bis 1 mm bei 5000 V u. etwa 100 Milliampère dar. Das etwa 2 m lange u. 2 cm dicke Entladungsrohr ist S-förmig gebogen u. steht mit einem elektrolyt. H_2 -Entwicklungsapparat in Verbindung. Der so erhaltene H ist sehr reaktionsfähig. Er reduziert zu Metall: Cu_2O , CuO , PbO , Bi_2O_3 , Ag_2O , Hg_2O , HgO , CdS , Cu_2S , CuS , Hg_2S , $CuCl$, $CuCl_2$, $PbCl_2$, $BiCl_3$, $AgCl$, $HgCl$, Hg_2Cl , $AgBr$, CdJ , AgJ , CuF , CuF_2 , AgF_2 . Dagegen werden nicht reduziert: Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , ZnO , $MgCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$. S, As u. P bilden die entsprechenden H-Verbb., Ölsäure wird hydriert. Durch die Berührung mit festen Oberflächen, wie Metallstückchen oder Oxyden, wird die Rückbildung des atomaren aktiven H zu molekularem H_2 katalysiert, was durch das Auftreten des Viellinienspektrums des H_2 im Gegensatz zum Balmerspektrum des atomaren H nachweisbar ist. Um den bei dieser Umwandlung auftretenden therm. Effekt zu messen, wurde eine Thermometerkugel mit einer dünnen Schicht des Katalysators (Metallüberzug, Oxyd) überzogen u. der Temperaturanstieg bei Berührung mit dem aktiven H gemessen. Eine andere u. empfindlichere Meßmethode besteht in der Ausnutzung des Radiometereffektes, der dadurch entsteht, daß die Umwandlungswärme ein halbversilbertes Flügelrad in Drehung versetzt. Es zeigte sich, daß als *Katalysatoren* in Betracht kommen Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb, Hg (der Stärke geordnet), sowie MgO, CaO, BaO, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , u. daß nur minimale Schichtdicken notwendig sind. Die katalyt. Wirksamkeit der Metalle zeigt einen deutlichen Parallelismus mit der bei der elektrolyt. H_2 -Entw. an der Kathode aus diesem Metall auftretenden Überspannung. Metalle mit hoher Überspannung zeigen die kleinste katalyt. Wrkg. Die Vorbehandlung des als Katalysator dienenden Metalls ist von Wichtigkeit, indem eine Vorbehandlung mit aktivem H die Wrkg. steigert, eine solche mit Luft oder O_2 sie beeinträchtigt. Aus der Größe des therm. u. chem. Effekts läßt sich die Konz. des aktiven H in der Größenordnung von annähernd 20% schätzen. Zwischen 50 u. 500 Milliampère zeigt sie eine Abhängigkeit von der Stromstärke. Die Annahme, daß der aktive H atomarer H ist, erklärt zwanglos die beobachteten Erscheinungen. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 199—219. 492. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. u. Elektrochemie.)

BECKER.

Ronald George Wreyford Norrish und Eric Keightley Rideal, *Die Bedingungen der Reaktion von Wasserstoff mit Schwefel*. Teil V. *Photochemische Vereinigung*. (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 3202; C. 1924. I. 1332.) Die Angaben von GRAHAM (Proc. Royal Soc. London Serie A. 84. 311; C. 1910. II. 1860) über das Absorptionsspektrum von S_2 -Dampf wurden nachgeprüft, die Stelle maximaler Absorption bei einer etwas größeren Wellenlänge, nämlich bei $\lambda = 2750 \text{ \AA}$. gefunden. Diese Wellenlänge entspricht nach der Strahlungstheorie einem krit. Inkrement von 51,670 cal pro Mol S_2 in guter Übereinstimmung mit den früher auf anderem Wege berechneten Werten. In Bestätigung dieser Tatsachen katalysierte ultraviolettes Licht die B. von H_2S aus den Komponenten, nicht aber Licht des sichtbaren Spektralgebiets. Der Temperaturkoeffizient der dunklen u. der photochem. Rk. wurde bestimmt, ferner die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des S_2 u. von der Oberfläche des Reaktionsgefäßes. — Aus den Resultaten dieser u. der vorhergehenden Arbeiten wird geschlossen, daß die Aktivierung der S-Molekel durch die Dissoziation einer oder mehrerer Bindungen erreicht wird, was durch Zusammenstoß oder durch Strahlung geschehen kann. Die pro Mol absorbierte Energie ist unabhängig vom Mechanismus der Aktivierung u. eine Funktion der gel. Bindungen. Da Vff. als Aktivierungsinkremente stets einfache ganze Vielfache von 12700 cal fanden, dürfte dieser Wert der Lsg. einer Valenz entsprechen, die obige Zahl 57670 cal also dem Zerfall von S_8 in $4S_2$. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2070—81. 1924. Cambridge, Univ.) IIERTER.

Picon, *Über die Hydrate von Natriumthiosulfat*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1548; C. 1924. II. 1168.) Vf. erstreckt die therm. Unters. der Hydrate von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf das Temp.-Intervall von -25° bis 115° . Die Geschwindigkeit, mit der sich das gel. Gemisch erwärmt, wächst oberhalb des F. Verschiedene Kryohydrate wurden beobachtet. Die Löslichkeit des primären (vgl. YOUNG u. BURKE, Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1413. [1904.]) Pentahydrats ändert sich bis zur Konz. von 10 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 Mol. Gemisch sehr wenig mit der Temp. Die Unters. der sekundären Penta-, Tetra- u. Monohydrate mußte mit größeren Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden. Beim Abkühlen krystallisieren die Lsgg. nicht oberhalb -15° , u. man erhält dann keine primären Hydrate mehr sondern sekundäre mit 5, 4 u. 1 Mol H_2O . Das sekundäre Pentahydrat ist metastabil u. geht unter Wärmeerw. in das primäre Pentahydrat über. Übersättigt man die Lsg. des sekundären Hydrats bis zu 6,25—13 Mol wasserfreiem Salz in 100 Mol Mischung u. kühlt auf -25 bis -30° ab, so erhält man ein Hexahydrat F. $14,3^\circ$. Wie das sekundäre Pentahydrat krystallisiert es nicht von selbst aus der Lsg. aus, sondern die Lsg. muß geimpft werden. Bei -25° bildet sich auch ein Dekahydrat, das mit Hilfe des App. von DUFRAISSE (S. 370) leicht isoliert werden kann. Voluminöse Krystalle F. unter 0° . Analyse ergab 10,07 u. 10,17 Mol. H_2O . Aus diesem scheint ein Salz mit $12\text{H}_2\text{O}$ zu entstehen, das aber nicht isoliert werden konnte. — Für Konz. von mehr als 15 Mol. wasserfreiem Salz in 100 Mol. Mischung existieren außer dem sekundären Monohydrat nur primäre Salze, Penta-, Di-, Mono-, Semihydrat u. wasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Durch Entwässern von primärem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ über P_2O_5 bildet sich erst $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, später $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ werden dabei nicht gebildet. Diese erhält man vielmehr durch Krystallisation übersätt. Lsgg. des Pentahydrats. Die Dampfspannung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beträgt 4,3 mm, von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2,5 mm. Nach Ansicht vom Vf. bestehen nicht 5 verschiedene Serien wie bei YOUNG u. BURKE (l. c.) sondern nur 2 u. die Zugehörigkeit der vom Vf. gefundenen Hydrate ist folgende (die Zahlen bedeuten die Salze mit dieser Anzahl Mol. H_2O): 12 sekundär F. -10° , 10 primär F. $\sim -8^\circ$, 6 sek. 5 prim., sek. 2 prim. 1 sek., prim. Einzelheiten sind aus Kurven u. Tabellen im Original zu ersehen. Die sekundären Hydrate entstehen bei höheren aber schm. bei tieferen Temp. als die primären u. sind weniger stabil als letztere. Ein primäres Hydrat kann die Umwandlung eines sekundären in ein primäres bewirken aber nicht umgekehrt. Einen Umwandlungspunkt eines Hydrats der einen Reihe in ein Hydrat der anderen Reihe ohne fremde Impfung hat Vf. nicht finden können. Die Existenz des Halbhhydrats deutet daraufhin, daß 4 Moleküle sich zu einem zusammenschließen; was auch mit den Ergebnissen bei der Zers. durch Wärme in Einklang steht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1093—1112. 1924.)

JOSEPHY.

P. P. Budnikow und A. Ja. Sworykin, *Geschwindigkeit der Löslichkeit des bei verschiedenen Temperaturen vorgeglühten Kalks*. Reines Ca-Oxalat wurde durch Glühen in CaO übergeführt, der Kalk im Überschuß in W. zugetan u. die zeitliche Leitfähigkeitszunahme desselben unter ständigem Rühren gemessen. Ihre Geschwindigkeit ist als Maß der Hydratationsgeschwindigkeit aufgefaßt, da nur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsgg. leiten. Die Kurve „ x gegen Zeit“ ist je nach der Temp. der CaO-Herst. verschieden. Für die Temp. 800 — 1200° weist sie ein Maximum (bei 5 bis 10 Min.) auf. Am raschesten wird der bei 1100° gewonnene Kalk hydratisiert. Der bei 1700° dargestellte zeigt auch nach sehr langer Zeit geringere Leitfähigkeit, ist also „totgebrannt“; bei 700° ist die Umwandlung des Oxalats noch nicht vollständig. — Der beim Glühen des natürlichen Kalksteins (mit 97,78% CaCO_3) entstandene CaO wird langsamer hydratisiert, als der bei gleicher Temp. aus Oxalat gewonnene. Die Temp. 1100° wurde wieder als die günstigste gefunden; die „Totbrennung“ tritt aber bei viel tieferen Temp. ein: der Temp. 1200° entspricht die

Hydrationsdauer von 23 Min., 1400° 51 Min., 1700° mehr als 3 Stdu. — Der gelöschte u. wieder entwässerte Kalk löst sich im W. mit der ursprünglichen Geschwindigkeit. — Zusatz von 2—5% SiO₂ hat nur wenig Einfluß, der von 10% erhöht sogar die Leitfähigkeit (B. einer übersättigten Lsg.?), größere Zusätze setzen sie herab. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 48—54. 1924.) BKM.

P. P. Budnikow und M. E. Lewin, *Belebung der toten Modifikationen des Calciumsulfats und Herstellung von Anhydrit- und Gipszement*. Mit geringen Mengen verschiedener Substanzen innig vermischt, erhält der *Anhydrit* (bezw. totgebrannter *Gips*) die Eigenschaft, W. bei mittleren Temp. zu binden. Die Versuchsmethodik vgl. BUDNIKOW (Chem.-Ztg. 47. 825; C. 1924. I. 2900). Als wirksam erwiesen sich NaOH, Na₂HPO₄·2H₂O, NaHSO₄·H₂O, CaO, MgSO₄·7H₂O, MgCl₂·6H₂O, ZnCl₂·2H₂O, Al₂(SO₄)₃·18H₂O, HCl, unwirksam Fe₂O₃ u. Fe. Ein Zusatz von 1,5% NaHSO₄·H₂O bedingt eine fast völlige Hydratation in 7 Tagen bei 35—36°. Bei nachfolgender Krystallisation des Gipses wird der Katalysator auf der Oberfläche ausgeschieden. Der aus CaSO₄, Katalysator (0,1—10%) u. 35% W. erhaltene Zement wurde auf die Festigkeit geprüft. Die besten Ergebnisse sind wieder mit NaHSO₄ (1%) erzielt: die Zerreißfestigkeit war nach 3 Tagen 29,5, nach 7 Tagen 32,8, nach 28 Tagen 49,1 kgm/cm. Ging man von dem Gips aus, so erhielt man den besten Zement nach Entwässerung bei 500°. Sehr wesentlich ist die Feinheit des Mahlens: Es wurden Siebe mit 4900 Öffnungen/qem benutzt. Beim Vermahlen des *Alabasters* erhält man auch einen „Gips“-zement wenn man NaHSO₄ oder H₂SO₄ beimengt. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 32—39. 1924.) BIKERMAN.

P. P. Budnikow und E. A. Schilow, *Über die Ribansche Reaktion*. Die von RIBAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 95. 1160 [1882]) entdeckte Rk. verläuft in zwei Stufen: $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CO} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{CaCl}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ u.



SPITALSKI (Ber. üb. wiss.-techn. Arbeiten in der Republik [russ.] 1. 12 [1920]) konnte CO-Cl₂-Gemisch durch Phosgen ersetzen. Die Nernstsche Annäherungsgleichung, auf die Rk. mit Phosgen angewandt, ergibt, daß die Rk. bis 1000° prakt. vollständig ist. Ihr Aufhören oberhalb 420° (vgl. SPITALSKI, l. c.) muß also auf einer kinet. Hemmung beruhen. Die Rk. des *Phosgens* mit geglühtem (700°) *Gips*, die gleichfalls zu CaCl₂ führt, geht bei Ggw. von Tierkohle auch bei höheren Temp. vor sich; bei 450° wurde eine 99%ig. Ausbeute an CaCl₂ erreicht. Den Grund der Hemmung mußte man also in der Phosphorsäure suchen. In der Tat reagiert mit COCl₂ das *Ca-Metaphosphat* (nach MADRELL dargestellt) um so träger, je höher (bis 600°) es erhitzt wurde. Bei nochmaliger Temperaturerhöhung erlangt das Meta-(u. das Ortho-)phosphat seine Reaktionsfähigkeit wieder; bei 650—700° ist in 1,5 Stdu. die Ausbeute von 62%, bei 1000° von 85% beobachtet. — Die Rk. wurde so durchgeführt, daß das Phosphat in einem COCl₂-Strom erhitzt wurde; die Ausbeute, auf Phosgen bezogen; bleibt infolgedessen stets sehr gering, was den techn. Wert der Rk. verringert. — Mit *Phosphorsäure* reagiert COCl₂ bei 250—360° u. Ggw. von Tierkohle nicht geschwinder, als mit Ca-Phosphat. Ähnliches wurde an AlPO₄ u. AgPO₃ beobachtet. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 39—47. 1924.) BIKERMAN.

Philip S. Danner, *Die Darstellung von sehr reinem Barium und Strontium*. Vf. arbeitet eine Methode von GUNTZ u. seinen Schülern (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 83. 872. [1901]. 141. 1240. [1905]. 143. 339. [1906]) aus, welche auf der Rk. der Oxyde der Erdalkalien mit Al u. Mg u. nachfolgender Trennung durch Dest. beruht. Die zur Rk. verwandten Materialien dürfen keine Unreinheiten enthalten, deren Dampfdruck mit dem von Ba u. Sr vergleichbar ist. BaO u. SrO wurden durch Entwässern der entsprechenden Hydroxyde dargest. u. durch Erhitzen mit O₂ unter 5 at Druck in einer eisernen Bombe teilweise in die Peroxyde übergeführt,

am günstigsten ist wenn der Peroxydgehalt ca. 10% des Oxydgehalts beträgt. Das Al muß frei von Zn u. in Form von grobem Pulver sein. Die Rk. wird durch Durchschlagen eines Bogens zwischen den Fe- u. Al-Elektroden in der M. eingeleitet. Der Dest.-App. ist im Original beschrieben u. gezeichnet. Die erhaltenen silberweißen, krystallin. Kügelchen bestanden zu 99% aus reinem Metall. Beide Metalle sind hämmerbar u. ungefähr ebenso hart wie metall. Na. Sr ist etwas weniger reaktionsfähig als Ba. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2382—84. 1924. Pasadena [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

H. S. Kurnakow und F. S. Shemtschushny, *Die Gleichgewichte des reziproken Systems Natriumchlorid-Magnesiumsulfat mit Berücksichtigung der natürlichen Salzsolen*. Vff. betrachten das System $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$, das für die Entstehung der Meer- u. Seesalzablagerungen von so großer Bedeutung ist. Dieses System hat gegenüber dem bereits untersuchten mit den entsprechenden K-Salzen gewisse Besonderheiten, die mit der Fähigkeit des Na_2SO_4 , Hydrate zu bilden, im Zusammenhang stehen. Auch das für die Ausscheidung vieler kaspischer Bittersalzseen charakterist. Doppelsalz *Astrakanit*, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist diesem System zugehörig. Die Gleichgewichtsisothermen wurden bei 0° u. bei 25° untersucht u. sind in Tabellen u. Diagrammen veranschaulicht. Bei 25° besteht das Gleichgewichtsdiagramm der wss. Lsgg. der reziproken Salzsysteme aus 7 Krystallisationsfeldern, denen die Ausscheidung folgender Phasen entsprechen: *NaCl*, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Bischoffit*), *Thenardit*, *Glaubersalz*, *Astrakanit*, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*Epsomit* oder *Reichardt*) u. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bei 0° fehlen die *Astrakanit*- u. *Thenarditfelder*. Vff. weisen auf die Analogie hin, die zwischen der Struktur des chem. Diagramms u. dem krystallograph. Modell besteht. Hier das Gesetz der multiplen Proportionen der chem. Zus., dort das Gesetz der rationalen Parameter krystallograph. Formen. Das Diagramm von 25° wird zur besseren Übersicht in 4 Quadranten geteilt: Na-, SO_4 -, Cl- u. Mg-Quadrant. Die B.-Bedingungen der einzelnen Salze u. ihre gegenseitige Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren kann aus der geometr. Darst. der einzelnen Felder leicht entnommen werden. Besonders die innere Struktur des NaCl-Feldes, die experimentelle Best. der Krystallisationsbahnen des NaCl fanden eine eingehende Unters. Die experimentell gefundenen Zusammenhänge stimmen in auffallender Weise mit den untersuchten Solen der russ. Binnenseen überein. Die geometr. Behandlung der chem. Diagramme hat sich sehr fruchtbar erwiesen. Die Punkte, Linien u. Flächen der topolog. Komplexe lassen sich nach der Eulerschen Formel bestimmen, wodurch schließlich die der Lage des Feldes u. des Krystallisationspols zum euton. Punkt entsprechenden Krystallisationsbäume konstruierbar sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 149—82. 1924. St. Petersburg, Polytechn. Inst.)

HORST.

John B. Robertson, *Das reziproke Salzpaar $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl}$* . Vf. untersucht die Systeme $\text{KCl}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ u. $(\text{K}, \text{Na})-(\text{Cl}, \text{Cr}_2\text{O}_7)-\text{H}_2\text{O}$. Bei allen Temp. sind $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. KCl ein beständiges Paar. Höhere Temp. beeinträchtigen zwar die Größe des Anteils für $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in der Zus. des Gleichgewichts zugunsten von KCl u. NaCl, doch bleibt der Betrag für $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ stets sehr gering. Die in Tabellen u. Diagrammen veranschaulichten Ergebnisse der Unters. werden auf die techn. Darst. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ angewandt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 334—38. 1924. Edinburgh, Univ.)

HORST.

Priyada Ranjan Rây und Pabitra Nath Das Gupta, *Doppelferrocyanide von Hydrazin und den metallischen Elementen*. *Hydrazinferrocyanid*, $(\text{N}_2\text{H}_2)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, aus Hydrazin u. Ferrocyanwasserstoffsäure, bildet mit Salzen von Schwermetallen unl. Doppelverbb., deren Zus. sich je nach der Fällungsmethode ändert. Ähnliche

Fällungsmethoden bei verschiedenen Metallen bewirken nicht übereinstimmende Zus. der resultierenden Doppelverb. Die erhaltenen Verb. sind alle unl. in W. u. verd. Säuren; mit NaOH entstehen die Metallhydroxyde, mit konz. H_2SO_4 vollständige Zers. An der Luft sind sie alle zersetzlich, obgleich die Doppelverb. in neutraler Lsg. hergestellt wurden, haben sie meist sauren Charakter u. enthalten weniger bas. Reste, als es dem sauren Ferrocyanidion entspricht. Die zunächst gefällten Doppelferrocyanide scheinen instabil u. gehen unter Verlust von Hydrazin beim Waschen u. Trocknen in saure Verb. über. Die Fe-Verb. sind jedoch neutral.

Versuche. *Hydrazinferrocyanid*, $(N_2H_5)_4Fe(CN)_6$, Kaliumferrocyanid in wss. Lsg. wird mit konz. HCl unter Rühren versetzt, wozu man später Ä. gibt, der einen voluminösen Nd. von Ä-Ferrocyanid abscheidet. Die hieraus mit dest. W. gewonnene Lsg. von Ferrocyanwasserstoffsäure wird mit Hydrazinhydrat neutralisiert u. mit A. das Hydrazinferrocyanid als körnige hellgelbe M. abgeschieden. — *Kupferhydrazinferrocyanide*: Die Lsg. von Hydrazinferrocyanid mit wenigen Tropfen Hydrazinhydrat wird mit $CuCl_2$ -Lsg. versetzt; es scheidet sich als weißer Nd. die Verb. $Cu_3(N_2H_5)_4H(FeCy)_2$ aus. Mit NaOH entsteht hieraus das blaue $Cu_6(NH_4)_2H_4(FeCy)_6$. Überschüssiges Hydrazinferrocyanid gibt mit unzureichendem $CuCl_2$ schokoladebraunes $Cu_8(N_2H_5)_8H_4(FeCy)_7$; in äquivalenten Mengen der Komponenten entsteht der noch tiefer braun gefärbte Nd. von $Cu_7(N_2H_5)_8H_4(FeCy)_8 \cdot 6 H_2O$; überschüssiges $CuCl_2$ liefert eine uneinheitlich zusammengesetzte Verb. Großer Überschuß von Hydrazinferrocyanid gibt mit wenig $CuCl_2$ die an der Luft unbeständige Verb. $Cu_9(N_2H_5)_4(NH_4)_2(FeCy)_3$. — *Nickelhydrazinferrocyanide*: Es wurden in analoger Weise mit stets wechselnden Mengen der beiden Komponenten dargestellt das grüne $Ni_6(N_2H_5)_{11}H_5(FeCy)_7 \cdot 11 H_2O$, das tiefgrüne $Ni_4(N_2H_5)_4H_8(FeCy)_5 \cdot 2 H_2O$, das grün-gelbe $Ni_7(N_2H_5)_6H_8(FeCy)_7 \cdot 12 H_2O$ u. mit überschüssigem $Ni(NO_3)_2$ die gelbgrüne Verb. $Ni_7(N_2H_5)_4H_2(FeCy)_5 \cdot 15 H_2O$. — *Kobaltdiazinferrocyanide*: Die grünen Salze haben die Zus.: $Co_6(N_2H_5)_3(FeCy)_5 \cdot 4 H_2O$ u. $Co_{10}(N_2H_5)_{11}H_6(FeCy)_9 \cdot 11 H_2O$, bei Verwendung von überschüssigem Hydroferrocyanid mit gleichen Mengen der Komponenten $Co_7(N_2H_5)_8H_2(FeCy)_6$. — *Eisenhydrazinferrocyanide*. Die Salze sind blau u. haben die Zus.: $Fe_2'''Fe_9'''(N_2H_5)_9(Fe''Cy)_6 \cdot 36 H_2O$, $Fe_{11}'''Fe_{10}'''(N_2H_5)_8(Fe''Cy)_{15} \cdot 80 H_2O$ u. $Fe_{17}'''Fe_3'''(N_2H_5)_2(Fe''Cy)_{15} \cdot 129 H_2O$. — Die *Zinkhydrazinferrocyanide* sind weiße Ndd. Mit unzureichendem $ZnSO_4$ entsteht $Zn_{13}(N_2H_5)_3H_5(Fe''Cy)_{10} \cdot 19 H_2O$, bei genau gleichen Mengen $Zn_{11}(N_2H_5)_7H_3(Fe''Cy)_6 \cdot 16 H_2O$, mit überschüssigem $ZnSO_4$ die Verb. $Zn_{12}(N_2H_5)_3H_5(Fe''Cy)_8 \cdot 45 H_2O$. Mit Cd- u. Mn-Salzen wurden Verb. unbestimmter Zus. erhalten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 81—92. 1924. Calcutta, Univ.)

Horst.

Ernest Augustus Dancaster, *Chloroperbromidgleichgewichte*. Außer der qualitativen Feststellung von BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 94. 1619 [1882]. 100. 761 [1885]), daß konz. Lsgg. von $BaCl_2$ u. $SrCl_2$ Brom absorbieren u. den Arbeiten von JAKOWKIN (Ztschr. f. physik. Ch. 20. 19 [1896] u. frühere) über $NaClJ_2$, $KClBr_2$ u. $KBrJ_2$ liegen über gemischte Perhalogenide keine Angaben vor, Perhalogenide von Mg u. Al sind überhaupt nicht bekannt. Vf. hat die Dissoziation von $CuCl_2Br_4$, $MgCl_2Br_4$, $CaCl_2Br_4$, $SrCl_2Br_4$, $BaCl_2Br_4$, $CdCl_2Br_4$, $HgCl_2Br_4$ u. $AlCl_3Br_3$ bei 25° nach der Methode von JAKOWKIN bestimmt. Mit Ausnahme der Verb. von Cd u. Hg verhielten sich alle n., d. h. K_1 lag in der Nähe des von JAKOWKIN für die Alkaliverb. bestimmten Wertes von 0,73. Bei Cd u. Hg liegt er höher u. steigt erheblich mit der Konz., die bei den übrigen Metallen nur sehr geringen Einfluß hat. Nimmt man mit VAN NAME u. BROWN (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 44. 105; C. 1918. I. 904) an, daß nur die n. Moll. u. Ionen sich mit Halogen verbinden können, so läßt sich der „akt.“, d. h. in einfachmolekularer Form vorliegende Teil des Halogenids berechnen. Er steigt bei $CdCl_2$ u.

HgCl₂ erheblich mit der Verdünnung. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2038—43. 1924. London, Birkbeck Coll.)

HERTER.

Edward Oscar North und **George D. Beal**, *Darstellung, Eigenschaften und Anwendung der Kiesel-(12)-wolframsäure*. I. Die Darstellung der Säure und ihrer Salze. Bei der Darst. nach COPAUX (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 101; C. 1908. I. 1372) wurde die HNO₃, H₂SO₄ oder Essigsäure durch HCl ersetzt u. abgeschiedene SiO₂ vor dem Ausäthern abfiltriert. Für die Säure, 4H₂O·SiO₂·12WO₃·5H₂O, stellt Vf. eine Strukturformel auf, die von der Orthokieselsäure abgeleitet ist. Sie bildet n. Salze mit K u. NH₄OH, in welchen 8 H-Atome durch das Metall ersetzt sind. Die Titration mit Methylorange oder Methylrot zeigt einen scharfen Endpunkt, wenn 4 H ersetzt sind. Die Säure bildet stabile, größtenteils unl. Salze mit tertiären organ. Basen. Eine große Anzahl Salze mit Alkaloiden wurden dargestellt: *Pyridinkieschwolframat*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₅H₅N, l. in h. verd. HCl. — *Chinolinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₆H₇N, weniger l. — *Nicotinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·2C₁₀H₁₄N₂·5H₂O, bei 60° getrocknet, weiß; bei 100° getrocknet ohne die 5H₂O gelblich. — *Chininsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·2C₂₀H₂₄N₂O₂, unl. in W. u. verd. Säuren. — *Cinchoninsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·2C₁₀H₂₂N₂O·2H₂O, unl. — *Morphin-salz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₁₇H₁₉NO₃, wl. in A. u. verd. Säuren. — *Codeinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₁₈H₂₁NO₃, wl. in A. u. verd. Säuren. — *Apomorphinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₁₇H₁₇NO₂. — *Narcainsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₂₀H₂₇NO₃. — *Narcotinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₂₂H₂₃NO₇, unl. in W. u. verd. Säuren. — *Strychninsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₂₁H₂₂N₂O₂, unl. — *Brucinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₂₃H₂₆N₂O₄, unl. — *Cocainsalz*, H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₁₇H₂₁NO₄. — *Coffeinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₈H₁₀N₄O₂. — *Theobrominsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₇H₈N₄O₂. — *Veratrin-salz*, weicht in der Analyse etwas von der Theorie ab, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₃₃H₄₀NO₅; die schwache Purpurfarbe vertieft sich beim Erhitzen in verd. H₂SO₄. — *Colchicinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₂₂H₂₆NO₆, gelb. — *Atropinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₁₇H₂₃NO₃, wl. in h. verd. HCl. — *Hyoscyamin-salz*, H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₁₇H₂₃NO₃. — *Berberinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₂₀H₁₉NO₇, safrangelb. — *Hydrastinsalz*, 2H₂O·SiO₂·12WO₃·4C₂₁H₂₁NO₆, blaßgelb. — Die Salze der Tertiärbasen, aus saurer Lsg. gefällt, zeigen eine teilweise Dehydratation wie bei Bichromaten. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 889—98. 1924. Urbana, Illinois.)

JUNG.

W. Mancho und **J. König**, *Über Verbindungen von Kohlenoxyd mit Rutheniumsalzen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1157; C. 1924. II. 928.) Die Trihalogenide des Rutheniums RuX₃ addieren bei ca. 250° Kohlenoxyd nach: RuX₃ + 2CO = RuX₂(CO)₂ + X zu Verb., in denen das Ru mit der Koordinationszahl 4 auftritt. Glatz u. quantitativ bildet sich das Jodid, am schwersten das Chlorid, entsprechend der Affinität der Halogene. — *Rutheniumdijodid-Kohlenoxyd*, RuJ₂(CO)₂, aus RuJ₃ im CO-Strom bei 250°, bleibt als ockergelbes Pulver zurück. Unl. in W. u. organ. Mitteln. Beständig gegen konz. HCl, konz. H₂SO₄ zers. erst bei starkem Erhitzen. Reduziert Lsg. von Ag(NH₃)₂. Erhitzen in O₂ gibt unter Aufglimmen RuO₂, CO₂ u. J₂. — *Rutheniumdibromid-Kohlenoxyd*, RuBr₂(CO)₂; B. aus RuBr₃ im CO-Strom bei 270—290° als hellorangefarbenes Sublimat. — *Rutheniumdichlorid-Kohlenoxyd*, RuCl₂(CO)₂, B. bei 270°, 8 Stdn. als hellgelbes, flüchtiges Sublimat, Ausbeute gering; verbrennt beim Erhitzen an Luft zu schwarzem Pulver. Wird bei der Darst. höher erhitzt, so bildet sich an der Rohrwand ein Spiegel von metall. Ru. Durch diese B. u. Zers. der flüchtigen Verb. erklärt sich die von JOLY beobachtete Erleichterung der Chlorierung von Ru durch Zusatz von CO; die Einhüllung des Metalls durch unflüchtiges Chlorid wird dadurch verhindert. — Auch Lsgg. von RuCl₃ u. RuBr₃ in W. oder A. addieren langsam CO, erstere in 4 Wochen 19,5 l pro Atom Ru, letztere 27,5 l. Wahrscheinlich bildet sich hier RuX₂(CO)₂, das dann

auch bei der Rk. in der Hitze das primäre Prod. wäre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2130—33. 1924. München, Techn. Hochsch.) ARNDT.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

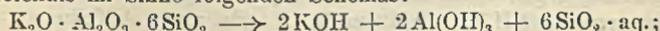
Alfred Schoep, *Dumontit, ein neues radioaktives Mineral*. Das neue Mineral, das Vf. zu Ehren des belg. Geologen ANDRÉ DUMONT als *Dumontit* bezeichnet, stammt aus dem belg. Kongo; es bildet gelbe längliche Prismen. Zus.: 5,78% H_2O , 8,65% P_2O_5 , 56,49% UO_3 , 27,19% PbO , 1,01% TeO_3 , oder nach Entfernung von Verunreinigungen: 5,88% H_2O , 8,71% P_2O_5 , 57,57% UO_3 , 27,71% PbO , woraus sich die Formel $2PbO \cdot 3UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ ergeben würde. Durch $1\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf 300° werden 5,69% H_2O abgegeben, bei 400° wird die Verb. orangefarben; über 500° wird O_2 abgespalten, über 900° tritt kein Gewichtsverlust mehr ein, die Verb. zerfällt zu Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 693—95. 1924.) HAB.

J. H. J. Poole und J. Joly, *Die Radioaktivität von Basalten und anderen Gesteinen*. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, zu den Unterlagen für die Kenntnis des Radioaktivitätsgehalts des Magmas für geolog. Zeitbestimmungen beizutragen. Die experimentelle Unters. begnügt sich mit der Feststellung des Ra-Gehalts mittels eines Alkalicarbonatschmelzprozesses u. des Thoriumgehalts auf Grund eines nassen Verf. Der Actiniumgehalt wird aus dem Radiumgehalt berechnet. 8 g des pulverisierten Minerals wurden mit Na-K-Carbonat im elektr. Ofen geschmolzen, die freiwerdende Emanation in ein Elektroskop geleitet u. ihre Aktivität gemessen. Die Schmelze wird mit W. extrahiert u. der Rückstand, der das Th enthält, mit HCl aufgenommen. Durch Kochen wird die Th-Emanation aus der Lsg. getrieben u. von einem Luftstrom dem Elektroskop zugeleitet. Die Maßnahmen zur Vermeidung von Fehlern werden geschildert. Ca. 58 Mineralien, vorzugsweise Basalte, verschiedenster Herkunft, wurden untersucht, ihr Ra- bzw. Th-Gehalt bestimmt u. im einzelnen tabellar., sowie ihr Mittel wiedergegeben. (Philos. Magazine [6] 48. 819—32. 1924.) KYROPOULOS.

Marcel Fourment, *Die mineralischen Vorkommen der Erde*. I. bis IV. Mitt. Vom Cu, Pb, Ni u. Co wird eine ausführliche Übersicht gegeben. (Rev. de Métallurgie 21. 513—30. 610—23. 670—81. 750—57. 1924.) WILKE.

George A. Thiel, *Kommerzielle Möglichkeiten des Magnetitschiefers der Cuyuna-Kette*. Da die Mesabi Iron Co. einigen Erfolg in der Aufarbeitung des Magnetiteins des östlichen Endes der Mesabi-Kette hatte, werden für die Cuyuna-Kette die Vorkommen kritisiert u. besprochen. (Engin. Mining Journ. 118. 735—38. 1924. Univ. von Minnesota.) WILKE.

Robert Schwarz, *Über das Problem der Kaolinbildung*. Nach dem Vf. besteht der primäre Vorgang des Übergangs von Feldspat in Kaolin in einer restlosen Zerlegung des Feldspats in die Komponenten, d. h. in einer durchgreifenden Hydrolyse des Moleküls im Sinne folgenden Schemas:



sekundär erfolgt dann unter besonderen Bedingungen aus den Abbauprod. eine Synthese: die Vereinigung von $Al(OH)_3$, SiO_2 u. W. zum Kaolin bzw. einer Vorstufe desselben. (Keram. Rdsch. 32. 538—39. 1924. Freiburg i. B.) WECKE.

Stan. Landa, *Die bituminösen Cyprisschiefer in Böhmen*. Der Schiefer, von Schalenresten von *Cypris angusta* Reuss durchsetzt, findet sich im tertiären Kohlenbecken von Falkenau. Die Extraktion des wasserfreien Prod. mit Bzl. ergibt bloß 0,17% einer braunen Schmiere. Berechnet auf grubenfeuchtes Material ergibt die Verschwelungsprobe: Verbrennungswärme = 718 Cal., Heizwert = 478 Cal., N = 0,19%, Teer = 3%, Schwelgas (Heizwert 2600 Cal.) u. Verluste = 2%. Aschengehalt des wasserfreien Schiefers = 67—78%. Der geringe Teer- u. N-Gehalt,

sowie der unbedeutende Heizwert lassen die Verwendbarkeit fragwürdig erscheinen. (Petroleum 20. 1707—8. 1924.) HERZENBERG.

J. J. Nolan, *Staub in der Atmosphäre*. Vf. bespricht die Ergebnisse von Staubunterss. in der Luft. Zweckmäßig wird der Staub eines bestimmten Luftvol. auf ein Deckglas niedergeschlagen u. mikroskop. untersucht. Die Korngröße beträgt 1 oder 2 μ bis zur Sichtbarkeitsgrenze hinunter. Zu verschiedenen Tageszeiten u. in verschiedenen Städten wechselt der Staubgehalt sehr stark. (Nature 114. 720—22. 1924.) BECKER.

L. Vegard, *Die Lumineszenz des festen Stickstoffs und das Nordlichtspektrum*. Vf. wendet sich gegen die Deutung des Lumineszenzspektrums des festen N_2 u. Ar durch MC LENNAN u. SHRUM (Proc. Royal. Soc. London, Serie A. 106. 138; C. 1924. II. 1565), welche im Gegensatz zum Vf. (Nature 114. 357; C. 1924. II. 2450) das Lumineszenzspektrum des N_2 mit dem Nordlichtspektrum für nicht übereinstimmend halten. (Nature 114. 715. 1924.) BECKER.

D. Organische Chemie.

Herbert P. Foran, *Die Kontraktion von Alkohol beim Verdünnen*. Wenn beim Verd. von A. mit W. die prozentuale Zunahme des Vol. mit V , die prozentuale Abnahme des Gehalts mit P u. die prozentuale Kontraktion mit C bezeichnet wird, gilt für diese die Beziehung: $C = 3 \cdot (V/P - 1,02)$. Diese Formel verliert ihre Gültigkeit, wenn P über 45%, V über 90% u. V/P mehr als 1,9 beträgt. Innerhalb dieser Einschränkungen sind die errechneten Kontraktionswerte mit den experimentell ermittelten auf $\pm 0,06$ übereinstimmend. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 338—40. 1924.) HORST.

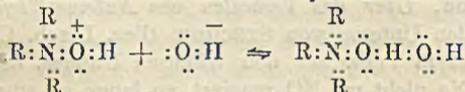
Wilhelm Traube, *Über das Verhalten von Natriumäthylatlösungen zu Stickoxyd*. Gerade aus den Unterss. von STECHOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1611; C. 1924. II. 2135) ist in Verb. mit den früheren Unterss. des Vfs. zu schließen, daß Lsg. von C_2H_5ONa nicht mit NO reagiert, so lange sie unzers. ist, daß die Rk. aber eintritt, sobald infolge Selbstzers. des Äthylats in der Lsg. Ketone entstanden sind. Wenn STECHOW aus einer sich zersetzenden Äthylatlsg. Aceton selbst nicht isolieren konnte, so liegt dies offenbar daran, daß es in der alkal. Lsg. alsbald zu Mesityloxyd u. Phoron kondensiert wird, die ihrerseits mit NO reagieren (vgl. LIEBIGS Ann. 300. 97; C. 98. I. 668), u. daß andererseits bei Selbstzers. des Äthylats in NO-Atmosphäre das allmählich entstehende Aceton infolge seiner Tendenz, gerade unter den Bedingungen des Vers. NO anzulagern, mindestens zum Teil in dieser Richtung reagieren wird. — Wenn es sich um *Darst. von Isonitraminen* aus Verbb. bekannter Konst. handelt, können die geringen Mengen gleichzeitig als Nebenprod. entstehenden Diisonitraminacetons bzw. Methylendiisonitramins das Bild der Rk. nicht trüben u. die Reindarst. der Isonitramine nicht hindern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2063—65. 1924.) SPIEGEL.

Max Trénel und Rudolf Wilkendorf, *Zur Kenntnis aliphatischer Nitroalkohole*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 306; C. 1924. I. 1171.) Vf. führen den früher mit Alkalien beschriebenen Abbau des Nitro-*i*-butylglycerins mit Hypohalogenitlaugen aus, wobei der abgespaltene CH_2O nicht durch Nitromethan abgebunden zu werden braucht. — Das Endprod. des oxydativen Abbaus ist Halogenpikrin, das auch bei der Darst. des α, γ -Dioxy- β -halogen- β -nitropropan in W. entsteht. — Beim Abbau des Nitro-*i*-butylglycerins mit Hypobromitlauge wurden isoliert: Brompikrin, α, γ -Dioxy- β -brom- β -nitropropan u. Dinitrobrommethan-kalium, gelbe, hochexplosible Nadeln, wl. in k. W., ll. in h. W., mit konz. $AgNO_3$ -Lsg., stahlblaue, explosible Nadeln. Die entsprechende Behandlung des α, γ -Dioxy- β -brom- β -nitropropan ergab Brompikrin, β -Oxy- α -brom- α -nitroäthan, Kp.₁₆ 114°, u.

β -Oxy- α , α -dibrom- α -nitroäthan, Kp₁₆ 118°. Bei der Darst. des α , γ -Dioxy- β -chlor- β -nitropropans in W. scheidet sich die Verb. in großen Doppelpyramiden ab. Krystallograph. Unters. durch Seifert: Rhombisch — a : b = 0,918 \pm 0,023, c : b = 0,816 \pm 0,014 opt. negativ. — α , γ -Dioxy- β -natrium- β -nitropropan, krystallwasserhaltig u. β -Oxy- α -natrium- α -chlor- α -nitroäthan mit 1H₂O aus 94%_{ig}. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2126—30. 1924.) TRÉNEL.

H. Hérissé und J. Cheymol, *Synthetisierende Wirkung der d-Mannosidase- α in Gegenwart des gewöhnlichen Glykols und des Glycerins.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 272—76. Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 865—68. 1924. — C. 1924. II. 60.) Sp.

T. D. Stewart und Sherwin Maeser, *Die Stärke von Trimethylaminoxid und Trimethylalkoxyammoniumhydroxyden als Basen. Die Struktur von Ammoniumverbindungen.* Von den Salzen des Trimethylaminoxids wurden colorimetr. mittels Methylviolett u. Methylorange bzgl. ihrer Hydrolyse bei 20° folgende untersucht: (CH₃)₃NOHCl, (CH₃)₃NOHJ, (CH₃)₃NOHBr, Ergebnisse tabellar. im Original; die Unterss. geben eine Erklärung dafür, daß das Aminoxyd eine zu schwache Base ist, um Phenolphthalein zu verändern. Es wurde dann die Acidität wss. Lsgg. von Alkoxyammoniumsalzen bei 20° bestimmt; untersucht wurden (CH₃)₃NOCH₃J, (CH₃)₃NOC₂H₅J u. (CH₃)₃NOC₂H₅J; die Dissoziationskonstante dieser Basen würde ungefähr 1%_o der von NH₄OH sein. Die Best. der Leitfähigkeit von Trimethylalkoxyammoniumhydroxyden (Tabelle im Original) zeigt, daß diese Verbb. sehr starke Basen sind. Die Alkoxyammoniumjodide sind, wie die Leitfähigkeit zeigt, in wss. Lsg. stark ionisiert, Lsgg. dieser Jodide fällen aus Pb(NO₃)₂-Lsgg. ebenso leicht Pb₂ wie NaJ. — Über Trimethylaminoxidhydrat ist bei 25° der Dampfdruck nicht größer als 2,5 mm. Die schwache Basizität von Trimethylaminoxidhydrat erklären Vf. durch B. eines nicht ionisierten Hydrats nach folgendem Schema:



Darst. von Trimethyläthoxyammoniumjodid: das nach dem Verf. von NOYES u. HILBEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 355; C. 1923. III. 297) dargestellte dehydratisierte Aminoxyd wird in einer Kältemischung mit 1,5 Mol. C₄H₉J versetzt u. wenig A. zugegeben; nach 12-std. Stehen auf Eis wird das Gemisch auf Zimmertemp. gebracht u. der Nd. aus CH₃OH, A., Butylalkohol oder Eg. unter Ausschluß von Feuchtigkeit umkrystallisiert; hieraus Blättchen, Zers. zwischen 133—135°; wird durch 1-std. Erhitzen mit Eg. nicht verändert; beim Erhitzen mit Alkali Geruch nach Acetaldehyd. Das analog dargestellte Methoxyderiv. zers. sich bei ca. 165°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2583—90. 1924. Berkeley [Cal.], Univ.) HABERLAND.

Hans Schmalfuß, *Studien über die Kondensation von Formaldehyd. I. Über die Kondensation mit Magnesiumoxyd.* (Nach Verss. von Kurt Kalle.) Im Gegensatz zu negativen Ergebnissen von LOEW fand Vf., daß CH₂O-Lsg. sich mit MgO in auffallend kurzer Zeit, am besten unter Druck (2 Atm.) u. Rühren, kondensieren läßt, wobei die Reaktionsprodd. nur äußerst wenig durch die Hitze zerstört werden. Es entstehen eine Triose, eine Pentose, ferner CH₃-OH u. H-COOH. Die beiden letztgenannten Prodd. bilden sich zuerst, u. diese Rk. ist beendet, sobald alles MgO verbraucht ist; der Zucker erst später, dann in wenig Min. Schließlich entstehen aus dem Zucker noch Säure u. Farbstoff, letzterer erst nach völligem Verbrauch des CH₂O. Die absol. Reaktionsgeschwindigkeit ist der Menge W. etwa umgekehrt, der Menge CH₂O u. derjenigen des gel. MgO direkt proportional. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Zucker bildet, nimmt bei starker Vermehrung der Wassermenge nur sehr wenig ab u. wächst sehr wenig bei starker Vermehrung der Konz.

an CH_2O . Dagegen ist die absol. Geschwindigkeit der B. von Zucker direkt proportional der Menge MgO , die vorher bei der Cannizzaroschen Rk. noch nicht verbraucht wurde. Die Kondensation verläuft um so schneller, je höher Temp. u. Druck sind (auch Rührgeschwindigkeit wirkt steigernd), geht aber auch bei 100° ohne Überdruck vor sich. — Zur Entfärbung der Zuckerlsg. waren von verschiedenen *Entfärbungsmitteln* die folgenden Mengen äquivalent: 1 g frisch geglühte Tierkohle, 3 g frisch geglühte Pflanzenkohle, 10 g einmal gebrauchte Tierkohle (frisch geglüht), 30 g Frankonit F. C., 45 g Kaolin, 90 g Tonsil. Wegen der großen Empfindlichkeit des Zuckers konnte die Lsg. nicht mit der ursprünglichen Schulze-Tollensschen Apparatur (vgl. LIEBIGS Ann. 271. 46 [1892]) eingedampft werden. Der App. wurde in einer Weise, die an anderer Stelle eingehend beschrieben werden soll, abgeändert, so daß 3 l Fl. bei 40° in 2 Tagen auf 100 ccm eingengt werden können. Der nun aufgetretene Farbstoff wurde mit Tannin-Casein beseitigt, Mg durch HF, die organ. Säuren nach Zusatz von CuF_2 durch Dialyse in einer Kollodiumhülle mit semipermeabler Membran von $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ gegen mit fein verteiltem MgO dauernd schwach bas. gehaltene Lsg. von 400 g kristallisiertem Mg-Sulfat in 700 ccm W., der noch 50 ccm 25%ig. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. zugefügt waren. Prüfungen auf *Ketosen* u. *Dioxyacetone* fielen positiv aus, auf *Aldosen* negativ. Es wurden 2 Osazone, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_4$ u. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$, isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2101—4. 1924. Hamburg, Univ.)

SPIEGEL.

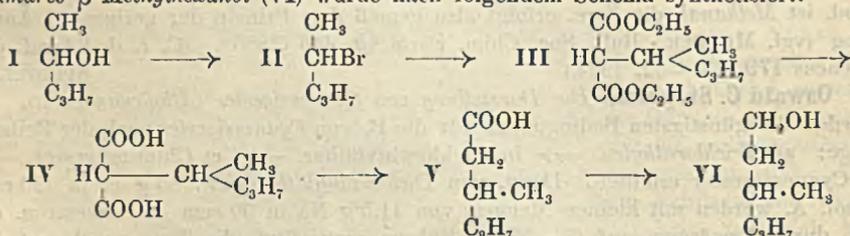
J. A. Muller und E. Peytral, *Über die schnelle pyrogene Zersetzung des Ameisensäuremethylesters und über das Prinzip der geringsten Änderung des Moleküls*. Bei Zers. im Pt-Rohr bei ca. 1150° (vgl. PEYTRAL, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 960; C. 1924. II. 2018) gibt Ameisensäuremethylester hauptsächlich CH_2O , CO u. H_2 . Die Best. der Mengen dieser Prodd. bei Variation der Geschwindigkeit, mit der die Dämpfe das Rohr passieren, ergibt unter Anwendung der Theorie von MULLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 793; C. 1920. I. 445), daß CO u. H_2 der sekundären Zers. eines Teiles der CH_2O -Moll. entstammen. Das erste Spaltprod. ist *Methanal*, die Zers. erfolgt also gemäß dem Prinzip der geringsten Änderung (vgl. MULLER, Bull. Soc. Chim. Paris 45. 440 [1886]). (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 831—32. 1924.)

SPIEGEL.

Oswald C. Stephens, *Die Darstellung von Cyanessigester (Äthylcyanacetat)*. Es werden die günstigsten Bedingungen für die B. von *Cyanessigester* nach der Reihenfolge: a) *Trichloräthylen* \rightarrow b) *Dichlorvinyläther* \rightarrow c) *Chloressigester* \rightarrow d) *Cyanessigester* ermittelt. Darst. von *Dichlorvinyläthyläther*: 83 g a) in 150 ccm absol. A. werden mit kleinen Mengen von 11,5 g Na in 90 ccm A. versetzt u. die Rk. durch Erwärmen auf $65\text{--}75^\circ$ u. Rühren eingeleitet (die Temp. während der Rk. darf 70° nicht weit überschreiten); nachdem alles $\text{C}_2\text{H}_3\text{ONa}$ zugegeben ist, wird 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht, u. die Reaktionslsg. in W. gegossen. Der sich abscheidende Dichlorvinyläther hat nach Trocknen über CaCl_2 Kp. 122 bis 126° . (Ausbeute 81% auf ungesetztes Trichloräthylen bezogen.) — Darst. von *Chloressigester* nach dem Verf. von IMBERT (D. R. P. 212 592) aus 75 g des vorigen + 70 ccm absol. A. + Spur AlCl_3 (Ausbeute 88,7%). — Darst. von *Cyanessigester*: da die Trennung des Chloresters von A. nur unvollkommen gelingt, wird die ganze Reaktionslsg. weiter verarbeitet. Aus 41 g c) + 19 g 94%ig. NaCN in 100 ccm absol. A. wurde durch 2-std. Kochen 30% *Cyanessigester* erhalten. A. wird unter vermindertem Druck entfernt u. der Rückstand in W. gegossen; nach Ablassen des Cyanesters wird die wss. Schicht mit Ä. extrahiert u. die äth. Lsg. mit dem Ester vereinigt. Kp. $95\text{--}102^\circ$. Nebenbei bilden sich reichlich sekundäre Reaktionsprodd. (*Azidmsäure*). Der Vers. die B. dieser Nebenprodd. auszuschalten durch Anwendung von Natriumsilber- oder Kupfereyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, u. $\text{Pb}(\text{CN})_2$ an Stelle von NaCN hatte negative Ergebnisse. In 51%ig. Ausbeute (bezogen auf c)

wurde der Cyanester erhalten, wenn $\frac{2}{3}$ Mol. NaCN in 100 ccm A. 90 Min. gekocht wurden. Eine 61%ig. Ausbeute wurde erreicht, wenn bei diesem Vers. NaCN allmählich in kleinen Portionen zugegeben wurde. Umsetzung von Bromessigester mit NaCN führte zu keiner besseren Ausbeute. Ein weiterer Vers., bei dem 42 g c) in 70 ccm A. + 20 ccm W. + 8,5 g NaCN (die Hälfte des theoret. erforderlichen) zur Rk. gebracht wurden, gab 66% Ausbeute bezogen auf NaCN u. 47% Ausbeute bezogen auf Chloressigester. Die Verb. kann auch dargestellt werden durch Einw. von KCN auf chloressigsäures K u. Verestern der entstandenen Cyanessigsäure. Da die Isolierung der letzteren schwierig ist, wird die Lsg. direkt verestert. Die Ansicht von PHLEPS u. TILLOTSEN (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 26. 243 [1908]), daß HCl im Gegensatz zu H₂SO₄ als Katalysator bei der Veresterung ungeeignet ist, da sich mit HCl Malonester bildet, läßt sich nicht aufrecht halten, da nach den Unterss. des Vfs. unter geeigneten Bedingungen sehr wenig Malonester gebildet wird. Vf. erhielt aus 50 g Cyanessigsäure + 2 g HCl in 200 ccm absol. A. (die Rk. war nach 1 Stde. beendet), 44 g (= 65%) Cyanessigester u. 8 g Malonester. Wird zunächst nur 1 g HCl angewandt (Dauer 2 Stdn.), der Inhalt des Kolbens danach im Vakuum dest. u. der Rückstand nochmals mit 200 ccm A. + 1 g HCl 1 Stde. gekocht, so wurden 46 g (= 75%) Cyanessigester u. 8 g Malonester erhalten. Das beste Verf. ist folgendes: 50 g Chloressigsäure werden in cyanessigsäures Na übergeführt; die Lsg. wird eingedampft (zum Schluß kurze Zeit auf 135° erhitzt) u. der Rückstand nach Trocknen mit A. bedeckt; zur besseren Zerteilung wird $\frac{1}{2}$ Stde. auf sd. Wasserbad gekocht, die zur B. von Cyanessigsäure erforderliche Menge + geringer Überschuß HCl zugegeben u. nach 12-std. Stehen auf dem Wasserbad erhitzt, um die Veresterung herbeizuführen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 313—14. 327—28. 1924. Dunedin [Neu-Seeland], Univ.) HABERLAND.

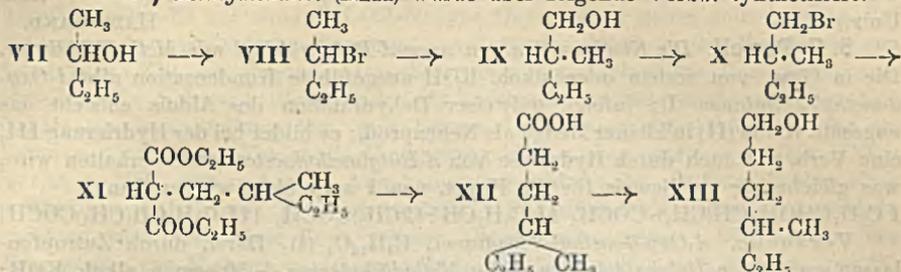
A. Dewael und A. Weckering, Über die primären β - und γ -Methylhexanole. Primäres β -Methylhexanol (VI) wurde nach folgendem Schema synthetisiert:



Äthylester der Amylmalonsäure (III) aus II + Na-Malonester; ölige, schwach äth. riechende Fl., unl. in W., l. in A. u. Ä., Kp.₇₅₇ 244—246°, D.₂₀ 0,9713, n_D²⁰ = 1,426. — Amylmalonsäure (IV), weiß, F. 88—89°, l. in W., A., Ä., Bzl. Wird durch Erhitzen auf 120° gespalten in CO₂ u. β -Methylcapronsäure (V), schwer bewegliche Fl., l. in A. u. Ä., wl. in W., Kp.₇₅₅ 212—213°, D.₂₀ 0,9187, n_D²⁰ = 1,4222; Äthylester, fruchtartig riechende Fl., Kp.₇₅₆ 176—177°, D.₂₀ 0,8679, n_D²⁰ = 1,4119, unl. in W., l. in A. u. Ä.; Säurechlorid zers. sich an feuchter Luft, Kp.₇₅₁ 163—164°, D.₂₀ 0,967; Säureamid, F. 97°, wl. in W., l. in A. u. Ä.; Nitril, bewegliche Fl., Kp.₇₄₉ 171—172°, unl. in W., l. in A. u. Ä.; D.₂₀ 0,8109, n_D²⁰ = 1,4143, geht durch Red. mittels Na + A. über in β -Methylhexylamin, farblose Fl. mit ammoniakal. Geruch, wl. in W., Kp.₇₅₈ 148—149°, D.₂₀ 0,7787, n_D²⁰ = 1,4257; Oxamid, F. 91 bis 92°, Phenylsulfocarbanilid, F. 42—43°. — Primäres β -Methylhexanol (VI), Darst. durch Hydrierung des Äthylesters von V; wenig bewegliche Fl., riecht nach bitteren Mandeln, wl. in W., ll. in A. u. Ä., Kp.₇₅₄ 168—169°, D.₂₀ 0,8258, n_D²⁰ = 1,4245; Naphthylurethan, F. 45—47°; Acetat, fruchtartig riechende Fl., Kp.₇₅₄ 183

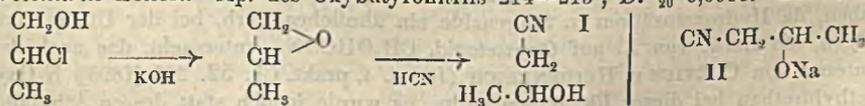
bis 184°, D.₄²⁰ 0,8743, n_D²⁰ = 1,4156. — β -Methylhexanylchlorid, Kp.₇₅₈ 150—152°, D.₄²⁰ 0,8766, n_D²⁰ = 1,4274; Bromid, Kp.₇₅₈ 168—170°. — β -Methylcapronaldehyd, unangenehm riechende Fl., Kp.₇₆₅ 142—143°, D.₄²⁰ 0,8203, n_D²⁰ = 1,4122; Semicarbazon, F. 108—109°.

Primäres γ -Methylhexanol (XIII) wurde über folgende Verb. synthetisiert:



2-Methylbutanol-1 (IX), Darst. nach FREUNDLER u. DAMOND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 110) aus der Mg-Verb. von VIII + CH₃O. Bei dieser Rk. werden durch Fraktionieren noch zwei Nebenprodd. erhalten. Bei Kp. 110° nach Behandlung dieser Fraktion mit konz. H₂SO₄ 3,4-Dimethylhexan, C₈H₁₈, entstanden aus 2 Mol. VIII, Kp. 117°, D.₄²⁰ 0,7183, n_D²⁰ = 1,4016, u., wie schon FREUNDLER u. DAMOND fanden, Diamylmethylal, dicke Fl., D.₄²⁰ 0,8422, n_D²⁰ = 1,4133, Kp.₇₆₈ 209 bis 210°, beim Kochen mit CH₃OH + wenig HCl übergehend in Methylal. Äthylester der Amylmalonsäure (XI), durch 3-tägiges Kochen von X mit Na-Malonester; farblose Fl., ll. in W., Kp.₇₆₁ 250°, D.₄²⁰ 0,9757, n_D²⁰ = 1,42059. — Amylmalonsäure aus Ä. perlmutterglänzende Blättchen, F. 78°. Bei der Darst. von X entsteht in geringer Menge auch der Äthylester der Diamylmalonsäure, unl. in W., Kp. 292°, D.₄²⁰ 0,9426; sehr schwer verseifbar; die entsprechende freie Säure konnte nur als sirupartige M. erhalten werden. — γ -Methylcapronsäure (XII), Kp.₇₆₄ 217 bis 218°, D.₄²⁰ 0,9194, n_D²⁰ = 1,4211, wl. in W., Geruch buttersäureähnlich, wird bei -80° in eine glasartige M. verwandelt; Äthylester, unl. in W., Kp.₇₆₀ 183°, D.₄²⁰ 0,8708, n_D²⁰ = 1,40514; Säurechlorid raucht an der Luft, Kp.₇₆₇ 167—168°, D.₄²⁰ 0,9677; Säureamid, weiße Nadeln, F. 98°, wl. in W.; Anilid, aus wss. A. Nadeln, F. 76,5°; Nitril, unangenehm riechende Fl., Kp.₇₄₀ 180°, D.₄²⁰ 0,8141, n_D²⁰ = 1,4136, unl. in W. — γ -Methylhexylamin, mit Wasserdampf flüchtige Fl., Kp.₇₅₀ 152 bis 153°, D.₄²⁰ 0,7802, n_D²⁰ = 1,42383; geht an Luft unter Absorption von CO₂ in eine feste, weiße Verb. über; Oxamid, Nadeln, F. 73,5°; Phenylsulfocarbanilid, aus Ä. mit Lg. gefällt krystallin. M., F. 81°; Naphthylcarbammat, aus A. mit W. gefällt, F. 110°, wl. in organ. Mitteln. — γ -Methylhexanol (XIII), amyalkoholartig riechende Fl., wl. in W., Kp.₇₆₁ 173°, D.₄²⁰ 0,8239, n_D²⁰ = 1,4219; Essigester, Kp.₇₅₇ 190°, D.₄²⁰ 0,8740, n_D²⁰ = 1,4186, unl. in W. Naphthylurethan von XIII, F. 50°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 495—504. 1924. Louvain, Univ.) HABERLAND.

A. Dewael, Über eine anomale Reaktion des Propylenchlorhydrins, CH₂OH·CHCl·CH₃. Durch Einw. von KCN auf das Chlorhydrin in 80%ig. A. in Ggw. von wenig NaJ wurde statt des erwarteten α -Methyl- β -oxypropionitrils das Nitril der β -Oxy-n-buttersäure (I) erhalten; als Nebenprodd. wird ein Gemisch der beiden Crotonitrile isoliert. Kp. des Oxybutyronitrils 214—215°, D.₂₀²⁰ 0,9938. Die Konst.



dieser Verb. wurde bestätigt durch Überführen in β -Chlor-n-butyronitril, Kp.₇₆₂ 174 bis 175°, D.₂₀²⁰ 1,078, das durch Erhitzen mit konz. KOH in Crotonsäure übergeführt

wurde. Dehydratation von I mittels P_2O_5 gibt ein Gemisch der *Crotonitrile*. Vgl. erklärt die B. von I nach vorstehendem Schema infolge von Hydrolyse des KCN. — Wird I mit konz. NaOH behandelt, so scheidet sich die Na-Verb. II ab; sie bildet sich auch durch Einw. von C_2H_5ONa . Durch Einw. von C_2H_5J auf II wird β -Äthoxybutyronitril erhalten. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 504—7. 1924. Louvain, Univ.)

HABERLAND.

S. G. Powell, Die Kondensation von normal-Butyraldehyd mit Methyläthylketon. Die in Ggw. von festem oder alkoh. KOH ausgeführte Kondensation gibt 4-Oxy-3-methyl-2-heptanon (I); infolge teilweiser Dehydratation des Aldols entsteht das ungesätt. Keton (II); infolge teilweiser Dehydratation des Aldols entsteht das ungesätt. Keton (II); infolge teilweiser Dehydratation des Aldols entsteht das ungesätt. Keton (II); eine Verb. die auch durch Hydrolyse von n-Butylmethylacetessigester erhalten wird, was gleichzeitig als Beweis für die Konst. von I angesehen werden kann.

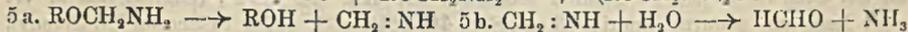
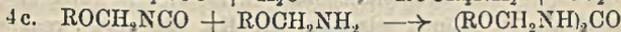
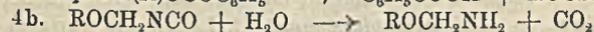
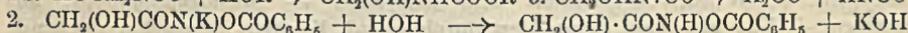
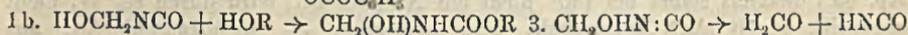
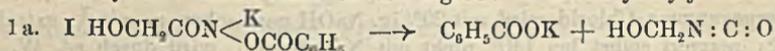
I $C_8H_{16}CHOH \cdot CH(CH_3) \cdot COCH_3$ II $C_8H_{14}CH : C(CH_3)COCH_3$ III $C_{11}H_{20}CH(CH_3)COCH_3$

Versuche. 4-Oxy-3-methyl-2-heptanon, $C_8H_{16}O_2$ (I), Darst. durch Zutropfenlassen von 72 g n-Butyraldehyd zu 220 g Methyläthylketon + 50 ccm n. alkoh. KOH; danach wird etwas mehr als die berechnete Menge Weinsäure zugegeben u. K-Tartrat entfernt; nach Abdest. des überschüssigen Ketons wird der Rückstand fraktioniert; es geht zunächst bei Kp_{20} 85° kleine Menge II über, dann bei Kp_{10} 110° I als konsistente Fl., $n_D^{20} = 1,442$, $D_{20}^{20} = 0,9238$. — 3-Methyl-2-heptanon (n. Butylidenmethyläthylketon), $C_8H_{14}O$ (II), Darst. am besten aus I + wenig Jod durch Dest. bei 170—175°; bewegl. Fl. von anfangs angenehmem später widerlichem Geruch, Kp_{15} 68—69°, $n_D^{10} = 1,451$, $D_{10}^{10} = 0,8613$; Semicarbazon, $C_9H_{17}ON_3$, aus verd. A. F. 164°; Oxim, $C_8H_{15}ON$, ölig, Kp_{20} 119—120°. — 3-Methyl-2-heptanon, $C_8H_{16}O$ (III), durch Überleiten der Dämpfe von II + H_2 über auf 180° erhitztes Ni; bewegliche fruchtartig riechende Fl., Kp_{700} 162°, $n_D^{20} = 1,415$, $D_{20}^{20} = 0,8175$; Semicarbazon, $C_9H_{17}ON_3$, aus CH_3OH Tafeln, F. 82°. — 3-Methyl-2-heptanol, $C_8H_{18}O$, aus vorigem in Ä. + $NaHCO_3$ -Lsg. durch Red. mittels Na; farblose Fl.; Kp_{700} 172 bis 173°, $n_D^{15} = 1,436$, $D_{15}^{15} = 0,8272$; wird auch durch Red. von II erhalten; Acetat, $C_{10}H_{20}O_2$, angenehm riechendes Öl, $Kp.$ 185°, $n_D^{21} = 1,418$, $D_{21}^{21} = 0,8545$. Bei der Red. von II mit Na in Ä. + $NaHCO_3$ entsteht die Verb. ebenfalls daneben noch ein nicht näher untersuchtes Prod. mit Kp_{27} 168—175°, $n_D^{15} = 1,4745$, $D_{15}^{15} = 0,9185$. — Äthylester der n-Butylmethylacetessigsäure, $C_{11}H_{20}O_3 = C_4H_9(CH_2)_3C(COCH_3)COOC_2H_5$, durch Methylieren von Na-n-Butylacetessigester; angenehm riechende Fl., Kp_{10} 120—121°, $n_D^{20} = 1,4320$, $D_{20}^{20} = 0,9460$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2514—17. 1924. Seattle [Wash.], Univ.)

HABERLAND.

Lauder W. Jones und Donald H. Powers, Untersuchung einiger neuer Hydroxamsäuren von Oxy- und Alkoxyfettsäuren. (Vgl. JONES u. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2422; C. 1922. III. 509.) Das K-Salz des Benzoylestere der Oxyacethydroxamsäure (I) wird beim Kochen mit i- $C_8H_{17}OH$ nicht nach 1 a. u. b. umgelagert, sondern als Reaktionsprodd. werden Formaldehyd u. i-Amylallophanat isoliert. Durch sd. A. wird I nicht verändert; werden beide jedoch 4 Stdn. auf 120° erhitzt, so entstehen CH_2O , C_6H_5COOK in Äthylallophanat. Mit sd. W. erleidet I keine Umlagerung sondern nur Hydrolyse nach Gleichung 2. Die Entstehung der Allophanate kann man sich erklären, wenn man Oxymethylisocyanat als Additionsprodd. von CH_2O u. $HNCO$ ansieht, das nach 3. zerfällt; die Endprodd. der Rk. entstehen durch Einw. der Alkohole auf diese Dissoziationsprodd. — Vff. haben, da Hydroxamsäuren u. Säureazide ein ähnliches Verh. bei der Umlagerung zeigen, die Einw. von A. auf Oxyacetazid, CH_2OHCON_3 , untersucht, das nach den Unterss. von CURTIUS u. HEIDENREICH (Journ. f. prakt. Ch. 52. 225 [1895]) N-Oxymethylurethan bei dieser Rk. bilden sollte, es wurde jedoch statt dessen Äthylallophanat erhalten, eine Verb., die fast denselben F. hatte wie die von CURTIUS u. HEIDENREICH als N-Oxymethylurethan bezeichnete Verb.; dieser Befund, sowie die

Eigenschaften des von EINIORN u. BAMBERGER (LIEBIGS Ann. 361. 130 [1908]) dargestellten *N*-Oxymethylurethans deuten darauf hin, daß die von CURTIUS u. HEIDENREICH erhaltene Verb. ebenfalls Äthylallophanat war. Statt der von CURTIUS u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2794 [1901]) für die Umlagerung von Säureaziden gegebenen Erklärung, wonach Säureazide mit einer CHOH-Gruppe Allophanester, die mit einer CH₂OH-Gruppe Oxurethane geben sollen, haben Vff. auf Grund der geschilderten Ergebnisse vorliegender Arbeit u. der Ergebnisse von CURTIUS u. MÜLLER folgende Hypothese über den Verlauf der Umlagerung aufgestellt: jede Substanz (Bromamide, Hydroxamsäuren, Säureazide etc.) die eine OH-Gruppe in α -Stellung hat, gibt bei der Umlagerung einen Aldehyd oder ein Keton u. Cyansäure. Findet die Umlagerung in wss. Lsg. statt, so zerfällt HNCO in CO₂ u. NH₃, während in A. Allophanester gebildet wird. Auf das Fehlen einer α -ständigen OH-Gruppe in *Hydracrylazid*, CH₂OHCH₂CON₃, würde es zurückzuführen sein, daß diese Verb. keinen Allophanester gibt. — Die K-Salze der *Benzoyl ester von Methoxy- u. Äthoxyacetylhydroxamsäure* sollten sich in Ggw. von W. nach 4a—c. umlagern; es ergab sich jedoch, nachdem die trocknen K-Salze beim Erhitzen auf 115—120° C₆H₅COOK u. die *Isocyanate* ROCH₂NCO lieferten, daß die durch Hydrolyse aus diesen Isocyanaten entstehenden Amine ROCH₂NH₂ unbeständig sind u. sofort nach 5a. u. b. zerfallen. — Um eventuell *Methoxymethylamin* darzustellen, wurde *N*-Methoxymethylphthalimid, C₆H₄(CO)₂NCH₂OCH₃, hydrolysiert, es entstanden jedoch die Zerfallsprodd. nach 5a. u. b. Ebenso wenig gelang die Darst. des Chlorhydrats desamins durch Einw. von Chlormethylmethyläther auf NH₃ in Ä. — Das K-Salz des *Benzoyl ester der β -Methoxypropionhydroxamsäure* lagerte sich mit sd. W. nicht zu dem nach 4a—c. zu erwartenden *s*. Dimethoxyäthylharnstoff um, sondern es entstand *β -Methoxyäthylisocyanat*, eine Verb., die Vff. auch synthet. durch Erhitzen von AgNCO u. Methoxyäthyljodid erhielten.



Versuche. *Oxyacetylhydroxamsäure*, HOCH₂·CONHOH, Darst. durch Verdunstenlassen einer Lsg. von Äthylglykolat + NH₂OH in A.; Nadeln, F. 85°, ll. in W., unl. in Ä., Essigester, Bzl. u. Lg. — *Benzoyl ester* aus Essigester + Lg. F. 160,4°, l. in A., Aceton u. Bzl., unl. in W. u. Ä. — K-Salz des Benzoyl esters (I), verpufft beim Eintauchen in auf 125° vorgewärmtes Bad; Ag-Salz, C₆H₅O₄NAg, weiß. — *Acetyl ester der Oxyacetylhydroxamsäure*, aus h. Bzl. Nadeln, F. 64,5°, l. in Aceton, A., Chlf., Essigester u. W., unl. in Lg. u. Ä.; K-Salz, C₄H₈O₄NK, Ag-Salz, C₄H₈O₄NAg. — *Methoxyacetylhydroxamsäure*, CH₃OCH₂CONHOH, aus Essigester + Lg. F. 85,5°, l. in Aceton, Chlf. u. W., unl. in Ä. — *Benzoyl ester* aus w. Essigester F. 84,5°, unl. in W. u. Ä., sonst l. in organ. Mitteln; K-Salz des Esters, C₁₀H₁₀O₄NK; Ag-Salz, C₁₀H₁₀O₄NAg, wird beim Erwärmen allmählich dunkel u. verpufft bei ca. 100°. — *Acetyl ester*, CH₃OCH₂CONHOCOCH₃, aus w. Bzl., F. 82°, unl. in Ä. u. Lg.; K-Salz, C₂H₈O₄NK, zerfällt beim Erhitzen in sd. Wasserbad in folgende Verb. u. C₆H₅COOK; Ag-Salz, C₅H₈O₄NAg, weiß. — *Methoxymethylisocyanat*, C₂H₅O₂N, synth. dargestellt durch Zugabe von 44 g AgNCO zu 25 g Chlormethylmethyläther in 100 cem Ä. (Kühlung durch Kältemischung); schweres zu Tränen reizendes Öl, Kp. 87,5° (korr.), zerfällt mit W. in CO₂, NH₃, CH₃OH u. CH₂O; bei mehrtägigem Stehen Polymerisation zu weißer, glasartiger M.; in äth. Lsg. mit Di-

methylin, Anilin oder Methylanilin behandelt entstehen substituierte Harnstoffe, mit $C_6H_5NHNH_2$ ein krystallin. Semicarbazid. — *Äthoxyacetylhydroxamsäure*, $C_2H_5OCH_2CONHOH$, Reinigung über das Cu-Salz; aus CII_3OH F. 74—76°, bei längerem Stehen weich werdend. Die Säure entsteht auch durch Einw. von NH_2OH auf Äthoxyacetylchlorid in Bzl.; *Benzoyl ester*, aus A. + W. F. 156°, l. in Aceton, Bzl., Essigester, unl. in Lg. u. W.; K-Salz des Esters, $C_{11}H_{12}O_4NK$, verpufft bei 112°, zerfällt mit sd. W. in CO_2 , NH_3 , CH_2O , A. u. C_6H_5COOK . — *Acetyl ester*, aus Bzl. Nadeln, F. 84°, l. in A., Aceton, Essigester u. W., wl. in Ä. u. Lg.; K-Salz des Esters, $C_6H_{10}O_4NK$. — *Äthoxymethylisocyanat*, $C_4H_7O_2N$, Kp. 105 bis 106°, reizt zu Tränen, zerfällt mit W. in CO_2 , NH_3 , CH_2O u. A., Verh. gegen Anilin etc. wie die Methoxyverb. — *β-Methoxypropionhydroxamsäure*, $CII_3OCH_2CH_2CONHOH$, aus dem Methylester der *β-Methoxypropionsäure* in A. + NH_2OH ; Reinigung über Cu-Salz; aus A. F. 93—95°, ll. in W., wl. in Essigester, Ä., Chlf. u. Lg. — *β-Methoxypropionsäuremethylester*: Darst.: zu einer w. Lsg. von 11,3 g Na in 150 ccm CH_3OH läßt man allmählich 60 g *β*-Chlorpropionsäuremethylester tropfen u. kocht danach 1 Stde.; nach 12-std. Stehen wird die alkoh. Lsg. mit CO_2 behandelt; Kp.₇₈₀ 144—145°. *β-Methoxypropionsäure* aus *β*-Chlorpropionsäure + CH_3ONa ; Kp.₃₀ 126°. — *β-Methoxypropionylchlorid* aus voriger + $SOCl_2$ bei 70°, Kp.₇₅₈ 135—136°. — *Benzoyl ester der β-Methoxypropionhydroxamsäure*, aus CH_3OH + W. F. 148°, l. in Aceton, A., Essigester in Bzl.; K-Salz, $C_{11}H_{13}O_4NK$, verpufft bei 110°, mit sd. W. entsteht *β-Methoxyäthylisocyanat*. — *Acetyl ester*, $C_8H_{11}O_4N$ aus w. Bzl. Nadeln, F. 86°, unl. in Ä. u. Lg., sonst l. in organ. Mitteln; K-Salz, $C_8H_{10}O_4NK$. — *Methoxyäthylchlorid*: 80 g Äthylenchlorhydrin + 126 g $(CH_3)_2SO$, werden unter Vorlage eines Kühlers allmählich im Ölbad auf 150° erhitzt; sobald diese Temp. erreicht ist, wird der Inhalt des Destillierkolbens nach Erkalten mit 20%ig. NaOH versetzt [$\frac{1}{2}$ Äquivalent des $(CH_3)_2SO_4$] u. erneut auf 150° erwärmt; das übergegangene Chlorid wird mit 20%ig. NaOH gewaschen u. mit Ä. extrahiert; Kp. 93°; reagiert selbst bei 140° nicht mit Na oder Zn, wird durch sd. W. nicht angegriffen; mit $AgNCO$ entsteht kein Isocyanat. — *Methoxyäthyljodid*, aus vorigem + NaJ in Aceton suspendiert durch 15-std. Kochen; angenehm riechende Fl., Kp. 137—138°; reagiert sehr langsam mit $AgNO_3$, durch Na bei gewöhnlicher Temp. keine Einw. — *Methoxyäthylisocyanat*, $C_4H_7O_2N$, aus vorigem + $AgNCO$ + Ä. bei 148° im Rohr, zu Tränen reizendes Öl, Kp. 123—124°, reagiert mit k. W. sehr langsam. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2518—33. 1924. Princeton [N. Jersey], Univ.)

HABERLAND.

J. Marcusson und G. Wisbar, *Die Zusammensetzung der Lignite. (Beitrag zur Frage der Kohlebildung.)* Bei der Unters. zweier Lignite wurden durch Behandlung mit NaOH unter Druck 9—10% Cellulose isoliert. Aus der alkal. Lsg. wurde eine große Menge Huminstoffe gewonnen. Bei einem pechkohligen Lignit ließ sich der größte Teil erst durch Erhitzung mit 10%ig. NaOH unter Druck auf 200° in Lsg. bringen; von Cellulose waren nur Spuren zugegen. Es handelt sich offenbar um den Übergang von der Braunkohle zur Steinkohle. — Beim Erhitzen von Watte in hochsd. Mineralöl auf 200—250° tritt Abspaltung von CO_2 ein; nach dem Ausäthern des Öls zeigt die Watte nicht mehr Chlorzinkjodrck., beim Erhitzen mit NaOH entsteht eine braune Lsg., die Huminsäuren enthält. Nach allem stehen Vf. auf dem Standpunkt, daß zur Kohlebildung sowohl Lignin wie Cellulose beigetragen haben. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 917—18. 1924. Berlin-Dahlem.) JUNG.

Alfred Schaarschmidt, *Über ein neues Nitrierverfahren mit Hilfe von Stickoxyden aus Luft oder Ammoniak.* (I.) Um die Mitwrkg. der konz. Schwefelsäure u. die langwierige Überführung der Stickoxyde aus Luft oder NH_3 in Salpetersäure entbehrlich zu machen, beschreibt Vf. ein Verf., die *Stickoxyde* direkt zur Herst. von arom. Nitro-KW-stoffen zu verwenden. Durch Zusatz von Metallchloriden

(AlCl_3 , FeCl_3) werden die arom. KW-stoffe in einen ungesätt. Zustand gebracht, in dem sie sich wie Olefine verhalten u. unter B. von Nitrosaten N_2O_4 glatt addieren. Die Rk. verläuft unter starker Wärmeentw. Im Gegensatz zu den aus den Olefinen gewonnenen Prodd. besitzen diese Additionsprodd. Beständigkeit u. einheitliche Zusammensetzung. Die geringsten Feuchtigkeitsmengen leiten Zers.-Rkk. ein. Der neugebildete Komplex besteht aus AlCl_3 , N_2O_4 u. Bzl. u. ist gesätt.; es gelingt nicht, eine zweite N_2O_4 -Gruppe anzulagern, ebensowenig wirken Cl u. Br ein. Die günstigsten Ausbeuten (an Nitrochlorbenzol aus Chlorbenzol) sind bei Zusammenwirken von $\frac{2}{3}$ Mol. AlCl_3 u. 1 Mol. N_2O_4 (Ausbeute 151 g, Mol.-Gew. 157); der Komplex hat demnach die Zus. 2AlCl_3 , $3\text{C}_6\text{H}_6$, $3\text{N}_2\text{O}_4$. Die Ausbeuten an o- u. p-Verb. verhalten sich wie 23 : 77 u. werden durch die Temp. wenig beeinflusst. Durch W. wird das Metallechlorid aus dem Komplex abgespalten unter B. der unbeständigen Additionsverb. von Dihydrobenzol mit N_2O_4 , die sich in Nitrobenzol u. salpetrige Säure zers. Das aus letzterer gewinnbare NO kann von neuem dem Prozeß zugeführt werden.

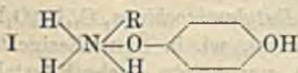
Versuche: Mit Fritz Telleis. Die Ausbeuten bei der Einw. verschiedener Mengenverhältnisse von AlCl_3 : N_2O_4 auf Chlorbenzol betragen bei: $\frac{1}{10}$ Mol.: 1 Mol. 22 g Nitrochlorbenzol, $\frac{1}{2}$: 1 Mol. 110 g, $\frac{2}{3}$: 1 Mol. 151 g, 1: 1 Mol. 154 g, $\frac{2}{3}$: $\frac{1}{2}$ Mol. 74 g, $\frac{2}{3}$: 2 Mol. 148 g (nur 1 Mol. N_2O_4 an der Rk. beteiligt). Bei -30 bis -25° war das Verhältnis o- : p-Nitrochlorbenzol 20 : 80, bei $+10$ bis $+15^\circ$ 22 : 78, bei 18° 24 : 76, bei $20-23^\circ$ 25 : 75. — Nitrobenzol, aus 200 g Bzl., 90 g AlCl_3 u. 92 g N_2O_4 bei $10-15^\circ$, Ausbeute: 118 g. — Nitrobrombenzol, aus Brombenzol, bei $0-10^\circ$, o- : p-Verb. = 6 : 94. — Cl wirkt auf den Komplex nicht ein; beim Einleiten desselben in die Reaktionsmischung wurde keine Gewichtszunahme beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2065 — 72. 1924. Berlin, Techn. Hochsch.)

ZANDER.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux und Glencoe Ronald Nunn, Die colorimetrischen Dissoziationskonstanten des Mono- und des Dinitrohydrochinons. Die Absorptionsspektren von Mononitrohydrochinon, dargestellt nach ELBS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 48. 179 [1893]) u. von 2,6-Dinitrohydrochinon, dargestellt nach KEHRMANN u. KLOPFENSTEIN (Helv. chim. Acta 6. 952; C. 1924. I. 477) wurden im Farbenkomparator von British Drug Houses, teils in Neblergläsern bei verschiedenem p_{H} untersucht. Beide Verbb. sind in saurer Lsg. gelb, gehen mit wachsendem p_{H} über orange in violett über. Die colorimetr. Konstanten p_{K} (ganz gelb), p_{K} (halb orange) u. p_{K} (halb violett) sind für die Mononitroverb. 3,25, 7,2 u. 10,2, für die Dinitroverb. 2,8, 5,2 u. 9,05. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2110—16. 1924. Nottingham, Univ.)

HERTER.

Rolla N. Harger, Additionsverbindungen von Hydrochinon mit aliphatischen Aminen. Die aus Hydrochinon u. Äthyl-, Dimethyl-, Diäthyl- u. Benzylamin gebildeten Additionsprodd. haben entweder Konst. I oder II oder die Zus. $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, HNRR' (R = Alkyl, R' = Alkyl oder H); die Konst. dieser letzteren Verb. ist noch nicht aufgeklärt. Die neuen Verbb. sind nicht sehr beständig; beim Aufbewahren in verschlossenem Gefäß macht sich bald Amingeruch bemerkbar; in trockenem Zustande werden sie durch Luft nicht oxydiert, dagegen tritt in wss. oder alkoh. Lsg. rasche Oxydation ein; wss. Lsgg. reagieren infolge teilweiser Dissoziation der Verbb. alkal. — Allylamin, i-Butylamin, sek. Butylamin u. Amylamin reagieren mit Hydrochinon unter beträchtlicher Entw. von Wärme, die entstehenden Krystalle, die nicht weiter untersucht wurden, sind anscheinend eben-

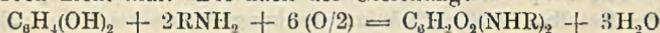


falls Doppelverb. — *Mono- u. Dichlorhydrochinon* scheinen mit aliph. Aminen gleichfalls Additionsprod. zu geben.

Versuche. *Verb.* $C_{10}H_{22}O_4N = [C_6H_4(OH)_2](C_2H_5)_2NH$, aus 1 Mol. Hydrochinon + 2 Mol. $NH(C_2H_5)_2$ in Ä. (Eiskühlung); durchsichtige Prismen, F. 134°, l. in W., A. u. Ä., wl. in Bzl. u. Lg.; beim Umkrystallisieren aus sd. Toluol tritt Verlust an Amin ein; wss. Lsg. wird an Luft rötlich, schließlich braun; äth. oder benzol. Lsgg. werden nicht oder nur wenig oxydiert. — *Verb.* $C_8H_{13}O_2N = C_6H_4(OH)_2 \cdot (CH_3)_2NH$, aus 1 Mol. Hydrochinon + 3,4 Mol. $NH(CH_3)_2$; aus Ä. F. 127°; ll. in W., A. u. Aceton, wl. in Bzl. u. PAe.; beim Stehen werden die Krystalle allmählich undurchsichtig. — *Verb.* $C_8H_{13}O_2N = C_6H_4(OH)_2 \cdot C_2H_5NH_2$, aus 1 Mol. Hydrochinon + 4,1 Mol. $C_2H_5NH_2$; aus Ä. F. 87–90°; durch 24-std. Stehen einer alkoh. Lsg. entsteht *Bisäthylaminochinon*, F. 190°, rote Tafeln. — *Verb.* $C_{20}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(OH)_2[C_6H_4CH_2NH_2]_2$, aus 1 Mol. Hydrochinon + 1,5 Mol. $C_6H_5CH_2NH_2$, aus sd. Ä. durch Abkühlen auf –18° Nadeln, F. 71°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2536–39. 1924.)

HABERLAND.

Rolla N. Harger, *Die Oxydation von Hydrochinon in Gegenwart aliphatischer Amine. Bildung von Bisalkylaminochinonen.* (Vgl. vorst. Ref. u. Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 57; C. 1922. III. 355.) Hydrochinon in wss. oder alkoh. Lsgg. primärer oder sekundärer Amine wird durch Luft oder O_2 zu den entsprechenden Bisalkylaminochinonen oxydiert. Die Verb. sind teilweise schon früher von MYLIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 467 [1885]) u. KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 906 [1890]) dargestellt worden. Der Mechanismus der Rk. ist jedoch noch nicht klar. Die nach der Gleichung:



erforderliche O_2 -Menge wird nach Verss. des Vfs. oft um mehr als das Doppelte überschritten. Zu welcher Nebenoxydation dieser O_2 verbraucht wird, hat bisher nicht festgestellt werden können. Die auf Grund der Befunde von MANHOT (LIEBIGS Ann. 314. 177 [1900]), daß Hydrochinon in alkal. Lsg. Chinon u. H_2O_2 bildet, zu erwartende Anwesenheit von H_2O_2 im Reaktionsgemisch ließ sich nicht bestätigen. H_2O_2 oxydiert Hydrochinon-Amin-Gemische auch zu Bisalkylaminochinonen; eine Oxydation von A. oder Amin, oder weitere Oxydation der Bisalkylaminochinone kommt, wie besondere Verss. ergeben haben, gleichfalls nicht in Frage. Die erste Phase der Rk. besteht wahrscheinlich in B. von Doppelverb. des Hydrochinons mit Amin, die dann oxydiert werden. In einigen Fällen tritt in dem Oxydationsgemisch Isonitrilgeruch auf. — Tertiäre Amine u. Hydrochinone bilden bei der Oxydation anscheinend keine Aminochinone.

Versuche. *Bismethylaminochinon*, $C_8H_{10}O_2N_2$, aus 25 g Hydrochinon + 200 cem wss. 6-n. CH_3NH_2 in O_2 -Atmosphäre; aus h. W., A. oder Eg. rote Tafeln, F. 270° (korr.); bei 25° ist 1 Teil l. in 70 Teilen Eg., 1700 Teilen A. oder 9000 Teilen W., in der Wärme leichter l.; wl. in Chlf. u. Bzl., unl. in Ä., Lg., CCl_4 u. CS_2 , ll. in C_6H_5OH ; beim Kochen mit Zn + HCl wird die Lsg. farblos, hieraus erhält man farblose Tafeln, die an Luft schnell zur ursprünglichen roten Verb. oxydiert werden. — *Bisdimethylaminochinon*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, aus W. rote Nadeln, F. 171° (korr.). Wird ein Gemisch von Hydrochinon, Mono- u. Dimethylamin oxydiert, so scheidet sich Bismethylaminochinon zuerst aus. — *Bisäthylaminochinon*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, durch Oxydation des Hydrochinon- $C_2H_5NH_2$ -Gemisches oder der Additionsverb. $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_2H_5NH_2$ darstellbar; aus A. rote Tafeln, F. 212°, ll. in Eg. u. A., wl. in Essigester u. h. W., swl. in k. W., Ä. u. Toluol. — *Bisisobutylaminochinon*, $C_{14}H_{22}O_2N_2$, aus A. rote Tafeln, F. 196°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in Eg. Während der Oxydation tritt deutlicher Isonitrilgeruch auf. — *Bis-sek. Butylaminochinon*, $C_{14}H_{22}O_2N_2$, aus A. dunkle Nadeln, F. 160°, l. in A., Eg. u. h. Toluol, wl. in Ä. u. Essigester, unl. in W. — *Bisamylaminochinon*, $C_{16}H_{26}O_2N_2$, aus A. purpurrote, flache Krystalle,

F. 170°; aus dem Filtrat wurden dunkelbraune Krystalle erhalten, unl. in W., l. in A., ll. in Ä. — *Bisallylaminochinon*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, aus A. rote Krystalle, F. 195°; während der Oxydation Isonitrilgeruch, die Lsg. fluoresciert grünlich; Oxydation tritt auch ohne Lösungsm. ein. — *Bisbenzylaminochinon*, $C_{20}H_{18}O_2N_2$, aus A. rote Krystalle, F. 246°, l. in Eg., sonst unl. in organ. Mitteln u. W. — Eine 10-n. NH_4OH -Hydrochinonlsg. absorbiert ebenfalls reichlich O_2 , es entsteht dabei jedoch nur ein gallertartiges Prod. Mit $NaOH$ statt NH_4OH entstehen nach 14 tägiger Oxydation braune Nadeln unbekannter Konst. u. reichliche schwarze MM. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2540—51. 1924. Indianapolis, Univ.) HABERLAND.

C. M. Brewster, *Schiffsche Basen aus 3,5-Dibromsalicylaldehyd*. Es entstehen bei der Synthese dieser Verb. zuerst die tiefer gefärbten Formen (im Gegensatz zu nicht Br-substituiertem Aldehyd), die sich in einigen Fällen in die heller gefärbten überführen lassen. Phototropie wurde, in Übereinstimmung mit den Ansichten von SENIER u. GALLAGHER (Journ. Chem. Soc. London 113. 28 [1918]; C. 1919. I. 451) bei diesen Derivv. nicht gefunden. — *3,5-Dibromsalicylaldehyd*, dargestellt durch Bromieren in Eg.; helle, gelbgrüne Krystalle, F. 81—82°, Geruch aromat.; färben die Haut gelb; ll. in Bzl., Ä., Chlf. u. h. A.; wss. Lsg. gelb; mit Wasserdampf flüchtig; Na-Salz hellgelb. Bei einem Vers. zur Darst. des Bromaldehyds in der Wärme entstand eine weiße Verb., Zers. bei 250°, l. in h. $C_6H_5NH_2$, sonst unl. in organ. Mitteln u. wss. NaOH; l. in alkoh. NaOH; Konst. nicht ermittelt. — *3,5-Dibromsalicylidenanilin*, $C_{13}H_9ONBr_2$, aus Eg. orangefarbene Krystalle; aus A., F. 91°; ll. in organ. Mitteln; unl. in wss. NaOH, beim Kochen Zers.; durch sd. verd. H_2SO_4 keine Veränderung; mit HCl-Gas werden die roten Krystalle gelb; Lsg. in Bzl. gibt auf Zusatz von HCl einen gelben Nd., der beim Eindampfen orangefarben wird. — *3,5-Dibromsalicyliden-o-toluidin*, $C_{14}H_{11}ONBr_2$, aus A. orangefarbene Tafeln oder Nadeln, F. 120—121°; Lsg. in Amylalkohol tief orange, beim Eindampfen entsteht eine rötliche M., die beim Abkühlen heller wird. — *3,5-Dibromsalicyliden-p-toluidin*, $C_{14}H_{11}ONBr_2$, aus A. orangefarbene Nadeln, F. 130°, wl. in Lg., sonst ll. in organ. Mitteln. — *3',5'-Dibromsalicyliden-1-naphthylamin*, $C_{17}H_{11}ONBr_2$, aus A. hell orangegelbe, undurchsichtige Krystalle, F. 138°, l. in A., Bzl. u. Ä., wl. in Lg.; wird die bei Darst. der Verb. erhaltene Schmelze länger als 10 Min. erhitzt, so entsteht eine grünlichschwarze M., unl. in W., Säuren u. Alkalien, l. in w. konz. H_2SO_4 , bei Verd. einen kastanienbraunen Nd. gebend. — *3',5'-Dibromsalicyliden-2-naphthylamin*, $C_{17}H_{11}ONBr_2$, aus alkoh. NaOH durch Ansäuern orangefarbenes Pulver, das bei 168° sintert, F. 171°; ll. in Toluol; wl. in Amyl- u. Butylalkohol; aus diesen Krystalle; unl. in wss. NaOH, beim Erwärmen damit keine Veränderung. — *Bis-3,5-dibromsalicyliden-m-phenylendiamin*, $C_{20}H_{12}O_2N_2Br_4$, aus Nitrobenzol + gleichem Vol. A. lachsfarbene Krystalle, F. 225°, swl. in h. A., CCl_4 , Toluol; unl. in Ä. u. Lg., unl. in k., langsam l. in sd. wss. NaOH; Erhitzen der Verb. gibt eine rote Schmelze, die beim Abkühlen gelb wird; dieses gelbe Prod. wird bei erneutem Schmelzen dunkler, beim Abkühlen jedoch wieder gelb. — *Bis-3,5-dibromsalicyliden-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{12}O_2N_2Br_4$, aus $C_6H_5NO_2$ tiefrote Krystalle, F. 310° (Zers.); unl. in A., CCl_4 u. Ä., aus Toluol u. Amylalkohol (worin wl.) beim Abkühlen orangefarbene Krystalle; die orangefarbenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus $C_6H_5NO_2$ tiefrot, diese aus h. A., Toluol oder Amylalkohol gelb, F. wie die rote Form. — *Bis-3,5-dibromsalicylidenbenzidin*, $C_{28}H_{18}O_2N_2Br_4$, nach Extrahieren der Schmelze mit A. u. Eg. wird der Rückstand in h. Nitrobenzol gel.; durch Zugabe von gleichem Vol. A. scharlachroter kristallin. Nd., beim Erhitzen ohne F. gegen 300° dunkelrot werdend; unl. in wss. NaOH, beim Kochen keine Veränderung; l. in alkoh. NaOH, beim Ansäuern hellgelber Nd., der allmählich orangefarben wird; Lsg. in H_2SO_4 gelb, beim Verd. roter Nd. — *Bis-3,5-dibromsalicylidenidiansidin*, $C_{28}H_{20}O_4N_2Br_4$, aus h. Nitrobenzol + A. kastanien-

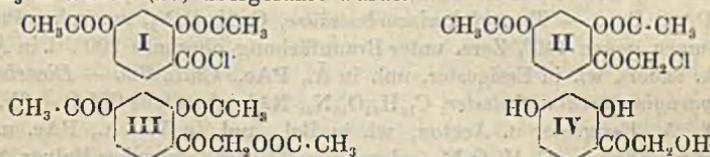
braunrote Krystalle, F. 305° (Zers.); wl., bezw. unl. in organ. Mitteln; durch sd. wss. NaOH keine Veränderung; Lsg. in konz. H₂SO₄ orangegelb, durch Eingießen in W. entsteht ein sherryroter Nd., der allmählich dunkler wird. — *3,5-Dibromsalicyliden-p-phenyldiamin*, C₁₃H₁₀ON₂Br₂, aus A. orangebraune Krystalle, F. 191°, l. in organ. Mitteln außer Lg., l. in wss. NaOH. — *3,5-Dibromsalicyliden-p-bromanilin*, C₁₃H₈ONBr₃, aus CCl₄, danach öfter aus A. unkristallisiert carmoisinrote Krystalle, F. 160°; wl. in A. u. Ä., unl. in Lg.; wl. in wss. NaOH, beim Erwärmen entsteht das gelbe Na-Salz; ll. in Eg., beim Verd. cremefarbener Nd., der allmählich orange wird u. beim Erhitzen auf 120° carmoisinrot sich färbt. — *3,5-Dibromsalicyliden-p-phenetidin*, C₁₅H₁₃O₂NBr₂, aus CCl₄ orangegelbe rhomb. Krystalle, bei ca. 100° carmoisinrot werdend, F. 133°; wl. in A., unl. in Lg. u. wss. NaOH. — *Bis-3,5-dibromsalicyliden-o-tolidin*, C₂₈H₂₀O₂N₂Br₄, aus C₆H₅NO₂ scharlachrote Krystalle, F. 302° (Zers.), unl. in Aceton, Lg., A. u. wss. NaOH; ll. in alkoh. NaOH, beim Ansäuern gelber Nd., der schnell rot wird. — *3,5-Dibromsalicylaldehyd-p-bromphenylhydraxon*, C₁₅H₉ON₂Br₃, aus sd. Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. 224° (Zers.), unl. in k. wss. NaOH, swl. in sd. NaOH. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2463 bis 2468. 1924. Pullman [Wash.], State Coll.) HABERLAND.

Siegfried Skraup und Kurt Poller, *Beiträge zum Problem der Benzol-Substitution. I. Zur Kenntnis der indirekten Substitution.* Vff. untersuchen den Mechanismus der Umlagerungsrrk., die bei der *indirekten Substitution* von Benzolderivv. nach den bisher üblichen Ansichten die zweite Phase nach dem primären Eintritt eines Substituenten in die Seitenkette bedeuten. Um die B. der o- u. p-Derivv. aus den Rkk. zwischen m-Kresol, Acetylchlorid u. ZnCl₂ zu untersuchen, gehen Vff. von dem sich zweifellos zunächst bildenden *m-Kresolacetat* aus u. lassen ZnCl₂ unter verschiedenen Bedingungen (+ HCl) darauf einwirken. Je nach den Bedingungen werden (neben freiem m-Kresol) o- oder o- u. p-Aceto-m-kresol erhalten. Die B. der o-Verb. gehört im engeren Sinne nicht zu den indirekten Substitutionen, da es sich bei dieser nicht um eine intramol. Umlagerung, sondern um eine Resubstitution handelt: Das O-Acylderiv. geht zunächst in Acetylchlorid u. Chlorzinkkresolat CH₃-C₆H₄-OZnCl über, dieses wird in einer bimol. Rk. in o-Stellung des Kerns resubstituiert. Bei Verwendung eines Säurechlorids (*m-Chlorbenzoylchlorid*) von höherem Kp. als Acetylchlorid verdrängt das höher sd. Chlorid das flüchtigere Acetylchlorid u. substituiert ebenfalls in o-Stellung. Die o-Verb. kann nicht aus der p-Verb. entstanden sein, da letztere bei der Einw. von ZnCl₂ allein auf m-Kresolacetat nicht erhalten wurde. Wurde dagegen das Gemisch mit HCl gesätt., dann wurde das p-Aceto-m-kresol erhalten. Die o-Verb. stellt demnach die Zwischenphase der Rk. dar, zumal auch die Überführung der o-Verb. (durch 8-wöchiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. oder 4-tägiges Erhitzen auf 77° mit ZnCl₂ + HCl) in die p-Verb. gelungen ist. Die Überführung der p-Verb. in die o-Verb. (durch Erhitzen mit ZnCl₂ auf 140°) entspricht der Annahme der B. des Zinkkresolats, aus dem dann ohne HCl nur die o-Verb. resubstituiert werden kann.

Versuche. (Vgl. Dissert. POLLER, Würzburg, 1924.) *m-Kresol* wird bei gewöhnlicher Temp. mit Acetylchlorid u. ZnCl₂ stehen gelassen; nach einigen Tagen wird der Nd. abgesaugt, mit Bzl. gewaschen, in h. NaOH gel. u. hieraus das p-Aceto-m-kresol, F. 127°, gewonnen. Aus dem benzol. Filtrat werden die freien Phenole durch NaOH entfernt u. aus dem Rückstand das *Kresolacetat*, Kp. 214°, gewonnen. Die aus dem alkal. Auszug gewonnenen Phenole werden durch Fraktionieren zerlegt in: m-Kresol u. o-Aceto-m-kresol, Kp. 245°, gibt mit alkoh. FeCl₃-Lsg. Dunkelviolett-färbung, mit Äthylsulfat den Äthyläther, F. 71°. — Bei der Einw. von ZnCl₂ auf Kresolacetat wurden erhalten (neben unl. Kondensationsprodd.) nach 2-wöchigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. 75% unverändertes Acetat u.

25% freies Kresol, nach 4-tägigem Erhitzen auf Wasserbadtemp. 18% Acetat, 22% freies Kresol u. 20% *o*-Acetokresol, nach 4–6-std. Erhitzen auf 140–160° 7–20% Acetat, freies Kresol u. 20% *o*-Acetokresol. — Bei der Einw. von $ZnCl_2$ auf Kresolacetat in Ggw. von *m*-Chlorbenzoylchlorid (6 Stdn. unter Durchleiten von H bei 140°) dest. Acetylchlorid in die Vorlage. Aus dem schwarzteerigen Reaktionsgemisch im Kolben wurde 4-Methyl-2-oxy-3'-chlorbenzophenon isoliert, farblose Krystalle aus PAc., F. 147°. — Phenolacetat gab schlechte Ausbeuten; mit $ZnCl_2$ 12 Wochen bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, dann 4 Tage auf dem Wasserbad erhitzt, gab es *o*- u. *p*-Oxyacetophenon neben freiem Phenol u. unverändertem Acetat; 8-wöchiges Stehen mit $ZnCl_2$ u. HCl gab nur wenig Ausbeute an *p*-Verb., kein *o*-Deriv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2033–38. 1924. Würzburg, Univ.) ZAN.

M. Nierenstein, D. G. Wang und J. C. Warr, Die Einwirkung von Diazomethan auf einige aromatische Säurechloride. II. Synthese des Fisetols. (I. vgl. CLIBBENS u. NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc. London 107. 1491; C. 1916. I. 96.) Aromat. Säurechloride reagieren mit Diazomethan unter B. von ω -Chloracetophenonen nach: $RCOCl + CH_2N_2 = N_2 + RCOCH_2Cl$. Es wurde aus Diacetyl- β -resorcoylchlorid (I) mittels Diazomethan ω -Chlor-2,4-diacetoxyacetophenon (II) dargestellt; hieraus erhielten Vf. mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat III, das durch Einw. von alkoh. NH_3 in Fisetol (IV) übergeführt wurde.



Versuche. Diacetyl- β -resorcoylchlorid, $C_{11}H_9O_5Cl$ (I), aus Diacetyl- β -resorcoylsäure + $SOCl_2$ in w. Chlf.; aus Lg. Nadeln, F. 37°. — ω -Chlor-2,4-diacetoxyacetophenon, $C_{12}H_{11}O_5Cl$ (II), aus Bzl. prismat. Nadeln, F. 73°. — ω -2,4-Triacetoxyacetophenon, $C_{14}H_{14}O_7$ (III), aus A. Nadeln, F. 129°. — Fisetol, $C_8H_8O_4$ (IV), 3 g des vorigen in 25 ccm CH_3OH werden mit 75 ccm 5-n. alkoh. NH_3 (trocken) 8 Tage lang in der Kälte stehen gelassen; aus mit HCl schwach angesäuertem W. prismat. Nadeln, F. 189°; Phenylhydrazon, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, F. 109° (Zers.). — 2,4-Dimethylfisetol, $C_{10}H_{12}O_4$, aus IV in Ä. + CH_2N_2 ; aus Bzl. Nadeln, F. 131°, wird durch w. alkal. $KMnO_4$ -Lsg. oxydiert zu 2,4-Dimethyl- β -resorcoylsäure, aus W. Nadeln, F. 108–109°. — ω ,2,4-Trimethylfisetol, $C_{11}H_{14}O_4$, aus vorigem durch Erhitzen mit CH_3J + Ag_2O , oder aus dem durch Hydrolyse von Tetramethylfisetin zu erhaltenden ω ,4-Dimethylfisetol mittels $(CH_3)_2SO$; aus A. Nadeln, F. 61–62°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2551–55. 1924. Bristol, Univ.) HABERLAND.

John Chipman, Die Löslichkeit von Benzoesäure in Benzol und Toluol. Die Löslichkeit wurde für beide Lösungsm. von 0–121,7° bestimmt; Ergebnisse tabellar. u. graph. im Original. Oberhalb 30° ist die molekulare Löslichkeit von Benzoesäure für beide Lösungsm. prakt. dieselbe. Lösungswärmen in cal pro Mol. nahe dem F. in Bzl. 4770 cal, in Toluol 4630; von 25–80° in Bzl. 6900, in Toluol 6760; Durchschnitt für beide Systeme in ganzen Temperaturbereich: 6360 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2445–48. 1924. Bloomington [Ill.], Univ.) HABERLAND.

L. Havestadt und R. Fricke, Über die Synthese einiger Dipeptide komplizierter natürlicher Aminosäuren. Alanylhistidin, Alanylsparginsäure, Tyrosylalanin-carbonsäure, Tyrosylsparginsäure u. Tyrosylhistidincarbonsäure wurden durch Verseifung der zunächst erhaltenen Ester hergestellt, außerdem die Zwischenkörper Dicarbomethoxytyrosin u. Dicarbäthoxytyrosin. Bei Verseifung des Dicarbomethoxytyrosylsparginsäuredimethylesters findet die Umwandlung von Lactam- in Lactimform (vgl. LEUCHS u. MANASSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3235; C. 1907. II.

973) nicht statt. Verss., das *Säurechlorid des Histidins* herzustellen, schlugen fehl. Die erhaltenen Verbb. konnten nur in einigen Fällen zur Krystallisation gebracht werden. Auf opt. Verh. wurden sie nicht geprüft.

Alanylhistidinmethylester, $C_{10}H_{16}O_3N_4$, aus Histidinmethylester u. salzsaurem Alanylchlorid in Chlf. bei 0°. Schwach gelbliches Öl, ll. in W., A. u. Chlf., wss. Lsg. reagiert stark alkal. — *Alanylhistidin*, $C_9H_{14}O_3N_4$, amorphes Pulver, sehr hygroskop., ll. in W. (Rk. alkal.) u. CH_4O , l. in A., sonst unl., bei Erhitzen allmählich weich, gelb, schließlich braun ohne F., in Lsgg. stark dissoziiert. Gibt Paulysche Rk. u. Farbrk. mit Br-W. — *Alanylasparaginsäuredimethylester*, $C_9H_{16}O_5N_2$, entsprechend dem ersten aus Asparaginsäuredimethylester, amorphes Pulver (aus Chlf.), F. 187—188°, l. in Chlf., A. u. W. — *Alanylasparaginsäure*, $C_7H_{12}O_5N_2$, amorphes Pulver, sehr hygroskop., bei Erhitzen Aufschäumen von 155—160°, Braunfärbung von ca. 220° an, sl. in W. (Rk. sauer), unl. in A. usw., in wss. Lsg. weitgehend dissoziiert. — *Dicarbomethoxytyrosin*, $C_{13}H_{16}O_7N$ = $CH_3O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, aus Tyrosin u. Chlorkohlensäuremethylester in NaOH, Nadelchen, F. 97°, ll. in Ä., A., Aceton u. Chlf., wl. in Essigester, unl. in PAe. u. Bzl., fast unl. in k. W., l. in h. W. mit saurer Rk. — *Dicarbomethoxytyrosylchlorid*, gelbliches Öl. — *Dicarbomethoxytyrosylalaninäthylester*, $C_{18}H_{24}O_8N_2$, aus A. nach Zusatz von W., F. 131°, l. in Chlf., A., Essigester u. Aceton, wl. in Bzl., unl. in W., Ä., PAe., Bzn. — *Tyrosylalanincarbonsäure*, $C_{13}H_{16}O_8N_2$, amorphes Pulver (aus A.), Schäumen gegen 140°, Zers. unter Braunfärbung oberhalb 200°, l. in A., Aceton u. W. (Rk. sauer), wl. in Essigester, unl. in Ä., PAe., Chlf., Bzl. — *Dicarbomethoxytyrosylasparaginsäuredimethylester*, $C_{19}H_{24}O_{10}N_2$, Nadelchen (aus $CH_4O + W.$), F. 127°, l. in Chlf., A., Essigester u. Aceton, wl. in Bzl., unl. in W., Ä., PAe. u. Bzn. — *Tyrosylasparaginsäure*, $C_{13}H_{16}O_8N_2$, schwach gelbliches, amorphes Pulver, Schäumen ca. 120°, Zers. mit Braunfärbung ca. 260°, l. in A. u. Aceton, weniger l. in W., wl. in Essigester, unl. in Ä., Chlf., PAe. u. Bzl. Wss. Lsg. stark sauer. — *Dicarbäthoxytyrosin*, $C_{16}H_{16}O_7N$, F. 96—97°. — *Dicarbäthoxytyrosylchlorid*, aus dem vorigen in $C_2H_5O \cdot Cl$ -Lsg. durch PCl_5 . — *Dicarbäthoxytyrosylhistidinmethylester*, $C_{22}H_{28}O_8N_4$, amorphes Pulver (aus Lsg. in Chlf. durch Ä.), Erweichen unter 100°, Schäumen ca. 140°, l. in Chlf., A., Essigester u. Aceton, unl. in W., Ä., PAe., Bzl. — *Tyrosylhistidincarbonsäure*, $C_{16}H_{18}O_8N_4$, amorphes Pulver (aus A.), Schäumen von ca. 125° an, Zers. unter Braunfärbung ca. 270°, l. in W. u. A., leichter in CH_4O , unl. in Ä., Chlf., Essigester, Aceton, Bzl. Wss. Lsg. reagiert sauer. Farbrk. mit Br-W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2048—54. 1924. Münster, Univ.)

SPIEGEL.

Eug. Bamberger, *Über einige (teilweise berichtende) Angaben aus Dissertationen und anderen Literaturstellen.* Bei der Red. des (γ -Phenylacryl)-*N*-phenylnitrons (*Zimtaldoxim-N*-phenyläthers), $C_9H_5 \cdot N(: O) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (vgl. BAMBERGER u. WEITNAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3380; C. 1923. I. 537) in a) Na-Amalgam + A., b) Na + A. entstehen: *Base* $C_{15}H_{17}N$ (a u. b) I, *Base* $C_{15}H_{17}ON$ (a u. b) II, *Anilin* (a), *Benzzidin* (a u. b), *Diphenylin* (a) III, *p*-*Aminodiphenylamin* (a) u. *Azobenzol* (b) neben viel Harz. — III wurde zur Identifizierung in das Diazoniumsalz u. dieses in den entsprechenden β -*Naphtholfarbstoff* $C_{22}H_{22}O_2N_2$ übergeführt, aus Bzl. umkrystallisiert, F. 260—262°, wie das aus notor. Diphenylin dargestellte Präparat. — I erwies sich als *N*-(γ -Phenylpropyl)-*anilin*, fl., farblos, D.¹⁷ 1,034, $n_D^{19.4}$ = 1,59191, Kp. 190—190,5°. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{18}NCl$, farblose Blättchen, F. 169—170°. — Nitrat, F. 171°. — Nitrosamin, $C_{15}H_{18}ON_2$, schwach gelbliches Öl, zeigt LIEBERMANN'S Rk. — II, feste sek. Base, fast farblose Nadeln, F. 90—91°, swl. in W., wl. in Ä. u. k. Lg., ist nicht mit dem von BIGIANNI u. MARRI (vgl. Gazz. chim. ital. 54. 99; C. 1924. I. 2349) dargestellten Anilid der Hydrozimtsäure ident.

Die Red. des *Phenyl-N*-phenylnitrons (*N*-Phenyläther des Benzalaldoxims), $C_9H_5 \cdot$

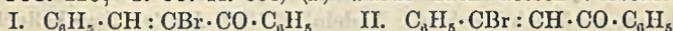
$N(:O):CH \cdot C_6H_5$, durch Na in alkoh. Lsg. führt zum *Benzylanilin*, F. 34—35°. — Analog werden auch andere *Nitrone*, $Ar \cdot N(:O):CH \cdot Ar'$, zu den entsprechenden *Benzylanilinen* reduziert. — *Salicylaldoxim-N-phenyläther*, $(o)HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_5$, aus *Salicylaldehyd* u. *Phenylhydroxylamin*, kanariengelbe Krystalle, F. 116°, ergibt *o-Oxybenzylanilin*, $C_{13}H_{13}ON$, aus verd. A. oder Lg., F. 113° (vgl. Dissert. HINDERMANN, Zürich 1897). — *Salicylaldoxim-N-tolyläther*, aus *Salicylaldehyd* u. *p-Tolylhydroxylamin*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 117°, ergibt *o-Oxybenzyl-p-toluidin*, $C_{14}H_{15}ON$, weiße Nadeln aus Chlf.-Gasolin, F. 122° (vgl. Dissert. L'ORSA, Zürich 1906). — *Salicylaldoxim-N-p-bromphenyläther*, aus *Salicylaldehyd* u. *p-Bromphenylhydroxylamin*, kanariengelbe Blättchen, F. 186—187°, ergibt *o-Oxybenzyl-p-bromanilin*, $C_{14}H_{10}ONBr$, weiße Nadeln, F. 126° (vgl. Dissert. KÖPCKE, Zürich 1898).

Die Nitrone $Ar \cdot N(:O):CH \cdot R$ eignen sich zum Nachweis von *Arylhydroxylaminen* u. *Aldehyden*, auch *Ketone* kondensieren sich mit *Phenylhydroxylamin*; *Benzoylacetone* gibt kanariengelbe Nadeln, F. 176—176,5° (vgl. Dissert. WEITNAUER, Zürich 1904). — *Phenylhydroxylamin* gibt mit: *p-Nitrobenzaldehyd* gelbe Nadeln, F. 184—185° (vgl. Dissert. BLASKOPF, 1895, vorgelegt in Basel), *p-Oxybenzaldehyd* fast farblose Nadeln, F. 214° (vgl. Dissert. HINDERMANN, Zürich 1897), *Furfurol* farblose Nadeln, F. 92°, *Piperonal* gelbstichige Nadeln, F. 133—134°, *Vanillin* citronengelbe Nadeln, F. 217—218° (vgl. Dissert. WEITNAUER, Zürich 1904). — *p-Tolylhydroxylamin* gibt mit: *Benzaldehyd* weiße Nadeln, F. 123°, *p-Nitrobenzaldehyd* hellgelbe Nadeln, F. 147—148°, *m-Nitrobenzaldehyd* hellgelbe Nadeln, F. 133°, *Anisaldehyd* farblose, stark lichtbrechende Nadeln, F. 129°, *Zimtaldehyd* hellgelbe Nadeln, F. 168° (vgl. Dissert. L'ORSA, Zürich 1896). — *o-Hydroxylamino-p-xylol* gibt mit: *Benzaldehyd* weiße Nadeln, F. 130°, *p-Nitrobenzaldehyd* grünstichig goldgelbe Nadeln, F. 121—122°, *m-Nitrobenzaldehyd* hell strohgelbe Nadeln, F. 94°, *Anisaldehyd* weiße Nadeln, F. 113,5°, *Zimtaldehyd* schwefelgelbe Nadeln, F. 153° (vgl. Dissert. BAUM, Zürich 1899). — *p-Chlorphenylhydroxylamin* gibt mit: *Benzaldehyd* weiße Prismen, F. 177,5—178°, *p-Nitrobenzaldehyd* gelbe Prismen, F. 192°, *m-Nitrobenzaldehyd* goldgelbe Nadeln, F. 179—180°, *Zimtaldehyd* hellgelbe Nadeln, F. 176—176,5°, *Salicylaldehyd* hellgelbe Nadeln, F. 179,5—180,5°, *Anisaldehyd* weiße Nadeln, F. 174—175° (vgl. Dissert. DEVAS, Zürich 1896). — *p-Bromphenylhydroxylamin* gibt mit: *Benzaldehyd* weiße Nadeln, F. 179,5°, *p-Nitrobenzaldehyd* gelbe Nadeln, F. 209°, *m-Nitrobenzaldehyd* strohgelbe Nadeln, F. 187,5°, *Zimtaldehyd* hellgelbe Nadeln, F. 183 bis 184°.

Bei der Einw. von sd. HBr auf *m-Tolylhydroxylamin* (vgl. Dissert. SARKISSANZ, Zürich 1899, vorgelegt in Basel) entstehen *m-Azoxytoluol*, $(C_6H_4 \cdot CH_2)_2 : N_2O$, F. 37°, *Aminokresol*, $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Nadeln aus Bzl., F. 174—175° (korr.), u. *Bromtoluidin*, $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, F. 81—81,5°. In letzterem steht Br nicht in o-Stellung, wie Vf. früher angab, sondern in p-Stellung zur NH_2 -Gruppe, was weiter unten bewiesen wird. — *Bromacetolluid*, $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot (NHAc) \cdot Br$, Nadeln aus W., F. 103 bis 104°. — *Phenylbromtolylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2BrS$, aus *Bromtoluidin* u. *Phenylsenföt*, Rosetten, F. 137°. — *Phenylbromtolylharnstoff*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$, mit *Phenylcyanat*, Nadelbüschel, F. 207°. — *N-Salicylidenbromtoluidin*, $C_{15}H_{13}ONBr$, mit *Salicylaldehyd*, schwefelgelbe Nadeln oder abgestumpfte Tetraeder (aus A.), F. 83°. — *3-Acetamino-6-brombenzoesäure*, $C_6H_3O_2NBr$, aus *Bromacetolluid* durch Oxydation mit $KMnO_4$, derbe Nadeln aus A., F. 196—197° (wasserfrei), Konstitutionsbeweis durch die Synthese auf anderem Wege. — Durch Nitrierung von *o-Brombenzoesäure*, F. 148—149°, entstand *3-Nitro-6-brombenzoesäure*, F. 180—181°, daraus durch Red. mit Sn u. HCl *3-Amino-6-brombenzoesäure*, F. 200—201°, daraus das oben beschriebene *Acetylderiv.* vom F. 196—197°. Br u. CH_3 nehmen daher im *Bromtoluidin* o-Stellung ein; daß die NH_2 -Gruppe in p-Stellung zum Br steht, erweist sich aus dem Verh. der *3-Amino-6-brombenzoesäure* bei der Diazotierung u. Überführung in

die 3,6-Dibrombenzoesäure, F. 153°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2082—91. 1924. Zürich, Polytechnik.) ZANDER.

Ch. Dufraisse, *Beitrag zum Studium der Äthylenstereomerie*. Vf. will zunächst an ungesätt. Ketonen die Ursache zu ergründen suchen, weshalb Stoffe dieser Art schwer in den zu erwartenden stereomeren Formen zu erhalten sind. Die hier vorliegenden Unters. erstrecken sich auf *Benzalacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ u. einige Halogenderiv. desselben. I. *Äthylenisomerie von in der Seitenkette di-bromierten u. diiodierten Benzalacetophenonen*. Eine verbesserte Vorschrift für Darst. von *Phenylacetylnatrium* u. für dessen Umsetzung mit $C_6H_5 \cdot COCl$ zu *Benzoylphenylacetylen* nach MOUREU u. DELANGE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 312; C. 1901. I. 892) wird gegeben. *Isomere Dibrombenzalacetophenone* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1691; C. 1914. II. 327) u. *Dijodbenzalacetophenone* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1262; C. 1920. III. 189) wurden aus diesem Ausgangsmaterial erhalten. Die B-Form der letzten entsteht in um so größerer Menge, je heftiger die Addition des J verläuft. — II. *Krystallographische Untersuchung des Dibrombenzalacetophenons B und des Dijodbenzalacetophenons B α* . Die angeführten Messungen zeigen sehr nahe krystallograph. Beziehungen der beiden Verbb., die zu der Annahme gleicher räumlicher Anordnung der Moll. führen. — III. *Herstellungsart, Eigenschaften und Konstitution von 2 in der Seitenkette monobromierten Benzalacetophenonen*. Das *Brombenzalacetophenon* von WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 308. 226; C. 99. II. 938) (I) wurde nach dessen Vorschrift aus dem



Dibrombenzalacetophenon vom F. 156—157° (vgl. CLAISEN u. CLAPARÈDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2464) gewonnen, F. 42—43°, im Block MAQUENNE 43—44°, quadrat. oder rechteckige Blättchen, stets mit blaßgelber Farbe resultierend, doch ist Vf. im Zweifel, ob es sich um Eigenfarbe handelt. Eine isomere Verb., *Bromhydrat des Benzoylphenylacetylen* (II) erhielt Vf. durch Anlagerung von 1 Mol. HBr an Benzoylphenylacetylen in Eg. bei nicht über 5°, hexagonale Blättchen, F. 41—42°, sl. in organ. Lösungsm., besonders in der Wärme, im Gemisch mit vorigem schon bei Zimmertemp. geschm., stets von schwacher, aber gleichmäßiger Färbung. Die Konst. von I. geht daraus hervor, daß die Verb. bei Einw. von gepulvertem NaOH außer Benzoesäure u. Phenylacetylen ein *Monobromstyrol* liefert, das nach der eingehenden Unters. der 3 isomeren Formen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 71. 960. 72. 67; C. 1921. I. 445. 666. Es sei auf die in der jetzt referierten Abhandlung beschriebene Apparatur zum *Absaugen von Krystallen bei niedriger Temp.* hingewiesen) die Konst. $C_6H_5 \cdot CH : CHBr$ haben muß. Die entgegengesetzte Annahme von WISLICENUS basiert auf der Annahme, daß die daraus durch alkoh. NaOH entstehende Verb. Dibenzoylmethan sei, was inzwischen (vgl. DUFRAISSE u. GÉRALD, Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1285; C. 1923. III. 1216) widerlegt wurde. I. gibt mit Br ein *Dibromid*, $C_{16}H_{11}OBr_2$, vom F. 103—104°, das mit $KC_2H_3O_2$ in alkoh. Lsg. des α -Brombenzalacetophenon (I) zurückbildet, II. dagegen ein solches vom F. 98—99°, aus dem unter gleichen Umständen ein Gemisch der beiden stereomeren *Benzoylphenylacetylendibromide*, $C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, gewonnen wird.

IV. *Suche nach den Stereomeren des Benzalacetophenons und seiner beiden Monobromderivate*. Es wurden zahlreiche Verss., eine zweite stereomere Form des Benzalacetophenons zu gewinnen, angestellt, ohne das gewünschte Ergebnis zu erreichen. Bei Darst. nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 657) wurde stets nur die eine Form, blaßgelbe hexagonale Blättchen, F. 58°, gewonnen, deren Isomerisierung nach den verschiedenen gebräuchlichen Methoden nicht gelang. Bei Einw. von Zn-Staub auf alkoh. Lsgg. der *Dihalogenderiv.* entstanden nur Kondensationsprodd., in Ggw. von Essigsäure daneben Benzoylphenylacetylen, das nahezu rein bei An-

wendung von durch II, reduzierten Fe gewonnen wurde. β -Brombenzalacetophenon gibt namentlich mit Fe leicht Benzalacetophenon, aber anscheinend auch nur die bereits bekannte Form, α -Brombenzalacetophenon wird unter gleichen Bedingungen kaum angegriffen. Beide stereomere Formen des 1,3-Diphenyl-2,3-dibrompropanons-1 gaben bei Reduktion ausschließlich das bekannte Benzalacetophenon, das auch allein nach Depolymerisation seines Dimeren (vgl. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1147; C. 1904. I. 1266) isoliert werden konnte. — α -Brombenzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht aus beiden stereomeren Dibromiden des Benzalacetophenons in der gleichen Form (auch bei niedriger Temp.), die nicht isomerisiert werden konnte. Vielleicht ist die gesuchte stereomere Form in dem stets dabei erhaltenen nichtkrystallisierbaren Öl enthalten, das sich durch Erhitzen auf 200° in die gewöhnliche krystallisierte Form verwandelt. Ebenso wenig konnte eine zweite Form des β -Brombenzalacetophenons, $C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, nachgewiesen werden. — V. Die Äthylenisomerie der ω -Bromstyrole. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 67; C. 1921. I. 666.) — VI. Stereochemische Betrachtungen. Vf. geht auf die Beziehungen zwischen Färbung u. Krystallhabitus u. räumlicher Anordnung ein, ferner auf die Bedeutung der Additions- u. Eliminationsrkk., die Umwandlungen der stereomeren Formen ineinander u. das Gleichgewicht. — Zum Schlusse findet sich eine Zusammenstellung der bisher isolierten Stereoisomeren von Äthylenketonen. (Ann. de Chimie [9] 17. 133—221. 1922. Coll. de France.) SPIEGEL.

N. D. Zelinsky, Nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe. II. Mitt. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1066; C. 1924. II. 838.) Da sich Cyclohexen aus Cyclohexan u. Bzl. katalyt. nicht darstellen läßt, ist die Katalyse des Cyclohexens mittels Pd irreversibel. Vf. untersucht, ob diese leicht u. vollständig verlaufende irreversible Katalyse sich auf sämtliche nicht vollständig hydrogenisierte arom. KW-stoffe ausdehnen läßt. — Mit B. Kasansky: Die Methylcyclohexene verhalten sich bei der Pd-Katalyse gleich, die Umwandlung verläuft nach dem Schema $C_7H_8 \leftarrow 3C_7H_{12} \rightarrow 2C_7H_{14}$. — 1-Methylcyclohexen-1, Kp. 110,5 bis 111° (korr.), D_4^{20} , 0,8099, $n_D^{17,6} = 1,4499$, wurde bei 116—118° über den Pd-Katalysator geleitet, das Katalysat erwies sich als vollständig frei von dem ungesätt. KW-stoff, Geruch nach Toluol, Kp. 100—104°, D_4^{20} , 0,7930, $n_D^{17} = 1,4451$. — 1-Methylcyclohexen-2 (aus Diäthylamin u. 1-Methylcyclohexylchlorid-3), Kp. 104° (korr.), D_4^{20} , 0,8009, $n_D^{17} = 1,4451$; Katalysat: Kp. 101—104°, D_4^{20} , 0,7941, $n_D^{19} = 1,4441$. — 1-Methylcyclohexen-3 (aus 1-Methylcyclohexanol-4 u. PCl_3), Kp. 102,5—103° (korr.), D_4^{20} , 0,8000, $n_D^{18} = 1,4423$; Katalysat: Kp. 101—103°, D_4^{20} , 0,7966, $n_D^{17,6} = 1,4463$. — Methylcyclohexan (aus dem Jodid des Cyclohexylcarbinols durch Einw. von alkoh. Kali), Kp.₇₃₈ 101—102°, D_4^{20} , 0,8015, $n_D^{18} = 1,4506$, zeigte dasselbe Verh. bei der Pd-Katalyse (116—118°) wie die Methylcyclohexene; Katalysat: Kp. 99—105°, D_4^{20} , 0,7945, $n_D^{18} = 1,4425$. Die irreversible Katalyse findet demnach auch dann statt, wenn sich die ungesätt. Bindung außerhalb des Ringsystems des Hexamethylenkernes befindet. Um die Anwesenheit von Hexahydrotoluol in den Katalysaten zu beweisen, wurden diese zur Entfernung des Toluols mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt; $\frac{2}{3}$ des Katalysats erwies sich als reines Hexahydrotoluol, D_4^{20} , 0,7688, $n_D^{15,5} = 1,4253$. Die Katalysate haben stets eine geringere D. als die Ausgangskohlenwasserstoffe, dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß sich beim Vermischen von Bzl. mit Hexamethylen eine negative Kontraktion beobachten läßt, deren Konstante —2,64 ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2055—57. 1924.) ZANDER.

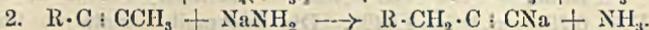
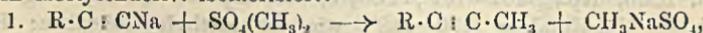
N. D. Zelinsky, Die nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe. III. Mitt. Kontaktumwandlung des Limonens. (II. vgl. vorst. Ref.) Der Mechanismus der Katalyse eines in der Seitenkette ungesätt. KW-stoffs

(*Methylen-cyclohexan*) besteht offenbar darin, daß er durch Dehydrogenisierung in das unbeständige Methylen-cyclohexadien (drei konjugierte Äthylenbindungen) übergeht, welches sich dann zu *Toluol* isomerisiert, während die beiden frei gewordenen H-Moll. zwei weitere Moll. Methylen-cyclohexan zu *Methylen-cyclohexan* reduzieren. Hydroaromat. KW-stoffe mit je einer ungesätt. Bindung im Kern u. in der Seitenkette verhalten sich bei der Katalyse mit Pd wie die einfacheren ungesätt. hydroaromat. KW-stoffe. — *d-Limonen*, Kp. 176,5—177,5°, $n_D^{23} = 1,4716$, wurde im CO_2 -Strom bei 180—185° der Katalyse (Pd-Asbest) unterworfen. Das Katalysat zeigte vollständig veränderte Eigenschaften. Es war opt. inaktiv, D. 0,8427, $n_D^{24} = 1,4750$, chem. Zus. $C_{10}H_{16}$ wie Limonen, Kp. 173,5—174,5°. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurde *p-Cymol* ($\frac{2}{3}$ des Vol.) entfernt, der Rückstand erwies sich als *Menthan*, $C_{10}H_{20}$, Kp. 170—171°, D. 1,9, 0,8005, $n_D^{19} = 1,4424$, Mol.-Refr. 46,36. Es entstehen somit aus drei Moll. Limonen zwei Moll. *p-Cymol* u. 1 Mol. *Menthan*. $2C_{10}H_{16} \leftarrow 3C_{10}H_{16} \rightarrow C_{10}H_{20}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2058—59. 1924. Moskau, Univ.) ZANDER.

Erich Schmidt und Walter Bartholomé, *Zur Kenntnis des Bromtrinitromethans*. III. (II. vgl. SCHMIDT, SCHUMACHER u. ASMUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1239; C. 1923. III. 212.) Vff. beschreiben weitere Anwendungen der Methode, mittels *Bromtrinitromethans* in alkoh. Lsg. die Ester der unterbromigen Säure an olefin. Doppelbindungen anzulagern. Die Methode wird ergänzt durch die Behandlung der in Ä. gel. Umsetzungsprodd. mit festem KOH zur Darst. von reinen Verb. — Mit Richard Asmus: (β -Methoxy- γ -brompropyl)-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2Br$, aus Bromtrinitromethan u. *Allylbenzol* in CH_3OH , farbloses Öl, Kp. 80—81°, D. 1,3134, $n_D^{20} = 1,5349$. — (β -Äthoxy- γ -brompropyl)-benzol, $C_{11}H_{15}OBr$, mit A. als Lösungsm., Kp. 85—86°.

β -Methoxy- γ -bromdihydrosafrol, $C_6H_3(CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2Br)(O_2CH_2)^{3,4}$, aus *Safrol* in $CH_3 \cdot OH$, farbloses Öl, Kp. 138—139°, D. 1,4672, $n_D^{20} = 1,5595$. — β -Methoxy- γ -bromdihydroesdragol(-o), $C_6H_3(CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2Br)(OCH_3)^2$, aus *o-Esdragol* in $CH_3 \cdot OH$, farbloses Öl, Kp. 101—103°, D. 1,3570, $n_D^{20} = 1,5428$. — β -Methoxy- γ -bromdihydroesdragol(-p), farbloses Öl, Kp. 126—127°, D. 1,3355, $n_D^{20} = 1,5370$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2039—40. 1924. München, Akad. d. Wissensch.) ZANDER.

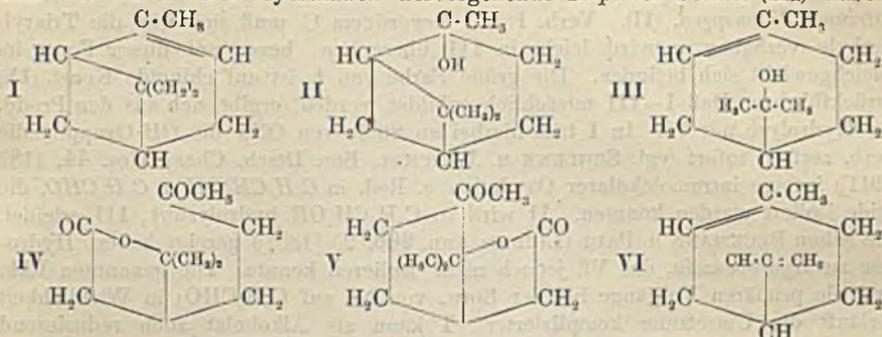
M. Bourguel, *Über ein fortlaufendes Verfahren zur Darstellung echter Acetylenkohlenwasserstoffe*. Das Verf. gestattet, ausgehend von einem KW-stoff C_n , nach u. nach die homologen Verb. mit C_{n+1} , C_{n+2} etc. zu synthetisieren. Der echte Acetylen-KW-stoff wird in das Na-Deriv. übergeführt, das mittels $(CH_3)_2SO_4$ nach 1. methyliert wird; durch Behandeln mit $NaNH_2$ wird der neue KW-stoff nach 2. zum echten Acetylderiv. isomerisiert:



Das Verf. kann beliebig fortgesetzt werden; um nicht zu große Verluste zu erleiden, empfiehlt es sich, die Rk. 1. in der Kälte durchzuführen u. die Isomerisierung nach 2. bei ca. 160° mit einem höher sd. Lösungsm. als der Kp. des KW-stoffs ist u. mit pulverisiertem $NaNH_2$ zu bewirken; die Ausbeuten betragen bei den Rkk. durchschnittlich 80%. Ausgehend vom *Cyclohexylpropin*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C : CH$, hat Vf. folgende Verb. dargestellt: β -Cyclohexylbutin, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CH_3$, Kp. 79°. — *Echtes Cyclohexylbutin*, $C_6H_{11}(CH_2)_2 \cdot C : CH$, Kp. 70°. — β -Cyclohexylpentin, $C_6H_{11}(CH_2)_3 \cdot C : C \cdot CH_3$, Kp. 93°. — *Echtes Cyclohexylpentin*, $C_6H_{11}(CH_2)_3 \cdot C : C \cdot CH$, Kp. 84°. — β -Cyclohexylhexin, $C_6H_{11}(CH_2)_4 \cdot C : C \cdot CH_3$, Kp. 109—110°. — *Echtes Cyclohexylhexin*, $C_6H_{11}(CH_2)_4 \cdot C : CH$, Kp. 101°. — Alle Verb. sind farblose FL, die Pentine riechen anisartig, die substituierten Verb. haben größere D. u. sind stärker lichtbrechend als die echten KW-stoffe; die letzteren geben mit

ammoniakal. CuCl einen gelben Ndl., mit alkoh. AgNO_3 entstehen weiße kristallin. Ndd.; ihre Na-Verbb. absorbieren leicht CO_2 u. gehen in die entsprechenden Carbonsäuren über; es wurden so folgende Säuren erhalten: $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$, F. 57,5—59°. — $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$, nicht kristallisierend. — $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$, F. 40—41°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 686—88. 1924.) HA.

Marcel Delépine, *Strukturbeziehungen zwischen den Pinenen und den aus ihnen hervorgehenden Terpeneolen und Limonenen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 175; C. A. 1924. H. 1917.) Die Unterss. von GODLEWSKY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 22. 747 [1899]) u. die von BARBIER u. GRIGNARD (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 548 [1910]) haben gezeigt, daß man, je nach der angewandten Methode, von *l*-Pinen ausgehend, dieses in ein *d*- oder *l*-Ketonolid überführen kann. Formelmäßig läßt sich der Übergang folgendermaßen erklären: hat *d*-Pinen (I) die Doppelbindung rechts von $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ u. liegt die $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Brücke vor der Papierebene, so muß das aus I durch Hydratation hervorgehende *Terpeneol* Formel (III) haben;



hieraus erhält man das *Ketonolid* (IV), das der Antipode des von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 326 [1896]) aus I über Pinonsäure erhaltenen *Methoäthylheptanonolids* (V) ist. Der Übergang von I in III erfolgt, wie schon früher (vgl. l. c.) dargelegt worden ist, nicht durch Ringöffnung, sondern wahrscheinlich über II. Das aus einem Pinen der Formel I hervorgehende *Limonen* muß Konst. VI haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 980—82. 1924.) HABERLAND.

James F. Norris und **B. C. Young**, *Die Darstellung von Triphenylmethan und die Einwirkung von Hitze auf Äther und Ester des Triphenylcarbinols*. Die Beobachtung, daß beim Stehen äquivalenter Mengen Triphenylchlormethan u. AlCl_3 in Ä. *Triphenylmethan* gebildet wird, führte Vf. zur unten angegebenen Methode der Darst. von *Triphenylmethan*. — Da $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ u. Ä. in Ggw. von ZnCl_2 , Benzoesäureäthylester + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ geben, wurde angenommen, daß sich bei Einw. von Ä. + AlCl_3 auf *Triphenylchlormethan* zunächst *Triphenylmethyläthyläther* bildet, der dann zers. wird; der Äther wurde daher in Ä. mit AlCl_3 behandelt, u. es entstand wie im vorigen Falle *Triphenylmethan* u. eine zähe M. *Triphenylchlormethan* + AlCl_3 in n. Butyläther geben ebenfalls *Triphenylmethan*. Da bei diesen Rkk. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ oder $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ nicht gefunden wurde, diese Verbb. aber in Ggw. von AlCl_3 ohne oder mit Ä. beständig sind, geht daraus hervor, daß sie mit dem *Triphenylmethan*-deriv. reagieren müssen. Vf. nehmen an, daß unter dem Einfluß von AlCl_3 aus *Triphenylmethyläther* die OC_2H_5 -Gruppe abgespalten wird; durch Verlust von 1H entsteht aus OC_2H_5 dann *Acetaldehyd*, während *Triphenylmethyl* zu *Triphenylmethan* wird. Der gebildete CH_3CHO wird durch AlCl_3 polymerisiert. Wird *Triphenylchlormethan* in Ä. mit ZnCl_2 + Zn behandelt, so wird tatsächlich reichlich CH_3CHO gebildet.

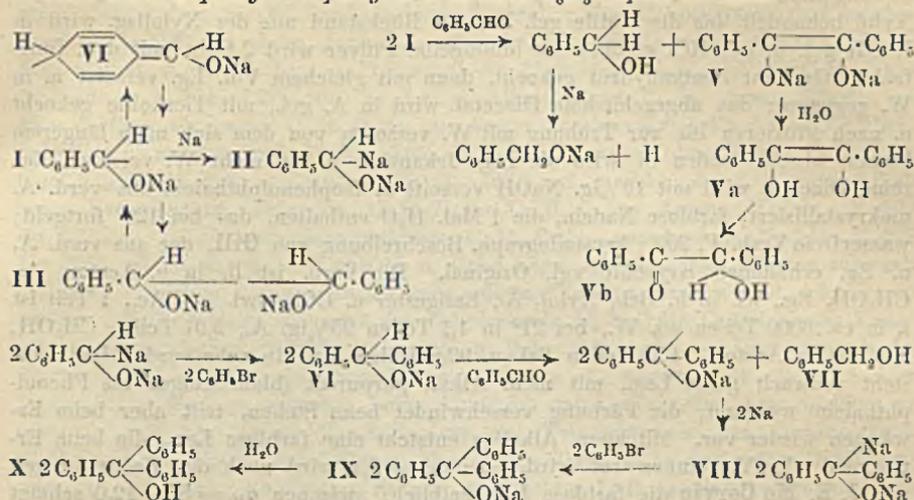
Auch durch Erhitzen von *Triphenylmethyläthyläther* alleine werden $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ VII. 1.

u. CH_3CHO erhalten; der n. Butyläther zerfällt analog in $(C_6H_5)_3CHI$ u. *Butyraldehyd*, der Isopropyläther in $(C_6H_5)_3CH$ u. *Aceton*. Die Ester des Triphenylcarbinols verhalten sich ähnlich. — *Diphenyldichlormethan* in Ä. + $AlCl_3$ gibt *Benzophenon*. — Darst. von *Triphenylmethan*: 292 g Bzl. + 115 g CCl_4 , durch Eiswasser gekühlt, werden mit 100 g $AlCl_3$ versetzt u. die Mischung 48 Stdn. stehen gelassen; danach werden durch den Kühler 110 g Ä. langsam zugegeben; nach 24-std. Stehen wird auf 650 g Eis + 25 ccm konz. HCl gegossen u. 400 ccm CS_2 zugegeben; nach Trennung der Schichten wird das Lösungsm. bis 100° abdest. u. der Rückstand fraktioniert; bei $330-356^\circ$ übergehender Teil wird aus sd. A. umkristallisiert, F. 92° , Ausbeute 120 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2580—83. 1924. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

HABERLAND.

F. F. Blicke, *Die Rk. zwischen metallischem Natrium und aromatischen Aldehyden, Ketonen und Estern*. I. *Aldehyde*. Benzaldehyd u. Na reagieren in absol. A. je nach der Menge des angewandten Na unter B. eines *Mono-* (I) oder *Dinatriumadditionsprod.* (II). Verb. I mit 3-wertigem C muß sich wie die Triarylmethyle verhalten u. wird leicht in III übergehen, bezw. mit dieser Form im Gleichgewicht sich befinden. Die grüne Farbe von I ist auf chinoide Konst. (IV) zurückführbar. Daß I—III tatsächlich gebildet werden, ergibt sich aus den Prodd. der Hydrolyse mit W. In I tritt hierbei an Stelle von ONa die OH-Gruppe; die Verb. zerfällt sofort (vgl. SCHLENK u. WEICKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1187 [1911]) infolge intramolekularer Oxydation u. Red. in $C_6H_5CH_2OH$ u. C_6H_5CHO , die beide isoliert werden konnten. II wird zu $C_6H_5CH_2OH$ hydrolysiert, III erleidet, wie schon BECKMANN u. PAUL (LIEBIGS Ann. 266. 25 [1891]) gezeigt haben, Hydrolyse zu *Hydrobenzoin*, das Vf. jedoch nicht isolieren konnte. Die genannten Rkk. sind die primären Vorgänge bei der Einw. von Na auf C_6H_5CHO ; in Wirklichkeit verläuft die Umsetzung komplizierter. I kann als Alkoholat auch reduzierend wirken, in Ggw. von C_6H_5CHO wird dieses daher zu $C_6H_5CH_2OH$ red., während I selbst hierbei in V übergeht. Durch Einw. von Na auf den gebildeten Benzylalkohol entstehen weiter *Natriumbenzylat* u. H, der entweder C_6H_5CHO oder das dreiwertige C-Radikal red. — V wird durch W. hydrolysiert zu dem ungesätt. Glykol Va, das sich sofort in *Benzoin* (Vb) umlagert u. nachgewiesen werden konnte. CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 649 [1887]) hat gezeigt, daß Na-Benzylat größere Mengen C_6H_5CHO in *Benzylbenzoat* überführen kann; dieser Ester wurde bei den vorliegenden Unterss. ebenfalls isoliert. Ferner wurden, in Bestätigung der Befunde von KAMM u. MATTHEWS (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 599; C. 1923. I. 1497) *Benzyläther* u. C_6H_5COONa erhalten. — Einw. von 2 Na auf 1 Mol. C_6H_5CHO führt zur B. von II; 2 Mol. hiervon u. 1 Mol. C_6H_5CHO bilden III + $C_6H_5CH_2OH$; aus III wird bei der Hydrolyse *Hydrobenzoin* erhalten. — ACREE (Amer. Chem. Journ. 29. 601 [1903]) hat gefunden, daß $C_6H_5COOC_2H_5$ + Na + C_6H_5Br *Triphenylcarbinol* bilden, diese Verb. entsteht auch (vgl. FREY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2520 [1895]) aus C_6H_5CHO , C_6H_5Br + Na. Vf. erklärt die B. des Carbinols folgendermaßen: Es entsteht zunächst I, danach II; 2 Mol. hiervon reagieren mit $2C_6H_5Br$ unter B. von VI, das als Alkoholat C_6H_5CHO red. u. selbst in VII übergeht; durch Einw. von Na geht VII in VIII, dieses mit $2C_6H_5Br$ in IX über, das durch W. zu *Triphenylcarbinol* (X) hydrolysiert wird. Wird VI aus Benzhydrol + Na dargestellt u. in Ä. mit C_6H_5CHO zur Rk. gebracht, so erhält man $C_6H_5CH_2OH$ u. eine kleine Menge der dimolekularen Form von VII, die nicht als Benzopinakol, sondern als α -Benzopinakolin isoliert werden konnte. Für die B. von X ist demnach die B. von II maßgebend; ist ihre Entstehung aus I aus irgend einem Grunde nicht möglich, so treten die vorher beschriebenen Rkk. zwischen I u. C_6H_5CHO ein. — Die B. von X aus $C_6H_5CO_2C_2H_5$ oder C_6H_5CHO (oder $C_6H_5COC_2H_5$) + C_6H_5Br + Na hat NEF (LIEBIGS Ann. 308. 291 [1899]) so erklärt, daß

sich zunächst Phenylnatrium bildet, das sich mit dem Ester etc. zu X umsetzt. Es müßte, falls Phenylnatrium tatsächlich gebildet wird, dann *Diphenylcarbinol* entstehen, eine Verb., die Vf. nur in einem Falle in ganz geringer Menge bei Einw. von Na auf $C_6H_5CHO + C_6H_5Br$ erhielt. Daß der vom Vf. angegebene Mechanismus der Rk. richtig ist, ergibt sich daraus, daß, wenn statt C_6H_5Br *p*-Bromtoluol bzw. α -Bromnaphthalin angewandt werden, in jedem Falle außer *Diphenyltolylcarbinol* bzw. *Diphenyl- α -naphthylcarbinol* auch $C_6H_5CH_2OH$ entstand.



Versuche. Rk. zwischen $1 C_6H_5CHO + 1 Na$. Es wird in N_2 -Atmosphäre gearbeitet. 42 g $C_6H_5CHO + 9,2$ g Na-Draht in 150 cem abs. Ä. Na wird allmählich im Laufe von 2 Stdn. zugegeben. Es bildet sich dabei schließlich ein grüner Nd. von I; nach 48-std. Stehen bei Zimmertemp. wird die M. in 24 g Essigsäure + 60 g Eis unter Rühren gegossen (N_2 -Atmosphäre); aus der äth. Schicht wurden isoliert durch fraktionierte Dest.: *Benzylalkohol*, *Benzoessäure*, *Benzyläther*, *Benzylbenzoat*, *Benzoïn* (durch Überführung in Benzilsäure identifiziert). — Rk. zwischen $1 C_6H_5CHO$ u. $2 Na$: Nach 8-std. Schütteln in N_2 -Atmosphäre war kein C_6H_5CHO mehr nachweisbar; das tiefgrüne Additionsprod., das sich abgeschieden hatte, gab bei der Hydrolyse *Benzylalkohol* u. *Hydrobenzoïn*, aus A., F. 134°. — Rk. zwischen $C_6H_5CHO + Na + C_6H_5Br$: 21 g Na (= 7 Atome) in 150 cem Ä. werden mit 42 g C_6H_5CHO versetzt; nach 10 Min. werden 83 g (= 4 Mol.) C_6H_5Br zugegeben u. geschüttelt; es entsteht bald ein tiefblauer Nd., der allmählich dunkelgrün wird; nach 24-std. Stehen wird in Essigsäure-Eismischung gegossen, wodurch die Lsg. sofort farblos wird; aus der äth. Schicht wurden isoliert: *Benzylalkohol*, *Triphenylcarbinol* u. *Benzoïn*. — Rk. zwischen $C_6H_5CHO + Na + p$ -Bromtoluol: 16 g Na in 120 cem Ä. + 32 g C_6H_5CHO werden nach kurzer Zeit mit 68 g *p*-Bromtoluol versetzt; nach 24-std. Stehen Hydrolyse; isoliert wurden: *Benzylalkohol* u. *Diphenyl-p-tolylcarbinol*, identifiziert als *p*-Carboxytriphenylcarbinol, F. 198 bis 200°. — Aus $C_6H_5CHO + Na + \alpha$ -Bromnaphthalin wurden analog erhalten: *Benzylalkohol* u. *Diphenyl- α -naphthylcarbinol*, identifiziert als *Phenylchrysofluoren*, F. 194—195°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2560—71. 1924. Ann Arbor [Mich.], Univ.)

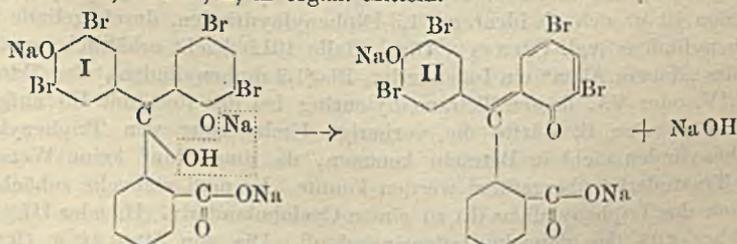
HABERLAND.

W. R. Orndorff und W. R. Barrett, *i*-Phenolphthalein und einige seiner Derivate. Das zunächst als Nebenprod. bei der fabrikmäßigen Herst. von Phenolphthalein isolierte Prod., das Vf. als *i*-Phenolphthalein bezeichnen, ist ein *o,p*-Dioxydiphenylphthalid; daß ein OH *o*-, das andere *p*-ständig zum Methan C-Atom steht,

beweist die Alkalischmelze, wobei *o,p*-Dioxybenzophenon u. Benzoesäure erhalten werden. Die Synthese des *i*-Phenolphthaleins wurde durch Kondensation von *o*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure mit Phenol durchgeführt.

Versuche. *i*-Phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$; Isolierung aus dem bei Darst. von Phenolphthalein (Verf. der Monsanto Chem. Comp., St. Louis) erhaltenen pechartigen Nebenprod.; die M. wird mit 10% ig. sd. NaOH extrahiert, das Filtrat auf 10° abgekühlt u. mit HCl angesäuert; der Nd. nach Waschen u. Trocknen mit sd. Xylol behandelt, bis die Hälfte gel. ist; der Rückstand aus der Xylollsg. wird in NaOH gel. u. mit HCl gefällt; das braungelbe Pulver wird 2 Stdn. mit dem fünf-fachen Gewicht Acetanhydrid gekocht, dann mit gleichem Vol. Eg. versetzt u. in W. gegossen; das abgeschiedene Diacetat wird in A. gel., mit Tierkohle gekocht u. nach Filtrieren bis zur Trübung mit W. versetzt; von dem sich nach längerem Stehen abscheidenden Öl wird die Lsg. dekantiert u. mit mehr W. versetzt; das reine Diacetat wird mit 10% ig. NaOH verseift u. Isophenolphthalein aus verd. A. umkrystallisiert; farblose Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten, das bei 120° fortgeht; wasserfreie Verb. F. 200°; kristallograph. Beschreibung von Gill, der aus verd. A. u. Eg. erhaltenen Krystalle vgl. Original. Die Verb. ist ll. in h. Aceton, A., CH_3OH , Eg., wl. in h. Bzl., Xylol, Ä., Essigester u. CCl_4 , swl. in PAe., 1 Teil ist l. in ca. 3000 Teilen sd. W., bei 21° in 4,1 Teilen 95% ig. A., 3,91 Teilen CH_3OH , 1,68 Teilen Aceton, 113,9 Teilen Bzl. u. 92,8 Teilen Eg. In sehr verd. Alkali entsteht schwach gelbe Lsg., mit mehr Alkali purpurrot (blaustichiger als Phenolphthalein) werdend; die Färbung verschwindet beim Stehen, tritt aber beim Erwärmen wieder vor. Mit konz. Alkalien entsteht eine farblose Lsg., die beim Erwärmen oder Verdünnen rot wird. Bei $p_H = 8,4$ wird nach den Feststellungen von J. E. Mc Corvie die farblose Lsg. gelblich; zwischen $p_H = 8,4-12,0$ schlägt die gelbe Farbe in purpurrot um. Als Indicator bei der Titration starker Basen sowohl mit starken, als auch schwachen Säuren gibt Isophenolphthalein dieselben Werte wie Phenolphthalein. — Nach den Unterss. von R. A. Hatcher besitzt die Verb. keine purgierenden Eigenschaften. — Synthese des *i*-Phenolphthaleins. Als beste Methode hat sich folgende ergeben: 1 Mol. *o*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure + geringer Überschuß Phenol + reichlich Kondensationsmittel werden auf die erforderliche Temp. erhitzt, die Schmelze mit Wasserdampf dest. u. die Lsg. heiß filtriert; der in W. unl. Rückstand wird in NaOH gel. u. mit Säure ausgefällt; Ausbeuten nach 6-std. Erhitzen: mit $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel: (120–130°) 55%; H_2SO_4 (120–130°) 50%; H_2SO_4 (110–120°) 65%; $SnCl_4$ (100–110°) 87% u. bei 120–130° 78%. — *o,p*-Dioxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_2$, aus vorigem + KOH bei 180–190°; aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 143–144°; Diacetat, $C_{13}H_8O_3(COCH_3)_2$, aus A. Nadeln, F. 88°. — *i*-Phenolphthaleinderiv.: Mononatriumsalz, $C_{20}H_{13}O_4Na$, aus alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt rotes Pulver, fein pulverisiert oder in dünner Schicht gelb. Lsgg. in W. u. A. rot, beim Verd. gelb werdend. Dinatriumsalz, $C_{20}H_{12}O_4Na_2$, aus A. mit Ä. gefällt blau; Lsg. in W. rot (Hydrolyse zum Mononatriumsalz). — Diacetat, $C_{20}H_{12}O_4(COCH_3)_2$, aus A. Nadeln, F. 166–167°, unl. in W. u. Lg., sonst l. in organ. Mitteln. — Dibenzoat, $C_{20}H_{12}O_4(COC_2H_5)_2$, aus A., CH_3OH oder Aceton farblose Nadeln, F. 208–209°. — Dimethyläther, $C_{20}H_{12}O_4(OCH_3)_2$, aus A. ebenfalls farblose Krystalle, F. 122°; unl. in W. u. Lg., sowie sd. wss. NaOH; sonst ll. — *i*-Phenolphthaleinimid, $C_{20}H_{15}O_3N$, Darst. durch Stehenlassen einer konz. NH_4OH -Lsg. des Isophthaleins, bis die blaurote Lsg. grün geworden ist; farblos wird die Verb. erhalten durch Überführung in das Diacetat u. Verseifen; aus A. Nadeln, F. 269–270°, ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Ä., unl. in Bzl., Xylol, CCl_4 u. Lg.; l. in Alkali ohne Farbe. — Diacetat des Imids, $C_{20}H_{13}O_3N(COCH_3)_2$, aus A. Nadeln, F. 210°; wl. in Ä., swl. in Lg. — Triacetat, $C_{20}H_{12}O_3N(COCH_3)_3$, aus A. danach aus Aceton F. 173°, unl. in Lg., sonst l. in organ. Mitteln. — Dibenzoat,

$C_{20}H_{13}O_3N(COC_6H_5)_2$, aus Aceton weiße Nadeln, F. 255°; wl. in $CH_3CO_2C_2H_5$ u. Ä., unl. in Lg., wird durch k. verd. Alkali nicht angegriffen. — *Tribenzoat*, $C_{20}H_{12}O_3N(COC_6H_5)_3$, aus Aceton F. 220°, wl. in Ä., unl. in Lg. — *i-Phenolphthaleinoxim*, $C_{20}H_{10}O_4N$, bei 160° schwarz werdend, Schmelze beginnt bei 180°, bei 198° ist klare schwarze Fl. gebildet; ll. in A., Essigsäure, Aceton u. Ä., unl. in Bzl.; Lsgg. in Alkali u. H_2SO_4 gelb. — *i-Phenolphthaleinhydrazid*, $C_{20}H_{10}O_3N_2$, h. konz. Lsgg. von $NH_2 \cdot NH_2, H_2O$ + *i-Phenolphthalein* sind anfangs blau, dann grün u. schließlich gelb; diese gehen mit W. verd. farblose Krystalle; aus A. umkrystallisiert werden sie bei ca. 210° rot, dann dunkel u. schm. bei 225—235°; wl. in $CH_3CO_2C_2H_5$ u. Bzl., swl. in Ä., Chlf., Lg. — *Tribenzoat des Hydrazids*, $C_{20}H_{13}O_3N_2(COC_6H_5)_3$, aus A. Nadeln, F. 121—123°, unl. in Lg. u. Alkali, sonst ll. in organ. Mitteln. — *Phenolphthaleinhydrazid*, $C_{20}H_{10}O_3N_2$, aus Aceton farblose Krystalle, bei 120° rötlich, danach schwarz werdend, F. 255—265°, l. in k. verd. Alkali ohne Farbe; *Tribenzoat*, $C_{20}H_{13}O_3N_2(COC_6H_5)_3$, aus Aceton F. 181—183°, unl. in PAe., durch k. verd. Alkali keine Veränderung; *Triacetat*, $C_{20}H_{13}O_3N_2(COCH_3)_3$, aus Aceton Nadeln, F. 199 bis 202°. — *Tetrabromisophenolphthalein*, $C_{20}H_{10}Br_4O_4$, aus A. + Ä. Nadeln, F. 277 bis 279°, wl. in A., Ä., CH_3COOH u. Bzl.; Lsgg. in 0,01-n. Alkali sehr schwach gelblich, in 0,1-n. Alkali schwach grün, diese Färbung verschwindet schnell; in 10%ig. Alkali farblos. *Diacetat des Tetrabromids*, $C_{20}H_8O_4Br_4(COCH_3)_2$, aus Essigester Nadelaggregate, F. 235°, wl. in Ä. u. Bzl., unl. in Ä. — *Dinatriumsalz des Tetrabromids*, 2 g des Tetrabromids in 100 ccm A. werden mit überschüssiger 1%ig. C_2H_5ONa -Lsg. versetzt, beim Abkühlen wird die grüne Lsg. farblos, es scheidet sich ein weißes Krystallpulver ab: Trinatriumsalz der Carbinolsäure, $C_{20}H_9Br_4O_5Na_3$ (I), das beim Stehen über H_2SO_4 übergeht in das grüne Dinatriumsalz (II), das nach zweitägigem Stehen an feuchter Luft in eine rotbraune Paste übergeht. — *Tetraiod-i-phenolphthalein*, $C_{20}H_{10}O_4I_4$, aus Aceton Nadeln; bei 260° dunkel werdend, F. 277—279° zu brauner Fl. unter Jodentw.; swl. in organ. Mitteln; Lsg. in Aceton wird infolge Abscheidung von Jod bald braun; mit NaOH befeuchtet wird die Verb. grün, durch Zugabe von W. oder mehr Alkali verschwindet die Farbe. — *Diacetat des Tetraiodids*, $C_{20}H_8J_4O_4(COCH_3)_2$, aus Eg. Nadeln, F. 224°, ll. in Aceton, wl. in A., CH_3COOH , Ä. u. CH_3OH . — *Dihydro-i-phenolphthalein*, $C_{20}H_{10}O_4$ (III), durch Red. von Isophenolphthalein mittels Zn-Staub + Essigsäure in der Siedehitze, bis eine Probe mit verd. NaOH keine Färbung gibt; aus Essigsäure F. 189—190°; l. in Alkali ohne Farbe, beim Kp. oder Stehen rot werdend; ll. in h. A., CH_3OH , Essigsäure u. Aceton; *Diacetat*, $C_{20}H_{14}O_4(COCH_3)_2$, aus verd. CH_3COOH F. 143—144°, unl. in verd. Alkali. — *p-Oxytriphenylmethancarbonsäure*, $C_{20}H_{10}O_3$, aus *i-Phenolphthalein* neben III bei Red. mit Zn + HCl in Eg.-Lsg.; aus A. Nadeln, F. 210—211°; *Acetat*, $C_{20}H_{13}O_3(COCH_3)$, aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 148°, ll. in organ. Mitteln.



(o) $HO-C_6H_4-C-C_6H_4-OH$ (p)

III C_6H_4COOH (o)

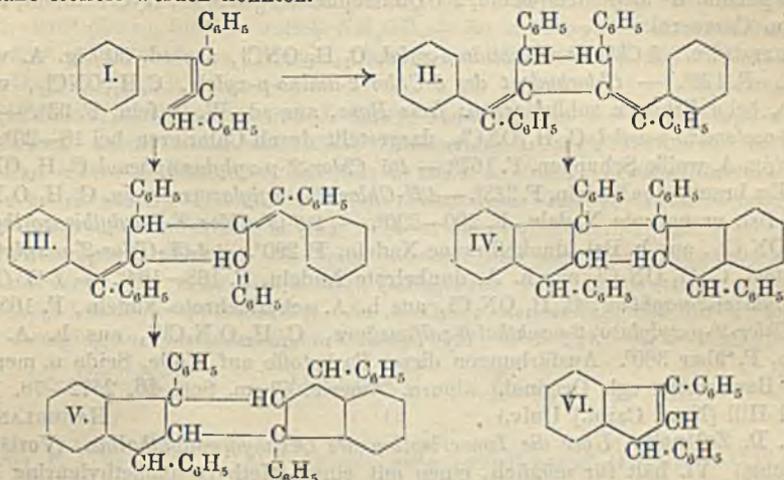
Die von S. Alice McNulty angestellte Unters. der Absorptionsspektren von Phenolphthalein (a) u. *i-Phenolphthalein* (b) ergab folgendes: in absol. A. gibt a zwei Banden von gleicher Intensität bei den

Frequenzen 35230 u. 36130; die Kurve von *b* ist der von *a* ähnlich, es zeigen sich zwei Banden bei 35110 u. 36060. In konz. H_2SO_4 : *a* fünf Banden bei 20250, 25600, 30850, 35550 u. 38750. *b* hat ebenfalls fünf Banden, die jedoch viel weniger intensiv sind: die Bande bei 22250 ist nur $\frac{1}{130}$ so stark wie die von *a* bei 20250; die übrigen 4 Banden sind bei 20000, 23500, 35000 u. 38500. Mit 33%ig. KOH geben *a* u. *b* ähnliche Kurven mit je 2 Banden: *a* bei 33800 u. 40650, letztere fünfmal so intensiv wie erstere, *b* bei 34000 das intensivere u. bei 41150, das weniger intensiv ist als die entsprechenden Banden von *a*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2483—97. 1924. Ithaca [N. Y.], CORNELL Univ.) HABERL.

N. D. Zelinsky und P. Borissow, *Über bicyclo-[0,3,4]-Nonan und dessen Verhalten bei der Dehydrogenisationskatalyse*. Dieses von EIJKMAN (Chem. Weekblad 1. 7; C. 1903. II. 989) aus Hydrinden erhaltene *Indenoktahydrid* konnte von Vf. auch direkt aus Inden durch 2maliges Überleiten über 30%ig. palladiierten Asbest in H_2 -Atmosphäre völlig rein erhalten werden, Kp_{765} 163,5—164,5°, $D_{15,5}^{15,5}$ 0,8790, $n_D^{15,5} = 1,4711$. Dehydrogenierung sowohl mit palladiiertem Asbest als auch mit nickelertem Tonerdehydrat (vgl. ZELINSKY u. KOMAREWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 667; C. 1924. I. 2407) bei ca. 300° führte, wie erwartet war, unter alleiniger Inangriffnahme des hexahydroaromat. Kernes zu *Indentetrahydrid-1,2,8,9(bicyclo-[0,3,4]-Nonadien-2,4)*, C_9H_{12} , Kp_{757} 171—172°, $D_{15,5}^{15,5} = 0,9274$, $n_D^{15,5} = 1,5153$. Wurde die Dehydrogenierung mit dem Ni-Katalysator aber bei 320—325° ausgeführt, so wurde der Pentamethylenring gesprengt u. resultierte ein Katalysat vom $Kp.$ 80 bis 120°, bei dessen Fraktionierung *Benzol*, *Toluol* u. vielleicht *o-Xylol* sich ergaben. Durch diesen Katalysator erfolgt derartige Spaltung auch schon bei 300—310°, wenn die Dämpfe mehrmals über ihn geleitet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2060—61. 1924. Moskau, I. Univ.) SPIEGEL.

K. Ziegler, H. Grabbe und F. Ulrich, *Über den Verlauf der Dimerisation des Triphenylallens*. (IV. Mitteilung über mehrfach arylsubstituierte Vinylcarbinole und ihre Derivate. (III. vgl. ZIEGLER, LIEBIGS Ann. 434. 34; C. 1924. I. 45.) Wie ZIEGLER u. OCHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2260; C. 1922. III. 1130) festgestellt haben, besitzt die von K. H. MEYER u. SCHUSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 815; C. 1922. I. 1142) als *Triphenylallen* angesprochene Verb. das doppelte Mol.-Gew. Es ist jetzt gelungen, Konst. u. Bildungsmechanismus dieses „dimeren Allens“ vom F. 210° aufzuklären. Es entsteht glatter als aus Diphenylstyrylcarbinol aus dem isomeren *1,3,3-Triphenylallylalkohol*, $(C_6H_5)_3C:CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, bei Kochen mit Eg. u. einer Spur Mineralsäure. Danach muß in der Tat die Abspaltung von H_2O zunächst zum Triphenylallen führen u. dieses sich weiter dimerisieren. Bei Red. des dimeren Allens $C_{12}H_{18}$ mit HJ tritt unter Aufnahme von 4H wieder Zerfall in die einfachere Verb. $C_{21}H_{18}$ ein, die aber von dem bei Red. des Triphenylallens zu erwartenden, auf anderem Wege hergestellten 1,1,3-Triphenylpropan durchaus verschieden ist u. sich als ident. mit 1,3-Diphenylhydrinden, durch gelinde Red. des 1,3-Diphenylindens (vgl. CZENSNY, Diss., Halle 1912) leicht erhältlich, erwies. Somit ist das „dimere Allen“ ein Indenderiv., Bis-[1,3-diphenylinden], also *Tetraphenyltruxan* (IV. oder V.), dessen Tetramethylenring bei der Red. mit HJ aufgespalten wurde. Für seine B. dürfte die vorherige Umlagerung von Triphenylallen in 1,3-Diphenylinden nicht in Betracht kommen, da dieses auf keine Weise in das dimere Truxinderiv. übergeführt werden konnte. Es muß vielmehr zunächst Polymerisation des Triphenylallens (I) zu einem Cyclobutanderiv. (II. oder III.) erfolgen u. nachher erst der doppelte Indenringschluß. Die von ZIEGLER u. OCHS (l. c.) aus *Di-p-anisylstyrylcarbinol* u. *9-Styrylxanthenol* durch Kochen mit Säuren erhaltenen Substanzen müssen dem Tetraphenyltruxan analoge Formeln haben. — Es wurde versucht, das monomere Triphenylallen durch möglichst vorsichtige Behandlung des Triphenylallylalkohols mit P_2O_5 herzustellen, dabei entstand aber

neben geringen Mengen Tetraphenyltruxan hauptsächlich *1,3-Diphenylinden* (VI). Ebensovwenig gelang die Darst. aus dem *1,3,3-Triphenylallylchlorid*. Diese bei Zimmertemp. recht beständige, durch große Beweglichkeit des Cl ausgezeichnete Verb. geht bei 90° unter stürm. Abgabe von HCl in Tetraphenyltruxan über. Mit Pyridin oder Chinolin gibt sie in W. l. Additionsprodd., die sowohl gegen W. wie gegen Hitze recht beständig sind. Einw. von alkoh. Alkali auf das Chlorid führt auch nicht zum Ziele, da schon mit CH_3O allein der Methyläther des Triphenylallylkohols entsteht. Schließlich wurde versucht, substituierte Triphenylallene aus den früher (vgl. ZIEGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3003; C. 1922. I. 348) beschriebenen Diarylstyrylmethylperchloraten zu gewinnen nach Analogie des Verh. von Tetraarylallylperchloraten. Aber jene bilden wiederum sehr beständige Pyridiniumsalze, bei deren schließlicher Spaltung nur geringe Mengen der entsprechenden Truxane isoliert werden konnten.



Versuche. *1,3,3-Triphenylallylalkohol*-(1), $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}$, aus der Mg-Verb. aus *Diphenylvinylbromid* u. *Benzaldehyd*, Krystalle (aus Chlf. + PAe. oder aus viel Bzn. [Kp. ca. 100°]), F. $77-78^\circ$ in konz. H_2SO_4 zu tiefgelbem Sulfat l. — *Bis*-[*1,3,3-Triphenylallyl*]-äther, $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}$, aus dem vorigen durch Spuren Säure, würfelförmige Krystalle (aus Chlf. + PAe.), F. 156° . — *1,3,3-Triphenylallylmethyläther*, $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$, Krystallbüschel (aus Aceton oder aus Bzl. + CH_3O), F. $97-98^\circ$. Zu allen weiteren Verss. ebenso wie der Alkohol verwendbar. — *1,3,3-Triphenylallylchlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$, aus dem Alkohol oder den vorherbeschriebenen Äthern in absol. Ä. mit HCl unter Kühlung, Krystalle, F. 90° (Rotfärbung u. Schäumen). — *1,3-Diphenylinden*. Die Angaben von CZENSNY (l. c.) bzgl. Darst. aus 3-Phenylhydrindon u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ werden dahin berichtigt, daß das unter 15 mm bei 230° übergehende Öl bei Anreiben mit etwas Eg. sofort erstarrt u. 60–70% der Theorie an kristallisiertem Diphenylinden liefert. F. $71-72^\circ$. Gegen Säuren sehr beständig. — *1,3-Diphenylhydrinden*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$, Nadeln (aus Bzl. u. CH_4O), F. $156-157^\circ$. — *1,1,3-Triphenylpropylalkohol*-(1), $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$, aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Mg u. Hydrozimtsäureäthylester, Nadelchen (aus Bzn.), F. 88° , ll. in A., Ä. u. Bzl., wl. in PAe. — *1,1,3-Triphenylpropen*-(1), $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$, aus dem vorigen durch Kochen mit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$, Krystalle (aus A.), F. $31-32^\circ$, Kp.₁₂ 225° . (Das von PATERNO u. CHIEFFI [Gazz. chim. ital. 39. II. 429; C. 1910. I. 333] aus einem ebenfalls bei 88° schm. Triphenylpropylalkohol erhaltene Triphenylpropen [F. $87-89^\circ$], scheint ident. mit dem von Vff. aus dem Einwirkungsprod. von 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf Hydratropasäureester durch Kochen mit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{O}$ erhaltenen *1,1,2-Triphenylpropen*-(1), F. $86-87^\circ$. Ihr Alkohol müßte danach *1,1,2-*

Triphenylpropylalkohol-(I) sein.) — 1,1,3-Triphenylpropan-(I), $C_{21}H_{20}$, aus dem vorigen mit $Na + A$, Krystalle (aus CH_4O), F. 46–47°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1983 bis 1990. 1924. Marburg, Univ.)

SPIEGEL.

Alvin S. Wheeler und **Mildred Morse**, *Die Chlorierung von 2-Amino-p-xytol und einige neue Azofarbstoffe*. 5-Chlor-2-amino-p-xytol wird als Acetylderiv. erhalten, wenn 2-Acetamido-p-xytol in der Kälte mit Cl_2 bis zum Auftreten der gelben Farbe behandelt wird; die Verb. entsteht auch nach der von CHATTAWAY u. ORTON (Journ. Chem. Soc. London 75. 1080 [1889]) beschriebenen Methode mittels $Ca(OCl)_2 + CO_2$. Daß Cl in 5-Stellung sitzt, wurde nachgewiesen durch Überführen der Verb. in Dichlorxytol u. dessen Oxydation zu 2,5-Dichlorterephthalsäure. Das diazotierte Chlorxyloidin koppelt mit Phenolen zu Farbstoffen, die Wolle u. Seide gut, mercerisierte Baumwolle weniger gut färben. Keine Kupplung trat ein mit o- u. p-Chlorphenol, o- u. p-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, p-Kresol, Hydrochinon, Pyrogallol u. Carvacrol.

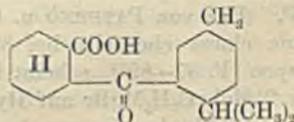
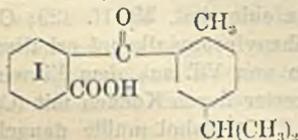
Versuche. 5-Chlor-2-acetamido-p-xytol, $C_{10}H_{12}ONCl$, aus sd. 50%ig. A. weiße Tafeln, F. 176°. — Chlorhydrat des 5-Chlor-2-amino-p-xytols, $C_9H_{11}ONCl_2$, weiße Nadeln, beim Erhitzen sublimierend; freie Base, aus sd. W. Tafeln, F. 93°. — Dichlor-2-acetamido-p-xytol, $C_{10}H_{11}ONCl_2$, dargestellt durch Chlorieren bei 18–20°; aus sd. 50%ig. A. weiße Schuppen, F. 167°. — 4(5'-Chlor-2'-p-xylylazo)phenol, $C_{14}H_{13}ON_2Cl$, aus h. Eg. braungelbe Nadeln, F. 223°. — 4(5'-Chlor-2'-p-xylylazo)resorcin, $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$, aus h. Bzl. orangefarbene Nadeln, F. 200–220°. — 2,6-(5'-Chlor-2'-p-xylylbisazo)thymol, $C_{26}H_{29}ON_4Cl_2$, aus h. Bzl. dunkelbraune Nadeln, F. 290°. — 4-(5'-Chlor-2'-p-xylylazo)-1-naphthol, $C_{18}H_{15}ON_2Cl$, aus h. A. dunkelrote Nadeln, F. 163–164°. — 1-(5'-Chlor-2'-p-xylylazo)-2-naphthol, $C_{18}H_{15}ON_2Cl$, aus h. A. scharlachrote Nadeln, F. 165°. — 1-(5'-Chlor-2'-p-xylylazo)-2-naphthol-6-sulfonsäure, $C_{18}H_{15}O_4N_2ClS$, aus h. A. rote Nadeln, F. über 360°. Ausfärbungen dieser Farbstoffe auf Wolle, Seide u. mercerisierter Baumwolle vgl. Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2572–76. 1924. Chapel Hill [Nord Carol.] Univ.)

HABERLAND.

N. D. Zelinsky, *Über die Isomerisation des Dekahydronaphthalins*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hält für möglich, einen mit einem Methylpentamethylenring kombinierten Hexamethylenring durch Isomerisation von Dekahydronaphthalin zu gewinnen. Ein nach der Mol.-Refr. von den beiden Dekahydronaphthalinen verschiedener KW-stoff $C_{10}H_{18}$ wurde in Verss. mit **M. Gawedowska** durch Behandlung eines gegen Alkali beständigen Chlornaphthans mit rauchender HJ bei 250° erhalten. Monochlornaphthan, $C_{10}H_{17}Cl$, aus Dekalin durch Chlorieren, Kp_{760} 114–116°, $D_{20}^{21.5}$ 1,0588, $n_D^{21.5} = 1,5121$. Bei Erwärmen dieses Prod. mit alkoh. KOH auf Wasserbad wurde in 8 Stdn. nur aus $\frac{1}{4}$ desselben HCl abgespalten unter B. eines als Naphthen bezeichneten KW-stoffs $C_{10}H_{16}$, $Kp.$ 195–196°, D_{20}^{23} 0,9134, $n_D^{23} = 1,4965$, der mit dem cis-Dekalen von EISENLOHR u. POLENSKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1642; C. 1924. II. 2399) verwandt ist. Der aus dem beständigeren Chlornaphthan gewonnene KW-stoff $C_{10}H_{18}$ (vgl. oben) hat in der Hauptmenge Kp_{743} 185–187°, D_{20}^{22} 0,8681, $n_D^{22} = 1,4687$. Das Isomerisationsprod. ist möglicherweise im techn. Dekalin neben cis- u. trans-Dekalin enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2062–63. 1924. Moskau, I. Univ.)

SPIEGEL.

Max Phillips, *Die Darstellung von Methyl-i-propylantrachinon*. Durch Kondensation von Phthalanhydrid mit p-Cymol in Ggw. von $AlCl_3$ wurde Cymolbenzoesäure (I oder II) erhalten. Der entstandenen Säure kommt wahrscheinlich Konst. I

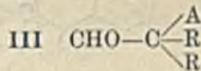
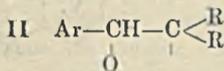
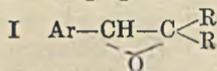


zu, da bei anderen Substitutionen des p-Cymols der Substituent in o-Stellung zu CH_3 tritt. Mit konz. H_2SO_4 geht I unter Ringschluß in *1-Methyl-4-isopropylanthrachinon* über.

Versuche. *Cymoylbenzoesäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (I bezw. II), aus Bzl. Prismen, F. 124° (korr.); Ag-Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Ag}$. — *1-Methyl-4-i-propylanthrachinon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, aus A. gelbe Nadeln, F. 113,8° (korr.). — *Methyl-i-propylanthracenpikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}$, durch Erhitzen des vorigen mit $\text{NH}_4\text{OH} + \text{Zn}$ -Staub bis die anfangs rote Lsg. farblos geworden ist; Extrahieren des Filtrerrückstandes mit sd. A., Zugabe von alkoh. Pikrinsäurelsg.; braune Nadeln, F. 131° (korr.). — *Dinitromethyl-i-propylanthrachinon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$, aus 5 g des Anthrachinons in 30 cem konz. H_2SO_4 durch Zugabe von 12 g HNO_3 (D. 1,4) + 12 g H_2SO_4 (D. 1,84) u. $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad; aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 232° (Zers.). — *Anthrachinon-1,4-dicarbonssäure*, durch Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,1) im Rohr auf 210–220°; aus A. F. 315–316° (Zers.), hieraus mittels $\text{NH}_4\text{OH} + \text{Zn}$ *Anthracen-1,4-dicarbonssäure*, aus A. F. 320° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2533–36. 1924. Washington, U. S. Dep. of Agric.)

HABERLAND.

Tiffeneau, A. Orechow und J. Lévy, Isomerisierung von Äthylenoxyden unter Wanderung. Mechanismus molekularer Umlagerungen. (Vgl. TIFFENEAU u. LÉVY, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 735; C. 1924. I. 2246.) *Trisubstituierte Äthylenoxyde* vom Typus I gehen durch Wärme (Dest.) unter Semihydrobenzoinumlagerung in die entsprechenden *Aldehyde* (III) über u. zwar wird hierbei wahrscheinlich II als Zwischenprod. gebildet. Es folgt hieraus, daß die Wanderung des arom. Radikals nicht die erste Stufe der Umlagerung ist. Es wurden untersucht: a) *1-Phenyl-2-methylpropylenoxyd* (I, Ar = C_6H_5 , R = CH_3), das durch langsame Dest. übergang in *Phenyl-dimethylacetaldehyd* (III, R = CH_3 , Ar = C_6H_5); *Semi-*



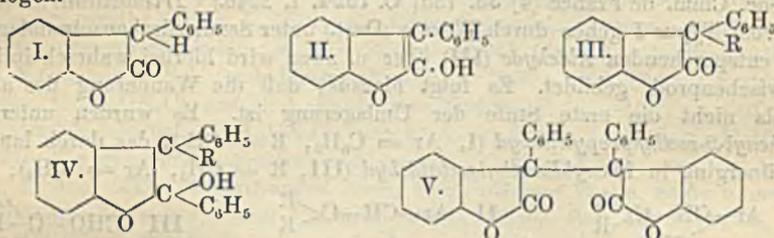
carbazon F. 176–177°. — b) *1-Anisyl-2-methylpropylenoxyd* (I, Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, R = CH_3) dargestellt aus 1-Anisylmethylpropylen + Benzoeperensäure, Kp.₃₀ 150 bis 160°, bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck übergehend in *Anisyl-dimethylacetaldehyd* (III, Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, R = CH_3), *Semicarbazon* F. 184°; derselbe Aldehyd entsteht auch aus Anisylphenyldimethylglykol. Zu Vergleichszwecken wurden dargestellt: *Anisylisopropylketon*, *Semicarbazon* F. 212–213° u. *2-Anisylbutanon-3*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, *Semicarbazon* F. 159–160°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 977–80. 1924.)

HABERLAND.

Henry Gilman und Clarence C. Vernon, 2-Chlormethylfuran aus 2-Furan-carbinol. *2-Chlormethylfuran* wurde dargestellt, indem äth. Lsgg. des Carbinols in einer Kältemischung mit SOCl_2 oder HCl -Gas behandelt wurden; um bei letzterem Verf. das gebildete W. zu entfernen, wird der Lsg. CaC_2 zugesetzt. Eine Reinigung der Verb. durch Vakuumdest. war nicht möglich, da schon bei ca. 30° starke Zers. u. Teerb. eintrat. Äth. Lsgg. sind, im Eisschrank aufbewahrt, einige Tage unverändert haltbar. Identifiziert wurde die Verb. durch Überführen in den *Äthyl-äther des 2-Furan-carbinols*, Kp.₂ 67°, Kp. 148–150°, D.₂₀ 0,9888, $n_D^{20} = 1,4316$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2576–79. 1924. Ames [Iowa], State Coll.) HAB.

A. Löwenbein und H. Simonis, Über die Enolate der o-Oxydiphenyllessigsäure-lactone. (Mitbearbeitet von H. Lang und W. Jacobus.) In den durch Kondensation von Phenolen mit Mandelsäure, besser mit Benzaldehydeyanhydrin leicht erhältlichen o-Oxydiphenyllessigsäurelactonen (I) ist 1H glatt durch Alkalimetall ersetzbar. Die entstehenden Alkaliverb. leiten sich von der Enolform des Lactons, dem *3-Phenyl-2-oxycumarone* (II) ab. Die leichte Enolisierung des Lactons zeigt

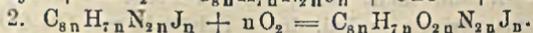
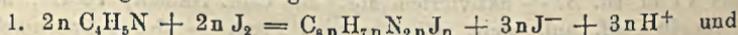
sich auch bei Einw. von Organomagnesiumverbb., die heftig reagieren, bei der üblichen Aufarbeitung aber nur unverändertes Ausgangsmaterial u. z. B. bei Verwendung von CH_3MgJ annähernd die berechnete Menge CH_4 liefern. Sie verläuft viel leichter als diejenige des Diphenylessigesters (vgl. STAUDINGER u. MEYER, *Helv. chim. Acta* 5. 656; C. 1923. I. 418), das Enolat des Diphenylessigesters (vgl. WISLICENUS u. MOCKER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46. 2772; C. 1913. II. 1804) steht zwischen den Enolaten des vorgenannten u. des Oxydiphenylessigsäurelactons. Die Na-Enolate der o-Oxydiphenylessigsäurelactone sind sehr reaktionsfähig. Mit organ. Halogenverbb. reagieren sie glatt unter B. von Verbb. des Typus III., ident. mit solchen, die durch Kondens. der *Atrolactinsäure* mit Phenolen entstehen, durch alkoh. Laugen zu den zugehörigen o-Oxysäuren aufgespalten, die durch Säuren in die Lactone III. zurückverwandelt werden, u. mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ unter B. von Verbb. vom Typus eines α -Cumarans (IV.) reagierend. Von sonstigen Reaktionsprodd. der Lactonenolate wird besonders das durch Einw. von J entstehende o,o'-Dioxytetraphenylbernstensäurebislacton (V.) hervorgehoben, das, an sich farblos, in hochsd. Lösungsm. bei Temp. über 100° blau wird, die Färbung bei weiterem Erhitzen vertieft, bei Abkühlen wieder verliert (Radikaldissoziation). Wie o-Oxydiphenylessigsäurelactone verhalten sie seine aus p-Kresol bzw. β -Naphthol hergestellten Homologen.



Versuche. Na-Enolat des o-Oxydiphenylessigsäurelactons, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Na} + \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, Prismen (aus Ä.), ll. in W. u. A. — 3-Methyl-3-phenylcumaranon-(2), $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (III., R = CH_3), stark lichtbrechendes Öl, in Kältemischung nicht erstarrend, Kp.₁₀ 181° (aus *Atrolactinsäure* u. *Phenol* 182—183°). — 3-Methyl-2,3-diphenylcumaranon-(2), $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (IV., R = CH_3), Krystalle (aus verd. A. oder Lg.), F. 108° , l. in konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe. — 3,5-Dimethyl-3-phenylcumaranon-(2), $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$, dickfl. Öl, Kp.₁₂ 188° , Kp.₂₀ 201—202°. — 3-Phenyl-3-benzylcumaranon-(2), Prismen (aus A.), F. 128° . — 5-Methyl-3-phenyl-3-benzylcumaranon-(2), $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Prismen, F. 131° . — K-Salz der Phenylbenzyl-p-kresylessigsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{K}$, aus dem vorigen durch Kochen mit 5%ig. wss.-alkoh. KOH, Nadeln (aus h. W.), F. 164° . — 3-Phenyl-3-benzyl-4,5-benzocumaranon-(2), $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$, aus Phenyl- $[\beta$ -oxy- α -naphthyl]-essigsäurelacton mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Br}$, flache Prismen (aus h. A.), F. 209° , wl. in k. A., Ä., Eg., leichter l. in Bzl. — 5-Methyl-3-phenyl-3-phenacylcumaranon-(2), $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$, mit ω -Bromacetophenon hergestellt, Prismen (aus Eg.), F. 181° , wl. in A. u. Ä., leichter l. in Eg. u. Bzl. — 3-Phenyl-3-phenacyl-4,5-benzocumaranon-(2), $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Prismen (aus Eg.), F. 190° . — [5-Methyl-3-phenyl-2-oxocumaranyl-(3)]-essigsäureäthylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus Enolatlg. nach Kochen mit Bromessigester, Prismen (aus A.), F. 133° , l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. Die zugehörige Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$, nach Verseifung des Esters durch verd. H_2SO_4 zunächst ölig abgeschieden, aus verd. A. Prismen, F. 169° , ll. in den üblichen organ. Lösungsm. außer Lg. — 3-Phenyl-3-benzoylcumaranon-(2), $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Krystalle (aus Bzl.), F. 186° , wl. in A. u. Ä. — 3,3'-Diphenyl-2,2'-dioxidocumaranyl-(3,3'), $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (V.), quadrat. Prismen, F. (aus Xylol umkrystallisiert) unscharf ca. 175° (Schmelze tiefblau), wl. in A., Ä., leichter l. in Eg. u. Bzl., ll. in h. Xylol. — 5,5'-Dimethyl-3,3'-diphenyl-2,2'-dioxo-

dicumaranyl-(3,3'), $C_{30}H_{32}O_4$, F. unscharf 190—195°, Löslichkeit u. Verb. der Lsgg. wie beim vorigen. — *3-Äthyl-3-phenylcumaranon-(2)*, $C_{16}H_{14}O_2$, Krystalle (aus A.), F. 72°. — *5-Methyl-3-äthyl-3-phenylcumaranon-(2)*, $C_{17}H_{16}O_2$, Würfel (aus verd. A.), F. 52°, ll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. — *3-Allyl-3-phenylcumaranon-(2)*, $C_{17}H_{14}O_2$, flache Prismen (aus A.), F. 68°. — *5-Methyl-3-allyl-3-phenylcumaranon-(2)*, $C_{18}H_{16}O_2$, Prismen (aus A. oder Lg.), F. 64°. — *3-Methyl-3-phenyl-4,5-benzocumaranon-(2)*, $C_{16}H_{14}O_2$, Nadeln (aus A.), F. 119°, l. in den üblichen organ. Lösungsm. — *3-Äthyl-3-phenyl-4,5-benzocumaranon-(2)*, $C_{20}H_{18}O_2$, flache Prismen (aus A.), F. 143°, ll. in Ä., Bzl., Eg., weniger l. in k. A. u. Lg. — *3-Allyl-3-phenyl-4,5-benzocumaranon-(2)*, $C_{21}H_{18}O_2$, Prismen (aus A.), F. 96°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2040—48. 1924. Berlin, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

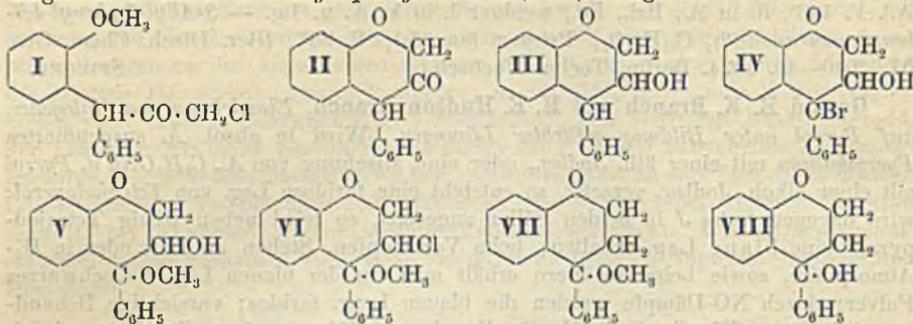
Gerald E. K. Branch und H. E. Hudson Branch, *Einwirkung von Halogenen auf Pyrrol unter Bildung gefärbter Lösungen*. Wird in absol. Ä. suspendiertes Pyrrolkalium mit einer äth. Jodlsg., oder eine Mischung von A., C_2H_5ONa u. Pyrrol mit einer alkoh. Jodlsg. versetzt, so entsteht eine farblose Lsg. von Tetraiodpyrrol; wird dagegen festes J in beiden Fällen zugesetzt, so wird neben wenig Tetraiodpyrrol eine blaue Lsg. erhalten; beim Verdampfen, Stehen an Luft oder in H_2 -Atmosphäre, sowie beim Ansäuern erhält man aus der blauen Lsg. ein schwarzes Pulver; durch NO-Dämpfe werden die blauen Lsgg. farblos; vorsichtige Behandlung mit Säure, Waschen mit W. oder Zugabe von PAe. zu einer alkalifreien, durch CO_2 u. Ä. gekühlten Lsg. bewirkt Umschlag nach purpurrot; wird diese Lsg. alkal. gemacht, so tritt wieder Blaufärbung ein. Eingießen der alkoh. Lsg. in W. führt zu einem schwarzen Nd., der bei sofortigem Schütteln mit Ä. teilweise gel. wird. Äth. Lsgg., die sich analog verhalten, werden auch gewonnen durch Einw. von J oder Br auf Pyrrol-MgJ oder auf Pyrrol-Hg-Verbb., ferner aus alkal. NaOBr-Lsg. + Pyrrol; bei dieser letzteren Rk. wurde eine purpurfarbene Verb. erhalten, die in Ä. purpurrote, in CS_2 eine blaue, in Aceton eine grüne Lsg. gab. Wird eine Mischung von Pyrrol + HgJ_2 in feuchtem Ä. mit äth. Jodlsg. versetzt (1 Atom J pro Mol. Pyrrol), so entsteht unter Lsg. von HgJ_2 eine grüne Lsg.; weitere Zugabe von J führt zu schwarzem Nd.; wird in diesem Stadium etwas C_2H_5ONa zugegeben, so können 2—3 weitere äquivalente J reagieren. Die mit wenig J erhaltene Lsg. wird durch NH_4OH -Zugabe blau, die durch mehr J erhaltenen grünen Lsgg. färben sich mit NH_4OH fleischrot; beide Lsgg. werden beim Ansäuern wieder grün. Zers. der grünen Lsgg. durch Stehen an Luft führt zu schwarzem Hg- u. J-haltigem Pulver. Schnelles Verdampfen der durch NH_4OH erhaltenen fleischroten Lsg. u. Auswaschen des HgJ_2 gibt ein anscheinend nicht vollständig zersetztes Prod., denn das schwarze Pulver ist teilweise l. in Ä. mit blauer Farbe, die mit Alkali in rot umschlägt. — Analyt. Unters. über das schwarze Pulver, das erhalten wird, wenn eine blaue alkal., alkoh. Lsg. mit W. versetzt wird, ergaben, daß für jedes eintretende Atom Jod 3H entfernt werden. Die Verbrennung lieferte Zahlen, die auf Verb. $C_8H_7N_2O_2J$ deuteten; es ergab sich ferner, daß für jedes Atom J noch $1O_2$ eingetreten ist. Für B. der blauen u. schwarzen Verb. nehmen Vf. auf Grund der analyt. Unters. folgende Gleichungen an:



Die Best. des Wertes von n ist bisher nicht möglich gewesen. Die Eigenschaften der blauen Lsg. deuten eventuell auf das Vorliegen freier Radikale. Es ist jedoch auch denkbar, daß die blaue Verb. ähnlich wie Tripyrrol mit Hilfe der Doppelbindungen entstanden ist u. bei der Zers. Atome mit anormalen Valenzen sich bilden, die die Ähnlichkeit mit freien Radikalen erzeugen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2469—74. 1924. Berkeley [Cal.], Univ.) HABERLAND.

Adolf Sonn, Ernst Hotes und Horst Sieg, *Synthetische Versuche in der Imidazolgruppe*. (Berichtigung.) In den früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 953; C. 1924. II. 470) beschriebenen chlorhaltigen Verbindungen ist „5-chlor-“ anstatt „4-chlor-“ zu setzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2134. 1924.) SONN.

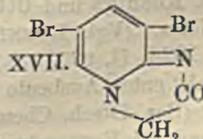
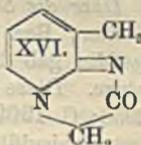
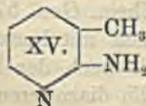
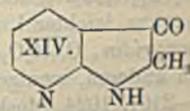
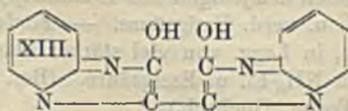
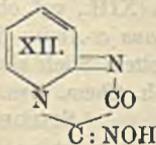
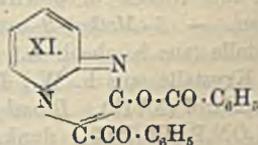
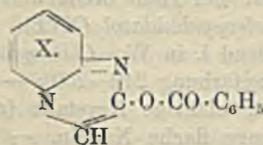
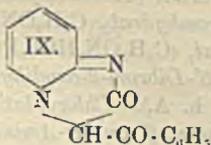
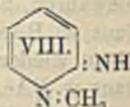
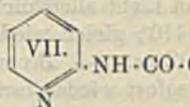
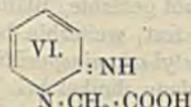
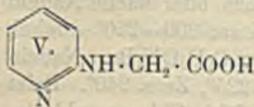
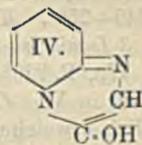
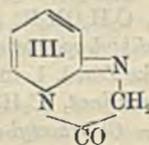
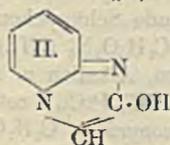
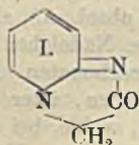
A. I. M. Kahil und M. Nierenstein, *Untersuchungen in der Chromanreihe*. II. (I. vgl. GREENWOOD u. NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc. London 117. 1594; C. 1921. I. 622.) Nach unten stehenden Formeln wurde *2-Oxy-3-phenylchroman* (III) dargestellt u. dieses in *3-Oxy-3-phenylchroman* (VIII) übergeführt.



Versuche. *2-Methoxydiphenylmethylchlorid*, $C_{11}H_{14}OCl$, aus *2-Methoxydiphenylcarbinol* (dargestellt nach STOERMER u. FRIDERICI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 332 [1908], F. 141ⁿ) + $SOCl_2$ in Chlf.; aus Lg. sternartige Nadeln, F. 93°. — *2-Methoxydiphenylessigsäure*, $C_{15}H_{14}O_3$, aus vorigem in sd. Ä. durch 3 $\frac{1}{2}$ -std. Einleiten von CO_2 in Ggw. von aktiviertem Mg; nach Verdampfen des Ä. Zers. durch Eiswasser + HCl; aus W. Nadeln, F. 176–177° (unter CO_2 -Entw.). — *2-Methoxydiphenylacetylchlorid*, $C_{16}H_{18}O_2Cl$, aus voriger in Chlf. + PCl_5 ; aus Lg. Nadeln, F. 67°. — *2-Methoxydiphenylmethylchlormethylketon*, $C_{10}H_{16}O_2Cl$ (I), aus vorigem in Ä. + Diazomethan; aus Lg. Tafeln, F. 107°. — *3-Phenylchroman-2-on*, $C_{16}H_{12}O_2$ (II), aus I in Bzl. + $AlCl_3$; aus Lg. Würfel, aus CS_2 Tafeln, F. 76°; II. in organ. Mitteln; eine Suspension in konz. H_2SO_4 mit $FeCl_3$ versetzt gibt rotviolette Färbung; *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{18}ON_2$, aus A. gelbe Nadeln, F. 127–128°. — *2-Oxy-3-phenylchroman*, $C_{15}H_{14}O_2$ (III), aus II + Acetanhydrid + Zn-Staub in sd. Wasserbad (8 Stdn.); danach Filtrat mit W. verd.; nach 24-std. Stehen erhaltener Nd. wird in A. gel. u. einige Stdn. mit verd. H_2SO_4 erwärmt, erneut mit W. gefällt u. in NaOH gel. u. durch Säure gefällt; aus Bzl. + Lg. (1:3) Nadeln, F. 87°; Suspension in konz. H_2SO_4 wird durch $FeCl_3$ rotviolett gefärbt, rote Farbe herrscht vor; *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{16}O_3$, aus A. + Aceton Nadeln, F. 117°. — *2-Oxy-3-brom-4-phenylchroman*, $C_{15}H_{12}O_2Br$ (IV), aus Bzl. Nadeln, F. 157–158°. — *2-Oxy-3-methoxy-3-phenylchroman*, $C_{16}H_{16}O_3$ (V), aus IV durch 70-std. Kochen mit CH_3OH ; aus A. prismat. Nadeln, F. 127°; Färbung in H_2SO_4 -Suspension + $FeCl_3$ wie III; *Acetylderiv.* aus A. F. 167–168°. — *2-Chlor-3-methoxy-3-phenylchroman*, $C_{16}H_{14}O_2Cl$ (VI), aus V in Bzl. + $SOCl_2$; aus Lg. prismat. Nadeln, F. 84°. — *3-Methoxy-3-phenylchroman*, $C_{16}H_{16}O_2$ (VII), aus VI in sd. Ä. + aktiviertem Mg; aus Chlf. Nadeln, F. 41°; nebenbei entsteht ein in Chlf. unl. nicht näher unters. Prod. — *3-Oxy-3-phenylchroman*, $C_{15}H_{14}O_2$ (VIII), aus vorigem in Bzl. durch Schütteln mit CH_3COCl (5 Stdn.); aus Chlf. Nadeln, F. 101–102°; Suspension in konz. H_2SO_4 + $FeCl_3$ gibt Violettfärbung; *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{16}O_3$, aus A. Nadeln, F. 124–125°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2556–60. 1924. Bristol, Univ.) HABERLAND.

A. E. Tschitschibabin, *Zur Tautomerie des α -Aminopyridins*. III. Mitteilung: *Bicyclische Derivate der tautomeren Form des α -Aminopyridins mit Imidazol kern*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1168; C. 1924. II. 983.) Von den beiden

möglichen Hydantoinanalogen, dem *1,2-Divinylen-4-oxo-4,5-dihydroimidazol* (= *2-Oxo-2,3-dihydropyrimidazol*) (I. bezw. tautomere Formel II.) u. *1,2-Divinylen-5-oxodihydroimidazol* (= *3-Oxo-2,3-dihydropyrimidazol*) (III. bezw. tautomere Formel IV.) wurde I. (II.) auf 3 Wegen hergestellt: 1. Durch Einw. von Jod- oder Bromessigester auf α -Aminopyridin in alkoh. Lsg. (Ausbeute 20–30% der Theorie). — 2. Aus der tautomeren Form (VI.) des Pyridylglycins (V.), die sich bei Einw. von K- oder Na-Chloracetat auf α -Aminopyridin in wss. Lsgg. bildet; der Ringschluß tritt hier schon bei Erwärmen der alkal.-wss. Lsgg. ein, besonders leicht aber in sauren Lsgg. — 3. Bei Einw. von Chlor- oder Bromacetylchlorid auf α -Aminopyridin in äth. Lsgg. bei Ggw. von Pyridin entstehen mit guten Ausbeuten die Halogenacylderiv. (VII.), die sich schon bei gelindem Erwärmen zu den Halogenhydraten von I. (II.) isomerisieren. Diese Darstellungsart spricht für die Auffassung von I. (II.) gemäß früheren Feststellungen (vgl. TSCHITSCHIBABIN u. BYLINKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 999; C. 1922. I. 1193). Die Konst. VI. ist dadurch erwiesen, daß die betreffende Verb. bei Dest. CO₂ abspaltet unter B. von [*N-Methyl- α -pyridon*]imid (VIII.). — In I. ist der Imidazolring ungemein beständig. Mit Ätzalkalien entstehen salzartige Verb., deren Struktur wahrscheinlich II. entspricht, durch C₆H₅·COCl je nach den Bedingungen 2 Monobenzoylverb. (IX. u. X.) u. die Dibenzoylverb. (XI.), letztere hauptsächlich nach SCHOTTEK-BAUMANN, dagegen in Ggw. von Pyridin IX., noch in Alkalien l., verhältnismäßig sehr beständig, leicht zu XI. benzoylierbar, während X., in Alkalien ohne vorherige Verseifung unl., bei milderer Einw. von C₆H₅·COCl nicht weiter reagiert. — Mit N₂O₃ liefert I. in guter Ausbeute die *Isonitrosverb.* (XII.). I. ist sehr leicht oxydierbar, in alkal., besonders ammoniakal. Lsgg. schon durch Luft-O₂, mit K₂Fe(CN)₆ fast quantitativ unter B. eines amorphen, in W. u. anderen gewöhnlichen Lösungsm. unl., in Säuren, Ätzalkalien u. NH₃-Fl. l. *Farbstoffs*, dessen saure u. alkal. Lsgg. rot mit blauem



Stich sind, wahrscheinlich von Konst. XIII. — Ein entscheidender Beweis dafür, daß I. nicht durch die Pyridolformel (XIV.) ersetzt werden kann, ließ sich dadurch erbringen, daß auch reines α -Amino- β -picolin (XV.), dessen Struktur durch SEIDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1806; C. 1925. I. 86) erwiesen ist, die I. analoge bicycl. Verb. (XVI.) gibt. Ferner wurden auch aus β, β' -Dibrom- α -aminopyridin die entsprechende bicycl. Verb. (XVII.) u. der entsprechende Farbstoff erhalten. — Vf. geht noch auf die Veröffentlichungen von REINDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1381; C. 1924. II. 2158) u. SUCHARDA (Roczniki Chemji 3. 236; C. 1924. II. 659), die ihn zur Publikation seiner noch nicht abgeschlossenen Verss. veranlaßten, ein. REINDELs Erklärungen für die von ihm beobachteten Tatsachen werden als völlig unrichtig bezeichnet, u. auch SUCHARDAS Verb. müssen Derivv. des Pyrimidazols sein.

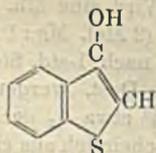
Versuche. *Tautomeres α -Pyridylglycin*, $C_7H_8N_2O_2$ (VI.), schon von REINDEL (l. c.) erhalten, entsteht schon bei 75–85° u. erfährt bei langem Erwärmen auf 100° schon teilweise Ringschluß. Aus h. W. wasserfreie Blättchen, F. 249–250° (starke Zers.); bei niedrigeren Temp. in flachen Nadeln mit 1 Mol. H_2O . Gibt bei vorsichtigem Erhitzen nur geringe Verkohlug u. dunkles öliges Destillat, bei Erkalten krystallin. erstarrt, Kp. 210–215° (geringe Zers.), sl. in W., nach [*N-Methyl- α -pyridon*]-imid riechend u. durch das *Chloroplatinat*, $(C_6H_8N_2, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelborangene flache Nadeln, Zers. wasserfrei 210°, damit identifiziert. — *Chloroplatinat des vorigen*, $(C_7H_8ON_2, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$, gelbe Nadeln, wasserfrei bei Erhitzen in Capillare etwas dunkler, aber bis 310° nicht geschm. — *2-Oxidihydropyrimidazol* (I.). *Jodhydrat*, $C_7H_8ON_2, HJ + 2C_2H_6O$ (aus h. A.), verliert den A. langsam bei 110–120°, dabei aber schon merklich zers. *Bromhydrat*, $C_7H_8ON_2, HBr$. *Chlorhydrat*, Nadeln, bei ca. 230° dunkler, dann allmählich zers. (fl. bei ca. 278°). *Chloroplatinat*, $(C_7H_8ON_2, HCl)_2PtCl_4$, Schüppchen (aus verd. h. Lsg.), Schwärzung 240–250°. *K-Salz*, $C_7H_8ON_2K$, glänzende Schüppchen (aus absol. A.), sl. in W. — *3-Isonitroso-2-oxidihydropyrimidazol*, $C_7H_8O_2N_2$ (XII.), gelbe Nadelchen (aus viel h. W.), F. 229° (starke Zers.), l. in Säuren, Alkalien u. Alkalicarbonaten. *HCl-Salz*, zwl. in W. *Chloroplatinat*, $(C_7H_8O_2N_2, HCl)_2PtCl_4$, rote Prismen, über 200° allmählich erweichend. — *Chloracetyl- α -aminopyridin*, $C_7H_7ON_2Cl$, weiße, bei Aufbewahren, besonders an Licht allmählich rot gefärbte, Blättchen oder flache Nadeln (aus w. PAe.), F. ca. 110°, gleich wieder fest, weiterhin bei ca. 200–220° dunkel, dann wieder geschm. (Zers.). — *Bromacetyl- α -aminopyridin*, $C_7H_7ON_2Br$, Nadeln (aus w. PAe.), F. 91°, sofort wieder fest, dann dunkel bei >225°, Zers. 240°. Reizt stark zum Niesen u. bewirkt auf der Haut brennendes Gefühl (Chloracetylderiv. ebenso). — *3'-Methyl-2-oxidihydropyrimidazol* (XVI.). *Bromhydrat*, $C_8H_9ON_2Br$, Krystalle (aus h. absol. A.), spielend l. in W. *Chloroplatinat*, $(C_8H_9ON_2HCl)_2PtCl_4$, rote Krystalle (aus h. W., Dunkelfärbung 240–250°. — *3',5'-Dibrom-2-oxidihydropyrimidazol* (XVII.). *Bromhydrat*, blättrige Krystalle (aus h. A.). *Chloroplatinat*, $(C_7H_8ON_2Br_2Cl)_2PtCl_4$, dunkelorange flache Nadeln. — *Farbstoff aus α -Amino- β -picolin*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, sehr ähnlich demjenigen aus α -Aminopyridin (XIII., vgl. oben), aber etwas leichter l. in W. u. verd. Essigsäure. — *Farbstoff aus α -Amino- β, β' -dibrompyridin*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_4$, in Lsgg. von viel stärker blauviolettem Stich als die beiden anderen, weniger l. in NH_3 -Fl. u. Essigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2092–2101. 1924. Moskau, Techn. Hochsch.)

SPIEGEL.

Ernst Koenigs und Otto Jungfer, *Über die Sulfurierung des γ -Amino- und γ -Oxypyridins*. (Vgl. KOENIGS u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1172. 1179; C. 1924. II. 977. 978.) γ -Aminopyridin gab bei Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in ziemlich guter Ausbeute die Sulfonsäure. Diese ließ sich nach der Methode von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2953; C. 1909. II. 1425) diazotieren, wenig befriedigend bei Verwendung von Kaliummetabisulfit, glatt mit gasförmigem SO_2

in rauchender HNO_3 ; die Diazoverb. kuppelt mit Resorcin zu rotbraunem Farbstoff, liefert bei Verkochen mit A. *Pyridin- β -sulfonsäure*, die zu sicherer Identifizierung auch nach dem von H. MEYER u. RITTER (Monatshefte f. Chemie 35. 765; C. 1914. II. 1053) verbesserten Verf. von O. FISCHER hergestellt wurde. Verkochen der Diazoverb. mit W. lieferte *γ -Oxyppyridin- β -sulfonsäure*, die auch durch direktes Sulfurieren von *γ -Oxyppyridin* erhalten wurde. — Versuche. *γ -Aminopyridin- β -sulfonsäure*, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$, Tafeln, F. 336° , sl. in W., wl. in A. Alkalisalze in W. sl., *K-Salz* krystallisiert in Nadelsternen, *Na-Salz* in Prismen, Zers. 285° . *Ba-Salz*, Nadeln mit $4\text{H}_2\text{O}$. — *Resorcin- γ -azopyridin- β -sulfonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$, rote Flocken, durch Umlösen aus W. nicht völlig rein, auf Wolle rotbraun. — *Pyridin- β -sulfonsäure*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$, Prismen (aus sd. W.), F. 339° . — *γ -Oxyppyridin- β -sulfonsäure*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4\text{NS}$, Krystalle (aus W.), F. 265° , ll. in W. (bei Eindampfen der Lsg. etwas zers.), swl. in A. *Ba-Salz*, gelbliche Prismen mit $4\text{H}_2\text{O}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2080—82. 1924. Breslau, Univ.) SPIEGEL.

Ernst Koenigs und Heinrich Geisler, *Über 3-Oxy- $[\alpha,\beta]$ -pyridothiophen*. Die Veröffentlichung der noch nicht abgeschlossenen Verss. erfolgt mit Rücksicht auf die Arbeiten von REINDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1381; C. 1924. II. 2158) u. SUCHARDA (Roczniki Chemji 3. 236; C. 1924. II. 659). Auch Vf. wollten ein Pyridinanalogen des Indigos darstellen, gingen aber in der Befürchtung, daß bei Einw. von Chloressigsäure auf α -Aminopyridin Anlagerung des Essigsäurerestes am Pyridin-N erfolgen könnte, von *α -Pyridothioglykolsäure*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (vgl. MARCKWALD, KLEMM u. TRABERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1556; C. 1900. II. 110) aus. Wie die Genannten schon gefunden haben, gibt deren HCl-Salz eine dunkelgrüne, in wenig W. mit roter Farbe l. Schmelze, bei Verss. in größerem Maßstabe verkohlte aber die Hauptmenge. Auch durch Einw. von POCl_3 auf die Thioglykolsäure erhielten Vf. in W. eine rote, in dünner Schicht grüne Färbung, die Lsg. enthielt aber offenbar nur geringe Menge eines leicht zers. Farbstoffs. Bei Erwärmen einer Lsg. der Thioglykolsäure in konz. H_2SO_4 wurde diese intensiv rot, bei Eingießen in W. erfolgte aber Umschlag in Gelb, u. es wurde neben der Hauptmenge unveränderten Ausgangsmaterials nur in geringen Mengen ein *methyliertes Pyridylmercaptan*, durch Abspaltung von CO_2 entstanden, gewonnen, dessen CH_3 weder am S, noch an N haftet, also an Kern-C gebunden sein müßte. Da die hierzu erforderliche Umlagerung unwahrscheinlich ist, wird die Formel eines *Picolyl- α -mercaptans* für die neue Base nur mit Vorbehalt angenommen. — Die gewünschte Abspaltung von H_2O aus der Thioglykolsäure gelang glatt durch Erhitzen mit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Die resultierende gelbe Verb. wird als *3-Oxy- $[\alpha,\beta]$ -pyridothiophen* (Formel nebenst.) bzw. das tautomere Oxodihydrid angesehen trotz teilweise erheblichen Abweichens ihres Verh. von dem des 3-Oxythionaphthens. Der neue Ring wird leicht (schon bei Kochen mit verd. HCl) aufgespalten, u. die Verb. zeigt keine deutliche Neigung zu B. eines indigoiden Farbstoffs. Sie bildet glatt ein Phenylhydrazon u. ein Dibromsubstitutionsprod., das zu B. solcher Farbstoffe geneigter zu sein scheint.

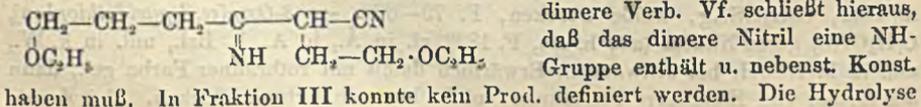


Versuche. *Methylpyridyl- α mercaptan*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$, Nadeln oder Blättchen (aus alkoh. Lsg. durch W.), F. 54° , ll. in A., Ä., den meisten organ. Lösungsm., ferner in wss. Mineralsäuren u. Alkalien, unl. in W. u. Na_2CO_3 -Lsg. *HCl-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NCS}$, Krystalle, F. 152° , zwl. in k. W.; *Pt-Salz*, orangefarbene Kryställchen, F. 159° . *Ag-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NSAg}$, weiße Flocken, F. $79-80^\circ$. — *3-Oxy- $[\alpha,\beta]$ -pyridothiophen*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONS}$, gelbe Nadeln (aus h. A.), F. 182° , zl. in Ä., h. A., h. Bzl., unl. in k. W., unl. in k. NaOH, bei schwachem Erwärmen damit mit rotbrauner Farbe gel., dann bei Zusatz von Essigsäure rostbraune, nicht krystallisierbare Flocken. Bei Zusatz

von $K_3Fe(CN)_6$ zur w. alkal. Lsg. Färbung etwas vertieft, keine Abscheidung von Farbstoff. — *Phenylhydrazon des vorigen*, $C_{13}H_{11}N_3S$, dunkelrote Nadeln (aus A.), F. 146°, ll. in A. u. Ä., unl. in W. — *3-Oxo-2,2-dibrom- $[\alpha,\beta]$ -pyridothiophendihybrid*, $C_7H_5ONBr_2S$, dunkles Öl. $C_7H_5ONBr_2S, HBr$, gelbliche Krystallaggregate (aus Eg.), F. 185°, ll. in h. A. u. h. Eg., sl. in W., aber darin sofort hydrolysiert. ($C_7H_5ONBr_2S$), H_2PtCl_6 , orangefarben, krystallin., F. 171°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2076—79. 1924. Breslau, Univ.) SPIEGEL.

A. Christiaan, *Beitrag zur Untersuchung der Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Nitrilen. Die α -Aminonitrile.* (Vgl. BRUYLANTS, S. 87.) *Piperidylphenylacetoneitril* in Ä. mit C_2H_5MgBr behandelt, liefert nach Zers. des Reaktionsprod. mit W. (wobei HCN entweicht) das schon früher von BRUYLANTS Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 10. 126; C. 1924. II. 336) beschriebene *Äthylphenylpiperidylmethan*, Kp.₁₂ 134°, Kp.₇₆₁ 268°, D.²⁰, 0,9544; Chlorhydrat F. 179°. Mit C_6H_5MgBr entsteht analog *Diphenylpiperidylmethan*, aus Ä. F. 75°; Chlorhydrat F. 249—250°; mit $C_6H_5CH_2MgBr$ entsteht *Phenylbenzylpiperidylmethan*, Kp.₁₈ 198—200°; Chlorhydrat F. 120°, sehr hygroskop. — *Phenylaminophenylacetoneitril* wird dargestellt durch Schütteln äquimolekularer Mengen der konz. Lsgg. von Benzaldehydbisulfid, $C_6H_5NH_2$ u. KCN bis sich zwei Schichten gebildet haben; aus der obersten Schicht krystallisiert nach Dekantieren das Nitril aus; aus Ä. F. 85°. Mit C_2H_5MgBr in Ä. behandelt entsteht hierbei unter reichlicher Gasentw. eine schwarze M. die beim Zers. mit W. (wobei starke Erwärmung eintritt) *Anilin*, wenig *Benzylidenanilin*, $C_{13}H_{11}N$, Tafeln F. 54°, Chlorhydrat F. 148°, an Luft rötlich werdend, u. s. *Diphenyl-diphenylaminoäthan*, $C_{20}H_{24}N_2 = [C_6H_5(C_6H_5NH_2)CH]_2$, aus Ä. gelbe Krystalle F. 139° liefert; Einw. von C_2H_5MgBr auf das Nitril liefert dieselben Prodd. Wird die Zers. durch W. ausgeführt ohne daß starke Erhitzung eintritt, so bildet sich Benzylidenanilin reichlicher. Die beschriebenen Rkk. verlaufen nach dem C. 1924. II. 337 angegebenen Gleichungen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 483—90. 1924.) HABERLAND.

R. Breckpot, *Beitrag zur Untersuchung der Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Nitrilen. γ -Äthoxybutyronitril.* (Vgl. vorst. Ref.). Durch Einw. von C_2H_5ONa auf γ -Chlorbutyronitril in A. (1-std. Erhitzen auf dem Wasserbad) wurden nach Verdampfen des A. u. Fraktionieren folgende Prodd. isoliert: aus der Fraktion Kp. 170—210° γ -Äthoxybutyronitril, Kp.₇₄₄ 180—182°; aus der Fraktion 230—260° durch starkes Abkühlen *Amid der Trimethylenearbonsäure*, aus Aceton F. 123—124°, l. in W. u. A., unl. in Ä.; aus der Fraktion 135° einige cem *Trimethylenearbonsäure*. Die Ausbeute an Äthoxynitril wird größer, wenn man kleine Mengen der alkoh. C_2H_5ONa -Lsg. auf das Chlornitril gießt. — Wird eine äth. Lsg. des Äthoxynitrils tropfenweise zu einer C_2H_5MgBr -Lsg. gegeben (2 Mol. Mg: 1 Mol. Nitril) so tritt reichliche Gasentw. ein (24 Liter pro Mol. Nitril); nach 1-std. Stehen wird durch W. zers. u. mit Ä. extrahiert. Durch fraktionierte Dest. werden erhalten I. Fraktion Kp. 175—215°. II. Fraktion Kp.₁₅ 195—225° etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge. III. Fraktion Kp.₁₅ 240—250°. Fraktion I besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von *Äthyl- γ -äthoxypropylketon*, Kp. ca. 190° u. dem entsprechenden *Ketimid*; *Semicarbazon des Ketons*, $C_9H_{19}O_2N_3$, F. 87°. — Die Fraktion II lieferte nach zweimaliger Dest. bei Kp.₁₆ 206—208° ein gelbes, geruchloses, nicht erstarrendes Öl, dessen Analyse auf *dimeres γ -Äthoxybutyronitril* deutete; D.²⁰, 0,9939, $n_D^{20} = 1,4971$, unl. in W., ll. in Ä. Bei der Hydrolyse mit w. konz. HCl entsteht neben NH_4Cl ein gelbes, nach HCN riechendes Öl, das nur halb so viel N enthält, wie die



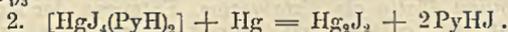
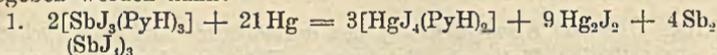
mit konz. HCl führt auch hier zur B. von NH_4Cl . (Bull. Soc. Chim. Belgique **33**. 490—94. 1924. Louvain, Univ.) HABERLAND.

A. Skita, Über die Kernhydrierung von aromatischen und heterocyclischen Verbindungen mit kolloidalem Platin als Katalysator. Entgegen der Angabe von HELFER (Helv. chim. Acta **6**. 785; C. **1923**. III. 1480) kann Hexahydrophenylenessigpropionsäure aus o-Phenylenessigpropionsäure durch katalyt. Hydrierung von 6,9 g mit 1 g kolloidalem Pt in saurer Lsg. bei 50° u. 3 Atm. Überdruck in 90 Min. so gut wie quantitativ erhalten werden, also schneller u. mit wesentlich weniger Pt als bei Anwendung von Pt-Schwarz (Vers. mit **K. Warnat**). Die ursprüngliche Reduktionsmethode des Vfs. ist verbessert worden, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Intensität eines Katalysators nicht nur von seiner Oberfläche, sondern auch von seiner Konz. abhängt u. daß für die meisten Kernhydrierungen ein Schwellenwert für Temp. u. H_2 -Druck vorhanden ist, unterhalb dessen die Hydrierung träge oder gar nicht erfolgt. In weiterer Berücksichtigung der beschleunigenden Wrkg. von Essigsäure u. HCl konnte die Intensität der Reduktionskatalyse so vergrößert werden, daß aus Benzylamin u. β -Phenyläthylamin rasch u. quantitativ Aminomethylcyclohexan u. β -Aminoäthylcyclohexan gewonnen wurden. *i*-Chinolin nahm zunächst auch unter solchen Bedingungen nur 4H auf; erhöhte man dann aber durch Zusatz von konz. H_2PtCl_6 -Lsg. die Pt-Konz., so wird fast quantitativ Dekahydro-*i*-chinolin erhalten.

Verss. mit **H. Reitmeyer**: Aminomethylcyclohexan (vgl. SABATIER u. MAILHE, C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 160; C. **1911**. II. 953). 10 g käufliches Benzylamin in 30 ccm Eg. wurden mit 30 ccm 10%ig. Lsg. von Gummi arabicum versetzt, der noch 15 ccm wss. H_2PtCl_6 -Lsg. (1,5 g Pt enthaltend) u. 8 ccm kolloidales Pt (0,03 g Pt auf 0,18 g Gummi arabicum) zugefügt wurden. Hydrierung vollständig bei 50 — 60° u. 3 Atm. Überdruck in 8 Stdn. Benzoylverb., $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}$, Krystalle (aus verd. A.), F. 98° . — β -Aminoäthylcyclohexan (vgl. WALLACH, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**. 60; C. **1907**. II. 53). 10 g β -Phenyläthylamin, in 35 ccm Eg. u. 10 ccm konz. HCl gel., in 140 ccm kolloidale Pt-Lsg. (1 g Pt u. 6 g Gummi arabicum enthaltend) eingetragen. Red. bei 50 — 60° u. 3 Atm. in $5\frac{1}{2}$ Stdn. Benzoylverb., $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}$, Nadeln (aus verd. A.), F. 78° . — Py-Tetrahydro-*i*-chinolin aus Isochinolin, gel. in 40 ccm Eg. u. 10 ccm konz. HCl, Mischung von 18 ccm H_2PtCl_6 -Lsg. (1,5 g Pt enthaltend), 30 ccm 10%ig. Lsg. von Gummi arabicum u. 5 ccm kolloidalem Pt (0,05 g Pt u. 0,3 g Gummi arabicum enthaltend) mit H_2 bei 50 — 60° u. 3 Atm. Überdruck in ca. 3 S.dn. — *N*- β -Oxäthyl-Py-tetrahydro-*i*-chinolin, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, aus dem vorigen u. Glykolchlorhydrin, Öl, Kp.₁₂ 166 — 167° . Jodmethylat, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ONJ}$, Prismen (aus CH_4O), F. 148° . Acetylderiv. des Jodmethylats, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NJ}$, Krystalle (aus CH_4O), F. 127° . — Dekahydro-*i*-chinolin, aus dem vorigen oder der Mischung, in der es entstanden, unter oben angegebenen Bedingungen in 11 Stdn., Kp. 207° (nach HELFER 208—209°). Phenylharnstoff aus dem vorigen, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, Blättchen (aus verd. A.), F. 123° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1977 bis 1982. 1924. Kiel, Univ.) SPIEGEL.

E. Caille und **E. Viel**, Umwandlung der Jodstibinate organischer stickstoffhaltiger Basen in krystallisierte Jodmercurate. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1156; C. **1924**. I. 1422.) Die l. c. beschriebenen Jodstibinate des Pyridins, Anilins, Chinolins, Piperazins, Theobromins u. Nicotins werden beim Kochen in salzsaurer Lsg. mit überschüssigem metall. Ag in die gelben, krystallisierten Jodmercurate übergeführt, gleichzeitig entsteht ein schwarzer aus HgJ u. Sb bestehender Nd. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute an der Hg-Verb. ist auf Zers. nach 2. zurückzuführen; die hiernach zu erwartenden Verb. wurden beim Kochen des Jodmercurats mit Hg in salzsaurer Lsg. gefunden, so daß der Gesamtverlauf der

Umsetzung im Falle des Pyridinsalzes wahrscheinlich durch Gleichungen 1. u. 2. wiedergegeben werden kann:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 689—90. 1924.)

HABERLAND.

E. Biochemie.

E₂. Pflanzenchemie.

Ellery H. Harvey, *Einige physiko-chemische Eigenschaften der Stärke*. 1. Untersucht wurden Kartoffelstärke (a), Maisstärke (b) u. Cassavastärke (c). — D.²¹: a 1,497, b 1,500, c 1,527; spezif. Vol.: a 0,667, b 0,666, c 0,654. — Feuchtigkeit: b 10,6, a 11,2, c 11,0%. — Asche: b 0,069, a 0,250, c 0,062%; Asche stets alkal. gegen Lackmus, phosphathaltig. — Verbrennungswärme: b 4060, a 3990, c 3941 Calorien per g Originalstärke. — Säure: 5 g Muster + 25 cem dest. W. 3 Stdn. geschüttelt, Fl. filtriert, 1 Teil Filtrat mit $\frac{1}{1}$ n.-NaOH + Phenolphthalein titriert. Der Säuregrad gibt an, wieviel cem dieser NaOH auf 100 g Muster zum Neutralisieren erforderlich sind; b 1,70, a 1,68, c 1,94 Säuregrad. — Größe der Stärkekörner: c 0,005—0,036 mm, Mittel 0,014—0,028 mm, b 0,015—0,030, Mittel 0,02—0,028 mm, a 0,045—0,100, Mittel 0,055—0,065 mm. — Gelatinierungstemp.: 1 g Stärke wird in 99 cem dest. W. suspendiert, die Suspension mit einem Rührwerk gerührt u. die Wärme langsam gesteigert, bis die milchige Suspension sich in Opalescenz ändert: c 69—70°, b 71—72°, a 66—67°. — Weiter wurden bestimmt: Goldzahl, Kataphorese, spezif. Wärme, Dampfdichte über Stärkelsgg., Verbrennungswärme, DE., Refraktionsindex (c 1,5331, a 1,5253, b 1,5296), Schnelligkeit des Absetzens, polariskop. Best. der Stärke nach CRISPOS, EWERS u. LINTNERS Verff. (Amer. Journ. Pharm. 96. 752—58. 1924. Lewisburg [Pa.], Bucknell Univ.) DIETZE.

E. K. Nelson, *Die nicht flüchtigen Säuren getrockneter Aprikosen*. Getrocknete Aprikosen wurden mit sd. W. extrahiert, das Filtrat nach Konzentrieren zur Ausfällung von Pektinstoffen mit A. versetzt u. die gel. Säuren mittels A. + 2,5% HCl in die Ester übergeführt; nach Fraktionieren der mit Ä. extrahierten Ester wurden Proben mit Hydrazinhydrat versetzt, die FF. der Hydrazide der einzelnen Fraktionen zeigen die Anwesenheit von *l*-Äpfelsäure u. Citronensäure im Verhältnis 2,5:1; aus der ersten Fraktion des Estergemischs, Kp.₁₀ 87—100° wurde ein Hydrazid, F. 237—238° isoliert, von dem nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob es ein Deriv. der Oxalsäure ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2506 bis 2507. 1924. Washington, U. S. Dep. of Agric.)

HABERLAND.

Fritz Bischoff, *Öl von Echinacea angustifolia*. Die Unters. zweier Ölproben aus Wurzeln von Echinacea angustifolia ergab, daß der Hauptbestandteil (80%) des flüchtigen Öles ein *Tetrahydrosesquiterpen* C₁₅H₂₈ zu sein scheint mit 2 Doppelbindungen u. aliphat. Kette. Vf. nimmt die Formel: C₅H₁₁·CH : CH·CH₂·CH : CH·C₅H₁₁ an, in der die Amylgruppen iso-Charakter haben. Durch katalyt. Hydrierung wurde ein *Pentadekan*, C₁₅H₃₂, F. 8,7°, erhalten. D.¹⁵ 0,7727, n²⁵ = 1,423. Oxydation mit KMnO₄ ergab eine Hexonsäure vom F. 189° (korr.), die bei —17° noch nicht fest wurde. Dehydrierung mit S lieferte kein faßbares Reaktionsprod. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 898—902. 1924.)

JUNG.

Katharine Hope Coward, *Einige Beobachtungen über die Extraktion und Schätzung der Lipochrome aus tierischem und pflanzlichem Gewebe*. Die einzige, quantitativ brauchbare Resultate gebende Methode ist Verseifung mit wss. K₂CO₃-Lsg. nicht > 20%, wobei möglichst alle Operationen in N-Atmosphäre vorgenommen werden sollen. Nach Unters. mit TSWETTS chromatograph. Methode existieren

4 Arten Xanthophyll. Fraktionierte Filtration durch Kreidekolonnen ist gut brauchbar zur Trennung von Caroten u. Lycopin. (Biochemical Journ. 18. 1114—22. 1924. London, Univ.) WOLFF.

Katharine Hope Coward, *Die Lipochrome ätiolierter Weizenkeimlinge*. Die Pigmente ätiolierter Weizenkeimlinge sind mit Caroten u. den vier Xanthophyllarten von TSWETT aus grünen Blättern ident., die quantitativ nicht einzeln bestimmt werden können. (Biochemical Journ. 18. 1123—26. 1924. London, Univ.) WOLFF.

Kenichiro Ohta, *Studien über die zwei neuen Alkaloide von Cucculus diversifolius*. Aus der Pflanze wurden 2 Alkaloide isoliert: *Kokulin*, C₁₆H₂₀O₃N·3H₂O, F. 162°, [α] = -76,7°, u. *Diversin*, C₁₀H₂₀O₄N, F. 144—154°, [α] = +22,04°. Die Wrkg. beider ist qualitativ im wesentlichen übereinstimmend, bei Diversin aber stärker. Nach subcutaner Injektion gesteigerte Reflexerregbarkeit mit spontanen Konvulsionen. anfängliche Erregung, dann Lähmung des Atmungszentrums, Tod an Atemlähmung. Am Herzmuskel negativ inotrope u. chronotrope Wrkg. Capillaren beim Frosch verengt, beim Kaninchen erweitert. Bei Hunden u. Kaninchen Blutdruck durch Kokulin gesenkt (Erweiterung der Capillaren), durch Diversin zunächst auch (auch Schädigung des Herzens), dann aber gesteigert (Erregung des Vasomotorenzentrums). Glatte Muskulatur von Darm gelähmt, von Uterus erregt (bei hohen Gaben auch gelähmt), Skelettmuskulatur u. motor. Nerven gelähmt. Diversin wirkt hämolyt. u. gegenüber Protozoen (etwa wie Chinin) ca. 10-mal stärker als Kokulin; dieses vermag in geringem Grade die Temp. nach Fieberstich herabzusetzen, jenes kaum. (Japan med. world 3. 268—72. 1923. Tokyo, Keio univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 479—80. 1924. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

James Fitton Couch, *Ein neues aus Lupinus spathulatus (Rydb.) isoliertes Lupinenalkaloid, Spathulatin*. Isolierung des Spathulatins, C₃₃H₆₄O₅N₄, aus den Samenhüllen: die Hüllen der in Utah u. Colorado wachsenden Lupine werden pulverisiert, mit alkoh. Weinsäurelsg. befeuchtet u. mit A. perkoliert; der konz. Extrakt wird mit so viel Eg. versetzt, daß eine 10/100-ig. Lsg. entsteht u. danach mit überschüssiger 10/100-ig. neutraler Pb-Acetatlg. versetzt; der grüne Nd. wird nach 12std. Stehen entfernt, das Filtrat nach Konzentrieren mit H₂S behandelt u. zu rotbraunem dicken Sirup eingedampft; diese M. wurde mit KOH alkal. gemacht, mit W. verd. u. mit Chlf. wiederholt extrahiert; wegen der leichten Löslichkeit des Alkaloids in W. gelang keine vollständige Extraktion; es wurde daher nacheinander mit PAe., Ä. u. Bzl. extrahiert, die äth. Lsg. konnte nicht sicher identifiziert werden: die aus PAe. u. Bzl. erhaltenen Prodd. waren ident., sie wurden aus Bzl. umkrystallisiert u. bildeten Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol, F. 86°; beim Trocknen über CaCl₂ u. 85° zerfallen die Krystalle unter Abgabe von Bzl. zu weißem amorphem Pulver, F. 227°; aus A. prismat. Krystalle ohne A., F. 227°. Die freie Base ist l. in W., A., Bzl., Chlf., Aceton, CCl₄, Chlf. u. Essigester, wl. in PAe. u. Ä. Die wss. Lsg. reagiert schwach alkal. gegen Lackmus; mit Säuren werden Salze gebildet, die leicht übersätt. Lsgg. bilden u. beim Verdampfen des Lösungsm. schwierig zurückbleiben; mit verd. H₂SO₄ tritt Verharzung ein. [α]_D²⁷ = -1,88° (5,00 g in 100 cem Chlf.), [α]_D^{28.5} = -2,32° (6,42 g in 100 cem A.), [α]_D^{27.5} = -2,44° (6,42 g 100 cem W.). Aus W. krystallisiert die Verb. in rhomb. Prismen mit 2H₂O. Alkoxygruppen enthält die Verb. nicht, mit Chlf. tritt keine oder nur ganz geringe Rk. ein. — *Mercurijodidverb.*, C₃₃H₆₄O₅N₄·3HgJ₂, erhalten durch Versetzen einer mit HCl angesäuerten Lsg. mit Mayerschem Reagens; es entsteht ein hellbrauner Nd., l. in W., in frischem Zustande l. in 50/100-ig. A.; er wird nach Mischen mit festem NaOH oder CaO mit Bzl. extrahiert; hieraus rhomb. Prismen, F. 164° (Abb. im Original). — Isolierung des Alkaloids aus den Samen: diese werden zur Entfernung von Fetten in gepulvertem Zustande mit h. Bzl. extrahiert, der Rückstand

mit 5%ig. NaOH alkal. gemacht u. nach Trocknen im Soxhlet mit A. extrahiert; nach Verdampfen des A. wird der Rückstand in W. gel., mit HCl angesäuert u. mit Mayerschem Reagens versetzt bis kein Nd. ausfällt; nach 12-std. Stehen wird der Nd. mit HCl-haltigem W. gewaschen u. nach Trocknen mit überschüssigem Na₂CO₃ verrieben; die M. wird in W. suspendiert, zur Entfernung von Hg mit H₂S behandelt u. das Filtrat eingedampft; dieser Rückstand wird zur Entfernung von Na₂CO₃ mit A. behandelt, die Lsg. wieder eingedampft u. diesem Rückstand das Alkaloid mit Chlf. entzogen; es erwies sich als ident. mit dem aus den Hüllen erhaltenen. Ausbeute 2,54% des Samengewichts. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2507—14. 1924. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) HABERLAND.

O. F. Black, W. W. Eggleston, J. W. Kelly und H. C. Turner, *Die giftigen Eigenschaften von Bikukullaria cucullaria (Dicentra cucullaria) und B. canadensis (Dicentra canadensis)*. Die an der Luft u. dann bei 100° getrockneten oberen Pflanzenteile u. Wurzeln wurden besonders mit Ä., Chlf. u. A. im Soxhletapp. extrahiert u. 1 Teil mit angesäuertem W. behandelt. Die ersteren 3 Extrakte enthielten beträchtliche Alkaloidmengen. Aus dem Ä.-Extrakt wurde ein Alkaloid gewonnen, welches durch Verreiben mit verd. HCl gel., u. nach Zusatz von NH₃ bis zur alkal. Rk. mit Ä. ausgeschüttelt wurde. Nach Verdampfen des Ä. bis auf ein kleines Vol. u. Zusatz eines gleich großen Vol. A. schieden sich während des langsamen Verdunstens der Mischung warzenförmige Massen prismat. Krystalle aus, welche durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von A. u. Chlf. gereinigt wurden. Das bisher unbekannte, von den Vf. *Cucullarin* genannte Alkaloid ist kurz nach seiner Herst. farblos u. nimmt dem Lichte ausgesetzt eine blaßrote Farbe an. F. 169°, l. in Ä. u. Chlf., unl. in A. Durch gewöhnliche Fällungsmittel für Alkaloide, MAYERS J-JK, kryst. Pikrinsäure u. PtCl₄ wird es ausgeschieden. Eine minimale Menge desselben löste sich sehr langsam in konz. H₂SO₄ unter Violettfärbung der Lsg. die in Braunfärbung übergeht. Als minimale tödliche Dosis des Cucullarins wurden durch subcutane Etnspritzungen bei etwa 20 g schweren Mäusen 0,02 g pro kg Körpergewicht festgestellt. In *B. canadensis* ist das Alkaloid in sehr geringer Menge vorhanden, dementsprechend zeigte dieses bei Fütterungsverss. an Kälbern eine 20 mal geringere Giftwrkg. als *B. cucullaria*. (Journ. Agricult. Research 23. 69—78. 1923.) BERJU.

Frederick B. Power und Victor K. Chesnut, *Chemische Untersuchung von „Chufa“, den Knollen von Cyperus esculentus Linné*. Die Knollen der *Cyperus esculentus* Linné enthalten bis zu 28,9% eines fettigen Öls, 12,8% Stärke, Rohrzucker $[\alpha]_D +65,9^\circ$, wenig Gummi u. keine Alkaloide. (Journ. Agricult. Research 26. 69—75. 1923.) TRÉNEL.

Walter F. Baughman und George S. Jamieson, *Die Bestandteile des „Chufa“-Öls, eines fettigen Öls aus den Knollen der Cyperus esculentus Linné*. Das rohe Öl zeigte folgende Konstanten: D.²⁵ 0,9120; Refr.²⁰ 1,4680; Jod-Z. 76,5; VZ. 191,5; SZ. 15,7; AZ. 10,5; REICHERT-MEISZL-Z. 0,2 u. bestand im wesentlichen aus Glyceriden hochmolekularer Fettsäuren: Palmitat 11,8%, Stearat 5,2%, Oleat 73,3%, Linolat 5,9%, Arachidat 0,5%, Lignocerat 0,3%, Myristat Spuren. Außerdem wurde ein Phytostyrin isoliert; F. 134—135°, farblose Nadeln, Acetyllester, F. 122 bis 123°. (Journ. Agricult. Research 26. 77—82. 1923.) TRÉNEL.

J. Kurosawa, *Die Bestandteile von Allium scorodoprasum L.* I. Es wurden mehrere organ. P-haltige Säuren isoliert, mehrere organ. Säuren, ebensolche mit S oder N + S, Verbb. von organ. Basen mit N + S, Inulin, schließlich Verbb., die keinen charakterist. Knoblauchgeruch aufweisen, ihn aber bei Einw. von Bakterien erlangen. Nähere Charakteristica fehlen. (Journ. of oriental med. 2. 84—89; Ber. ges. Physiol. 27. 479. 1924. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

P. Krische, *Neuere Forschungen über die Bedeutung des Kaliums für den pflanzlichen und tierischen Organismus.* (Kali 18. 313—17. 1924. Berlin-Lichterfelde.) BERJU.

F. G. Hobart, *Calcium im Pflanzenstoffwechsel.* Die Bedeutung des Ca-Gehaltes für das n. Wachstum u. Gedeihen wird besprochen. Die Knosphe Wasserkulturlsg. besteht aus 1 g KNO₃, 1 g KH₂PO₄, 1 g MgSO₄ u. 3 g Ca(NO₃)₂ in 6 l W.; dazu kommt ein Zusatz von einigen Tropfen 5%ig. FeCl₃-Lsg. — Alle grünen Pflanzen brauchen eine gewisse Menge Ca-Salze. (Pharmaceutical Journ. 113. 500. 1924.) DIETZE.

S. Herke, *Die Bedeutung der Wurzel Ausscheidung bei der Ausnutzung der Phosphorsäure.* Die Ausnutzungsfähigkeit der P₂O₅ steht weder mit der durch die Pflanzen erzeugten gesamten CO₂ noch der Intensität deren Erzeugung im Zusammenhang. Die Zuckerausscheidungen begünstigen wahrscheinlich die P₂O₅-Aufnahme durch die betreffenden Pflanzen. Durch Ausscheidung von Apfelsäure aus den Wurzeln wird die Fällung der P₂O₅ durch Fe- u. Ca-Salze verhindert. Es muß daher der Apfelsäure eine wichtige Rolle bei der P₂O₅-Ernährung der Pflanzen zugeschrieben werden. (Különlönyomat a Kisérlatugyi Köslemények 24. 2. 1921; BIED. Zentraltblatt f. Agrik.-Ch. 53. 417—18. 1924.) BERJU.

Alexander Herke, *Die Verwertung der leicht- und schwerlöslichen Phosphorsäure in den verschiedenen Entwicklungsphasen der Pflanzen.* Die Löslichkeit der verschiedenen Phosphate in CO₂ enthaltenden W. oder in einzelnen verd. organ. u. anorgan. Säuren ist für deren Verwertung durch die Pflanzen nicht maßgebend. In ihren ersten Stadien der Entw. verwerten die Pflanzen hauptsächlich die ll. P₂O₅ u. später, besonders stark nach der Blüte zur Zeit der Samenb. auch die swl. P₂O₅. Je nach der Qualität der von den Wurzeln der Pflanzen ausgeschiedenen Stoffe bestehen wesentliche Unterschiede in der Ausnutzungsfähigkeit der swl. P₂O₅. (Különlönyomat a Kisérlatugyi Köslemények 22. 1. 1919; BIED. Zentraltblatt f. Agrik.-Ch. 53. 416—17. 1924.) BERJU.

Jules Stoklasa und Jos. Penkava, *Die Radioaktivität der Eruptionsgase des Vesuvus und der Solfataren von Campanien und ihr Einfluß auf die Entwicklung von Bakterien und höheren Pflanzen.* Vff. untersuchen zahlreiche Luftproben in verschiedenen Gegenden, um daraus Rückschlüsse auf den Gehalt der dort befindlichen Gase oder Bodensubstanzen auf radioaktive Stoffe zu ziehen. Die Radioaktivität sowohl der Atmosphäre als auch des Bodens begünstigen die Entw. der Leguminosen, vor allem von Spartium juncum u. Robinia pseudo acacia; diese sind am Vesuv äußerst verbreitet. Die Bakterien, welche den N₂ der Luft assimilieren, werden durch Ra-Emanation in ihrer Tätigkeit bedeutend verstärkt, vor allem begünstigen die α -Strahlen die Desassimilation dieser Bakterien u. vermehren bei Ggw. von genügend O₂ ihre Atmungstätigkeit. Sie sind auch am Fuß des Vesuv u. in der Campagna sehr verbreitet. Die unter dem Einfluß der β - u. γ -Strahlen erfolgende B. von Kohlenhydraten in den Blättern übersteigt in südlichen Ländern bedeutend den unter Einfluß der α -Strahlen durch Oxydation entstehenden Verlust. Die strahlende Sonnenenergie bildet zusammen mit der β -Strahlung des K u. mit Hilfe anorgan. Substanzen in der Chlorophyllzelle organ. Substanz. Die Zers. von KHCO₃ unter dem Einfluß des Lichtes u. radioaktiver Strahlung in Ameisensäure, O₂ u. K₂CO₃ sowie die Zers. der Ameisensäure in Formaldehyd u. O₂ sind die Grundprozesse der Assimilation, bei denen die Radioaktivität des K eine wichtige Rolle spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 819 bis 822. 1924.) FRANKENBURGER.

Ernst Speyer, *Über die Wirkung verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen auf das Wachstum des Colibacillus in künstlichen Nährböden.* Unterss. an 5 aus

menschlichen Stühlen gezüchteten Colistämmen in Milchsäure-NH₃-Nährboden mit Zusatz von NaCl u. einem Gemisch von KH₂PO₄ u. K₂HPO₄, dessen [H] auf verschiedenen Wegen variiert wurde. Es ergab sich Wachstum bei p_H = 4,50 bis >9, Optimum bei ca. 7,00, aber zwischen 5,40 u. 8,40 nur geringe Unterschiede. Durch Abimpfen in Nährsgg. von immer saurerer Rk. gelingt die Gewöhnung der Keime an stark saure Rk. (bis 4,5), während sie bei direkter Abimpfung aus neutralem oder bas. Nährboden in stark sauren nicht gedeihen. Die an stark saure Rk. angepaßten Keime wachsen dann auch in stark bas. Nährsgg., wo dies sonst nicht der Fall ist. Das Wachstum der Keime ändert die Rk. der Nährsgg. unter Annäherung an den Neutralpunkt. — In Bouillon wird stark saure Rk. besser vertragen als im künstlichen Nährboden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 93. 340—52. 1924. Frankfurt a. M., Städt. Hyg. Univ.-Inst.) SPIEGEL.

O. W. Hunter, *Steigerung des Wachstums von Azotobacter durch Luftzufuhr*. Die Ansicht SÖHNGENS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 40. 545; C. 1915. I. 382), daß dem Azotobacter für reichliches Wachstum im Beijerinckschen Nährboden nur O₂ u. N₂ fehlen, wird bestätigt durch die Verss. des Vfs., bei denen die Kultur in fl. Nährboden (0,5 g K₂HPO₄, 0,2 g MgSO₄, 0,2 g NaCl u. 10 g Dextrose in 1000 g Leitungswasser) unter ständiger starker Durchleitung eines Luftstromes erfolgte. Das Wachstum erfolgte hier schnell u. üppig unter gleichzeitiger Steigerung der N-Bindung u. im Verhältnis dazu verstärkter Vergärung der Dextrose. Ggw. von CaCO₃, die sonst für Azotobacterkulturen empfohlen wird, hatte unter den vorliegenden Umständen keinen merklichen Einfluß. (Journ. Agricult. Research 23. 665—77. 1923.) SPIEGEL.

O. W. Hunter, *Eiweißsynthese durch Azotobacter*. Während auf festem Medium gewonnene Azotobactermasse nur 11,81% N enthielt, hatte die aus fl. Medium unter Durchlüftung (vgl. vorst. Ref.) gewonnene 30,56%. Die Ausbeute an Zellen wuchs mit der Menge der im Nährmittel vorhandenen Dextrose, wobei die relativen Mengen von gebundenem N für je 1 g Dextrose in den untersuchten Konz. (0,6—1,1—1,5%) nahe übereinstimmten. Bei Anwendung von Melassen als Energiequelle wurde eine Zellausbeute entsprechend 30,44% der in der Melasse vorhandenen Zucker erreicht, günstiger als mit Dextrose. Es werden dabei sowohl die l. N-Verbb. der Melassen in komplexeres Eiweiß verwandelt, als auch die Melassen als Energiequelle für Assimilation des atmosphär. N₂ benutzt. Zusatz von Stroh zu Dextroslsg. oder Melasse verursachte keine merkliche Steigerung in der Menge des fixierten N. (Journ. Agricult. Research 24. 263—74. 1923. Kansas Agric. Exp. Station.) SPIEGEL.

A. G. Biemond jr., *Einige Bakteriophagenuntersuchungen*. Ultrafiltration mit Benutzung des Bechholdsehen App., zeigt, daß die bakteriophage Wrkg. an corpuskuläre Elemente geknüpft ist. Die Teilchengröße ist bei demselben Bakteriophagen verschieden. Unter 2 von dem gleichen Kranken zu verschiedenen Zeiten gewonnenen bestand der intensiver wirkende aus größeren Elementen. Wie Bakterien ist auch der Bakteriophage gegen ultraviolettes Licht empfindlich, wenn die schützende Wrkg. der Bouillon ausgeschaltet wird. Wie andere Forscher fand auch Vf. keinen Übergang des Bakteriophagen ins Vakuumdestillat, wenn das Überspritzen von Tröpfchen durch eine geeignete Vorr. verhindert wurde. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 103. 681—90. 1924. Delft, Techn. Hochsch.) Sp.

H. Licht, *Untersuchungen über den Einfluß der Bakterien auf die Gallensäuren*. Reinkulturen von 2 Colistämmen, von Bact. faec. alcaligenes, Proteus X 19, Typhus- u. Pyocyaneusbacillen, Streptoc. pyogenes longus u. Staphyloc. aureus vermochten auch bei 14-tägiger Bebrütung mit Galle nicht den nach FOSTER u. HOOPER gasometr. ermittelten Amino-N der Gallensäuren merklich zu verändern. Ebenso wenig gelang dies bei Einw. von Stühlaufrschwemmung, also der gewöhnlich vorhandenen

Darmflora u. Darmfermente. Andererseits wurde in Bestätigung der Angaben von EXNER u. HEYROVSKY (Arch. d. klin. Chirurg. **86**. [1908]) bei Einw. der oben genannten Bakterien, besonders derjenigen der Typhus-Coligruppe, auf Na-Glykocholat enthaltende Bouillon Verminderung der gravimetr. bestimmbaren Gallensäuren festgestellt. Die Veränderungen, welche sonach die Gallensäuren im Darm u. eventuell auch in den Gallenwegen erfahren können, bestehen also jedenfalls nicht in Sprengung der Kuppelungsstelle von Cholsäure u. Glykokoll bzw. Taurin, sondern offenbar in B. gekuppelter Abbauprodd. (Biochem. Ztschr. **153**. 159—64. 1924. Breslau, Univ.)

SPIEGEL.

J. Lucien Morris und **E. E. Ecker**, *Harnsäureabbau durch Bakterien und Schimmelpilze*. (Vgl. MORRIS, JERSEY u. WAY, Amer. Journ. Physiol. **70**. 122; C. 1924. II. 2274.) Faecesaufschwemmung bewirkt in Lsg. von Harnsäure in wenig Tagen beträchtliche Abnahme derselben. Vergleich der Ergebnisse mit u. ohne Zusatz von Desinfizienten macht bakterielle Zers. wahrscheinlich. Von aus Vogelekrementen gezüchteten Bakterienkulturen zeigte außer einem unbekanntem wenig wirksamen Mikroben nur das *Harnsäurebacterium* von ULPANI starke Wrkg. (völlige Zerstörung der Harnsäure in 2—3 Tagen). Für Ggw. eines besonderen uricolyt. Fermentes ergab sich kein Anhalt. Bei Zusatz von Glucose mit oder ohne Glycerin vermochten auch pathogene Schimmelpilze Harnsäure abzubauen, aber schwächer als das genannte Bacterium. (Journ. of infect. dis. **34**. 592—98. Cleveland, Western Reserve univ. school of med.; Ber. ges. Physiol. **27**. 451. 1924. Ref. BARKAN.)

SPIEGEL.

G. Malfitano und **M. Catoire**, *Die Rolle des Eisens bei der Proteolyse durch Aspergillus niger*. Steigende Mengen Fe in der Nährfl. steigern zunächst bis zu einem Optimum die Vitalität u. damit auch die proteolyt. Funktion des Aspergillus. Aber schon bei verlängertem Wachstum u. bei Aufbewahrung des Mycels macht sich ein ungünstiger Einfluß der größeren Fe-Menge auf die proteolyt. Wirksamkeit geltend. (C. r. soc. de biologie **91**. 861—63. 1924.)

SPIEGEL.

E₈. Tierphysiologie.

E. Gley und **J. Cheymol**, *Das Vorhandensein von Jod im venösen Blut der Schilddrüse*. Bei Ziegen gelang die Gewinnung genügender Mengen Blut aus der Schilddrüsenvene, um das J nach KENDALL (Journ. Biol. Chem. **19**. 251; C. 1915. I. 914) in einer Reihe von Verss. zu bestimmen. Abgesehen von 2 Verss., deren Werte aus der Reihe fielen, ergab sich der mittlere Wert zu 0,191 mg für 1000 ccm gegen 0,120 mg im allgemeinen Kreislauf. Bei 2 Tieren konnte das Blut aus beiden Lappen getrennt untersucht werden; die Werte stimmten hier überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 930—32. 1924.)

SPIEGEL.

Herbert Davenport Kay, *Änderungen in der Phosphorverteilung im menschlichen Blut während Ammoniumchloridacidosis*. Nach Einnahme von NH₄Cl treten während der Acidose merkliche Veränderungen in der P-Verteilung ein. (Biochemical Journ. **18**. 1133—38. 1924. Cambridge, Bioch. Lab.)

WOLFF.

Nathan Rosenthal und **George Baehr**, *Paradoxe Verkürzung der Blutgerinnungszeit nach intravenöser Zufuhr von Natriumcitrat*. Nach langsamer intravenöser Injektion von 3—6 mg Citrat in 30%ig. Lsg. ist die Gerinnungszeit des Blutes bedeutend verkürzt (prakt. Anwendung zur Blutstillung). Kein Einfluß auf Blut-Ca-, Fibrinogen- u. Antithrombingehalt. Der Mechanismus dieser Citratwrkg. beruht auf Veränderung der Blutplättchen in vivo, die sehr rasch in großer Zahl zerstört, aber bald wieder ersetzt werden; die bei der Zerstörung freigewordenen Cytzyme kreisen noch lange im Blute. Bei Enten, die keine Blutplättchen besitzen, tritt auf Na-Citrat keine Änderung der Gerinnungszeit ein. Bei Blutkrankheiten mit herabgesetzter Blutplättchenzahl oder vermutlich minderwertiger Be-

schaffenheit der Blutplättchen folgt einer unbedeutenden Verkürzung der Gerinnungszeit nach 24—48 Stdn. bedeutende Gerinnungshemmung. (Arch. of internal med. 33. 535—46. New York, Mount Sinai Hosp.; Ber. ges. Physiol. 27. 358—59. 1924. Ref. BIEHLER.) SPIEGEL.

Allan Beskow, *Die lösende Wirkung des Saponins auf die Plättchen und weißen Körperchen des Blutes in vitro*. Erst bei ziemlich starken Konz., etwa von 0,5% an, bewirkt Saponin in vitro eine deutliche Verminderung der Plättchen, die dann mit wachsender Konz. bis 2% sich bis zum völligen Verschwinden in 12 Stdn. steigert. Bei den weißen Blutkörperchen tritt hingegen auch bei diesen Konz. prakt. keine Verminderung ein. (C. r. soc. de biologie 91. 1092—95. 1924. Upsala, Univ.) SPIEGEL.

Haruyoshi Senga, *Eine vergleichende Studie über Hyperglykämie, durch Coffein, Theobromin und Theocin hervorgerufen*. Bei gleichen Mengen erhöhen Coffein u. Theocin den Blutzuckergehalt stärker als Theobromin. Der Verlauf der Hyperglykämie ist bei allen wesentlich gleich. Auf starke Erhöhung folgt Glykosurie. Da die beiden ersten auch auf das Zentralnervensystem stärker wirken, hält Vf. die hier beobachtete Hyperglykämie für zentral bedingt. (Journ. of oriental med. 2. 109. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 474. 1924. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

Maurice Nicloux und **Georges Fontès**, *Über einige Arten der Bildung von Methämoglobin und über seine Bestimmung*. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. II. 848. Nachzutragen ist, daß die B. von Methämoglobin in den Blutkörperchen leicht bei Schütteln der defibrinierten Blutes in O₂-Atmosphäre mit Al-Pulver erfolgt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 728—41. 1924. Straßburg, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Eric Ponder, *Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Oberfläche und Hämoglobingehalt der Erythrocyten*. Die Bürkersche Formel $\frac{D^2 \pi}{2}$ für die Oberfläche des Erythrocyten berücksichtigt dessen Dicke nicht. Unter Auffassung des Erythrocyten als Rotationsellipsoid, von dem für die beiden Konkavitäten 2 kleine Ellipsoide in Abzug zu bringen sind, gelangt Vf. zu den Formeln:

$$\text{Oberfläche} = 2\pi A_2 + 2\pi AB \frac{\sin h^{-1} \cdot e}{e},$$

$$\text{Volumen} = \frac{4\pi A^2 B}{3} - 2 \left[\frac{4\pi a^2 b}{3} \right],$$

worin $e = \sqrt{A_2 - B^2}/B$ die Exzentrität, A die große, B die kleine Halbachse des Ellipsoids ist, a u. b die großen u. kleinen Halbachsen der zu subtrahierenden kleinen Ellipsoide. Für die Dicke findet er aus der Literatur ca. $\frac{D}{3,3}$, wobei D , wie bei BÜRKER, $= 2a$. Berechnet man von Oberfläche u. Vol. der Erythrocyten verschiedener Säuger, so findet Vf. für den Gehalt an Hämoglobin pro μ^2 Oberfläche nach BÜRKERS Formel eine Variation von $\pm 7,5\%$, nach seiner Formel von $\pm 12\%$, pro μ^3 Vol. von $\pm 28\%$. Die Beziehung $Hb/\text{Vol.} = \text{Konstante}$ könne ebenso gut gelten wie $Hb/\text{Oberfläche} = \text{Konstante}$; beide liegen innerhalb der sehr breiten Fehlerbreite. (Quart. Journ. of exp. physiol. 14. 37—47. Edinburgh, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 355. 1924. Ref. BIEHLER.) SPIEGEL.

Eric Ponder, *Die hämolytische Wirkung der Seifen*. Die Stearate, Palmitate u. Oleate wirken in steigender Reihenfolge hämolyt. Zwischen K- u. Na-Seifen ist kaum ein Unterschied in der Wrkg. vorhanden. Die Zeitverdünnungskurven haben den üblichen logarithm. Typ, die Zeittemperaturkurven den üblichen hyperbol. Die Prozenzhämolysekurven können außer bei Na-Oleat wegen der Opalescenz in den hämolyt. Konz. nicht genügend erforscht werden. Na-Oleat zeigt die übliche

S-Kurve. Serum, Plasma u. auch Hämoglobinlsg. hemmen die lyt. Seifenwrkg., namentlich die der Oleate; sie beschleunigen diese hämolyt. Wrkg. aber, wenn sie zugefügt werden, nachdem die Seife schon auf die Zellen eingewirkt hat. Periodizität ist bei den Seifen nicht zu beobachten. Die Gestaltsveränderungen der Erythrocyten durch die Einw. dieser Seifen sind den durch *Saponin* u. *Gallensalze* verursachten sehr ähnlich. Die Seifenlsgg. verlieren beim Stehen allmählich ihre hämolyt. Kraft. Nach allen Beobachtungen wirken die Seifen wie *Na-Taurocholat*: vielleicht beruht ihre Wrkg. auf einem Angriff auf die Proteinkomponenten der Erythrocyten. (Biochemical Journ. 18. 845—51. 1924. Edinburgh, Univ.) WOLFF.

Kurt Samson, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Serumglobuline des Menschen*. Bei Nachprüfung von Globulinfällungen im Serum, besonders zur Feststellung der verschiedenen Globulinfaktionen u. ihrer Labilitätsverhältnisse mittels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fand Vf. anfangs Kurven, die in keiner Weise erklärbar waren. Dies führte zu neuen Versuchsanordnungen, deren erste Ergebnisse hier wiedergegeben werden. Von Wichtigkeit ist völlig neutrale Rk. der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. Sie ist immer deutlich sauer gegen Lackmus, wenn die h. gesätt. Lsg. durch Kochen hergestellt wird. Vf. behandelt 85 g des reinsten Salzes von MERCK mit 80—90° h. doppelt dest. W. unter Schütteln bis zur möglichst vollständigen Lsg., läßt dann erkalten. Es zeigte sich in verschiedenen Versuchsreihen, daß die maximale Fällung von Globulin beim Neutralpunkte eintritt, so daß man in solcher Versuchsreihe durch Titration bis zum Maximum der Fällung die Alkaleszenz von Blutserum bestimmen kann. Dies ist auch der Fall bei mit Ä. ausgeschütteltem Serum, wo die Fällung an sich stärker ist. Vf. schließt aus seinen Versuchsergebnissen: Der isoelekt. Punkt des Serumglobulins liegt im Neutralpunkt ($\text{pH} = 7$). Als isolabiler Körper ist Globulin in dest. W. unl., aber in Salzlsgg. durch B. von Salzglobulinen I.; diese haben einen anderen isoelekt. Punkt als reines Globulin. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 41. 311—35. 1924. Hamburg-Friedrichsberg, Psychiatr. Univ.-Klin.) SP.

Alessandro Dalla Volta und **Piero Benedetti**, *Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen physikalisch-chemischem Zustand und biologischer Aktivität menschlicher Sera. Die Inaktivierung der Sera durch Äthylalkohol*. Sowohl verd. A. als dest. W. verursachen in frischen menschlichen Seren Trübung u. Flockung, dest. W. auch in inaktivierten, wo mit A. höchstens leichte Opaleszenz eintritt. Dieser wirkt nur innerhalb bestimmter Serumverdünnungen (1 : 5 bis 1 : 80). Sowohl A. als W. bewirken innerhalb gewisser Serumverdünnungen, bei beiden verschieden, Zerstörung der komplementären Eigenschaften. Besonders beim A. konnte nachgewiesen werden, daß dies mit physikal.-chem. Zustandsänderungen des kolloiden Systems zusammenhängt. (Arch. di scienze biol. 5. 287—307. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 459. 1924. Ref SELIGMANN.) SPIEGEL.

G. Izar und **S. Fortuna**, *Über den Einfluß kleiner Zuckergaben auf die komplementablenkende und agglutinierende Wirkung des Blutserums*. Bei *Luetikern* drückt Einnahme von 100—200 g Saccharose per os die aspezif. Komplementbindungsfähigkeit des Blutserums herab bei Erhöhung der spezif. Ablenkungsfähigkeit. Ähnlich wirkt subcutane Einspritzung von 10 ccm 4,7%ig. Glucoselsg. (gleiche Mengen isoton. NaCl-Lsg. oder 10%ig. Eiereiweißlsg. sind wirkungslos). Ebenso wurde (bei *Maltafieber*) Zunahme der spezif. agglutinierenden Wrkg. durch Zuckergaben festgestellt. Bzgl. der Komplementablenkungsfähigkeit ergab sich Begünstigung der Wrkg. durch am vorhergehenden Tage verabreichte Abführmittel, bzgl. der Agglutination nicht. (Klin. Wchschr. 3. 2196. 1924. Catania, Univ.) SPIEGEL.

C. H. Andrewes, *Eine unerklärte Diazofarbreaktion in Urämieseren*. Schwere Urämiesera gaben bei der indirekten Rk. nach HYMANS VAN DEN BERGH statt der typ. Rosafärbung orangelederfarbene, bei Stehen verstärkt, bei Alkalisieren kirschrot, dann rasch verschwindend. Bedingung für diese Rk., die in wss. Lsg. nicht

deutlich u. in alkoh. Lsg. viel langsamer als die echte Diazork. auftritt, ist schwerste Niereninsuffizienz mit > 200 mg Rest-N in 100 cem. Der dafür verantwortliche Körper konnte bisher nicht festgestellt werden. (Lancet 206. 590—91; Ber. ges. Physiol. 27. 365. 1924. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

James Fitton Couch, *Die Entwicklung der chemischen Terminologie. VIII. Toxin.* (VII. vgl. Amer. Journ. Pharm. 95. 806; C. 1924. I. 993.) Die verschiedene Bedeutung des Ausdruckes Toxin wird besprochen. Die Ausdrücke Phytotoxin, Zootoxin D u. Ptomain werden erläutert u. Vorschläge zur Einschränkung ihrer Bedeutung werden gemacht. Der Ausdruck Toxalbumin sollte vermieden werden; er ist unnötig u. setzt Proteinnatur für die Toxine voraus, die durch die moderne Kenntnis dieser Stoffe nicht bestätigt wird. (Amer. Journ. Pharm. 96. 746—51. 1924.) DIETZE.

Corbet Page Stewart und **John Burdon Sanderson Haldane**, *Experimentelle Veränderungen des Calciumgehaltes menschlichen Serums und Harns.* Der Ca-Gehalt menschlichen Serums kann um 10—20% durch Zufuhr von CaCl_2 oder NH_4Cl , durch Einatmung von 6—7% CO_2 oder durch forciertes Atmen erhöht, durch Zufuhr von 10—20% NaHCO_3 erniedrigt werden. Der Ca-Gehalt des Harns steigt nach NH_4Cl -Gaben; durch NaHCO_3 wird er wenig beeinflusst. (Biochemical Journ. 18. 855—57. 1924. Cambridge, Bioch. Lab.) WOLFF.

K. Kiesel, *Oberflächenspannung und oberflächenaktive Stoffe.* Vf. konnte nachweisen, daß die Tropfen des Harns, also auch jeder oberflächenaktive Stoffe enthaltenden Fl., um so größer werden, je kürzer die Zeit ist, in der jeder Tropfen sich bildet, daß demnach das Tropfengewicht eine parabol. Funktion der Tropfenbildungszeit ist. Als Ursache sieht Vf. die Adsorption der oberflächenaktiven Stoffe an der wachsenden Tropfenoberfläche an. Ein ganz ähnliches Verh. zeigt W., das demnach aus verschiedengradig assoziierten H_2O -Molekülen besteht. Mit Hilfe der Auswertung der Funktionskurve: Tropfenbildungszeit-Tropfengewicht konnte gezeigt werden, daß die Tropfengewichte verschiedener Harne dann prakt. vergleichbar sind, wenn ihre Ermittlung bei genau derselben Tropfenbildungszeit erfolgt. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wird die stalagmometr. Methode erst sicher brauchbar. Die Oberflächenspannung im Harn kann kein einfacher Vorgang sein, sondern ist ein mehrteiliger Prozeß. Es muß beim Harn unterschieden werden zwischen den im eigentlichen Sinne oberflächenaktiven Körpern, die im W. u. Harn grundsätzlich gleiche Wrkg. äußern u. den nur mittelbar oberflächenaktiven Körpern, die nur im Harn die Oberflächenspannung vermindern. Wenn die letzteren auch heute noch nicht genau bekannt sind, so sind sie doch von wohlbegrenzter Stofflichkeit, denn Vf. konnte sie durch Kohle, Cellulose u. auch durch den Schaum des eigenen Harns in einer Form adsorbieren, die der Adsorptionsisotherme entspricht. Ein geringer Teil der Oberflächenwrkg. kann auf das n. Vorhandensein gewisser Krystalloide zurückgeführt werden, etwa $\frac{1}{10}$ der Aktivität sind ursächlich noch nicht aufgeklärt. Sehr vieles spricht für die Kolloidnatur dieser Substanzen, die wesentliche Stoffwechselprod. der Zelle sind. Es konnte gezeigt werden, daß bei gewissen Krankheiten die Oberflächenaktivität des Harns nicht nur quantitativ von der Norm abweicht, sondern auch, beispielsweise bei Morbus makulosus, ein qualitativ verschiedenes Verh. zeigt. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 32. 697—98. 1924. Gaildorf.) FRANK.

Laignel-Lavastine und **R. Cornélius**, *Wasserstoffzahl des Harns und Titration der organischen Säuren des Harns bei Angst- und Depressionszuständen.* Die Steigerung des Gehaltes an organ. Säuren bei derartigen Zuständen (vgl. C. r. soc. de biologie 89. 160; C. 1923. III. 950) wurde durch fortgesetzte Unterss. bestätigt. Dabei ist namentlich auch das Verhältnis der organ. Säuren zum Harnstoff erhöht. Die direkte colorimetr. Best. der $[\text{H}^+]$ zeigte Hypoacidität des Harns an, die wahr-

scheinlich einer Alkalose des Blutes entspricht. (C. r. soc. de biologie 91. 872 bis 873. 1924.) SPIEGEL.

Wm. O. Moor, *Über Urochromogen und Urochrom, nebst einem weiteren Beitrag zur Kenntnis des U-Stoffes*. Zu der Best. von Urochromogen nach WEISZ (Biochem. Ztschr. 112. 61; C. 1921. I. 375) weist Vf. darauf hin, daß eine Gelbfärbung auch von n. Harn mit KMnO_4 durch in kolloidaler Lsg. gehaltenes $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ herbeigeführt wird. Er unterscheidet die „Desoxydationskraft“ des Harnes von der „Reduktionskraft“. Die letzte äußert sich z. B. gegenüber $\text{FeCl}_3 + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. gegenüber Phosphorwolframsäure, während jene, wie sie sich gegenüber KMnO_4 äußert, noch besteht, wenn jene beiden Rkk. nach Zusatz einer gewissen Menge KMnO_4 verschwunden sind, allerdings so, daß KMnO_4 nur noch langsam entfärbt wird. Genau wie der Harn verhält sich nun bei allen genannten Rkk. der U-Stoff, die vom Vf. kürzlich (Biochem. Ztschr. 149. 575; C. 1924. II. 1701) neben Harnstoff gefundene Substanz. Auch quantitativ hängt hauptsächlich von ihrer Menge die Desoxydationskraft des Harnes ab. Sie ist nach Meinung des Vfs. der quantitativ bedeutendste organ. Bestandteil des Harnes, von ihm in einem der untersuchten Harne auf ca. 2,33% geschätzt u. von weitgehender biolog. u. patholog. Bedeutung, wofür namentlich das Verhältnis zum kristallin. Harnstoff in Betracht kommt. Dieses läßt sich ungefähr ermitteln durch Best. der Desoxydationskraft des alkoh. Extraktes gegen KMnO_4 , von dem 100 Gewichtsteile U 134,5 Gewichtsteile desoxydieren, während Harnstoff indifferent ist. N. Harne geben mit NH_3 u. Phosphorwolframsäure sowie mit $\text{FeCl}_3 + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ kräftige Blaufärbungen, deren Intensitätsverminderung auf krankhaften Zustand des Organismus hinweist. — Ein quantitativ recht wesentlicher Bestandteil des Harns ist ferner das Urochrom, von dem Vf. aus 3 Harnen 0,32—0,4—0,28% nach näher angegebener Methode isolieren konnte. Es ist in A. ganz unl. (Biochem. Ztschr. 153. 19—38. 1924. Leningrad.) SPIEGEL.

John Addyman Gardner, *Über den Cholesteringehalt von Galle, Blut und Fleisch des Flußpferdes*. Die Galle ist fettarm, enthält aber freies u. verestertes Cholesterin. Der Gesamtcholesteringehalt betrug in dem untersuchten Falle 0,47% der gesamten festen Substanz. Der in Ä. l. Teil der festen Gallenbestandteile enthielt 6,54% freies u. 0,126% verestertes Cholesterin. Der in A. unl. Anteil betrug 0,001 g Cholesterin, zumeist wohl in Esterform. Der in W. u. A. l. Teil betrug 0,0062 g Cholesterin, hauptsächlich wohl als Ätherschwefelsäure, konnte aber nicht ausgeäthert werden, u. das Cholesterin war nur durch Säurehydrolyse in Freiheit zu setzen. Dieses betrug etwa 74% des gesamten Estercholesterins. Der Prozentsatz an gesamtem Cholesterin ist in dieser Galle viel niedriger als die Werte für die Blasengalle bei Haustieren, z. B. der Kuh. Die Mengen an freiem u. Estercholesterin in Blut u. Fleisch befanden sich innerhalb der Grenzen für Pflanzenfresser. (Biochemical Journ. 18. 777—84. 1924. St. Georges Hosp., Bioch. Lab.) WFF.

Robert Henry Aders Plimmer und **John Lowndes**, *Die Änderungen im Kalkgehalt des Hühnerreies während der Entwicklung*. Der Ca-Gehalt des Eies beträgt durchschnittlich 0,04 g, er steigt während der Entw. des Hühnchens auf 0,20 bis 0,25 g. Der erste Anstieg erfolgt am 11. Bruttage, dann täglich um 0,02 g, bis das Hühnchen ausgebrütet ist. Ähnlich bei Tauben. Ca- u. CO_2 -Gehalt der Eischale können stark schwanken. Auch die Schalenhaut hat einen erhöhten Ca-Gehalt während der Brutzeit; Ca passiert demnach diese Membran. Schalenlose Eier enthalten mehr Ca, als für die Entw. des Embryos nötig ist. Die Schale ist also wichtiger zum Schutze vor Wasserverlust. (Biochemical Journ. 18. 1163—69. 1924. London, St. THOMAS Hosp. Med. School.) WOLFF.

L. F. Meyer und **E. Nassau**, *Experimentelle Untersuchungen über den Vitamin-gehalt der Milch*. Frische, aus einem Kuhstall bezogene u. durch keine Zusätze veränderte Milch wurde im Vergleich mit Berliner-Kindermilch an Meerschweinchen

verfüttert. Die Tiere erhielten täglich 50—75 cem der Milch neben etwas Hafer. Es zeigte sich, daß die frische Kuhmilch bei einer Versuchsdauer von vielen Wochen neben Hafer verfüttert, Meerschweinchen vor Skorbut schützen u. n. Wachstum u. Gedeihen der Tiere gewährleisten kann. Diese Tatsache spricht für einen nicht geringen Gehalt frischer Milch an C-Vitaminen. Ganz anders verhielt sich die Berliner Kindermilch, die besonders für Säuglingsernährung empfohlen wird. Sämtliche mit dieser Milch gefütterten Vers.-Tiere erkrankten binnen 3 Wochen an Skorbut u. gingen, wenn der Vers. nicht bald abgebrochen wurde, zugrunde. Ebenso verhielt sich die gewöhnliche Berliner Marktmilch u. die sogenannte bionisierte Milch, die, fein verstaubt kurz auf 72° erhitzt, die Vitamine angeblich schonen soll. Als prakt. Folgerung dieser Verss. gaben Vff. C-Vitamine in Gestalt von Fruchtsäften den Kindern ausgiebiger als früher u. sorgten für Beschaffung frischer Kuhstallmilch. Der Meerschweinchen-Skorbutvers. sollte ganz allgemein unter die Qualitätsprüfungen der Milch aufgenommen werden. Die Fähigkeit der Milch zur Skorbutverhütung leidet durch die Sterilisation, einmaliges oder wiederholtes Pasteurisieren nach verschiedenem Verf., Zusatz von Na_2CO_3 u. H_2O_2 . Es konnte ferner festgestellt werden, daß eine längere Aufbewahrung frischer Kuhstallmilch in eisgekühltem Zustande, 24—36 Stdn. lang, ihr nichts von der skorbutschützenden Kraft wegnimmt. Schädigend wirken aber alle Maßnahmen, durch die die Milch erhitzt u. oxydiert wird, auch das Durchleiten atmosphär. Luft, auf das C-Vitamin ein. Da die Milchkonservierung in den Großstädten eine unabwendbare Notwendigkeit ist, bleibt vorläufig nur übrig, den Mangel der Milch durch möglichst frühzeitige Zulage C-Vitaminreicher Nahrungsstoffe zu ergänzen. Die Frage der Ziegenmilchanämie wurde gleichfalls durch einen Meerschweinchenvers. zu klären versucht. Die frische Milch einer mit Grünfutter genährten Ziege war nicht imstande, den Skorbut der Meerschweinchen zu verhüten. Es scheint sich demnach um eine tropophen. u. nicht um eine tropotox. Wrkg. der Ziegenmilch zu handeln. (Klin. Wechschr. 3. 2132—35. 1924. Berlin, Waisenhaus.)

FRANK.

J. Kahn und G. Yaure, *Zur Frage der Entstehung der Reaktion des Magensaftes bei der Verdauung.* Die [H] wurde bei Hunden gleichzeitig im großen u. im nach PAWLOW isolierten Hundemagen geprüft. Die Rk. im Magen während der Verdauung entsteht infolge der Alkalisierung der sich absondernden Säure durch verschiedene Faktoren. Der zurückdringende Duodenalsaft hat hier bei der Einstellung der optimalen Rk. scheinbar keine Bedeutung. Diese Einstellung scheint von den in der Nahrung befindlichen Eiweißkörpern u. von den im Magen befindlichen Schleim abhängig zu sein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 119—22. 1924. Moskau, Inst. f. biol. Physik.)

WOLFF.

Samuel Andrews, Florence Beattie und Thomas Hugh Milroy, *Der Säure-Basenwechsel im willkürlichen Saugermuskel.* Pferdemuskelpreßsaft hat bei 18° pH 7,18—6,77, erhitzter 6,63—6,18 unter Zunahme des anorgan. Phosphates, die konstanter ist als der Milchsäureanstieg. Die entsprechenden Werte für Hundepreßsaft betragen 7,14—6,20 bzw. 6,69—6,07 mit gleichen Änderungen in der Zus. — Im Preßsaft des gefrorenen Muskels sind mindestens drei Systeme vorhanden, die Basen in leicht verfügbarer Form tragen, nämlich anorgan. Phosphat, die Vorläufer des organ. Phosphats u. die kolloiden oder Proteinsalze. Die beim Erhitzen gebildete Milchsäure holt sich ihre Base aus diesen Systemen. Wenn mit der Säurebildung kein Anstieg des anorgan. Phosphats einhergeht, vermindert sich die Pufferungsfähigkeit. (Biochemical Journ. 18. 993—1008. 1924. Belfast, Univ.) WFF.

Hermann Bernhardt, *Zur Frage des Mineralstoffwechsels bei der Acidose, zugleich ein Beitrag zur Therapie rhachitischer Knochenverkrümmungen.* NH_4Cl per os ruft eine Acidose hervor. Verfolgt man dabei im Bilanzvers. den Ca-Haushalt, so zeigt sich, daß bei kleinen Dosen die Ca-Ausscheidung im Urin steigt, ohne daß

die Ausscheidung durch den Darm sich wesentlich ändert. Bei großen Dosen steigt aber auch diese beträchtlich an bis zur negativen Ca-Bilanz. Das Mg verhält sich etwa wie Ca, wird aber später angegriffen u. bei Aussetzen des NH_4Cl sofort wieder retiniert. (Ztschr. f. klin. Med. 100. 735—41. 1924. Berlin, Charité.)

WOLFF.

Herbert Davenport Kay und **Robert Robison**, *Die Rolle der Phosphate im Kohlenhydratstoffwechsel. I. Die Wirkung des Muskelenzyms auf die organischen Phosphorverbindungen des Blutes. II. Die Wirkung von Insulinzufuhr auf die Verteilung von Phosphorverbindungen in Blut und Muskel.* Die Phosphorsäureester des Blutes wurden mittels des Muskelenzyms untersucht, welches Hexosediphosphorsäureester hydrolysiert, aber nur selten auf Hexosemonophosphorsäureester einwirkt. Ein Ester vom Typ der Hexosediphosphorsäure dürfte im Blute vorkommen. Es ist aber sicher, daß der größere Teil der organ. Phosphate, der vom Knochenenzym hydrolysierbar ist, durch Muskelenzym nicht gespalten wird. In dieser Hinsicht genügt der Ester der wichtigen Bedingung eines spezif. Substrates im Schema der Ossifikation. — Durch *Insulin* werden organ. Phosphorsäureester in den Blutkörperchen synthetisiert auf Kosten des anorgan. Phosphates, das ursprünglich im Blut vorhanden ist, u. aus solchem, das aus dem Gewebe herangezogen ist. Diese Ester sind hauptsächlich von dem Typ, der durch Knochenenzym nicht hydrolysiert wird, aber es ist möglich, daß Zucker oder ein Zuckerderivat in ihr Mol. eintritt. Auf der Grundlage von 1 Mol. Glucose pro Atom P dürfte die veresterte Phosphorsäure etwa 40% des gleichzeitig aus dem Blut verschwindenden Zuckers in Anspruch nehmen. Nach Insulinzufuhr wurden keine Veränderungen des anorgan. Phosphates oder des gesamten säurel. P in der Muskulatur gefunden, jedoch steigen die hydrolysierten Phosphorsäureester (Lactacidogen-P) um 50% an bei 3-std. Autolyse des bei 38° mazerierten Muskels. Das Phosphat für diese ansteigende Lactacidogenmenge stammt sicher aus anderen P-Verbb. der Muskeln; jedoch ist der Ursprung der entsprechenden Kohlenhydratkomponente unklar. (Biochemical Journ. 18. 1139—51. 1924. Cambridge, Biochem. Lab.; Biochem. Departm. Lister-Inst.)

WOLFF.

F. Plattner, *Zur Frage der Ausscheidung saurer Farbstoffe durch die Leber.* In mit eiweißfreier Indigocarmin-Ringerlsg. durchströmten Froschlebern tritt bei verschlossenen äußeren Gallenmengen keine Färbung der Gallencapillaren u. der Blasengalle auf. Bei eiweißhaltiger Lsg. u. sonst gleichen Bedingungen färben sich nur die Gallencapillaren. Diese Färbung tritt bei Gallenblasenfisteln mit eiweißhaltigen wie -freien Lsgg. ein; die Fistelgalle ist gefärbt u. enthält den Farbstoff in höherer Konz. als die Durchströmungsl. Die Konzentrierung des Farbstoffes läßt sich durch Narkose verhindern. (PFLÜGERS Arch. 206. 91—100. 1924. Kiel, Physiol. Inst.)

WOLFF.

Madge Kaye und **Dorothy Jordan Lloyd**, *Über die Biochemie der Haut und die chemische Grundlage der Hautquellung.* Die Hautfibrillen u. -fasern sind in die interfibrilläre Fl. eingebettet, die in ihren Eigenschaften den Plasmaproteinen ähnelt. Bei Hauttrocknung mit Albuminkoagulation, also bei Temp. über Blutwärme, bei starkem Licht, bei Ggw. von A. bei Zimmertemp., bilden die interfibrillären Proteine einen nicht quellenden, unl., nicht elast. Nd. um die Fasern, u. die Wasserabsorptionsfähigkeit der Haut ist vermindert. Solche Haut erweicht nicht, wenn sie in W. eingeweicht wird. Substanzen, die denaturiertes Albumin zerstreuen oder zerstören, wie *Na-Citrat* oder *Trypsin*, entfernen diese koagulierte interfibrilläre Substanz; so vorbehandelte Haut hat dann wieder eine größere Wasserabsorptionsfähigkeit, wenn auch noch nicht die n. Bedingungen erfüllt werden. Frische Haut absorbiert auch stärker W. als solche, die bei 0° mit A. dehydriert ist. Haut, die bei 37° oder darunter getrocknet ist, kann dem n. Zu-

stande der Wasserabsorption durch Behandlung mit Trypsin näher gebracht werden. Das Trocknen greift demnach weniger die Fibrillen als die interfibrillären Proteine an. Die kolloidale Hautquellung beruht auf dem Netzwerk der Hautfasern. Diese enthalten alles *Collagen*. Die Hautquellung in Säure wie in Alkali beruht auf der B. ionisierbarer Collagensalze. Die Aufnahme von Säure u. Alkali wird durch die Struktur nicht beeinflusst. Quellung in saurer Lsg. beruht auf der Ggw. freier NH_2 -Gruppen in der Haut. Entfernung dieser Gruppen mindert die absorbierte u. gebundene Säuremenge. (Biochemical Journ. 18. 1043—57. 1924.) WOLFF.

J. Ten Cate, *Der Kaliumgehalt der Durchströmungsflüssigkeit und die Wirkung der Erregung des Vago-Sympathicus auf das Froschherz*. Am isolierten u. am in situ belassenen Herzen kann man bei K-freier Ringerlsg. zwei bestimmte Perioden unterscheiden. In der ersten ist die Vaguswrkg. am Herzen verstärkt wie bei K-armen Durchströmungsverss. Wenn durch längere Durchströmung die K-Verarmung des Herzens zunimmt, beginnt die zweite Periode, in der die Vaguswrkg. schwächer wird u. schließlich aufhört. Es besteht eine gewisse Abhängigkeit von der Jahreszeit. Individuelle Schwankungen hängen vom jeweiligen K-Gehalt des Herzmuskels ab. Die Wrkg. des Sympathicus ist unabhängig vom K-Gehalt der Durchströmungsfl. (Archives néerland. d. Physiol. d. l'homme et des animaux 9. 558—72. 1924. Amsterdam, Univ.) WOLFF.

Dietrich Jahn, *Über den Einfluß von Ionen auf die Erregbarkeit des Nerven durch Momentan- und Zeitreize*. Die Erregbarkeit des Nerven gegenüber Momentan- u. Zeitreizen wird durch chem. u. physikal.-chem. Einflüsse stets verändert, zumeist im gleichen Sinne, aber fast niemals im gleichen Maße. Daher verändern sich meist die Reizungsdivisoren gegenüber der Norm; sie werden z. B. durch hypoton. Fl. erhöht, durch hyperton. vermindert. Bemerkenswert ist, daß *KCl*, *RbCl*, *UO₂(NO₃)₂* u. *Th(NO₃)₄* bei kurzer Einwirkungsdauer die Erregbarkeit des Nerven gegenüber Momentan- u. Zeitreizen durchaus in gleichem Maße steigern. Durch Überführung des Nerven in Ringerlsg. ist die Wrkg. der Salze nicht immer rückgängig zu machen, namentlich bei Ca^{++} . Bei länger dauernder Einw. aller angewandten Salze u. Lsgg. wird die Erregbarkeit des Nerven geschädigt, bis aufgehoben; sie bleibt nur in Ringerlsg. für lange Zeit unverändert erhalten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 66—80. 1924. Freiburg i. Br., Univ.) WOLFF.

Susumu Maki, *Über die Wirkung radioaktiver Substanzen auf den isolierten Uterus*. In K-freier Salzlsg. arbeitet der isolierte Schweineuterus bald unregelmäßig, allmählich erschläft das Organ. Bei K-Zusatz in physiol. Menge tritt nach ca. 5 Min. wieder die n. Tätigkeit für viele Stdn. ein. Einw. von Ra-Strahlen auf den in K-freier Lsg. suspendierten Uterus führt zu kleinen, unregelmäßigen Kontraktionen nach 1—20 Min., aber nur vorübergehend; dagegen tritt bei K-Zusatz wieder vollkommene Erholung ein. Bei Fehlen von Ca in der Tyrodelsg. steht der Uterus sofort still. Einw. von Ra kann dann kleine, unregelmäßige Kontraktionen auslösen, jedoch das Ca nicht ersetzen. Bei Ggw. n. Tyrodelsg. bewirken Ra-Strahlen eine Beschleunigung u. Regulierung seiner Tätigkeit; die einzelnen Kontraktionen werden dabei kleiner. Die Wrkg. des Ra ähnelt dabei durchaus der von Pilocarpin u. Physostigmin. Auch 2-std. Einw. schädigt nicht. Ebenfalls muscarinartige Einw. am isolierten Esulentenherzen; Beseitigung durch *Atropin*. *RaTh* verursacht am Uterus schon in der Konz. $1:2,5 \cdot 10^{-14}$ Beschleunigung u. Verkleinerung der Kontraktionen. Die verschiedenartigsten Verdünnungen vermögen keine Erholung des durch K-Mangel geschädigten Organs herbeizuführen. *Urannitrat* u. *Thoriumnitrat* konnten K nicht ersetzen. In n. Tyrodelsg. wirken beide in Konz. von ca. 1:100000 regulierend auf spontan unregelmäßige Uterusbewegungen ein. K ist nach all diesen Verss. also nicht durch radioakt. Substanzen

ersetzbar. (Biochem. Ztschr. 152. 211—27. 1924. Würzburg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

J. J. Bouckaert, *Einfluß des Äthylens auf Atmungsstoffwechsel, Blutdruck und isoliertes Herz*. Die Ausscheidung von CO₂ ist während tiefer Anästhesie durch C₂H₄ im Mittel um 15% vermindert, steigt nach Aussetzen des Mittels allmählich schnell wieder zur Norm. Vol. u. Schnelligkeit der Atmung steigen mit der Dauer der Anästhesie, C₂H₄ behindert also das Atmungszentrum nicht. Die Temp. wird erniedrigt, steigt aber nach Aussetzen schnell wieder. Isolierte Herzen von Frosch u. Kaninchen wurden in keiner Weise beeinflußt. Wiederholte Anästhesien durch C₂H₄ hatten keinen nachteiligen Einfluß auf den Allgemeinzustand. (C. r. soc. de biologie 91. 907—9. Gand, Univ.) SPIEGEL.

E. Vartia, E. Loveson und A. Korhonen, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung schwach konzentrierten Alkohols*. Selbstverss. der Vff. lassen erkennen, daß unter ungünstigen Bedingungen (große Mengen Bier in kurzer Zeit auf nüchternen Magen neben wenig ausreichender Nahrung) Bier mit 2,74% A. eine geringe Hemmung auf Präzisionsarbeitsleistung (Einfädeln von Nähnadeln) üben kann, solches von 1,73 u. 2,08% nicht mehr. (Finska läkaresällskpets handlingar 66. 246—65. Helsingfors, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 470—71. 1924. Ref. SCHOLZ.) SPIEGEL.

Charles C. Haskell, J. E. Rucker und W. S. Snyder, *Der Wert des Coffeins als Antidot des Morphins*. Gleichzeitige oder vorherige Gaben von Coffein erhöhten bei Katzen, Meerschweinchen u. weißen Mäusen die Empfindlichkeit gegen Morphin. Vielleicht spielt hierbei ungünstiger Einfluß auf das Herz eine Rolle. (Arch. of internal med. 33. 314—20. Charlottesville, Med. coll. of Virginia; Ber. ges. Physiol. 27. 475. 1924. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

Harold N. Ets, *Einige chemische Änderungen des Blutes durch Arzneistoffe*. III. *Phlorhizin*. Bei Hunden erzeugt *Phlorhizin* Hypoglykämie, Zunahme der Lipoide u. des Cholesterins im Blut, Abnahme der Alkalireserve u. der p_H, Zunahme des Niechweiß-N. (Amer. Journ. Physiol. 70. 240—46. 1924. Chicago.) MÜLLER.

H. Rosenberg, *Über Santonin*. Zusammenstellung der pharmakolog. Wrkgg. des Santonins. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 32. 695—97. 1924. Berlin, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

David L. Drabkin und D. J. Edwards, *Die Erzeugung von Anhydrämie durch Insulin*. Bei experimenteller Hypoglykämie, die durch *Insulin* erzeugt wird, nimmt der Blutfarbstoffgehalt des Blutes (in %) zu, zugleich damit die Blutzellenzahl, während das Plasmavolumen abnimmt. Das Blut wird also sicher eingedickt. — Tritt dieser Verlust an Blutflüssigkeit schnell ein, so sieht man eine Reihe von Schockerscheinungen (Kreislauf), die mit dem Namen „Hypoglykäm. Reaktion“ unrichtig bezeichnet sind. Um auszudrücken, daß die gefährliche Allgemeinwrkg. des Insulins nicht allein durch das Sinken des Blutzuckers hervorgerufen wird, schlagen Vff. den Namen „Hyperinsulin dyshexia“ vor. — Sie tritt besonders leicht ein, wenn der Organismus schon an sich wasserarm ist. (Amer. Journ. Physiol. 70. 273—82. 1924. New York City.) MÜLLER.

Albert A. Epstein, Nathan Rosenthal, Eugenia H. Maechling und Violet de Beck, *Studien über die Beziehung der inneren zur äußeren Sekretion des Pankreas*. I. *Biochemische Studie über die Art der Wirkung von Trypsin auf Insulin*. 0,003 mg gereinigten *Trypsins* inaktiviert 1 Einheit *Insulin*, u. zwar fast sofort bei 3, 18 u. 37,5° u. bei p_H über 4,6. — Reaktivierung durch Ansäuern bis zu p_H unter 4,6 gelingt noch nach 42 Stdn. Einw. von *Trypsin* bei 37,5°. Das Prod. der Rk. von *Trypsin* u. *Insulin* hat noch die proteolyt. n. Labfermentartige Eigenschaft des *Trypsins*. — Blutserum verhindert die Wrkg. von *Trypsin* auf *Insulin* nicht. Sie ist sicher keine proteolyt. — Diese Inaktivierung des *Insulins* kann unter gewissen

Bedingungen auch im Organismus auftreten. (Amer. Journ. Physiol. 70. 225—39. 1924. New York City.) MÜLLER.

Pagel, *Erfahrungen über ein neues Schlafmittel „Noctal“*. Noctal, (Herst. I. D. RIEDEL, Berlin) eine in W. fast unl., in Alkali u. organ. Lösungsm. l. Isopropylbrompropenylbarbitursäure ($C_{10}H_{13}N_3O_3Br$), bewährte sich als leichtes, ungefährliches Schlafmittel bei nervöser Schlaflosigkeit. Nach Schlafentiefe u. Schlafdauer geschätzt entsprechen im Effekt 0,1 Noctal etwa 0,3 Veronal, 0,5 Adalin u. 1,0 Chloralamid. In einzelnen Fällen erschienen 0,2 Noctal noch 0,3 Luminal überlegen. (Therapie d. Gegenwart 65. 526. 1924. Offenbach, Stadtkrankenh.) FRANK.

M. Wakamatsu, *Über den Einfluß der Hitze auf die anästhesierende Wirkung des Cocains*. Die Wrkg. von Lsgg. des Chlorhydrats nimmt bei 100° in 10 Min. nur wenig ab, in 30 Min. ziemlich auffallend, in 2 Stdn. sehr deutlich. Nach Zusatz von NaOH zur Lsg. des Chlorhydrats ist die pharmakolog. Wrkg. viel schneller, die Giftwrkg. (für Mäuse) nicht größer, die Zersetzlichkeit in Hitze aber viel größer. (Acta dermatol. 2. 367—78. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 477. 1924. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

Hakan Rydin, *Der Einfluß gewisser Narkotica auf die Herzwirkung des Acetylcholins*. Chlf., Ä. u. Chloralhydrat verstärken in sehr schwachen Dosen erheblich die Hemmwrkg. des Acetylcholins auf das Froschherz, bewirken dagegen in starken Dosen Hemmung u. selbst völlige Aufhebung dieser Wrkg. Ihre Einflüsse sind vollständig reversibel. (C. r. soc. de biologie 91. 1098—1101. 1924. Upsala, Univ.) SPIEGEL.

W. Hellenbrand und **G. Joachimoglu**, *Über die antiseptische Wirkung des Sublimats in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstante*. $HgCl_2$ ist in je 100 ccm der folgenden Fl. in den angegebenen Mengen l.: Bzl. 0,1 g, Ä. 9 g, Chlf. 0,1 g, Nitrobenzol 1,2 g, Glycerin 5,1 g. In den Fl. mit niedriger Dielektrizitätskonstante (Chlf., Bzl., Ä.) bewirkt das gel. Desinficiens keine Erhöhung der antisept. Wrkg. (gegen Milzbrandsporen), wohl aber in denen mit hoher (Nitrobenzol, Glycerin). Dazu paßt auch das bekannte Wachsen der Wrkg. alkoh. $HgCl_2$ -Lsgg. mit dem Gehalte an W., mit dem auch Steigen der Dielektrizitätskonstante einhergeht. (Biochem. Ztschr. 153. 131—36. 1924.) SPIEGEL.

G. Joachimoglu und **N. Klissiunis**, *Weiteres über die antiseptische Wirkung einiger Quecksilberverbindungen*. Wie bei $HgCl_2$ (vgl. JOACHIMOGLU, Biochem. Ztschr. 134. 489; C. 1923. I. 854) wird auch bei $HgBr_2$ u. $Hg(CN)_2$, die antisept. Wrkg. stark durch die [H] beeinflußt, mit deren Zunahme wachsend. Durch Zusatz von NaBr wird die Wirksamkeit von $HgBr_2$, durch Zusatz von KCN diejenige des $Hg(CN)_2$, herabgesetzt. Der Einfluß der DE. des Lösungsm. tritt bei $HgBr_2$ nicht so scharf hervor wie bei $HgCl_2$ (vgl. vorst. Ref.). Zwar ist im Gegensatz zu den Lsgg. in Nitrobenzol u. Glycerin (hohe DE.) bei denen in Bzl. u. Ä. keine antisept. Wrkg. nachzuweisen, in Chlf. tritt sie aber trotz seiner niedrigen DE. hervor. Löslichkeit des $HgBr_2$ in je 100 ccm Bzl. 0,3, Nitrobenzol 0,35, Ameisensäure 0,3, Chlf. 0,27, Ä. 7,0, Glycerin 0,3 g. (Biochem. Ztschr. 153. 136—43. 1924. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

I. Boas, *Über Kalkpräparate als Antidiarrhoika*. Bei der Behandlung katarrhal. Darmaffektionen übertrifft $CaCO_3$, zweckmäßig mit $Ca_3(PO_4)_2$ kombiniert, alle sonstigen Antidiarrhoika, besonders die Tanninpräparate, an Wirksamkeit. Das Mittel soll bei n. oder gesteigerter HCl-Sekretion möglichst bei leerem Magen gegeben werden. Besonders bewährte sich die Ca-Medikation bei gastrogenen Diarrhöen, in Kombination mit Pankreaspräparaten bei pankreatogenen Diarrhöen u. bei kindlichen Intestinalkatarrhen. Die Ca-Therapie versagt jedoch bei geschwürigen Prozessen. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1507—8. 1924. Berlin.) FRANK.

C. Levaditi, S. Nicolau, J. Salgue und R. Schoen, *Wirkungsmechanismus des Wismuts bei der Syphilis.* Nach Injektion von *Trepol* in den Muskel wurden zu verschiedenen Zeiten chem. u. histolog. Unterss. vorgenommen. Es zeigte sich, daß Wochen u. selbst Monate nach der Injektion die Resorption des Bi bei weitem noch nicht beendet ist, daß aber nur wenig Bi erforderlich ist, um die Treponemen zu zerstören u. die Schädigungen zur Vernarbung zu bringen. Da der Nachweis selbst kleinster Spuren Bi in den Syphilomen selbst nicht gelang, so muß die Vernichtung der Treponemen in situ durch mit den bisherigen chem. Methoden nicht auffindbare Mengen erfolgen. Nach den histolog. Ergebnissen wird der Mechanismus der Wrkg. folgendermaßen gedeutet: Die injizierte Verb. wird unter dem Einflusse der Leukozyten dissoziiert, das freigewordene Metall tritt in die Konst. gewisser Zelleiweißstoffe u. wird assimilierbar. So modifiziert, kommt das Bi mit den Spirochäten an den spezif. Affekten in Kontakt u. wirkt trotz seiner kleinen Menge auf sie wie bei einem intensiven cytolyt. Prozeß zerstörend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 939—42. 1924.) SPIEGEL.

Erich Schmidt, *Tierexperimentelle Untersuchungen über die Beeinflussung der Nierenfunktion durch intravenös einverleibtes Sublimat und Neosalvarsan.* Bei mit HgCl_2 intravenös behandelten Tieren konnte auf Diuresereiz fast immer wieder eine Beschleunigung des Blutstroms in den Nieren festgestellt werden. Bei Verss. an mit *Neosalvarsan* behandelten Tieren war schon frühzeitig bei Anwendung tox. Dosen eine Schädigung der Gefäße zu beobachten. In Verss. mit dem Linserschen Gemisch (*Neosalvarsan* + HgCl_2) zeigte sich die *Salvarsankomponente* als im Vordergrund der Wrkg. stehend. Es wurde frühzeitige schwerste Gefäßschädigung bei vollkommenem Mangel einer funktionell oder anatom. nachweisbaren Hg-Schädigung beobachtet, es tritt demnach eine hochgradige Entgiftung des HgCl_2 ein. Die Frage, ob durch Kombination des *Neosalvarsans* mit einer anderen Hg-Verb. eine weitere Entgiftung zu erzielen ist, konnte nicht weiter verfolgt werden, dürfte aber auch bei den zu diesen Verss. notwendigen hohen Dosen prakt. bedeutungslos sein. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1512—13. 1924. Tübingen, Univ.) FRANK.

Ed. Arning, *Klinische Erfahrungen mit einem neuen Arsenobenzol-Präparat „Albert 102.“* Klin. Bericht über 2jährige Erfahrungen mit „*Albert 102*“. Es zeigte sich dem *Salvarsan* in der Wrkg. ebenbürtig, in mancher Hinsicht überlegen, das Molekül ist stabiler bei gleicher spirochätocider Kraft. Bei intravenöser Injektion wurden keine Geschmacks- u. Geruchswahrnehmungen beobachtet, ferner keine Magen-Darmstörungen, kein Ikterus, kein Herpes. Bei über 2000 Applikationen wurden niemals schwere Schädigungen, wie Encephalitiden u. Erytheme beobachtet. (Klin. Wchschr. 3. 2135—41. 1924. Hamburg, Univ.) FRANK.

E. Gley und Alf. Quinquaud, *Fortbestehen der gefäßerweiternden Wirkung der Albuminosen beim schilddrüsenlosen Hunde.* Die Ergebnisse der Vff. widerlegen die Ansicht, daß die bezeichnete Wrkg. intravenös gegebener Albumosen durch Steigerung der Schilddrüsensekretion zustande komme. (C. r. soc. de biologie 91. 863—65. 1924.) SPIEGEL.

Fr. Kraus, *Über synthetischen Campher.* „*Campher Schering*“ scheint nach den bisherigen pharmakolog. u. klin. Unterss. dem natürlichen ebenbürtig zu sein. Für Aufnahme in das Arzneibuch müssen noch Methoden zur Prüfung der chem. Reinheit unter Berücksichtigung der verschiedenen Zwischenprodd. bei der Herst. angegeben werden. *Hexeton* scheint sehr wirksam, Vf. rät aber zur Vorsicht in der Dosierung (Anlage von Depots durch intramuskuläre Injektion). (Med. Klinik 20. 733—35. Berlin, Charité; Ber. ges. Physiol. 27. 478. 1924. Ref. HEYMANN.) SPIEGEL.

Carin Viotti, *Die Wirkung des Histamins auf das Herz und die Bedeutung des Atropins in dieser Hinsicht.* Schwache u. starke Gaben Histamin rufen am

überlebenden Herzen von Kaninchen u. Meerschweinchen eine Steigerung der Frequenz, meist auch der Schlaghöhe hervor, mittlere Dosen erniedrigen beide, teilweise nach primärer Erhöhung der zweiten. Nach Atropin erscheint, besonders am Meerschweinchenherzen, die hemmende Wrkg. des Histamins zugunsten der (zumeist verstärkten) motor. Wrkg. unterdrückt. Auf die Herzgefäße wirkt es deutlich verengend, was durch gleichzeitige Anwendung von Atropin eingeschränkt oder ganz verhindert werden kann. Am Kaninchenherzen scheint die Atropinbehandlung eine vorher bestehende motor. Wrkg. des Histamins schwächen zu können. Vf. glaubt, daß die hemmende Wrkg. des Histamins wesentlich durch vagotrope Erregung bedingt ist, ihre Umwandlung in motor. Wrkg. durch Atropin hauptsächlich durch eine Erregung sympathicotropen Ursprungs. (C. r. soc. de biologie 91. 1085—88. 1924. Upsala, Univ.) SPIEGEL.

Harald Lundberg, *Die Wirkung des Hydrastinins auf die Blutgefäße*. Am Lären-Trendelenburgschen Präparat vom Frosch bewirkt Hydrastinin (Chlorhydrat von BAYER) zu 0,3% starke Gefäßverengung, nur langsam reversibel, bei 0,2 u. 0,1% machen sich daneben starke period. Schwankungen des Gefäßlumens bemerkbar. Bei 0,02% ist die Wrkg. unregelmäßiger, tritt zuweilen auch primär Gefäßweiterung auf. Bei noch verdünnteren Lsgg. sind (bis 0,005%) auch noch zuweilen deutliche Verengungen festzustellen. Ca-freie Salzlsg. hemmt das Zustandekommen der Kontraktionen u. stellt, wenn sie in gewöhnlicher Göthlinscher Lsg. eingetreten waren, den n. Zustand schnell wieder her, größerer Ca-Gehalt verstärkt die Verengungswrkg. Atropin verstärkt nur wenig unter bestimmten Verhältnissen. Gleichzeitige Anwendung von Ergotamin (SANDOZ) schwächt die Wrkg. von 0,04 u. 0,02% Hydrastinin erheblich oder hebt sie ganz auf. Nach allem nimmt Vf. an, daß die Wrkg. des Hydrastinins auf direkter Erregung der vaso-konstriktor. Elemente beruht. (C. r. soc. de biologie 91. 1095—98. 1924. Upsala, Univ.) SPIEGEL.

Carin Viotti, *Die Einwirkung von Ergotamin auf das isolierte und überlebende Herz des Säugetieres*. Am Kaninchenherzen bewirken schwache Lsgg. Hemmung der Schlaghöhe oder der Frequenz oder beider, stärkere primär Erhöhung beider, dann aber auch Minderung der Schlaghöhe. Diese anscheinend vagotrope Hemmwrg. tritt am Meerschweinchenherzen bei allen Konz. auf, nur die stärkst angewandte ließ den Einfluß auf die Frequenz vermissen. Bei gleichzeitiger Anwendung von Atropin tritt am Kaninchenherzen durch schwache Konz. von Ergotamin motor. Wrkg., durch starke gar keine hervor u. fehlt solche auch am Meerschweinchenherzen bzgl. der Frequenz. Beim Kaninchen werden die Herzgefäße verengt, nach Atropinisierung aber erweitert, beim Meerschweinchen in beiden Fällen erweitert. (C. r. soc. de biologie 91. 1101—4. 1924. Upsala, Univ.) SPIE.

René van Saceghem, *Wirkung des Hexamethylentetramins (Urotropins) bei tierischen Trypanosomiasen*. Bei Infektionen von Rindern mit *Trypanosoma congolense pecorum* u. *Tr. cazalboni* ließ Urotropin keine trypanocide Wrkg. erkennen. (C. r. soc. de biologie 91. 917—18. 1924. Kisenyi, Lab. vétérin. du Congo.) SPIE.

René van Saceghem, *Vorläufige Mitteilung über die Wirkung des Bismoxyls bei Trypanosomiasen*. Es gelang nicht mit nach LEVADITI u. NICOLAU hergestelltem Bismoxyl in feuchtem oder trockenem Zustande bei mit *Trypanosoma congolense* infizierten Rindern die Trypanosomen im peripheren Blute zum Verschwinden zu bringen. (C. r. soc. de biologie 91. 914—17. 1924. Kisenyi, Lab. vétérin. du Congo et du Ruanda Urundi.) SPIEGEL.

Wolfgang Heubner, *Bemerkung zur Eisentherapie*. Nach früheren, nicht veröffentlichten Verss. von MATSUMURA war die Resorption von Fe als kolloidales Fe(OH)₃ in Lsgg. von Eisenzucker, Ferratin u. FeSO₄ am Hundedarm gleich Null. Trotzdem scheint es nach einem Vers., bei dem gleichzeitig FeSO₄ u. BaCl₂ ge-

gaben wurden, daß vielleicht Ferroionen auch eine resorptionsfähige Form des Fe darstellen. (Ztschr. f. klin. Med. 100. 675—76. 1924. Göttingen, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Tryphon Karantassis, *Über die Giftigkeit von Wolfram- und Molybdänverbindungen*. Wo- u. Mo-Salze scheinen als langsam wirkende Gifte zu agieren, die den Tod unter asphykt. Erscheinungen herbeiführen. Als akut tödliche Gaben für 1 kg Meerschweinchen bei peroraler bzw. subcutaner Einführung ergaben sich von W 0,55 bzw. 0,45 g, von Mo 1,2 bzw. 0,75 g. Für den toxikolog. Nachweis können die Organe direkt verascht werden. In der Asche finden sich beide Elemente als Trioxyde. WO_3 wird durch Schmelzen mit Na_2CO_3 l. gemacht. Die alkal. Lsg. gibt: 1. Mit HCl u. Zn Blaufärbung. — 2. Mit Sn^{++} zunächst Gelbfärbung, dann bei Erhitzen mit HCl blauen Nd. — MoO_3 läßt sich der Asche mit Alkali- oder NH_3 -Lsg. entziehen u. in der erhaltenen Lsg. auf folgenden Wegen charakterisieren: 1. Eindampfen mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 bis fast zur Trockne u. erkalten lassen: intensive Blaufärbung. — 2. Behandlung mit Zn oder Sn nach Ansäuern mit HCl oder H_2SO_4 , Blau-, später Braunfärbung. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 561—67. 1924.) SPIEGEL.

G. V. Bein, *Blausäurevergiftung und akute gelbe Leberatrophie*. Die akute gelbe Leberatrophie wurde zum erstenmale als Folge einer HCN-Vergiftung festgestellt. Diese war entstanden durch Arbeiten in dem schlecht gelüfteten Keller einer 2 Tage vorher mit HCN durchgasten Dampfmühle u. endete letal. (Zentralblatt f. inn. Med. 45. 970—73. 1924. Berlin-Westend, Städt. Krankenh.) SPIEGEL.

Walter B. Meyer, *Zur Klinik der Yohimbinvergiftung*. Klin. Bericht über einen Vergiftungsfall infolge versehentlichen Einnehmens von etwa 1,8 g *Yohimbinmuriat*. an Stelle von Aspirin. Es trat tiefes Koma u. hochgradige Zyanose ein, daneben deutlicher Priapismus. Nach etwa 6 Stdn. befand sich der Patient wieder vollkommen wohl. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1513. 1924. Berlin, Krankenh. Westend.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Bruno Walther, *Hilfsmittel zur Herstellung von Tabletten*. Übersicht über neuere *Tablettenpressen*. (Seifensieder-Ztg. 51. 791—92. 1924. Köln.) K. LINDNER.

Joseph W. E. Harrison, *Halbbarkeitserhöhende Wirkung gewisser Substanzen auf Carrel-Dakinlösung*. Borax, $NaHCO_3$, NaCl, Saccharin, Acetanilid erhöhen die Haltbarkeit *Dakinscher Lsg.* In braunen Flaschen hält sich nach KELLY bereitete Lsg. 3 Monate. Durch Zusatz von NaCl oder Saccharin wird die Kellylsg. für unbeschränkte Zeit stabilisiert. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 902—4. 1924. Philadelphia [Pa.]) JUNG.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. (Vgl. Pharm. Zentralhalle 65. 607; C. 1924. II. 2679.) *Extractum foliorum Uvae Ursi fluidum* (Büentraubenblätterfluidextrakt). Verdrängungsfl. A. 3 Teile, W. 7 Teile. D^{19} 1,120, Extrakt 40,25%, Asche 0,63%. Klar, dickfl., Farbe dunkelrotbraun, Geruch arom., Geschmack harzig, herb, bitter, adstringierend. Mit W. Trübung u. Nd., kaffeebraun, unl. in verd. HCl, l. in NaOH (dunkelrotbraun). Mit A. (96%) dunkelbrauner Nd., unl. in NaOH, l. in verd. HCl. Mit verd. $FeCl_3$ grünbraunschwarz, mit Gerbsäure (1 : 10) keine Rk., mit Mayers Reagens u. Lugollsg. Trübungen. Mit Fehling beim Erwärmen starke Red. Beim Schütteln mit W. beständige Schaumentw. Im Filtrate des bei Zusatz einer Lsg. von Pb-Acetat aufgetretenen Nd. (Gerbsäure) tritt durch Pb-Essig aufs neue Nd. ein: Arbutin. Schmelze glasartig. Enthält in den Blättern 30—34% Gerbstoff, 6% Gallussäure, Gallotannin, Ellagsäure, Ellagitannin (gelber Farbstoff), Citronen-

Apfel (?), China-, Ameisensäure, 0,01% äth. Öl, 1,6—3,5% Arbutin-Hydrochinon-d-Glucoseäther, Arbutase (Enzym), Methylarbutin, Ursin (?), Urson, Ericolin (?). Vor der Herst. von Abkochungen wird Befeuchten der zerkleinerten Blätter mit A. empfohlen. (Pharm. Zentralhalle 65. 640—43. 1924. München-Schwabing.) DIETZE.

W. Peyer, *Über Cotorinden und Traganth*. A) *Cotorinden*. Stammpflanze vermutlich *Cryptocaria*; Herkunft von Para-Coto steht noch nicht fest. Anatomie u. mkr. Befunde werden beschrieben. Cotorindenauszüge geben folgende Rkk. 1. A.-Auszug 1 : 10: 5 cem + 25 cem A. + 1 Tropfen FeCl_3 ; bei echter Coto dunkelolivgrüne Färbung, bei Para-Coto dunkelviolette Färbung; 2. Chlf.-Auszug 1 : 10: 3 cem + 3 cem HNO_3 (roh), bei Coto Rubinfärbung, bei Para-Coto gelbbraune Färbung des Chlf. — 3—5 cem Auszug + 10 Tropfen NH_3 , Coto färbt Chlf. gelb, Para-Coto orange; 3. PAe.-Auszug 1 + 3. Auszüge fast farblos, am dunkelsten der der echten Coto; 1 cem + 3 Tropfen HNO_3 (roh), Säure sofort rubin-, später blutrot; Para-Coto gelb bis blaßrot. — 5 cem PAe.-Auszug + 1 Tropfen FeCl_3 + 5 cem W., bei Coto nichts, bei Para-Coto violetter Ring an der Berührungsgrenze. — 5 cem PAe.-Auszug + 5 cem Kalkw., bei Coto farblos, bei Para-Coto grünliche Emulsion oder grünliche Schleier. — Wss. Abkochung von echter Coto reduzierte Fehling stark, Para-Coto viel schwächer. — Echte Coto (Schnitt) in wenige Tropfen HNO_3 gelegt, färbt diese rot, Para-Coto schmutzig gelbbraun. — Kennzahlen: Coto: Asche 4,2%, l. in HCl (10%), A.-Extrakt 17,6%, Ä.-Extrakt 10,4%, PAe.-Extrakt 7,3%, W.-Extrakt 16,0, Chlf.-Extrakt 11%, A.-Extrakt nach PAe. 10,4%. — Para-Coto: Asche 1,2—1,6%, l. in HCl (10%), A.-Extrakt 19,3—27,7%, Ä.-Extrakt 12,5 bis 15%, PAe.-Extrakt 4,2—8,0%, W.-Extrakt 15,2—16,5%, Chlf.-Extrakt 12,5 bis 15,4, A.-Extrakt nach PAe. 14,9—19,2%.

B) *Traganth* zeigt sehr häufig Zellstruktur mit eingeschlossnen Stärkekörnern, Gummi ist strukturlos. Im *Traganth* kommen (im Gegensatz zur Ansicht von TSCHIRCH, ROSENTHALER, RUNNE) oxydierende Enzyme vor. Alle *Traganthe* geben die Guajac- u. die Pyrogallolrkk., die Vf. aber als unzuverlässig ablehnt. Ggw. von Oxydasen im *Traganth*schleim (1 : 50) wird durch Zusatz von Eserin, Apomorphin, Hydrochinon, Phenolphthalin, Aloin, Guajakharz-tinktur, Guajinlsg. usw. bewiesen. Zum Nachweis der Abwesenheit von Gummi schlägt Vf. vor: Benzidin, Adrenalin (1 : 1000), Orcin, Gallussäure, Resorcin, Leukomalachitgrün. (Pharm. Zentralhalle 65. 637—40. 1924. Halle, CAESAR & LORETZ A.-G.) DIETZE.

H. Bordorf, *Mitteilungen über die neue niederländische Pharmakopöe*. (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 266; C. 1924. II. 717.) Die Sterilisationsverf. für 80 Arzneimittel werden angegeben. Die Darst. von Pulveres, Sirupi, Unguenta u. Tincturae, Prüfung der letzteren auf Aceton, die *Simplicia* (die Namen der Stammpflanzen sind dem „Index Kewensis“ zu entnehmen) u. die Mikroskopie der Pulver werden besprochen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 677—80. 1924.) DIETZE.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *Agaryl* (FOURNIER, Paris), granuliertes Agarpulver. — *Akesol Muzi*, Kapseln mit Valerianamid u. Chinin. — *Alexin*, granuliertes Pulver, Phosphate enthaltend. — *Antacidol*, Dicarboxylat u. Milchzucker in Tabletten. — *Antalgol Dalloz*, Pyramidonchininsalicylat, gegen Rheumatismus. — *Antiphymol Duval*, Sirup mit 0,02 g Äthylnarceinhydrobromid u. K.-Guajacolat in 1 Eßlöffel voll. — *Aphodin David*, Abführpillen mit je 0,1 g Extr. Frangul., 0,01 g Extr. Bellad. u. 0,05 g Cort. Frangul. — *Argosol*, kolloides Ag in Lsg. in blutisoton. Fl. — *Argotenal*, Argent. proteinic. — *Arsiodyl*, As-Trijodid-Lsg., tropfenweise. — *Arsyneuron Bowguignon*, Pulver, in 1 Kaffeeleffel 0,1 g Na-Methylarsinat u. 0,2 Ca-Glycerophosphat, ebenso in 1 Pille; 1 Ampulle 0,05 g Na-Kakodylat. — *Aseptol Viel*, Lsg. von 0,2% Äthylmentholaldehyd. — *Asomese* (LASNIER & Co., Reims), Lsg. von KJ, Colchicin. salic., Tonica. — *Atochinolsalbe*, 20% Phenylcinchoninsäureallylester. — *Curaben*, fl. Seife, Phenole,

Naphthalinderivv., deren Sulfosäuren, wasserl. Terpene u. äth. Öle, Desinficiens. — *Dial liquidum (solutum)*, Monoäthylharnstoff, carbaminsaurer Äthylester u. Dial, sterilisierbare Fl. — *Ekatabletten*, gegen Arteriosclerose. — *Elixir Benzylis benzoates*, 20 Teile Benzylbenzoat, 5 Teile Saccharin, 1,5 Teil Ol. amygd. äther., Ol. Aur., Glycerin 90 Teile, A. bis zu 1000 Teilen. — *Ferrum-Richard Just* (RICH. JUST, Dresden-A.), assimilierbares, kolloidgebundenes Eiweiß-Phosphat-Fe-Mn-Peptonat. — *Jecomalt* (A. WANDER, Bern), trocknes Lebertranpräparat. — *Mirion* (Alpine A.-G., Kufstein-Schaftenau), Hexamethylentetraminjodidgelatinat, bei Lues u. Arthritis deformans. — *Pastilles Acard*, 2 g Cocain. hydrochl., 200 mg $KClO_3$, 200 mg Borax, 1 mg Saccharin u. Vanillin. — *Pollysat* (Zyma-Erlangen), Dialepat aus Pollen blühender Gräser, 1 Tropfen mit 1 cem $CaCl_2$ -Lsg. (1%) bei Heufieberkranken zur Eiuspülung. — *Pulvis dentifricius* nach Dr. W. ANDRESON, auch *Dentorno, Cavez, Glazural*, aus Weinsäure u. Gelatine, $CaHPO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, NaCl, $NaHCO_3$, Saccharin u. Ol.-Menth. — *Rawatol*, Rattengift mit 40% HF-Verbb. — *Revival* (Dr. O. F. SCHULTZE & Co., Berlin W 9), in 100 Teilen Extr. Thymi 4, Succ. Junip. 3,5, Extr. Aurant. 0,5, Kal. sulfogujacol. 5,0, Calc. glycerinophosph. 3,5, KJ 1,0, Na-Benz. 0,5, A. 4,0, W. 6,0, Sir. simpl. 72,0. (Pharm. Zentrallhalle 65. 644—46. 1924.)

DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel. Anästan Syngala* (Syngala, Wien II), p-Aminobenzoesäureäthylester, Ersatz für Anästhesin. — *Depressin* (Dr. LABOSCHIN, Berlin NW 21), Albumosen-Gelatine in 7 verschiedenen Stärken aus nicht virulenten Colikulturen, intramuskulär bei Arteriosklerose. — *Sanochrysin*, bisher Auroidin, Na-AuCl₃, gegen Tuberkulose. — *Valiren* (Dr. LABOSCHIN, Berlin NW 21), Baldrian u. NH₃, ohne A. (Pharm. Ztg. 69. 1157. 1924.)

DIETZE.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel. Homburg 194* (Chem.-ph. A.-G., Bad Homburg), durch Lecithin dispergiertes u. biolog. verstärktes Bi-Präparat; in 1 cem 0,03 g Bi, intramuskulär gegen floride Frühsyphilis. — *Ristosan* (STOCK & HEUBMANN, Bamberg), Acid. boric., Menthol, Novocain, Ristol, Extr. flor. Chamomill., Millefol., Föl. Hanamel., Thigenol, gegen Hämorrhoidalleiden u. Analfissuren in Salben- u. Zäpfchenform. — *Schnupfensalbe* (MERZ & Co., Frankfurt a. M.-Rüdelheim), Acid. aminobenzäthyl., Menthol u. Acid. boric. in wasserl. Salbengrundlage. — *Zanedo-Asthmalösung* (Zanoniwerk, Stettin-Grünhof), „Lsg. seltener Pflanzenextrakte in Verb. mit Nebennierenextrakt u. dem nitros. Salz des Atrop.“ (Apoth.-Ztg. 39. 1317—18. 1924.)

DIETZE.

L. Zakarias, *Die neue Salbentechnik der Apotheken mit der „Kolloidsalbe Physiol“*. Die Kolloidsalbe „Physiol“ (Hersteller: Polydyn-Werke, kolloidchem. Fabrik, Staab bei Pilsen) beruht auf kolloidchem. Grundlage, besitzt die unentbehrlichen Eigenschaften der Fette, ist gut deckend, macht die Haut weich, schmiegsam, saugt u. trocknet augenblicklich ein, fettet u. schmutzt nicht u. läßt die ihr einverleibten Arzneimittel (man braucht nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der bisher üblichen Dosen, da die Aktivität der Mittel gegenüber den fettigen Grundlagen enorm erhöht ist) in die Haut eindringen. Die Verarbeitungsmethoden werden angegeben. (Pharm. Zentrallhalle 65. 621—23. 1924. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. Kolloidforschung.)

G. Scherber, *Über die Anwendung eines Glycerinpflanzen-schleimpräparates (Glycerinomicigen) in der dermatologischen Praxis. Glycerinomicigen* (Herst. WEISS u. Co., Wien) besteht in der Hauptsache aus Glycerin, etwa 7% ZnO, je 5% Amylum u. Talcum u. einem aus einer in Kleinasien wachsenden Leguminosenart hergest. Pflanzenschleim. Es bewährte sich als Hautkosmetikum u. bei gewissen Ekzemen, die Fette u. Vaseline nicht vertrugen. (Therapie d. Gegenwart 65. 526—28. 1924. Wien, Rudolfsplatz.)

FRANK.

A. Cevidalli, *Über Adsorptionsphänomene in der Toxikologie der Blausäure*. Es wird auf Gefahren hingewiesen, die nach Desinfektion mit HCN durch Ad

sorption derselben an Gegenstände wie Matratzen hervorgerufen werden können. Derartige Adsorption wird durch Verss. an Meerschweinchen erwiesen. Es wird empfohlen, solche Gegenstände nach der Desinfektion mit w. Luft zu ventilieren. (Arch. ital. de biol. 73. 61—64; Ber. ges. Physiol. 27. 468. 1924. Ref. RENNER.) Sp.

Erdöl- und Kohle-Verwertung A.-G., Berlin, und **Franz Zernik**, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von geruchlosen Naphthensäureestern*, 1. dad. gek., daß man *Naphthensäure* nach der für die Herst. von Benzylestern üblichen Weise in ihren Benzylester überführt. — 2. dad. gek., daß man Naphthensäuren nach der für die Herst. von primären Glykolestern üblichen Weise in die Oxyäthylester überführt. — Beispiele sind angegeben für die Herst. des *Naphthensäurebenzylesters*, farb- u. geruchloses Öl, Kp.₁₅ 160—240°, durch Einw. von *Benzylalkohol* auf Naphthensäure in Ggw. von konz. H₂SO₄ bei erhöhter Temp., bezw. von C₆H₅CH₂-Cl auf naphthensaures Na bei 150°, — sowie von *Naphthensäuremonoxyäthylester*, gelbes dickes Öl, Kp.₁₅ 140—300°, D.₁₅ 1,0101, von schwach fruchtartigem Geruch durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen *Äthylchlorhydrin* u. naphthensaurem Na auf 150°. Während die freie Naphthensäure u. ihre Ester mit niedrig molekularen aliph. Alkoholen, sei es verd. oder konz., einen starken, widrigen u. anhaftenden Geruch besitzen, u. auch die Benzylester anderer organ. Säuren stark arom. riechen, sind die erwähnten Naphthensäureester fast geruchlos. Sie haben wertvolle antiparasitäre Eigenschaften u. finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 373849 Kl. 12o vom 31/12. 1921, ausg. 16/4. 1923 u. D. R. P. 402992 [Zus. Pat.] Kl. 12o vom 25/3. 1922, ausg. 19/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Darstellung des Calciumsalzes der organischen, im Milchcasein enthaltenen Phosphorverbindung*, 1. dad. gek., daß man das Casein mit Trypsin in schwach ammoniakal. Lsg. bis zur Abscheidung der verunreinigenden Fettsäuren verdaut, die abfiltrierte Verdauungsfl. unmittelbar mit l. Ca-Salzen u. A. ausfällt, das ausgefällte Ca-Salz aus wss. Lsg. behufs weiterer Reinigung mit A. umfällt u. trocknet. — 2. dad. gek., daß man aus der abgepreßten Verdauungsfl. vorgängig der Abscheidung des Ca-Salzes die P-Verb. in Form eines unl. Schwermetallsalzes ausfällt, die Fällung vom Schwermetall befreit, die so erhaltene Lsg. neutralisiert u., wie unter 1. angegeben, auf das Ca-Salz weiterverarbeitet. — Man läßt z. B. in wss. NH₃ aufgeschlemmtes Casein mit Trypsin oder feingemahlener frischer Bauchspeicheldrüse u. Toluol während 48 Stdn. bei 40° stehen, filtriert von den flockig ausgeschiedenen Fettsäuren ab, setzt zu dem klaren Filtrat eine konz. CaCl₂- oder Ca-Acetatlg. u. A. zu, filtriert den Nd. ab, löst in W. u. fällt von neuem mit A. — Man kann das von den ausgeschiedenen Fettsäuren befreite Filtrat auch mit Pb-Acetat oder HgCl₂ versetzen, den Metallnd. mit H₂S oder H₂SO₄ zersetzen, alsdann das Filtrat mit NH₃ bis zur alkal. Rk. versetzen u. wie oben weiter verarbeiten. Das Prod. weißes in W. ll., indifferent schmeckendes Pulver mit 4,5—5% P, 10—11% Ca u. 11,5% N, eignet sich zur therapeut. Verwendung in allen Fällen, bei denen die P-Ernährung des Organismus gefördert werden soll. (D. R. P. 401272 Kl. 12p vom 13/3. 1923, ausg. 29/8. 1924. Schwz. Prior. 27/7. 1922. Schwz. P. 103100 vom 27/7. 1922, ausg. 16/1. 1924. E. P. 210698 vom 4/7. 1923, ausg. 28/2. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Hans Hahl**, Elberfeld), *Darstellung von basischen Wismutsalzen der α,α' -Dijodadipinsäure*, dad. gek., daß man Bi-Salze oder Bi(OH)₃ auf Dijodadipinsäure oder ihre Salze einwirken läßt. — Man läßt z. B. zu einer wss. Lsg. von dijodadipinsäurem Na eine Lsg. von Bi(NO₃)₃ in 50%ig. CH₃CO₂H u. gleichzeitig u. NaOH derart einfließen, daß die Fl. dauernd sauer auf Lackmus reagiert. Der

mit verd. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ u. W. ausgewaschene Nd. wird an der Luft getrocknet. Das *bas. dijudadipinsäure Bi*, hellgelbes, lichtempfindliches Pulver, mit Mineralsäuren Bi abspaltend, findet therapeut. Verwendung zur Wundbehandlung. Nicht nur das in Salzform gebundene Bi, sondern auch das aliph. gebundene J ist leicht abspaltbar. — Das gleiche Prod. entsteht auch beim Schütteln einer Lsg. von α, α' -Dijodadipinsäure in wss. Na-Acetatlg. mit $\text{Bi}(\text{OH})_3$. (D. R. P. 403 051 Kl. 12o vom 18/8. 1922, ausg. 19/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

—, „Sartorius Reitersicherung“ für Analysen- und Präzisionswagen. Durch die Reitersicherung, einen Hohlkörper, in den der Reiter heraufgezogen wird, wird ein Abfallen, eine Drehung u. das Pendeln des Reiters verhindert. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 861—62. Chem.-Ztg. 48. 915. 1924.)

JUNG.

Frank Porter, *Eine automatische Töpferpumpe*. Zum Arbeiten mit He im Cryogenic Research Laboratory wurde die Töpferpumpe auf automat. Betrieb umgearbeitet, ohne daß die Glasapparatur kompliziert wurde wie bei den bisherigen Modellen. Das Ein- u. Ausschalten geschieht elektr. durch ein Doppelselenoid, das einen Hebel mit vier Anschlägen in Bewegung setzt, wodurch je nach der Stellung Überdruck, Atmosphärendruck oder Unterdruck auf das Quecksilber im Niveauröhr einwirkt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 731—32. 1924. Bureau of Mines, Washington [D. C.]

W. A. ROTH.

Norman Holt Hartshorne, *Ein Apparat zur viscosimetrischen Bestimmung von Übergangspunkten*. Der App. besteht aus einem 25 cm langen, 5—6 cm weiten Reagensglas, in das mittels eines Gummistopfens das gleichzeitig als Rührer ausgebildete Viscosimeter eingeführt ist. Er gestattet Bereitung der Lsg. u. Best. der Ausflußzeit im gleichen Gefäß u. dadurch erhebliche Zeitersparnis. Mit seiner Hilfe wurden die Übergangspunkte $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu 32,55, 29,3 bezw. 35,5° bestimmt. Der im Vergleich mit den Werten anderer Autoren niedrige Wert bei NiSO_4 wird auf Unreinheit des Salzes zurückgeführt. Die anderen Werte stimmen mit denen der Literatur gut überein. Der App. ist nicht geeignet zu Arbeiten mit Salzen, die flüchtige Hydrolysenprodd. geben, wie Na_2CO_3 , das bei längerem Rühren CO_2 verlor. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2096—99. 1924. London, Univ.) HERT.

K. Schaefer, *Schnellviscosimeter*. (Vgl. KLEVER, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 696; C. 1924. II. 1960.) Die Idee, eine Glaspipette zu verwenden, ist bereits von STERN (Chem.-Ztg. 47. 291; C. 1923. II. 1097) veröffentlicht. Betriebssichere Resultate können nur bei Verwendung eines größeren Pipetteninhalts erhalten werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 860.)

JUNG.

Helmut W. Klever, *Schnellviscosimeter*. (Vgl. SCHÄFER, vorst. Ref.) Glaspipetten wurden schon 1900 von KELLY verwendet. Das Prioritätsdatum des Vfs. liegt 4 Jahre vor dem Erscheinen der Arbeit STERNs. Das Kennzeichnende gegenüber allem Vorbekanntem ist die Heizung des Vorratsgefäßes u. der Meßpipette durch ein u. dasselbe Fl.-Bad. Das kleine Vol. macht die Anwendung einer Eichkurve notwendig. Selbst das Ostwaldsche Viscosimeter kann mit dem Englerviscosimeter in einfache Beziehung gebracht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 860—61. 1924.)

JUNG.

Ernst Cohen und H. R. Bruins, *Ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 103. 349; C. 1923. I. 947.) Die Ggw. von Schmiermittel zwischen den das Diffusometer bildenden Glasplatten ändert die Länge des Konzentrationsgefälles. Als Schmiermittel werden Paraffinöl u. Vaseline verwendet. Das Anbringen dieser

Korrektur ändert den Diffusionskoeffizienten des KCl bei 20,00° von 1,445 qcm/Tag (l. c.) auf 1,448 qcm/Tag. Für wenig präzise Messungen ist die Korrektur belanglos. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 157—59. 1924. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) BIKERMAN.

J. Gicklhorn und **R. Keller**, *Über elektive Vitalfärbungen*. Vorläufige Mitteilung. KELLER hat früher schon (vgl. Biochem. Ztschr. 128. 409; C. 1922. III. 195) betont, daß die elektr. Potentiale in lebenden Geweben zu den stärksten Faktoren der gewöhnlichen Vitalfärbung zu zählen sind. Es wird jetzt gezeigt, daß es durch systemat. Einteilung der Farbstoffe nach ihrem elektr. Wanderungssinn, ihrer Dispersität u. unter Berücksichtigung des Ladungssinnes der Zellelemente gelingt, im lebenden Tiere jedes Organ spezif. auszufärben, seine Oxydations- u. Reduktionskräfte durch geeignete Farbkörper sichtbar zu machen. Die mit überraschend starker Reduktionswrkg. während ihrer Tätigkeit ausgestatteten Nerven sind unter bestimmten Umständen auch auffallende Oxydationsorte. Durch Kombination von Farbstoffen mit Alkaloiden gelingt es, einzelne Neurone, periphere Sinneszellen, Nervenfasern, Ganglienzellen an lebenden Tiere gesondert zu färben, wieder zu reduzieren u. neu zu färben. Es werden an diese Feststellungen Ausblicke auf wichtige Aufklärungen mittels der elektiven Färbungen geknüpft. (Biochem. Ztschr. 153. 2—13, 1924. Prag.) SPIEGEL.

Edgar Wöhlisch, *Zur Technik der Reihemessungen mit der Gaskette*. Beschreibung einer Anordnung, bei der das Herauskriechen des KCl aus der Lsg. vermieden u. gleichzeitiges Kippen aller Elektroden ermöglicht wird. (Biochem. Ztschr. 153. 129—30. 1924. Würzburg, Univ.) SPIEGEL.

Max Trénel, *Über eine einfache Vorrichtung für elektrochemische Potentialmessungen*. Das früher (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 14. 27; C. 1924. I. 2736) beschriebene Gerät ist so vervollkommnet worden, daß es auch für andere Zwecke als bodenkundliche benutzt werden kann, insbesondere für die elektrometr. Maßanalyse. An Stelle des Tonzylinders werden Zylinder aus porösem Porzellan verwendet, die innerhalb 48 Stdn. prakt. diffusionsfrei sind. Der Porzellanzyylinder enthält die Bezugs elektrode, eine 0,01-n. HCl, die 0,09-m. KCl enthält, u. taucht direkt in die zu untersuchende Lsg. ein. Die Eigenschaft der Bezugs elektrode, in gebrauchsfertigem Zustand transportabel zu sein, erlaubt die quantitative Unters. von Wässern, Abwässern, Pflanzensäften, Ackerböden, techn. Prodd. wie Sprengstoffe, Düngemittel mit für die Praxis ausreichender Genauigkeit, ohne die Substanzen aus ihren natürlichen Lagerungsverhältnissen entfernen zu müssen.

Die Messungen werden mit einem kleinen Kompensator ($24 \times 24.16 \text{ cm}^3$) — vom Vf. „Azidimeter“ genannt — ausgeführt. Auf dem Azidimeter sind die p_{H} -Werte direkt ablesbar, was dadurch ermöglicht ist, daß der Temp.-Koeffizient durch Veränderung der an den Enden der Kompensationsbrücke angelegten Spannung ausgeschaltet wird. Diesem Zwecke dienen zwei Drehwiderstände u. ein Milli-Ampèremeter. Bei Verwendung eines H-Hebers nach E. MÜLLER u. getrennten Gefäßen können auch H_2 -Elektroden verwendet werden. In dieser Schaltung eignet sich das Gerät auch für wissenschaftliche Messungen. — Soll mit dem Gerät elektrometr. titriert werden, so stellt man die Kompensationskurbel je nach der Art der Säure auf die entsprechende p_{H} u. läßt die Maßfl. unter Rühren so lange zutropfen, bis die Nadel des Galvanoskops durch 0 geht. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 544—48. 1924.) TRÉNEL.

Aug. Noll, *Chloramin als Jodersatz in der analytischen Chemie*. Chloramin kann vorteilhaft bei der Jodometrie als Ersatz für Jodlsg. verwendet werden. Die Titerstellung erfolgt mit arseniger Säure oder gegen Thiosulfat mittels KJ-Lsg. (Chem.-Ztg. 48. 845—46. 1924. Tilsit.) JUNG.

P. W. Solotarew, *Muffelofen mit Gasheizung für Elementaranalyse*. Das Verbrennungsrohr liegt in einem Rohr aus Kaolin-Asbest-Gemisch, welches von einem

zweiten ähnlichen Rohr umgeben ist; die Flammengase strömen in von diesen Röhren gebildeten ringförmigen Kanal. Das äußere Rohr ist mit einem Asbestmantel geschützt. Das innere Kaolinrohr trägt Verdickungen dort, wo es unmittelbar über den Bunsenbrennern liegt, was eine gleichmäßige Erwärmung gewährleistet. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 75—76. 1924.) BIKERMAN.

L. J. Simon, *Über die Anwendungsbedingungen der Silberchromschwefelsäure methode zur Kohlenstoffbestimmung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1816; C. 1924. II. 729.) Das Verf. zur Best. von C als CO_2 durch Oxydation mittels konz. H_2SO_4 u. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zeigt, daß zwischen der Menge (p) des Bichromats u. der Erhitzungsdauer (n) eine bestimmte Beziehung besteht, die sich annähernd durch die Gleichung $n - 3p = 40$ ausdrücken läßt. Das Vol. des entweichenden Gases wird eventuell auch noch dadurch vergrößert, daß O_2 aus dem Bichromat abgespalten wird. Nach den Unterss. des Vfs. tritt die O_2 -Abspaltung nicht ein, wenn zur Oxydation 4 g $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bzw. 12 g benutzt werden u. das Erhitzen entweder 30 oder 4 Min. dauert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 975—77. 1924.) HABERLAND.

De La Condamine, *Über die Bestimmung von Kohlenoxyd in industriellen Gasen.* Vf. hat die Absorption von CO gemischt mit N_2 1. durch Cu_2SO_4 in Ggw. von H_2SO_4 (vgl. DAMIENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2178; C. 1924. II. 814), 2. durch eine ammoniakal. CuCl-Lsg. (750 g H_2O , 150 g NH_4Cl , 100 g CuCl, 250 ccm NH_3 [D. 0,9]) u. 3. eine salzsaure CuCl-Lsg. (400 g H_2O , 40 g CuCl, 200 ccm konz. HCl) bestimmt. Bei Darst. von 2. wurde ein vollkommen weißes u. ein schwach grünlich gefärbtes CuCl benutzt; es ergab sich, daß die Verwendung des ersteren vorteilhafter ist; bei 3. wurde nur das grünliche Salz angewandt. Ein Vergleich der Absorption durch 2. u. 3. ergibt (Tabelle im Original), daß 3. vorteilhafter ist, besonders wenn CO-reiche Gase analysiert werden sollen; bei beiden Lsgg. ist zur vollständigen Absorption des CO entweder häufiges Erneuern oder Anwendung eines großen Vol. der Lsgg. erforderlich; am vorteilhaftesten ist Lsg. 1.; eine aus 5 Teilen CuO + 100 Teilen 66%ig. H_2SO_4 bereitete Lsg. absorbiert das 8-fache ihres Vol. an CO; bzgl. der Geschwindigkeit der Absorption sind Lsgg. 2. u. 3. Lsg. 1. überlegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 691—92. 1924.) HAB.

Elemente und anorganische Verbindungen.

L. J. Curtman, C. Margulies und W. Plechner, *Eine neue und schnelle Methode zur Entfernung von Phosphaten bei der systematischen qualitativen Analyse.* Enthält das Filtrat vom H_2S -Nd. H_3PO_4 , so versetzt man mit NH_4Cl u. ZrOCl_2 , macht mit NH_3 alkal. u. kocht nach Zusatz von etwas Asbest 2 Min., säuert mit HCl an, kocht nochmals 3 Min. u. filtriert vom ausgeschiedenen $\text{Zr}(\text{OH})\text{PO}_4$ ab. Im Filtrat trennt man wie üblich Co u. Ni von den übrigen Metallen der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe, die man folgendermaßen nachweist. Das saure Filtrat von CoS u. NiS wird auf 1 ccm eingedampft, mit W. aufgenommen, alkal. gemacht u. mit Na_2O_2 gekocht. Ist der Nd. weiß, so enthält er nur Zr, ist er farbig, so prüft man auf Fe u. Mn. Die Ggw. von Zr stört dabei nicht. Hat man auf Al zu prüfen, so fällt man das Filtrat von Mn u. Fe mit NH_3 u. entfernt etwa noch vorhandenes Zr in NH_4Cl -haltiger, salzsaurer Lsg. mit Na_2HPO_4 . Al weist man im Filtrat vom $\text{Zr}(\text{OH})\text{PO}_4$ mit NH_3 nach. Der Nachweis von Cr u. Zn wird durch Zr nicht gestört. Da der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Nd. alles Zr enthält, kann man Erdalkalien u. Alkalien im Filtrat wie üblich bestimmen. Die Arbeit enthält Beleganalysen u. genaue Arbeitsvorschriften. (Chem. News 129. 299—301. 315—17. 1924. New York, Coll. of the City.) HERTER.

A. W. Pamflow und W. S. Iofnow, *Über die Bestimmung von Chloraten und Perchloraten.* Zwecks Best. der ClO_3' neben CrO_4'' (wie bei elektrolyt.

HClO₃-Herst.) wird *Chromsäure* mit Pb(CH₃COO)₂ gefällt u. das Filtrat mit Fe⁺⁺ reduziert; Titration des überschüssigen Fe⁺⁺. — Der zweite Teil deckt sich mit einer früheren Notiz (vgl. Chem.-Ztg. 48. 541; C. 1924. II. 1611). (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 54—57. 1924.) BIKERMAN.

Leon A. Congdon, Fred J. Brown und R. Kenneth Friedel, *Kritische Studien über Analysemethoden. XIII. Kohlenstoff.* (XII. vgl. Chem. News 129. 219; C. 1924. II. 2600.) Verschiedene Methoden zur Best. von C in Stahl u. Eisen wurden in einer größeren Anzahl von Analysen verglichen. Ihre Genauigkeit fällt in der Reihenfolge: 1. Isolierung des C durch K-Cu-Chlorid u. trockene Verbrennung im Shimer-Pt-Tiegel. 2. Direkte Verbrennung der Probe im Shimertiegel. 3. Colorimetr. Best. mit HNO₃. 4. Nasse Verbrennung mit H₂Cr₂O₇ des vorher isolierten C. 5. Nasse Verbrennung der Probe ohne Isolierung des C. Am schnellsten u. mit prakt. meist ausreichender Genauigkeit ist 3. ausführbar. Es empfiehlt sich Vergleich mit der Färbung einer Fe-Probe von bekanntem, dem der zu analysierenden Substanz naheliegenden C-Gehalt. (Chem. News 129. 253—57. 1924.) HERT.

Martin Leo, *Zur Bestimmung des Kupfers als Sulfür.* Beim Glühen des Nd. kann man an Stelle von H₂ vorteilhaft *Leuchtgas* verwenden. Zum Einleiten in den Rosetiegel benutzt man eine Tonpfeife. (Chem.-Ztg. 48. 841. 1924. Marburg, Univ.) JUNG.

Finotti, *Einfache Schnellmethode zur Bestimmung des Sn-Gehaltes in Lagermetall u. dgl.* Das Verf. besteht darin, daß das in HCl gel. Sn mittels zutropffelter KClO₃-Lsg. oxydiert u. dann mit Ferrum reductum reduziert wird. Nach Auffüllen auf bestimmtes Vol. erfolgt Filtration u. Eintragen eines aliquot pipettierten Teils in einen Kochkolben. Hierauf Zugabe von HCl, W. u. etwas Al-Pulver, Umschwenken, dann Kochen bis zur Lsg. des Sn-Schwammes. Nach Abkühlen Zugabe von HCl sowie Stärkelsg., dann Tit. mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. Stäube u. Schlämme werden mit Na₂O₂ ohne Sodazusatz aufgeschlossen u. in HCl gelöst. Dann Red. mit Eisenpulver usw. Titerstellung mit Titerzinn „Kahlbaum“. (Chem.-Ztg. 46. 1082. 1922.) OEHLER.

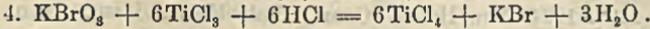
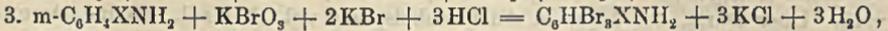
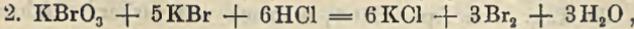
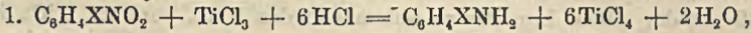
Adolf Sente, *Beitrag zur Titration des Zinns in Weißmetallen mit Kaliumbromat.* Vf. kommt bei der Nachprüfung einzelner Methoden zum Schluß, daß lediglich die von FINOTTI (vorst. Ref.) einwandfreie Werte liefert u. auch nur dann, wenn statt mit Kaliumbromat- mit Jodlsg. titriert wird. (Mitt. Versuchsanstalt der Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmund 1. 169—78. 1924. Sep.) OEHLER.

R. A. Fisher und Sven Odén, *Die Theorie der mechanischen Analyse von Sedimentgesteinen mittels der automatischen Wage.* Vf. diskutieren die theoret. Grundlagen für die Absatz-Geschwindigkeiten von Suspensionen verschiedener Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Wassertiefe u. damit dem Flüssigkeitsdruck, bei dem die Sedimentierung vor sich geht. sowie von Strömungen verschiedener Art innerhalb der Fl. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 44. 98—115. 1924.) FRANKENBURGER.

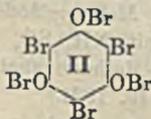
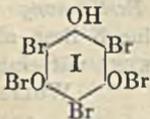
Organische Substanzen.

A. W. Francis und A. J. Hill, *Untersuchungen über den dirigierenden Einfluß von Substituenten im Benzolkern. I. Eine chemische Methode zur Bestimmung des meta-Isomeren in einigen disubstituierten Benzolderivaten.* Die Methode beruht darauf, daß wenn in einer Verb. NH₂- u. OH-Gruppen anwesend sind, diese beim Bromieren in wss. Lsg. Br in sämtliche noch substituierbaren o- u. p-Stellungen dirigieren; alle m-Amino- u. Phenolverbb. bilden Tribromsubstitutionsprodd. mit Br in 2, 4 u. 6, die o- u. p-Verbb. Dibromide mit Br in 4, 6 u. 2, 6; das verbrauchte Br₂ ist daher ein Maßstab für die anwesende Menge m-Verb. Zur Analyse von Nitro-

verb. ist es erforderlich, diese zunächst quantitativ mittels TiCl_3 in Aminoverbb. überzuführen (Gleichung 1); diese Lsgg. können direkt titriert werden. Statt Br-Lsg. kann ein Gemisch von $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ angewandt werden, das nach 2. Br gibt. Da bei der Substitution HBr frei wird, der einen Teil des KBr ersetzen kann, genügt die in 3. angegebene KBr -Menge; das überschüssige TiCl_3 reagiert außerdem mit KBrO_3 nach 4.



Bei der Ausführung der Br-Titration treten oft Schwierigkeiten auf infolge von Nebenrk., diese können sich äußern a) in Oxydation u. Zers. des Mol., b) in der Ausfällung nur teilweise bromierter Verb., c) in Abspaltung gewisser Gruppen (COOH , SO_3H u. CHO). Nach a) werden verändert: *o*- u. *m*-Toluidin, die *Phenylendiamine*, *o*- u. *p*-Aminophenole, *p*-Phenetidin u. *Brenzcatechin*; bei den Toluidinen *p*-Phenylendiamin u. *p*-Aminophenol unterbleibt die Zers., wenn bei 0° gearbeitet wird. b) kann durch Zugabe von reichlich Lösungsm. ausgeschaltet werden. Die durch c) bedingte Veränderung kann ebenfalls verhindert werden durch Arbeiten bei niedriger Temp. Für einige Säuren sind nachstehend die Temp. angegeben, bei denen durch Br keine Abspaltung von Gruppen eintritt; die eingeklammerten Zahlen geben die Temp. an, bei denen die Gruppen quantitativ abgespalten werden: *o*- u. *p*-Oxybenzoesäure -5° (20°), *o*- u. *p*-Aminobenzoesäure 0° (40°), *o*- u. *p*-Oxybenzaldehyd 10° (40°), *o*- u. *p*-Aminobenzaldehyd 15° (45°), *Sulfanilsäure* 0° (20°). Ist genügend A. vorhanden, um die Ausfällung von Dibromiden zu verhindern, so findet in den letztgenannten Fällen quantitative Zers. schon bei 20° statt, die Endprodd. können als *Tribromphenol* bzw. *Tribromanilin* bestimmt werden. Die CHO-Gruppe wird, wie besondere Verss. ergeben haben, als CO abgespalten; vielleicht bildet sich zunächst das hypothet. Formylbromid, HCOBr , das zu CO u. HBr zers. wird. Hat eine Verb. zwei OH- oder NH_2 -Gruppen, so werden die *m*-Deriv. tribromiert, bei den *o*- u. *p*-Verb. ist der dirigierende Einfluß entgegengesetzt, es kann kein Br verbraucht werden. Wird *m*-Phenylendiamin bromiert, so tritt auch bei 0° Zers. ein, wenn ca. $\frac{2}{3}$ des erforderlichen Br verbraucht sind. Wird jedoch eine entsprechende Menge Resorcin zugegeben, so werden beide Verb. quantitativ bei Zimmertemp. tribromiert. Es bildet sich wahrscheinlich zunächst Verb. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NBr}_2)_2$; da in den Kern nur 3 Br eintreten können, wird das 4. zur Oxydation frei; in Ggw. von Resorcin wirkt dieses jedoch als Acceptor für das freie Br u. die Oxydation bleibt aus. Die Br-Titration kann auch auf einige trisubstituierte Verb. ausgedehnt werden; *Thymol* wird quantitativ dibromiert, *Vanillin* geht in das Monobromderiv. über, wenn bei 0° gearbeitet wird, bei höherer Temp. findet teilweise Abspaltung der CHO-Gruppe statt. *Phloroglucin* wird quantitativ tribromiert; werden 2 weitere Mol. Br zugegeben, so geht der Nd. in Lsg., es entsteht wahrscheinlich I, mit einem 6. Mol. Br entsteht ein öliges Nd. (II), der durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach Zugabe von KJ in *Tribromphloroglucin* zerfällt. — Zur



Best. von Amino- u. Phenolverbb. wird folgendermaßen verfahren: $\frac{1}{1000}$ Mol. der Verb. in 10–25 ccm W., verd. H_2SO_4 oder A. wird mit geringem Überschuß einer 0,13-n. KBr -Lsg. versetzt u. KBrO_3 zugegeben, worauf mit ca. 7 ccm 50%ig. H_2SO_4 angesäuert wird; es entsteht hierbei Gelbfärbung infolge überschüssigem Br u. meistens auch ein Nd. Durch Zugabe von KJ -Lsg. wird J frei, das mit 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert wird. — Best. von Nitroverb. $\frac{1}{3}$ Millimol. werden (eventuell

mittels wenig Alkali oder Säure) in 25 cem W. oder A. gel. Die Lsg. wird mit 25 cem 50%ig. H_2SO_4 angesäuert u. in CO_2 -Atmosphäre (zur Verhinderung der Oxydation von $TiCl_3$) zum Kp. erhitzt; dann werden 50 cem 0,25-n. $TiCl_3$ zugegeben u. die Lsg. 5 Min. gekocht, danach wird im CO_2 -Strom abgekühlt, mit überschüssiger $KBrO_3$ + KBr -Lsg. versetzt, KJ zugegeben u. freies J mit $Na_2S_2O_3$ bestimmt. Sind flüchtige Verb. zu analysieren (*Nitrotoluole*, *Nitrochlorbenzole*), so wird das mit CO_2 gefüllte Gefäß mit der alkoh. Lsg. der zu untersuchenden Verb. versetzt, $TiCl_3$ in der Kälte zugegeben u. die Lsg. zum Kp. erhitzt, wonach wie vorher verfahren wird. Über Darst. der Lsgg. u. Analysenbeispiele vgl. Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2498—2505. 1924. New Haven [Conn.], Yale Univ.) HABERLAND.

G. G. Powarnin und **A. W. Belikow**, *Über die quantitative Bestimmung des Erythrens*. Die übliche Bestimmungsmethode des Erythrens — das Auffangen des Gases in Brom, die Dest. mit Wasserdampf des über Nacht gestandenen Gemisches u. das Wägen des im Destillationskolben bleibenden Erythrentetrabromids — ergibt meistens zu niedrige (bis um 35%) Werte. Deshalb ist eine neue Methode ausgearbeitet worden. Das Gas wird über einer an Erythren u. $NaCl$ gesätt. wss. Lsg. gesammelt, dann im A. adsorbiert (A. löst leicht 40 Voll. Erythren auf); das übrig gebliebene Gas wird über $CaCl_2$ geleitet, um A. festzuhalten. Die alkoh. Erythrenlsg. wird mit einer Br -Lsg. in CCl_4 im Überschuß versetzt u. entweder nach 5 Min. oder nach 24 Stdn. mit einer Lsg. von Na_2SO_3 + $2NaOH$ titriert; Zurücktitration mit Br -Lsg. (KJ -Stärke als Indicator). Die Anlagerung des ersten Br_2 ist in 5 Min. bei 0° vollzogen, die Anlagerung des zweiten dauert 24 Stdn. bei Zimmertemp. Da ein Teil des Br mit dem A. der Erythrenlsg. unter B. von HBr reagiert, so muß noch die Acidität nach der Titrierung des freien Br bestimmt werden. Die Rk. mit Na_2SO_3 + $2NaOH$ ändert die Acidität nicht:



Ist die M. des als HBr gefundenen Br b u. die gesamte verbrauchte Br -Menge a , so entfällt auf Erythren $a - 2b$ Br . Sind noch Äthylen u. seine Homologen vorhanden, so ermittelt man die M. des Erythrens aus der auf die Sättigung der zweiten Doppelbindung verbrauchten Br -Menge u. die Äthylene als Differenz. Fehler $\pm 10\%$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 226—34. 1924. Lab. d. russ. „Resinotrasts“.)

BIKEMAN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Guy E. Youngburg und **George W. Pucher**, *Untersuchungen über Pentosestoffwechsel*. I. *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Furfural*. Das Verf. benutzt die Rotfärbung mit Anilin u. Essigsäure. Als Stammlsg. für die colorimetr. Vergleiche dient Lsg. von 1 g Furfural in 100 cem mit Toluol gesätt. W., das auch zur Herst. der verschiedenen Verdünnungen benutzt wird. (Journ. Biol. Chem. 61. 741—46. 1924. Buffalo, Univ. of Buffalo; Gen. Hosp.) SPIEGEL.

M. Bálint und **P. Ruszczyński**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung von organischen Substanzen*. Wegen Aussalzens mit $(NH_4)_2SO_4$ kam eine N-Best. nicht in Frage. Brauchbar erwies sich die $KMnO_4$ -Methode nach WINKLER mit einigen Abänderungen. (Biochem. Ztschr. 152. 246—49. 1924.)

WOLFF.

Paul Ruszczyński, *Die Fällungskurve der Serumweißkörper*. Obwohl die Fällungskurve bei Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ nur selten eine ausfallsfreie Zone zeigt, kann man trotzdem aus ihrem Verlauf die Existenz zweier wohlcharakterisierter Fraktionen herauslesen, die durch Zwischenglieder verbunden werden, deren Zugehörigkeit durch Konvention definiert ist, aber nicht aus ihrer Natur heraus zwingend gefordert werden kann. (Biochem. Ztschr. 152. 250—56. 1924. Berlin, Charité.)

WOLFF.

Sidney James Buchanan Connell, *Die colorimetrische Bestimmung von Lycopin*. Eine Lycopinlsg., die 0,5 mg im Liter enthält, in PAe. (F. < 40°) gel., wird bei 30 mm Schichtdicke mit einer Standardlsg. verglichen (von 0,02%ig. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. u. 0,5%ig. Ni-freier $CoSO_4$ -Lsg. werden die 6,9 bzw. 135,0 mg äquivalenten Mengen gemischt, auf 100 ccm aufgefüllt; gemischt für mindestens 24 Stdn. haltbar). Vergleich im Stanfordcolorimeter. Fehler beträchtlich unter 1%. (Biochemical Journ. 18. 1127—28. 1924. London, Univ.) WOLFF.

Alan H. Ware, *Eine anscheinend spezifische Probe auf Tannine*. Vf. beschreibt eine neue Probe auf Tannine u. gewisse andere chromogene Phenole; das Reagens ist das Ferri-Ammoncitrat der Br. Pharm. zusammen mit 30% NH_4 -Acetatlsg. Sehr verschiedene Resultate wurden mit Tanninen u. Hämatoxylin erhalten, die untereinander u. mit anderen wasserl. Stoffen differieren. Tannin allein wird bei diesem Verf. vollständig gefällt; Hämatoxylin nur unvollständig. Kein anderes wasserl. Phenol oder phenol. Glucosid scheint Ndd. in neutraler Lsg. zu geben, nur eine purpurviolette Färbung entsteht mit Catechin, Protocatechusäure, Pyrogallol, Gallussäure u. Brasilin. Die Farbe verändert sich in intensivrot auf Zusatz von NH_3 . Vegetabil. Extraktivstoffe, die phenol. Körper oder andere als oben genannte enthalten, geben eine starke Braunfärbung, aber meist erst nach Zusatz von NH_3 . Sogenanntes Caffeeotannin u. Hopfentannin werden nicht gefällt. Alle Pflanzenstoffe, welche bei dieser Probe einen Ndd. geben, liefern ein deutliches Resultat bei der Goldschlägerhäutchenprobe u. geben auch positive Werte mit der modifizierten u. erweiterten STIASNY-Probe, die Vf. früher beschrieben hat. Die Probe scheint daher ganz spezif. für Tannine zu sein u. liefert auch wertvolle Resultate mit gewissen anderen phenol. Substanzen. (Analyst 49. 467—71. 1924. Exeter, Univ. Coll.) DI.

J. A. Smorodinzew und A. N. Adowa, *Bereitung von Standards zur colorimetrischen Bestimmung des Trypsins*. Die Methode von PALLADIN (PFLÜGERS Arch. 137. 337; C. 1910. II. 1096) unter Verwendung von mit Spritblau gefärbtem Fibrin wird verbessert. Da A. das Fibrin der Verdauung weniger zugänglich macht, erfolgt die Färbung statt mit alkoh. mit Glycerinlsg. (0,05%ig.) des Farbstoffs. Die Vergleichslsgg., die durch Verdauung so gefärbten Fibrins erhalten werden, werden durch Zusatz der gleichen Menge Glycerin haltbar. Toluol u. NaF bewährten sich als antisept. Zusätze nicht. Für Best. der trypt. Kraft in frischen trüben Extrakten sind die Vergleichslsgg. nicht mit W., sondern mit derselben milchtrüben Fl. zu verdünnen. (Biochem. Ztschr. 153. 14—18. 1924. Moskau, 2. Staatl. Univ.) SPIEGEL.

E. Kohn-Abrest, *Nachweis giftiger Gase im Blute*. In einen Kolben von 400 bis 500 ccm Inhalt ist ein Hahnrichter eingeschliften, dessen Rohr bis an den Boden reicht. Vom Halse des Kolbens führt ein Rohr schräg aufwärts, dann, mit Hahn versehen, horizontal zu einem damit verschmolzenen U-Rohr, das unten in eine kugelförmige Erweiterung (I) von 35 ccm Inhalt mit unterem Hahn endet u. in einen mit k. W. beschickten Kühler eingesenkt wird; an dieses Rohr schließt sich eine Gaswaschflasche (II) von 100 ccm Inhalt, mit 20 ccm $\frac{1}{50}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. beschickt u. schließlich das Gefäß III zum Auffangen der in I nicht kondensierten u. in II nicht absorbierten Gase. Mittels dieses App. können in derselben Blutprobe A., H_2S , HCN, CO_2 u. CO bestimmt werden. Nachdem der ganze App. (Abb. im Original) mittels Wasserstrahlpumpe u. Hg-Pumpe völlig evakuiert ist, läßt man in den zur Hälfte in W. von 80—85° tauchenden Kolben das Blut (möglichst 50 ccm) unter sorglichem Vermeiden des Eintrittes von Luft, dann, wenn das erste Aufschäumen vorüber ist, mit gleicher Vorsicht ein gleiches Vol. gesätt. wss. Lsg. von Weinsäure oder Phosphorsäure einfließen u. die Gasentw. vollständig ablaufen (15—20 Min.), wobei die naheliegenden Hähne zweckmäßig durch Eiskühlung

geschützt werden. Dann wird der Hahn am Verbindungsrohr geschlossen, nach Entfernen des Kühlers durch Öffnen des Hahnes von I langsam Luft zugelassen. Es findet sich nun in I A., in II noch ein Teil von diesem, falls die Kühlung von I ungenügend war, ferner die Ag-Verbb. von H_2S u. HCN , in III CO_2 u. CO , im restlichen Kolbeninhalt eventuell Sulfoeyanide u. nichtflüchtige Gifte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 903—6. 1924.) SPIEGEL.

C. Jimenez Diaz und **B. Sanchez Cuenca**, *Zur Mikrobestimmung des Blutzuckers. (Bemerkung zu einer gleichnamigen Arbeit von Dresel und Rothmann.)* Vff. finden die Hagedorn-Jessensehe Methode in ihrer ursprünglichen Ausführung sehr brauchbar. Wendet man aber das von DRESEL u. ROTHMANN (Biochem. Ztschr. 146. 538; C. 1924. II. 738) angegebene Saugblättchenverf. dabei an, so sind die Ergebnisse zu niedrig u. ungleich. Ursache dieses Übelstandes ist die schnelle Koagulation u. Impermeabilisierung des in den Blättchen aufgesaugten Blutes bei Kontakt mit der $Zn(OH)_2$ -Fl. (Biochem. Ztschr. 153. 97—99. 1924. Sevilla, Univ.) SPIEGEL.

Wilhelm Tron, *Die Verwendung des Seitzschen Entkeimungsfilters zur Entkeimung von Rotlaufserum.* Das Seitzsche Filter (EK-Filter Nr. 30/IV), eine Filterpresse mit Asbestschichten, hat sich für den vorliegenden Zweck bzgl. Keimsicherheit, Mengenleistung u. Schonung des Serumtiters durchaus bewährt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 93. 380—91. 1924. Gießen, Hessische Staatl. Rotlaufimpfanst.) SPIEGEL.

Andrew Picken Orr, *Eine colorimetrische Methode zur direkten Ammoniakbestimmung im Harn.* Die Methode beruht auf dem Verf. von THOMAS (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 398; C. 1913. II. 64). Zur Vermeidung der Rk. mit Harnstoff arbeitet man in der Kälte u. mit beträchtlichem Phenolüberschuß. — 20 ccm Harn werden auf 100 ccm mit dest. W. verd., davon 5 ccm zu 4,5 g reinem Phenol gegeben, hierzu 20 ccm $NaOCl$ -Lsg. (1 Teil frischer Handelslsg. + 1 Teil dest. W.), geschüttelt, nach 5 Min. Farbentw. wird alles in 100 ccm dest. W. gegossen, auf 250 ccm aufgefüllt. Ebenso werden 5 ccm Standard- $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. behandelt (enthält 0,1 mg NH_3 -N im ccm; 0,04716 g reines $(NH_4)_2SO_4$ in 1 Liter dest. W. gel.). Dann wird verglichen. Ist der Standard z. B. 20 bei Farbgleichheit, so lautet die Formel zur Berechnung:
$$\frac{x}{20} = \frac{0,5}{\text{mg } NH_3\text{-N in 1 ccm Harn}}$$
 (Biochem. Journ. 18. 806—8. 1924. Glasgow, Physiol. Inst.) WOLFF.

B. Schwenke, *Zur Methodik der quantitativen Harnsäurebestimmung im Urin.* Die Best. der Harnsäure mit dem Uricometer nach RUEHMANN (Berl. klin. Wchschr. 39. 27. 55; C. 1902. I. 784) ist für die Praxis völlig unzureichend. Die Werte lagen zwischen 0,34—0,41‰, gegen 0,39—0,69‰ (titrim. nach HOPKINS). Genaue Werte erhält man nach dem Verf. von HOPKINS, das titrimetr. u. gravimetr. beschrieben wird. (Pharm. Ztg. 69. 1156. 1924. Leipzig, Engel-Apotheke.) DIETZE.

Jos. W. E. Harrison, *Phthalsäurediäthylester in Jodtinktur.* Zum Nachweis von Phthalsäurediäthylester in Jodtinktur verdampft u. erhitzt man den Rückstand von 20 ccm in einer Porzellanschale, nimmt mit 25 ccm h. W. auf, filtriert, wäscht mit h. W. jodfrei u. verdampft das Filtrat in einer tarierten Glasschale, wägt, berechnet den Jodidgehalt u. prüft nach U. S. P. — Geringe Mengen Ester können durch Ausschütteln der mit $Na_2S_2O_3$ entfärbten u. mit $NaOH$ schwach alkal. gemachten Tinktur mit $Pac.$, Verdunsten des Auszugs u. Kosten gefunden werden; Phthalsäurediäthylester hat einen bestimmten u. eigenen Geschmack. (Amer. Journ. Pharm. 96. 758—59. 1924. Philadelphia [Pa.], La Wall Lab.) DIETZE.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. Kaempfer, *Die Verwendung von Sandstrahlgebläsen in der chemischen Industrie*. Vf. beschreibt die Verwendung von Sandstrahlgebläsen (Bad. Maschinenfabrik Durlach) zur Reinigung von Kesseln, Apparaten, eisernen Fässern usw. (Chem.-Ztg. 48. 873—74. 1924. Durlach.) JUNG.

—, *Eine neue Dickstoffpumpe*. Die Universalpumpe „Kobra“ der Firma A. BORSIG, Berlin-Tegel, ist eine liegende Kolbenpumpe, deren Pumpenkörper als Träger für das Fahrgestell ausgebildet ist. Die Kolbenabdichtung erfolgt ohne Stopfbuchse durch Ledermanschetten; an Stelle der Ventilkugeln aus Gummi ist die Pumpe mit eisernen Kugeln ausgerüstet. (Chem.-Ztg. 48. 856. 1924.) JUNG.

William T. W. Miller, *Kugel- und Rohrmühlenauskleidung*. Die neuesten Formen, die sich besonders durch hohe Wirksamkeit beim Zerkleinern auszeichnen, werden an Abbildungen erläutert. (Engin. Mining Journ. 118. 613—17. 1924. Sheffield, England.) WILKE.

F. W. Horst, *Paraffin als Apparatedichtungsmittel*. Vf. beschreibt die Anfertigung von Paraffinstopfen u. die Verb. zweier Rohre durch eine Paraffinmuffe. (Chem. Apparat 11. 161—62. 1924.) JUNG.

—, *Filterplatten großer Festigkeit*. Die neuen Platten, die die NORTON Co., Worcester, Mass., herstellt, werden aus elektr. geschmolzenen Tonerdekörnern, die im Ofen mit einem Tonerdeglaß verkittet sind, hergestellt u. sollen durch Säuren u. schwach alkal. Fil. prakt. nicht angegriffen werden. Sie sind nicht brauchbar zur Filtration von starken u. h. Alkalilaugen u. von HF. Plötzliche Schwankungen der Temp. zwischen 20 u. 100° schaden nicht, die Platten sind auch bis 900° brauchbar, wenn sie vorher allmählich angewärmt werden. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 509. 1924.) WILKE.

B. D. Kelly, *Fortlaufende Vakuumfilter im Cyanidprozeß*. Auf Grund der zu HOLLINGER erreichten Fortschritte bei Anwendung geeigneter Filtration bei der Au-Gewinnung, machte Vf. auf die großen Vorteile einer Serienfiltration aufmerksam, deren Wirkungsgrad er berechnet. Bis jetzt soll nur die Argonaut Gold, Ltd., zu Dane, Ontario, diesen Prozeß anwenden. (Engin. Mining Journ. 118. 569—73. 1924. Timmins [Ont.]) WILKE.

Henry Hanson, *Fortlaufende Vakuumfilter im Cyanidprozeß*. Vf. bringt einige Berichtigungen über die Ansicht von KELLY (s. vorst. Ref.) zur Frage der Serienfiltration. (Engin. Mining Journ. 118. 702. 1924. Toronto [Ont.]) WILKE.

L. B. Eames, *Fortlaufende Vakuumfilter im Cyanidprozeß*. Vf., der bis 1916 bei HOLLINGER tätig war, stellt auf Grund seiner Notizen fest, daß KELLYS (s. vorvorst. Ref.) Berechnungen mit der Praxis nicht restlos übereinstimmen u. möchte daher die allgemeine Anwendbarkeit des neuen Verf. bezweifeln. (Engin. Mining Journ. 118. 703. 1924. Denver [Colo.]) WILKE.

W. Graulich, *Über Trockenanlagen*. Darst. der zu beachtenden Gesichtspunkte. (Chem.-Ztg. 48. 876—77. 1924. Hamburg.) JUNG.

Waldemar Torwald, *Gesichtspunkte für die Auswahl des Extraktionssystems nebst Beschreibung und Kritik der stehenden und rotierenden Extraktionsapparate, unter besonderer Berücksichtigung ihrer Leistungsfähigkeit*. Kritische Beschreibung der verschiedenen Systeme von *Extraktionsapp.* unter besonderer Berücksichtigung der Extraktoren der Maschinenfabrik C. SCHLOTTERHOSE & Co., Geestemünde. Stehende Extraktoren mit Rührwerk sind für Massenverarbeitung zweckmäßiger als rotierende. (Chem.-Ztg. 48. 853—55. 874—76. 1924.) JUNG.

—, *Vakuumverdampfer mit einem Trommeltrockner verbunden*. Ausführliche Konstruktionsangabe eines App., welcher die Anreicherung der zu verdampfenden Fl. u. vollständige Trocknung eines Körpers in einem fortlaufenden Arbeitsgang gestattet. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 747—48. 1924.) BECKER-ROSE.

Alfred W. Porter, *Über den Wirkungsgrad von Kältemaschinen, die nach dem Drosselexpansionsprinzip arbeiten*. An Druckvolumen u. Temp.-Entropiediagrammen wird gezeigt, daß der Wirkungsgrad dieser Maschinen geringer ist als derjenige der Zylinderexpansionsmaschinen. (Philos. Magazine [6] 48. 1006—10. 1924. London.) KYROPOULOS.

Witkowitz Bergbau- und Eisenhütten-Gewerkschaft und Adolf Andziol, Witkowitz, Mähren, *Vorrichtung zum ununterbrochenen Auslaugen*, bestehend aus einer Anzahl auf einer ansteigenden Bahn hintereinander angebrachter Auslaugegefäße, dad. gek., daß die mit verschließbarem Bodenauslauf versehenen Gefäße fahrbar u. in solcher Weise angeordnet sind, daß beim Hinaufschieben des mit frischem Gut beschickten Gefäßes auf das untere Ende der Bahn infolge der hierdurch eintretenden Bewegung der übrigen Gefäße das auf dem oberen Ende der Bahn befindliche Gefäß von dieser abgehoben wird, wobei über dem oberen Teil der Bahn zweckmäßig ein mit Umklapprinne versehenes Zuleitungsrohr für die Auslaugefl. u. unterhalb der Bahn eine längs dieser verlaufende Rinne vorgesehen ist. (D. R. P. 405 673 Kl. 12c vom 13/9. 1922, ausg. 7/11. 1924.) KAUSCH.

Bruno Waeser, Berlin, *Auslaugen von Rohätzalkalischmelzen* mit W. oder anderen Lösungsm., dad. gek., daß man bei ungefähr $+35^{\circ}$ Anfangstemp. unter möglichstem Luftabschluß mit event. bereits ätzend alkal. Wässern arbeitet u. die Konz. nicht über 18° Bé. steigen läßt. (D. R. P. 405 849 Kl. 121 vom 23/6. 1923, ausg. 8/11. 1924.) KAUSCH.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung feinsten Flüssigkeitsnebel*, 1. dad. gek., daß die Fl. unter erhöhtem Druck in einen rotierenden Hohlzylinder eingeführt wird, dessen stabile Wand aus feinsporigem Material besteht. — 3. Kreiselzerstäuber, dad. gek., daß die poröse Wand des Zylinders aus einzelnen ringförmigen, mit länglichen Löchern versehenen Blechen besteht, welche derart aufeinandergestapelt wurden, daß die Löcher eines Ringes zu denen der folgenden einen Winkel von 90° bzw. einen spitzen oder stumpfen Winkel bilden. 3 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. u. der Vorr. (D. R. P. 406 146 Kl. 12a vom 27/4. 1922, ausg. 15/11. 1924.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Erfinder: Alfred Schumrick), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Vorrichtung zur gleichmäßigen Verteilung des Waschwassers auf rotierenden Nutschen*, dad. gek., daß ein Band, zweckmäßig aus groben Tuch bestehend, die Materialschicht von Beginn der Waschzone bis zu ihrem Ende bedeckt. — Ein weiterer Anspruch betrifft eine Ausführungsform der Vorr. (D. R. P. 405 635 Kl. 12d vom 18/9. 1923, ausg. 6/11. 1924.) KAUSCH.

Otto Kurz, Gelsenkirchen, und Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H., Charlottenburg, *Vorrichtung zur elektrischen Gasreinigung* mit Elektroden, die aus unter Belassung von Zwischenräumen oder Spalten übereinander aufgebauten wagerechten oder geneigten Stangen oder Röhren bestehen, dad. gek., daß die Stangen oder Röhren an beiden Enden mit Verdickungen, Wulsten, Muffen o. dgl. versehen sind, die beim Aufeinanderlegen Spalten für den Gasdurchtritt zwischen den einzelnen Elementen ergeben u. in Führungskulissen in ihrer Lage übereinandergehalten u. geführt werden. — 2 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 405 714 Kl. 12e vom 14/3. 1922, ausg. 12/11. 1924.) KAUSCH.

Erich Oppen, Hannover, *Anordnung von Isolatoren elektrischer Gasreiner*, dad. gek., daß die Verbindungslöcher in der Zone geringsten Druckunterschiedes zwischen der Gaskammer u. der Außenluft angeordnet sind. — 2 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen der Anordnung. (D. R. P. 406 062 Kl. 12e vom 15/6. 1920, ausg. 13/11. 1914.) KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Max Nuß), Höchst a. M., *Trennen von Gas- und Dampfgemischen durch Absorption mittels Kohle*. (D. R. P. 406 293 Kl. 12e vom 25/3. 1922, ausg. 17/11. 1924. Zus. zu D. R. P. 396 212; C. 1924. II. 384. — C. 1924. I. 2621 [A. P. 1481221].) KAUSCH.

Hugo Andriessens, Zürich, und **Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Durchführung endothermer Gasreaktionen*. (D. R. P. 406 200 Kl. 12h vom 24/2. 1922, ausg. 15/11. 1924. Schwz. Prior. 25/2. 1921. — C. 1923. II. 560.) KA.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Erfinder: Heinz Thienemann), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Trocknen von Luft, Gasen oder Dämpfen*, 1. dad. gek., daß man sie über bezw. durch *Bauzeit* leitet, der durch Erhitzen auf 400—600° teilweise entwässert wird. — 2. Wiederbrauchbarmachen des nach 1. benutzten Bauxits, dad. gek., daß man ihn durch erneutes Erhitzen wieder entwässert. (D. R. P. 406 356 Kl. 12e vom 7/1. 1922, ausg. 18/11. 1924.) KAUSCH.

Techno-Chemical-Laboratories, Limited, London, *Verdampfen und Destillieren von Flüssigkeiten*, unter stufenweiser Verdampfung derselben in einem Mehrkörperapp. u. unter Wiederbenutzung der Brüdendämpfe nach deren Komprimierung, dad. gek., daß die Brüden zwischen jedem Verdampfkörper dem steigenden Kp. entsprechend in der Weise komprimiert werden, daß die Temp. in jedem Verdampfkörper höchstens um 3° höher ist, als die Siedetemp. der Lsg., wobei letztere in jedem Verdampfkörper wiederholt im Kreislauf in dünner Schicht über die Heizfläche herabrieselt. (D. R. P. 405 912 Kl. 12a vom 13/10. 1912, ausg. 11/11. 1924. E. Prior. 14/10. 1911.) KAUSCH.

Maschinenbau Akt.-Ges. Balcke, Bochum, *Kaminkühler zum Kühlen heißer Lösungen*, 1. dad. gek., daß an sich bekannte Scheibenkühler in dem unteren Teile des Kaminkühlers angeordnet sind. — 2. gek. durch die Vereinigung mit einem zweckmäßig in den Scheibenkaminkühler hineingebauten, im Betriebe nachgeschalteten Sprüh- oder Rieselskaminkühler. (D. R. P. 406 192 Kl. 12e vom 8/8. 1922, ausg. 15/11. 1924.) KAUSCH.

Albert Klein, Stuttgart, *Kältemittel*, dad. gek., daß es aus einer Mischung der beiden Isomeren des *Dichloräthylens* in direktem Verhältnis ihrer Dampfdrucke bei der Verdampfungstemp. besteht. (D. R. P. 406 029 Kl. 17a vom 19/8. 1923, ausg. 13/11. 1924.) KAUSCH.

Theodor Steen, Charlottenburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung flüssiger Körper durch Absorption eines Gases in Ggw. eines Katalysators*, wobei die mit dem Katalysator gemischte u. vom Gas durchströmte Fl. einen geschlossenen Kreislauf ausführt u. dabei in einem Autoklaven regenartig durch den gaserfüllten Raume herabfällt, 1. dad. gek., daß auch während des Hochhebens der mit dem Katalysator gemischten Fl. in dem Autoklaven die zu behandelnde Fl. von dem Gas durchströmt wird. — 2. Vorr., bestehend aus einem mit einem Kompressor verbundenen Autoklaven, dad. gek., daß in dem Autoklaven ein Gasverteilungsrohr u. ein Mischgasflüssigkeitsheber angeordnet sind, welche der Kompressor abwechselnd mit Druckgas speist. — 2 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. u. der Vorr. (D. R. P. 406 252 Kl. 12g vom 23/11. 1920, ausg. 18/11. 1924.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

R. Audubert, *Die Struktur der elektrochemischen Niederschläge*. Vf. unter-
VII. 1. 28

scheidet folgende Gruppen elektrochem. Nd.: I. Die Geschwindigkeit der Krys'all-entw. ist größer als die Keimbildung. II. Die Geschwindigkeit der B. u. die Entw. der Kerne sind fast gleich, die erstere etwas größer als die zweite (reguläre Strukturen mit feinem Korn). III. Die Geschwindigkeit der Keimbildung ist der Wachstumsschnelligkeit ganz bedeutend überlegen. Dabei sind 2 Arten zu unterscheiden: a) „zerrissene“ u. b) „pulverige“ Ndd., wo nur eine sehr geringe Anzahl Kristalle größer sind. Komplexe Lsgg. verursachen Strukturneigungen I \rightarrow II \rightarrow IIIa, ebenso der Zusatz von Kolloiden u. die Konzentrationserhöhung des Elektrolyten. Vergrößerung der Stromdichte bringt die Strukturneigung I \rightarrow II \rightarrow III (a u. b), Temperaturerhöhung I \rightarrow II \rightarrow bei mittleren Temp. III \rightarrow II \rightarrow I bei höheren Temp. u. Elektrolytbewegung I \rightarrow II \rightarrow IIIa. (Rev. de Métallurgie 21. 567—84. 1924.)

WILKE.

J. A. Seede, *Horizontaler Ringinduktionsofen*. Beschreibung dieser Type u. Vergleich mit dem elektr. Lichtbogenofen. (Iron Age 114. 1281—82. 1924. Schenectady [N. Y.], Gen. Elektr. Co.)

BECKER.

M. H. Hunt, *Herstellung von Hochspannungsisolatoren*. Vf. beschreibt die an das Rohmaterial zu stellenden Anforderungen, die Herst. der Körper, das Formieren, Trocknen u. Glasieren, das Brennen u. die Prüfung der Isolatoren auf etwa 300 Kilovolt. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 729—33. 1924. Emeryville, Cal.)

BECKER-R.

Harry Burton Hartman, Scottsdale, Pennsylvanien, *Ozonisator*. Der in erster Linie für die Wasserreinigung bestimmte Ozonisator besteht aus zwei getrennten Abteilungen, besitzt senkrecht angeordnete, Wärme abstrahlende Rippen, eine zentral. vorgesehene Luftzutrittsöffnung u. eine O₃-Abgabekammer. Zwischen beiden Abteilen liegt eine O₃-Erzeugereinheit mit zwischen zwei Dielektriken befindlicher Elektrode. (E. P. 187558 vom 23/5. 1922, ausg. 16/11. 1922.)

KAUSCH.

Adolf Barth, Frankfurt a. M., *Elektrolysezelle* mit zwischen Kathode u. Anode angeordneter, vom Elektrolyten unmittelbar gespeister Diaphragmenzelle, dad. gek., daß diese am oberen u. unteren Ende je mit einem Abflußrohr für den erschöpften bzw. einem Zuflußrohr für den angereicherten Elektrolyten versehen ist, so daß dieser selbsttätig in dauernder Zirkulation in die Diaphragmenzelle gelangt. (D. R. P. 405674 Kl. 121 vom 12/2. 1922, ausg. 12/11. 1924.)

KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Erfinder: Paul Imhoff), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Elektrolytische Zelle* unter Verwendung einer Kathode, welche die Form von Flachrienenrosten besitzt, in deren dem Diaphragma zugekehrten Mulden auf der wirksamen Seite der Kathode sich die Alkalilauge sammelt. — 2. dad. gek., daß die muldenförmigen Roststäbe der vorgenannten Kathode durch eng aneinandergesetzte Vierkant-, Hoekkant oder Flachkantroststäbe bzw. Winkel-eisen oder T-Eisen ersetzt werden. (D. R. P. 405788 Kl. 121 vom 27/11. 1921, ausg. 11/11. 1924.)

KAUSCH.

Chile Exploration Company, New York, *Elektrode*. (D. R. P. 403741 Kl. 40e vom 25/9. 1923, ausg. 11/10. 1924. A. Prior. 16/3. 1923. — C. 1924. II. 744.)

KÜ.

Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., *Elektroden für anodische Oxydationsverfahren*, bestehend aus Legierungen von Pt u. einem unedlen Metall, insbesondere Cu u. Ni, deren Pt-Gehalt 50% nicht wesentlich untersteigt. (D. R. P. 405711 Kl. 121 vom 22/1. 1921, ausg. 6/11. 1924.)

KAUSCH.

IV. Wasser; Abwasser.

Erwin Link, *Schnellfilteranlage von 30000 cbm Tagesleistung für das Neckarwasserwerk Berg der Stadt Stuttgart*. (Gas- u. Wasserfach 67. 593—96. 614—16. 631—32. 1924. Stuttgart, Städt. Wasserwerk.)

SPLITTGERBER.

G. Delhaye, *Die Bekämpfung der Anfressungen und Kesselsteinbildung bei Dampfkesseln*. Bei nicht in Betrieb befindlichen Kesseln greift k. W. mit Na_2CO_3 -Gehalt die Kesselbleche an. Mit Rücksicht auf die Kesselsteinbildung u. die Anfressungen ist für den Betrieb ein Gehalt von 0,5–1 g je Liter empfehlenswert. Die Kesselbleche sind dann gut geschützt. — Armaturen aus Bronze sind gegen Alkaligehalt widerstandsfähiger als solche aus Gelbguß. Sie müssen aus den besten Werkstoffen hergestellt werden. Ni-Bronzen u. Ni-Al-Bronzen haben sich gegen Alkalien als widerstandsfähig bewährt. — Die üblichen Widerstandsgläser trüben sich, sobald der Natrongehalt 0,5‰ überschreitet. Ein seit einiger Zeit im Handel befindliches Glas mit hohem Borsäuregehalt trübt sich nicht. Die Zers. des Glases ist nicht auf den Natrongehalt zurückzuführen, sie findet hauptsächlich da statt, wo der Dampf mit dem Glas in Berührung kommt.

Die unter verschiedenen Namen im Handel befindlichen Mittel gegen Kesselstein haben nicht die ihnen von ihren Herstellern nachgerühmten Eigenschaften, sind in vielen sogar schädlich. Die Analysen der Kesselflüssigkeit „Coco“, einer ohne Namen, ferner von „Odenal“ u. „Renal“ zeigten, daß sie teils wertlose, teils den Kesselwänden schädliche Bestandteile enthalten u. zu hohem Alkaligehalt haben (Zucker, Migrosin, Gerbsäure u. a. organ. Körper, BaCl_2 , NaCl). — Das sicherste Mittel ist, Na_2CO_3 dem Speisewasser in solcher Menge zuzufügen, daß die Alkalinität des Kesselwassers im Kessel auf rd. 0,55‰ Na_2CO_3 gehalten wird. — Vor den angeblichen Kohlensparmitteln wie „Vulcos“, „Rhena“, „Carbonit“ ist zu warnen, da sie wertlos u. nicht geeignet sind, die Verbrennung der Kohle zu vervollständigen. „Rhena“ ist trockenes ziegelrotes Pulver. Es enthält Nitrate, Sulfate, Carbonate u. Chloride des Na, Ca u. Mg, auch etwas Fe_2O_3 u. zwar Nitrate (berechnet als NO_3) 41,7% u. 2,61% H_2O . Ein anderes ähnliches Mittel bestand fast nur aus Na_2SO_4 u. NaCl , die in einen die Eigenschaften eines Dextrins zeigenden org. Stoff eingebettet waren. Da die Na-Salze die Flamme stark gelb färben erscheint sie stärker u. erweckt beim Heizer den Anschein lebhafterer Verbrennung. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1924. 344–54. 392–97. 458–61. 1924.)

NEUFELD.

Victor H. Kadish, *Aktivierter Kloakenschlamm — seine Herstellung und sein Düngewert*. Beschreibung einer sanitären Abwasser-Reinigungsanlage in Milwaukee County, in welcher täglich 85 Million Gallonen Siedwasser verarbeitet werden sollen, u. durch Einleiten von Luft in die Klärbassins ein sich schnell absetzender Schlamm gewonnen wird, aus welchem durch kontinuierliche Filtration mittels rotierender Vakuumfilter Fäkal Kuchen mit 75–80% W. gewonnen werden, die durch nachfolgendes Trocknen auf Band- u. Schneckengängen bis auf einen Wassergehalt von 10% u. weniger getrocknet werden. Der so gewonnene Fäkaldünger enthält 7,4% Gesamt-N von dem 71,5% leicht aufnehmbar sind. Um ein schnelles Filtrieren zu ermöglichen, wird der Schlamm mit so viel H_2SO_4 versetzt, daß sein ursprünglicher pH-Wert von 7–7,5 auf 3,3–3,6 reduziert wird. Nach den bisher ausgeführten Gefäß- u. Düngungsverss. ist der so gewonnene Dünger, bezogen auf gleiche N-Mengen, dem getrockneten Blut als gleichwertig zu erhalten u. auch für die Herst. von Mischdüngern gut zu verwenden. (Amer. Fertilizer 60. 78–81. 1924.)

BERJU.

Jan Smit, *Das Abwasserreinigungsverfahren mit aktiviertem Schlamm*. Zusammenhängende Darst. über Entw. des Verf., Vergleich der verschiedenen Ausführungsweisen, der Schlammverwertungsfrage, der Schlamm-trocknung, Düngewert, Kosten, Aussichten in Holland. (Chem. Weekblad 21. 505–11. 1924. Amsterdam.) GROSZP.

Bamberger, *Über Volumen-Wassermesser*. Die Möglichkeit, sehr geringe, andererseits auch wieder relativ große Wassermengen genau messen zu können, besteht nur bei den Volumenmessern, deren Vor- u. Nachteile auseinandergesetzt

werden. Vortrag u. Diskussion. (Gas- u. Wasserfach 67. 674—78. 1924. Leipzig.) SPLITTGERBER.

A. Rochaix, *Die Bedeutung und Ausführung der bakteriologischen Untersuchung bei der Überwachung des städtischen Trinkwassers*. Positiver Ausfall der bakteriol. Wasserprüfung mit Neutralrotbouillon erlaubt schon nach 24—48 Stdn. die Folgerung, daß Coli-ähnliche Bakterien im W. vorhanden sind. Das Auftreten der Indolreaktion in solchen Ww. deutet auf frische, das Ausbleiben dieser Rk. auf zeitlich zurückliegende Verschmutzung. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 471—76. 1924. Lyon.) SPLITTGERBER.

Charles E. Gurr, Casper, Wyoming, V. St. A., *Kesselsteinmittel*, welches aus einer Mischung von calc. Soda, CaO, Oxalsäure u. Rohpetroleum besteht. (A. P. 1509352 vom 12/2. 1924, ausg. 23/9. 1924.) OELKER.

John Warburton Rigby, Belfast, Irland, *Mittel gegen Kesselstein*. (D. R. P. 402047 Kl. 85b vom 23/8. 1922, ausg. 12/9. 1924. — C. 1924. II. 2358.) OELKER.

Valerius Kobelt, München, *Herstellung basenaustauschender Stoffe zur Enteisung, Entmanganung und Enthärtung von Trink- und Gebrauchswasser*. (D. R. P. 403263 Kl. 85a vom 5/3. 1915, ausg. 23/9. 1924. — C. 1924. II. 1390.) OELKER.

Christian Hülsmeier, Düsseldorf-Grafenberg, *Entgasen von Wasser*, dad. gek., daß das unter Druck stehende Speisewasser auf seinem Wege fortlaufend oder eine bestimmte Maßeinheit desselben period. vom Druck entlastet wird. — 2. dad. gek., daß die Druckentlastungsorgane durch ein Maß- oder Zählwerk oder eine andere in Abhängigkeit von der Pumpe betriebene Vorr. period. gesteuert werden. (D. R. P. 404257 Kl. 13b vom 10/4. 1921, ausg. 16/10. 1924.) OELKER.

Alfred von Feilitzsch, Berlin-Lichterfelde, *Wasserfilter*, für Anlagen zur Herst. von künstlichem Grundwasser u. zur Enteisung von W., dad. gek., daß man in der geschlossenen, unterhalb eines tiefsten Wasserstandes des Brunnens, des Verteilungsschachtes oder des Aufnahmebehälters mündenden Saugleitung eine Absperrvorr. anordnet, die lediglich von dem Wasserstand in dem Filter mit Hilfe eines Schwimmers derart gesteuert wird, daß sie bei einem tiefsten Filterwasserstand, der zur vollständigen Überstauung des Filters nötig ist, geschlossen, u. mit steigendem Wasserspiegel über dem Filter geöffnet wird. — Das Saugrohr läuft nicht leer u. die gesamte Gefällehöhe dieses Rohres unterstützt den Filtervorgang im Filter, ohne daß in die Saugleitung Luft hineingeraten kann, die die Filterwirkung beeinträchtigen u. nur schwer wieder zu entfernen sein würde. (D. R. P. 403774 Kl. 85a vom 13/11. 1921, ausg. 7/10. 1924.) OELKER.

V. Anorganische Industrie.

Johannes Becker, *Elektrische Öfen zur Herstellung von Calciumcarbid*. Vf. beschreibt die Öfen zur Herst. von CaC₂, u. setzt die Vorteile der gedeckten Drehstromöfen gegenüber offenen Öfen auseinander. (Chem. Apparatur 11. 164—66. 1924.) JUNG.

A. Dauvillier, *Über ein Verfahren zur Unterscheidung zwischen echten und gezüchteten Perlen*. Vf. berichtet über ein Verf., echte Perlen von gezüchteten japan. Perlen, welche durch Einverleibung eines Perlmutterstückchens in die Muschel zur B. angeregt werden, zu unterscheiden. Es gelingt dies durch Ermittlung der Krystallstruktur mittels Röntgenstrahlen u. Herst. von Lauediagrammen bezw. Beugungsringen. Als monochromat. Strahlung wird die K-Strahlung des Rh u. Ag verwendet, als Röhre eine Quarzröhre, welche mit etwa 1 Kilowatt belastet wird, ferner wird ein Verstärkungsschirm aus Ca-Wolframat verwendet. Die echten Perlen liefern ein System scharf begrenzter Ringe, das Perlmutter Lauediagramme mit mehr oder minder verwaschenen Flecken. Die gezüchteten Perlen

lassen sowohl die Ringe als die Flecken des Luediagramms auftreten. (C. r. d. des sciences 179. 818—19. 1924.)
FRANKENBURGER.

L. P. Devaucelle, Courbevoie, Frankreich, und **F. Bensa**, Genua, *Ammoniak*. Aus Alkali- oder Erdalkaliverbb., Kohle u. N_2 wird in üblicher Weise Cyanid hergestellt u. das noch glühende Erzeugnis unter Vermeidung der Abkühlung der Ofenwände mittels Wasserdampf zersetzt. (Schwed. P. 53895 vom 31/12. 1920, ausg. 28/2. 1923, u. D. R. P. 348068 Kl. 12k vom 9/7. 1920, ausg. 28/1. 1922. F. Prior. 9/9. 1914.)
KÜHLING.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Robert Griessbach**, Ludwigshafen und **Johann Giesen**, Heidelberg), *Gewinnung von Kaliumnitrat und Chlorammonium* aus KCl u. NH_4NO_3 , 1. dad. gek., daß von einer an KNO_3 u. in der Regel auch von NH_4Cl bei genügend hoher Temp. gesättigten Lsg. ausgegangen wird, welche einen so großen Überschuß an NH_4NO_3 enthält, daß bei der gewählten Ausgangstemp. eine Abscheidung von KCl nicht stattfinden kann. — 2. dad. gek., daß die mit W. oder mit KCl-Lsg. verd. Ausgangslauge zur Abscheidung des KNO_3 auf gewöhnliche Temp. abgekühlt wird u. die getrennte Mutterlauge nach Einengen u. Zusatz von KCl u. NH_4NO_3 u. Abscheidung einer dem gewonnenen KNO_3 äquivalenten Menge NH_4Cl im Kreislauf mitverwendet wird. (D. R. P. 406202 Kl. 12l vom 10/4. 1923, ausg. 14/11. 1924.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Alwin Mittasch** und **Robert Griessbach**), Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Alkalinitrat aus Alkalichlorid und Ammonitrat*, dad. gek., daß aus einer Alkalichlorid u. $(NH_4)NO_3$ enthaltenden Lsg. durch Zusatz von NH_3 u. Kühlung Alkalinitrat abgeschieden wird, worauf nach Abtreiben des NH_3 durch erneute Kühlung oder Zugabe von Alkalichlorid oder NH_4NO_3 oder Anwendung mehrerer oder aller dieser Mittel NH_4Cl zur Abscheidung gebracht u. darauf zweckmäßig Umsetzungen unter Verwendung der Endlaugen im Kreislauf wiederholt werden. (D. R. P. 406294 Kl. 12l vom 22/3. 1922, ausg. 17/11. 1924.)
KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Act.-Ges. Zweigniederlassung Mannheim (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**), Mannheim, *Gewinnung von Sulfaten der Alkalien*, insbesondere der fixen Alkalien, durch doppelte Umsetzung von $(NH_4)_2SO_4$ mit entsprechenden wasserl. Salzen, der fixen Alkalien, dad. gek., daß die Abscheidung der Sulfate in Ggw. von NH_3 erfolgt. (D. R. P. 405922 Kl. 12l vom 14/3. 1922, ausg. 11/11. 1924.)
KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Act.-Ges. Zweigniederlassung Mannheim (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**), Mannheim, *Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfat aus seinen wasserhaltigen Krystallen oder Lösungen*, 1. dad. gek., daß die Abscheidung der wasserfreien Salze in Ggw. von NaCl u. NH_3 erfolgt. — 2. dad. gek., daß die ammoniakal. NaCl-haltigen Mutterlaugen nach entsprechender Anreicherung mit NaCl in der Ammoniaksodafabrikation Verwendung finden. (D. R. P. 405923 Kl. 12l vom 29/3. 1922, ausg. 8/11. 1924.) KAUSCH.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Herstellung von Alkalicarbonat aus Sulfaten*, 1. dad. gek., daß Alkalisulfatlgg. der Elektrolyse unterworfen werden unter Anwendung einer unangreifbaren Anode, die auf dem Boden des Elektrolysergefäßes liegt u. mit einem unl. Carbonat bedeckt ist, u. einer Kathode, die sich der Anode gegenüber befindet. — 2. dad. gek., daß als Kathode eine poröse Elektrode verwendet wird, durch deren Poren die gebildete Alkalicarbonatlg. kontinuierlich abgezogen werden kann. (D. R. P. 406079 Kl. 12l vom 2/6. 1922, ausg. 14/11. 1924.)
KAUSCH.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Herstellung von Alkalicarbonaten aus Alkalisulfat und Kohlenoxyd* oder CO enthaltenden Gasgemischen, 1. dad. gek.,

daß die Rk. bei Anwendung von Unterdruck bei Temp. zwischen 400 u. 900° durchgeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Einw. laut 1. in Ggw. von geringen Mengen eines katalyt. wirkenden Stoffes, wie NH_3 , organ. Aminen oder Stickoxyden, erfolgt. (D. R. P. 406080 Kl. 121 vom 20/6. 1922, ausg. 13/11. 1924.) KAUSCH.

Courtaulds Limited, London, *Ausscheidung von Natriumcarbonat aus einer Lösung von kaustischer Soda*. (D. R. P. 405715 Kl. 121 vom 10/6. 1922, ausg. 6/11. 1924. E. Prior. 11/6. 1921. — C. 1922. IV. 876.) KAUSCH.

Deutsche Solvay-Werke Akt.-Ges., Bernburg, Anh., *Erhöhung des Raumgewichtes von pulverförmigem Schüttgut, insbesondere Soda*, durch Zusammenpressen, dad. gek., daß man aus dem Schüttgut hergestellte Preßkörper so weit zerkleinert, daß man das Material wieder in schüttbarer Form erhält. (D. R. P. 406251 Kl. 12g vom 24/6. 1923, ausg. 17/11. 1924.) KAUSCH.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Staßfurt-Leopoldshall, *Darstellung von Glaubersalz aus den Löserückständen der Chlorkaliumfabrikation* durch Auslaugen mit h. W., 1. dad. gek., daß die so erhaltenen Laugen durch Zugabe von NaCl , Bittersalz, Astrakanit, Löweit, Vanthoffit oder deren Gemischen auf die für die Krystallisation bei bestimmter tiefer Temp. günstigste Konz. gebracht werden, bei der die größte Ausbeute an Glaubersalz neben etwas NaCl als Krystalle u. eine Lauge mit dem höchstmöglichen MgCl_2 -Gehalt erhalten wird. — 2. dad. gek., daß außer den nach bekannten Verf. erhaltenen Doppelsalzen auch Gemische derselben mit anderen Salzen dazu verwendet werden, um die günstigste Konz. der Lauge herbeizuführen. (D. R. P. 405921 Kl. 121 vom 28/3. 1923, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Heinrich Heimann**, Dessau i. Anhalt, und **Fritz Ackermann**, Wolfen i. Anhalt), *Herstellung der Nitrate des Kaliums, Bariums und Strontiums*, 1. dad. gek., daß $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mit den Sulfiden dieser Metalle umgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mit den Sulfiden der genannten Metalle umgesetzt, das dabei entstandene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit Salpeter in das $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zurückverwandelt u. dieses mit einer neuen Menge des Sulfides zur Umsetzung gebracht wird. (D. R. P. 406412 Kl. 121 vom 20/6. 1923, ausg. 18/11. 1924.) KAUSCH.

Paul Askenasy und **Max Dreifuß**, Karlsruhe i. B., *Herstellung von Tonerde aus Aluminiumsulfat durch Behandlung mit reduzierenden Mitteln*, 1. dad. gek., daß man unreines Fe-haltiges $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in Ggw. von reduzierenden Gasen, fl. oder festen KW-stoffen oder ähnlich wirkenden Reduktionsmitteln auf eine Temp. bei der die H_2SO_4 bis zum S bzw. H_2S reduziert wird, erhitzt, bis die gebildete Al_2O_3 weitgehend unl. geworden ist u. dann die Al_2O_3 von den Verunreinigungen (Fe, Fe_2O_3 , Eisencarbid, FeS) durch bekannte Mittel trennt, während der entweichende S u. H_2S sowie etwa vorhandenes SO_2 in bekannter Weise gewonnen oder weiterverarbeitet werden. — 2 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 406063 Kl. 12m vom 23/4. 1920, ausg. 13/11. 1924.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Aufschließen von Chromeisenstein*, 1. dad. gek., daß man das Mineral bei einer unter 700° liegenden Temp., zweckmäßig bei beginnender Rotglut, mit H_2 oder anderen vornehmlich H_2 enthaltenden, reduzierenden Gasen u. dann mit Säure, insbesondere starker HNO_3 , u. zwar zweckmäßig solcher vom höchsten Kp., in der Wärme behandelt. — 2. dad. gek., daß man den Chromeisenstein gegenüber der Säure im Überschuß anwendet. — 3. daß gek., daß man der zum Aufschließen dienenden HNO_3 einen Teil der bei einer früheren Aufschließung erhaltenen H_2CrO_4 -haltigen Lsg. zusetzt. (D. R. P. 405924 Kl. 12m vom 12/1. 1923, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

—, *Neuzeitliche Maschinen für die Kunstdünger-Industrie*. Beschreibung des Elektromagneten u. Magettrommelscheiders Bauart Ullrich, des Knochenschlagbrechers, der Hammermühlen für Knochengut u. der Dreiwalzenringmühle des Krupp-Grusonwerkes für Phosphate. (Chem.-Ztg. 48. 836—37. 1924.) JUNG.

H. J. Feilitzen, *Der Wert der Kalkabfälle der Sulfatcelluloseindustrie als Bodenverbesserungs- und Düngemittel*. Vorschläge für die Verwertung u. Behandlung der Kalkabfälle der schwed. Sulfatcellulosefabriken. Nach den Verss. des Vfs. können diese Abfälle unbedenklich bei der Kultur der Moorböden u. zur Verbesserung der physikal. Bodenbeschaffenheit verwendet werden. (Kungl. Landtbrucks-Akad. Handlingar och Tidskrift 71. 567—87. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 411—12. 1924.) BERJU.

J. Hudig und C. Mayer, *Der Einfluß saurer und alkalischer Düngung auf das Wachstum der Pflanzen*. Aus den Ergebnissen ihrer 6-jährigen Verss. folgern Vff., daß mit Ausnahme einiger ganz seltener Fälle saure Dünger nie auf sauren Böden gegeben werden dürfen auf sauren Böden Legaminosen nicht oder nur schlecht gedeihen u. Kartoffeln einen schwach sauren Boden verlangen. Durch Laboratoriumsverss. kann die zur Neutralisation saurer Böden nötige Kalkmenge festgestellt werden. (Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen d. Rijkslandbouwoverheidsinst. 26. 60—86. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 404—5. 1924. Ref. SCHÄTZLEIN.) BERJU.

J. Graftiau, J. Giele und P. Hardy, *Untersuchungen über die Düngewirkung der fein zermahlenden Kalium- und Natriumphosphate*. Vergleichende Gefäßverss. mit *Supra* (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 22; C. 1922. I. 1088) mit einem Gehalt von 15,55% Gesamt-P₂O₅ bezw. 14,05% citratl. P₂O₅, „*Supra A*“ u. „*Supra B*“ mit 15,80 Gesamt-P₂O₅, von der nur etwas mehr als die Hälfte citratl. war, u. einem Phosphat bei dessen Herst. K- u. Na-Verbb. als Flußmittel verwendet wurden „*Supra potassique*“ u. „*S. sodique*“ zeigten die ersteren 3 Prodd. gleich gute Wrkgg. *S. sodique* lieferte keine gleichmäßigen Resultate. Durch diese Verss. werden frühere Verss. der Vff. mit geschmolzenen u. darauf fein zermahlenden Phosphaten bestätigt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 451—62. 1924.) BERJU.

J. Graftiau, *Untersuchungen über die Nachwirkung von Phosphorsäuredüngern*. Bei früheren Gefäßverss. wurde gefunden, daß ungefähr 50% der dem Boden gegebenen P₂O₅ durch 2 Ernten verbraucht wurden. Unterss. über das Verh. des verbliebenen Restes der P₂O₅ der verwendeten Düngemittel (Superphosphat Schlacke, die Phosphatschlacken „*Vesta*“ u. *Supra* u. Präzipitat) in dem folgenden Jahre zeigten auch bei der nächsten Ernte eine gute Ausnutzung der verbliebenen P₂O₅. Ein Zurückgehen der P₂O₅ im Boden wurde nicht beobachtet. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 462—65. 1924.) BERJU.

M. P. Neumann, *Über einige Wertmerkmale des Haferkorns und über den Einfluß der Düngung, insbesondere der Phosphatdüngung auf diese*. Unterss. über die einzelnen Wertkonstanten beim Hafer. Korngröße, 1000 Korngewicht, Maßgewicht u. D. u. die Beziehungen dieser Merkmale zu einander zeigten, daß beim Hafer noch weniger als bei den anderen Getreidesorten einzelne Eigenschaften u. Merkmale unbedingt bestimmend sind. Für die Beurteilung des Hafers ist außer dem 1000 Korngewicht u. dem Spelzengehalt auch die Korngröße u. die D. mit heranzuziehen. Auch durch eine starke Düngung wurde das Haferkorn in der Ausbildung u. Beschaffenheit nicht greifbar beeinflußt. (Landw. Jahrb. 60. 671—87. 1924. Berlin, Versuchs- u. Forschungsanst. für Getreidebearbeitung.) BERJU.

J. Graftiau und P. Hardy, *Versuche über den Düngewert des Ammonsulfatsalpeters*. Bei einem Vergleich der Düngewrk. des Ammonsulfatsalpeters mit der

des NaNO_3 durch Gefäßverss. zeigte ersteres eine schnellere Wrkg. als letzteres, doch wurde die schnellere Wrkg. des Ammonsulfatsalpeters durch die bessere Nachwrkg. des NaNO_3 für die nächstfolgende Frucht ausgeglichen. Es ist demnach den beiden Düngemitteln der gleiche Wirkungswert zuzuschreiben. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 465—67. 1924.) BERJU.

R. H. Robinson, *Wirkung des Natriumnitrits im Boden*. Bei Gefäßverss. wurde NaNO_2 in sauren Böden sehr schnell u. in neutralen Böden langsamer zers., wobei fast sämtlicher N verloren ging. Zusatz von CaCO_3 u. Ca(OH)_2 verzögerte zwar die Zers. der Nitrite, bewirkte aber keine Umbildung der Nitrite in Nitrate. (Journ. Agricult. Research 26. 1—7. 1923. Oregon, Agric. Exper.-Stat.) BERJU.

D. Fehér und **I. Vági**, *Untersuchungen über die Einwirkung von Nitriten auf das Wachstum der Pflanzen*. Nr. 2. TREITZ hat für möglich gehalten, daß die Öde der ungar. Alkaliböden in den h. Sommermonaten der Ggw. von Nitriten, die er zu 0,27—1,64 mg pro kg in solchen Böden fand, zuzuschreiben sei. Vf. zeigen in Verss. mit Gartenboden, dem Nitrit zugesetzt wurde, daß selbst bei >1 g NaNO_2 in 1 kg Boden in 4 Wochen keine Schädigung von Weizenpflanzen in verschiedenen Stadien der Entw. eintritt. (Biochem. Ztschr. 153. 156—58. 1924. Sopron, Kgl. Ungar. Hochsch. f. Berg- u. Forstingenieur.) SPIEGEL.

S. Herke, *Über den Einfluß der Phosphorsäure auf den Zuckerzerfall im Boden*. Durch Ggw. l. P_2O_5 wird der Zuckerzerfall im Boden, gemessen an der CO_2 -Entw., gesteigert. Steigende P_2O_5 -Gaben verursachten eine zunehmende CO_2 -Entw. Ggw. von CaCO_3 begünstigte den Zuckerzerfall, ebenso $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. geringe Mengen NaNO_3 u. auf gewissen Böden auch K_2SO_4 . In Kulturlsgg. wirkten dagegen schon 0,01% NaNO_3 hemmend auf die Zers. des Zuckers. (Különlenyomat a Kiserletügyi Közlemények 18. 5—6. 1915; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 425—26. 1924.) BERJU.

Jehiel Davidson und **J. A. Le Clerc**, *Wirkung der in den verschiedenen Wachstumsstadien angewendeten verschiedenen anorganischen Stickstoffverbindungen auf den Ertrag, die Zusammensetzung und die Qualität des Weizens*. Durch in den ersten Entwicklungsstadien gegebene anorgan. N-Verbb. wurden Höchstertträge erzielt. Während der Zeit des Schossens verabreichte anorgan. Dünger verbesserten die Qualität der Weizenkörner bzgl. ihrer „Gelbfruchtigkeit“ u. ihres Proteingehaltes; ebenso wurde hierdurch ein proteinreicheres Stroh gewonnen. Beziehungen zwischen dem N-Gehalt u. dem 1000 Körner- u. dem Scheffelgewicht wurden nicht beobachtet, desgleichen auch keine durch die verschiedenen N-Formen bewirkte Unterschiede. N-Gaben während der ersten beiden Wachstumsstadien verursachten eine Depression des P_2O_5 -Gehaltes in den Körnern u. in dem Stroh eine Depression des Aschen- SiO_2 - u. P_2O_5 -Gehaltes. (Journ. Agricult. Research 23. 55—68. 1923, U. S. A. Dep. of Agric.) BERJU.

Georges Truffaut und **N. Bezssonoff**, *Über Mais, der sich normal entwickelt, indem er nur den durch Bakterien gebundenen Stickstoff ausnutzt*. In N-freiem Medium vermochten sich Maispflanzen zu entwickeln, wenn mit N-bindenden Bakterien geimpft wurde. (C. r. soc. de biologie 91. 1077—78. 1924.) SPIEGEL.

E. W. Schmidt, *Über die Ausmittlung eines Pflanzenschutzmittels und seine fungizide Bewertung*. (Vgl. KOTTE. Ztschr. f. angew. Ch. 37. 508; C. 1924. II. 1126.) Erwiderung. Botrytis wurde als Testmaterial gewählt, da seine Sporen resistenter als die aller Erregerpilze von Pflanzenkrankheiten sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 903. 1924. Hannover.) JUNG.

C. T. Dowell und **Paul Menaul**, *Wirkung des Erhitzens im Autoklaven auf die Giftigkeit des Baumwollensaatmehles*. Fütterungsverss. an jungen Schweinen mit vorher im Autoklaven erhitztem Baumwollensaatmehl zeigten, daß hierdurch das

dem Baumwollensaatmehl eigentümliche Gift zerstört wird. (Journ. Agricult. Research 26. 9—10. 1923. Oklahoma, Agric. Exper.-Stat.) BERJU.

H. Niklas und W. Hirschberger, *Eine neue Methode zur raschen Ermittlung der Phosphorsäurebedürftigkeit unserer Böden*. Die „Azotobactermethode“ nach CHRISTENSEN zur Best. des Kalkbedarfs der Ackerböden kann auch zur Best. der Phosphorsäurebedürftigkeit verwendet werden. Die Prüfung wird wie folgt vorgenommen: 5 g lufttrockener Boden werden mit 20 cem einer Nährlsg., bestehend aus 20 g Mannit, 0,2 g KCl, 0,3 g K_2SO_4 auf 1000 cem dest. W., in einen kleinen Erlenmeyer gegeben u. mit Azotobacter geimpft. Säure Böden werden vorher mit 0,1—0,2 g $CaCO_3$ versetzt. Die Entwicklung der Azotobacterkultur erfolgt in einem Brutschrank bei 25° u. ist nach 4—5 Tagen beendet. — Die Ergebnisse der Azotobactermethode stehen nach dem bisher vorliegenden Material in Übereinstimmung mit den Methoden nach LEMMERMANN u. NEUBAUER. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 955—56. 1924. Hochsch. Weihenstephan.) TRÉNEL.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Henry Hyman, *Alle Schriftsteller über Metallurgie*. I. Agricola. Die „De Re Metallica“ erschien im Jahre 1556 u. legte den Grundstein zur metallurg. Wissenschaft. Das Buch enthält mehrere hundert Seiten u. zahlreiche Abbildungen. Wegen seiner für damalige Zeiten großen Objektivität blieb es über zwei Jahrhunderte das maßgebende Werk. Es behandelt das gesamte Gebiet der Metallurgie, wie Gewinnung der Mineralien, Herst. der Metalle, Waschen, Mahlen, Schmelzen usw. Auch über Herst. von Mineralsäuren ist einiges zu finden. GEORGIUS AGRICOLA oder GEORG BAUER war 1494 in Glauchau in Sachsen geboren, wurde Lehrer, studierte dann in Italien Naturwissenschaften u. Medizin u. war später Bürgermeister von Chemnitz. (Metal Ind. [London] 25. 388. 1924.) WILKE.

A. C. Halferdahl, *Genauigkeit bei der Probeentnahme metallurgischer Materialien*. Ein Beitrag, der auf Grund mathemat. Überlegungen die Wichtigkeit der genauen Probeentnahme für Durchschnittsaufstellungen des Betriebes nachweist. (Engin. Mining Journ. Press 118. 731. 1924. Anyox, Brit. Columbia.) WILKE.

St. Reiner und W. Feldmann, *Beitrag zur Frage der Reduktion von Eisenerzen durch Gase*. Auf Grund laboratoriumsmäßig ausgeführter Verss. (Prüfung der Einw. des Koksofengases auf einige Erze bei steigend wechselnder Temp., Gasgeschwindigkeit u. Gasmenge, Verwendung auch von H, Verfolg des Verlaufs der Red. usw.) u. an Hand von Kurven wird dargetan, daß eine vollständige Red. von Erzen durch Gase kaum zu erreichen ist u. die bisher darauf aufgebauten Verff. unwirtschaftlich sind. (Mitt. Versuchsanstalt Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmund 1. 121—31. 1924. Sep.) OEHLER.

R. H. Ledbetter, *Hochofenpraxis im Birminghamdistrikt*. Es werden Erzvorkommen, Zahl u. Einrichtung der Hochöfen angegeben, sowie Gasreinigung, Gewinnung von Bessmereisen unter Verwendung von Stahlbrocken u. Schlackenverwendung beschrieben. (Iron Age 114. 1128—30. 1924.) OEHLER.

G. Bulle, *Wirkungsgrade im Betriebe des Siemens-Martin-Ofens*. Vf. unterscheidet zunächst einen metallurg. u. einen Ofenwirkungsgrad. Dieser setzt sich zusammen aus dem Wirkungsgrad des Arbeitsraumes, dem des Ofensystems, dem Lässigkeitsfaktor, dem Wirkungsgrad der Feuerung, gegebenenfalls noch dem Wirkungsgrad rücksichtlich der Betriebszeit u. der Ofenreise. Bei Generatorbetrieb ist auch der Gaserzeugerwirkungsgrad von Bedeutung, der sich aus dem Vergasungswirkungsgrad u. dem Wirkungsgrad der Gaserzeugerwartung zusammensetzt. Aus all diesen ergibt sich der Ofenwirkungsgrad η . Es ist heutzutage beim Schrotterf. $\eta = 0,20—0,30$, beim Roheisen-Erz-Verf. $\eta = 0,10—0,20$, beim Talbot-

ofen $\eta = 0,02-0,05$. Trotzdem ist der Kohlenverbrauch in den 3 Fällen der gleiche. (Stahl u. Eisen 44. 1324—30. 1924. Düsseldorf.) LÜDER.

W. Hülsbruch, *Die Gasumsetzungen in den Regeneratoren der mit einem Gemisch aus Hochofen- und Koksofengas beheizten Siemens-Martin-Öfen*. Vf. legt auf Grund eingehender Verss. zahlenmäßig u. mittels beigefügter Kurven dar, daß die beim Vorwärmen genannten Gasgemisches auftretenden Veränderungen (Erhöhung des H- u. CO-Gehaltes, Auftreten von freiem C usw.) von Temp., Erhitzungszeit u. Konz. abhängig sind. Der bei einer Kammertemp. von 1000—1100° erzielte Wärmegewinn (15—18%) ist bei längerem Verweilen des Gases in der Kammer von einer Erhöhung der latenten Wärme begleitet. Der bei der Vorwärmung entstandene freie C wird z. T. wieder vergast. (Mitt. Versuchsanstalt Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmund 1. 131—52. 1924. Sep.) OEHLER.

Charles H. Fulton und J. Burns Read, *Ein neuer Röstofen für Zinkflotationskonzentrate*. Es werden detailliertere Angaben, insbesondere über das metallurg. Verh. u. die erhaltenen Resultate gegeben. Die Verss. führten zu dem Ergebnis, daß größere Öfen viel vorteilhafter arbeiten würden. Das zu den Verss. benutzte Material bestand aus 31,4% S, 44,3% Zn u. 11,6% Fe als Durchschnitt u. wurde bis zu 2% S — meistens als Sulfat — abgeröstet, während der Gehalt des Gases an SO₂ zwischen 3—7% schwankte. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurgy. Eng. 1924. Nr. 1362. 22 Seiten. Missouri School of Mines and Metallurgy u. Metals Exploration Co., Denver [Colo.]) WILKE.

Richard S. McCaffery, *Zusammensetzung von Hochofenschlacken*. Vf. legt an der Hand planebener Zeichnung u. eines räumlichen Modells die Zus. der Hochofenschlacke dar: 17 Verbb. von SiO₂, Al₂O₃, CaO u. MgO unter sich plus den 4 Endkomponenten jeder Hochofenschlacke: SiO₂, Al₂O₃, CaO u. MgO, zusammen 21 Konstituenten. Als unbedingt fehlerhaft wird die Zuzählung des chem. Äquivalents von MgO zu dem des CaO bezeichnet. Geringe Schwankungen in der Endzus. der Schlacke bewirken Auftreten großer Unterschiede in den Arbeitsergebnissen bei Verwendung der Schlacke im Hochofen. In einem größeren Modell ist die Zus. amerikan., engl., französ., deutscher u. schwed. Hochofenschlacke veranschaulicht; hierzu außerdem Tabellen. (Iron Age 114. 1130—31. 1924. Madison [Wis.]) OEHLER.

C. E. Ireland, *Schlackenziegel und andere Schlackenprodukte*. Die in besonderen Gruben zerkleinerte u. dann gesiebte Schlacke findet in größeren Stücken Verwendung bei Uferregulierungen, beim Hochstraßen-, Häuser- u. Brückenbau sowie bei Pflasterungen. Sie ist vorzüglich mörtelbindend. — Der durch Sieben durch das 1/4 Zollsieb erhaltene Schlackensand wird auf Ziegel von ungewöhnlicher Härte u. bester Mörtelbindung verarbeitet (der Ausdehnungskoeffizient der Bestandteile dieser Ziegel u. des Mörtels ist prakt. der gleiche). (Iron Age 114. 1131. 1179. 1924. Birmingham, [Ala.]) OEHLER.

E. J. Lowry, *Abfallisen und -Stahl*. — *Metallurgische Phase*. Die Metallabfallindustrie wird der des Roheisens als ebenbürtig an die Seite gestellt. Erzielung von Zeitersparnis, besserem Stahl in größerer Menge u. Kostenverminderung bei Verwendung von Altmittel. (Iron Age 114, 1179—81. 1924. Chicago.) OEHLER.

K. Daeves, *Der Einfluß der Korngröße auf die Verlustziffern von Dynamo- und Transformatorenblechen*. Vf. stellt den Einfluß der Korngröße in Transformatoren- u. Dynamoblechen auf den Wattverlust fest. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, indem mit zunehmender Korngröße senkrecht zu den Kraftlinien die Wattverlustziffern sinken. Andererseits scheinen parallel zu den Kraftlinien viele Korngrenzen einen günstigen Einfluß auf die Wattverlustziffer auszuüben, so daß bei günstiger Ausnützung ein Transformatorenblech möglichst lang gestreckte, aber flache Krystallite enthalten soll. Enthält das Blech mehr als 0,2% Si, dann läßt

sich die durch vorangegangene Kaltbearbeitung hervorgerufene Korngrößenveränderung durch eine spätere Glühbehandlung nicht rückgängig machen. Von 0,04—0,11% C nimmt mit steigendem C-Gehalt die Verlustziffer linear zu, von 3,7 bis 4,2% Si linear ab. Bei höherem Si-Gehalt nimmt auch hier die Verlustziffer zu. P bewirkt zwischen 0,005—0,02% eine Verschlechterung oberhalb 0,02% eine Verbesserung. Doch ist in diesem Fall die Abhängigkeit nicht linear. Mn ist zwischen 0,05 u. 0,3% ohne Einfluß. Für die Verlustziffern in Si-haltigen Blechen sind Walztemp. u. Walzdruck von größter Bedeutung. (Stahl u. Eisen 44. 1283 bis 1286. 1924. Düsseldorf.)

BECKER-ROSE.

F. Schmitz, *Über das chemische Verhalten von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen im gereinigten Stickstoffstrom bei 1100 bis 1300°*. Vf. vertritt gegenüber OBERHOFFER u. HEGER (Stahl u. Eisen 43. 1151. 1474; C. 1924. I. 99. II. 235) die Ansicht, daß sich N bei Tempp. von 1100—1300° gegenüber C u. Si im Stahl völlig neutral verhält. OBERHOFFER u. HEGER entgegnen. (Stahl u. Eisen 44. 1145—48. 1924. Düsseldorf.)

LÜDER.

James A. Barr, *Die Fabrikation von Ferrophosphor bei Rockdale, Tenn.* Amerikan. Ferrophosphor hat folgende typ. Analyse: 18—22% P, 76—80% Fe, 0,2% O, 0,3% S, 0,1% Si, 0,1% C u. 0,2% Mn. Eisenerz (Limonit aufgearbeitet mit 45% Fe, 10% SiO₂, 2% P), Phosphatgestein (etwa 76—78% Ca₃P₂O₈, 4,5% SiO₂ u. 5% CaCO₃), Kieselsäurezuschlag u. Koks werden unter Reduktionsbedingungen im Hochofen niedergeschmolzen. Im ununterbrochenen Betriebe wird das Fe-P hergestellt. Die dabei abfallende Schlacke enthält rund 44% SiO₂, 35% CaO, 5% FeO, 5% Al₂O₃, 7% P₂O₅ u. 1% S. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1380. 5 Seiten. Mt. Pleasant [Tenn.]

WILKE.

C. E. Mac Quigg, *Einige Anwendungen von Hochchromeisenlegierungen im Maschinenbau*. Vf. bespricht die wünschenswerten Eigenschaften von Legierungen, die hohen Tempp. u. starken Korrosionen ausgesetzt sind, im besonderen die eines Cr-Fe mit 25—30% Cr, je 1% Si u. Mn u. einem C-Gehalt von 0,1—3%, je nach den gewünschten Eigenschaften. Nach den Gußeigenschaften u. Bearbeitbarkeit wird besonders eingehend die Korrosionsbeständigkeit besprochen. Cr-Stahl mit 26 bis 28% Cr ist bei 1150° unbegrenzt gegen Oxydation beständig, CO greift erst über 1150° oder 1200° merklich an. Laboratoriumsverss. zeigen, daß bis zu 1000° S u. S-haltige Gase ohne Einfluß sind. Dies u. die Festigkeitseigenschaften ermöglichen dem Fe-Cr-Stahl unter entsprechender Änderung der prozentualen Zus. im ganzen Maschinenbau ein weites Anwendungsfeld. (Metal Ind. [London] 25. 310. 332—34. 1924.)

WILKE.

Victor Truant, *Eigenschaften französischer Roheisen*. Es wird eine Zusammenstellung der Haupteigenschaften der beiden in Frankreich hergestellten Eisensorten: 1. Phosphor-Guß- u. Schmiedeeisen, 2. Hämatit-Guß- u. Schmiedeeisen unter Beifügung von Analysen geboten. Bei 1. findet noch Unterteilung statt in: Phosphorhartguß, Halb-Phosphorhartguß u. Phosphor-Schmiedeeisen. Bei letzterem auch Definierung der beiden Typen Grau- u. Weißeisen. Die Analysen geben den quantitativen Gehalt an Si, Mn, S, P, Graphit, gebundenem u. Gesamt-C an. Schließlich werden die Verwendungsarten für die einzelnen Eisensorten beschrieben. (Iron Age 114. 1243—44. 1924.)

OEHLER.

Eduard Maurer, *Über ein Gußeisendiagramm*. Vf. erläutert ein Diagramm, welches das Gefüge des Gußeisens festzustellen erlaubt, wenn die enthaltenen Mengen Si u. C bekannt sind. Die Koordinaten sind die Gehalte von Si u. C, die Diagrammfläche weist drei Gebiete auf, das Gebiet des weißen Gußeisens, das des perlit. u. das des ferrit. Gußeisens. Es wird dann der Kruppsche Spezialguß, ein perlit. Gußeisen, besprochen, dessen Festigkeitseigenschaften sehr gut u. von der

Abkühlungsgeschwindigkeit weitestgehend unabhängig sind. (Gießereiztg. 21. 457 bis 463. 1924. Essen.)

LÜDER

Vulcan, *Die mechanischen Untersuchungen von Gußeisen*. Vf. bespricht die verschiedenen Methoden der Ermittlung der physikal. Eigenschaften, u. zwar Biege-, Zug-, Härte-, Schlag- u. Druckfestigkeit u. das dazugehörige Schrifttum. (Metal Ind. [London] 25. 307—9. 331—32. 1924.)

WILKE.

George F. Comstock, *Kaltziehen von Eisendraht und die dabei gefundenen Eigenschaften*. Nachdem Vf. die Änderungen der physikal. Eigenschaften bei allmählich verstärktem Kaltziehen früher (Iron Age 114. 621; C. 1924. II. 2556) besprochen hat, hoffte er durch mkr. Unters. das seltsame Verh. der Drähle in bezug auf ihre Festigkeit ergründen zu können. Aber dies sowie das Studium der Korngröße bei den verschieden starken Rdd. gab keine Aufklärung. (Iron Age 114. 705—7. 1924. Titanium Alloy Mfg. Co., Niagara Falls [N. Y.]

WILKE.

J. Kent Smith, *N im Stahl — Vorbeugung oder Abhilfe?* Es werden die Anlässe besprochen, aus denen N sich im Stahl vorfinden kann (N-Gehalt des verwendeten Eisens oder Eintritt von N im Laufe der Fabrikation). Als Vorbeugungsmittel wird besonders Verwendung von Tieftemp.-Eisen empfohlen, während als Zusätze zur Entfernung von N aus Eisen u. Stahl B (ungeeignet), Ti, V u. Zr genannt werden. (Iron Age 114. 1209—10. 1924.)

OEHLER.

P. Eyermann, *Stähle bei den höchsten Arbeitstemperaturen*. Vf. gibt in Diagrammen die Reißfestigkeit u. Reißdehnung von Stählen mit W, Cr, Si, Cr-Ni-Zusätzen zwischen 500 u. 1200° wieder. Mit steigender Temp. nimmt die Reißfestigkeit u. die Elastizitätsgrenze ab, um sich in Nähe des F. Null zu nähern. Die Reißdehnung nimmt mit steigender Temp. bei allen Stählen zu, mit Ausnahme jener, welche 2% Si u. 1—3% Cr-Ni enthalten. Diese Stähle zeigen ein Minimum der Dehnung bei 1000°. Die Querschnittsverminderung an der Reißstelle hängt weitgehend von den Zusätzen ab. Allgemein nimmt sie bis etwa 700 oder 800° stark zu, um dann nur noch kleine Änderungen zu erfahren. Bei den Legierungsstählen tritt oberhalb von 1000° wieder eine Abnahme der Querkonstruktion ein, während sie bei gewöhnlichem Werkzeugsstahl nach geringer Abnahme weiterhin zunimmt. Dies ist für die Warmbearbeitung der Stähle von Wichtigkeit. (Iron Age 114. 1270—73. 1924.)

BECKER.

Georg Wazau, *Anlaßsprödigkeit in Stahl*. Drei typ. Brüche, die durch die Übereinanderlagerung von „Kaltbearbeitung“ entstanden sind, nämlich Schmieden von Stücken mit schwieriger Form u. dünnen Abmessungen, Gewindeschneiden mit unscharfen Schnitten, Stanzen u. Nietlöchern u. „Anlassen“ durch Feuerverzinken, Anwärmen vor dem Teeranstrich, sowie Warmnieten, werden beschrieben. Die Anlaßsprödigkeit wird mit dem Fryschen Ätzmittel angezeigt. In Übereinstimmung mit den Unters. FRYs ergab sich, daß die Frysche Erscheinung nicht verschwindet beim Erhitzen des Prüfstücks bis zu Wärmegraden, die dem Werkstoff die Zähigkeit wieder zurückgeben. Beim Vorhandensein von Liniensehern darf man deshalb nicht ohne weiteres auf Brüchigkeit schließen. Es konnte bestätigt werden, daß der Zug- u. Biegevers. meistens ohne Wert für die Unters. von Bruchursachen in geschmiedeten u. gewalzten Stücken ist. Es ist ratsam, alle diejenigen Teile, die möglicherweise einer „Kaltbearbeitung“ ausgesetzt waren, sorgfältig auszuglühen, wenn sie nachher Erwärmungen im Gebiete der Blauwärme erleiden sollen (s. auch Schweißungen). (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 68. 1185—90. 1924. Kristiania.)

WILKE.

F. Rapatz, *Der Einfluß der ledeburitischen Gefügebestandteile bei der Erzeugung und Behandlung von Dreh- und Schnittstählen*. Zu den ledeburit. Stählen gehören die C-Stähle mit über 1,7% C, die Schnellarbeitsstähle mit 0,5—0,9% C, 3—6% Cr, 10—20% W, die Cr-Stähle mit 1,4—2,5% C u. 4—14% Cr u. die Drehstähle mit

1,3—1,5% C, 4—6% W u. etwas Cr u. V. — Vf. hat zunächst die Größe des Netzwerkes untersucht, u. hat festgestellt, daß das Netzwerk umso feiner ist, je mehr ledeburitbildende Bestandteile (C, Cr, W) vorhanden sind. — Die Prüfung der Härte verschiedener warm behandelter Stähle zeigte eine verringerte Härtefähigkeit bei Stählen, die mit Legierungsbestandteilen gewissermaßen überladen waren (z. B. 0,65% C, 5,20% Cr, 24,72% W, 1,97% Mo, 1,0% V, 2,29% Co). — Ferner wurde der Einfluß verschiedener Erstarrungsbedingungen untersucht u. eine sehr ungleiche Korngröße in den verschiedenen Teilen eines in einer Kokille gegossenen Blockes festgestellt. Im Innern des Blockes erfolgt die Abkühlung normalerweise zu langsam, um ein feines Netzwerk entstehen zu lassen. — Beim Schmieden von Blöcken größerer Querschnitte ist es schwierig, eine gleichmäßige Verteilung des Carbides zu erhalten. — Die Korngröße ledeburit. Stähle wird beim Glühen bis 1150° gar nicht, bei höherer Temp. nur wenig geändert. Der F. des Ledeburits im Cr-Stahl liegt zwischen 1150 u. 1160°, im W-Stahl zwischen 1200 bis 1300°. (Stahl u. Eisen **44**. 1133—38. 1924. Düsseldorf.) LÜDER.

A. E. Kennelly, *Der reziproke Wert der Permeabilität des kürzlich entdeckten Magnetstahles, Permalloy*. Vf. sucht die Werte von ARNOLD u. ELMEN über ihre wunderbare Legierung (Journ. Franklin Inst. **195**. 621; C. **1924**. I. 1261) weiter zu interpretieren u. kommt zu dem Schluß, daß bis zur magnet. Kraft $H = 4$ Permalloy der allgemeinen Regel magnet. Stähle in bezug auf den reziproken Wert der Permeabilität gehorcht. (Journ. Franklin Inst. **197**. 623—27. 1924.) WILKE.

Torajirō Ishiwara, *Die Wirkung der Verunreinigungen auf die Dendridenstruktur in Kohlenstoffstählen und ihre Diffusion bei hohen Temperaturen*. Schnelles Abkühlen im Erstarrungsintervall begünstigt die B. von Dendriden im Stahl. Der C im Stahl beeinflusst diese Krystallisation sehr wenig. Von den 3 Elementen Mn, Si u. P ist die Wrkg. des P am deutlichsten, während die des Mn am schwächsten ist. Die Wrkg. des Si liegt zwischen der des Mn u. P. Die minimalsten Konz. dieser Elemente, die das Fe noch dendrit. machen, stimmen beinahe mit den maximalen Beträgen dieser Elemente überein, die für gewöhnlich im üblichen Fe vorhanden sind. Die Diffusion von C im Fe ist bei hohen Temp. sehr schnell. Mn beschleunigt diesen Vorgang, während Si u. P ihn verzögern. Dies ist auch Grund für die Graphitb. in Gußeisen, das Si-haltig ist. Die Diffusion von Mn, Si u. P ist unter 1400° sehr langsam, um sich darüber ganz bedeutend bemerkbar zu machen. Die dendrit. Struktur im gewöhnlichen Stahl verliert sich durch mehrstd. Erhitzen auf Temp. von 100—200° unter der Liquiduslinie, im Falle von reinem C-Stahl gelingt dies schon durch 3-std. Erhitzen auf 1100—1200°. Die Ggw. von Mn, P u. Cu macht das 6-std. auf 1000° erwärmtes Fe bei der Makroätzung mit einer Cu-Lsg. (Stead) elektronegativ, S positiv, während die Wrkg. des Si innerhalb des untersuchten Gehaltes nicht regelmäßig ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit des C im Fe wächst mit zunehmender Temp. sehr schnell. Folgende Formel gilt für den Bereich von 950 u. 1300°: $v = e^{c(t-t')}$, wobei v die Diffusionsgeschwindigkeit, t die Temp. in °C u. t' u. c 2 Konstanten sind. Vf. gibt eine neue Erklärung für die umgekehrte Verteilung des C in den Dendriten. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. **12**. 309—32. 1924.) WILKE.

Kōtarō Honda, *Kohlenstoff- und Spannungswirkungen auf die spezifische Wärme von Kohlenstoffstählen*. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. **12**. 347—58. 1924. — C. **1924**. I. 588.) WILKE.

N. A. Aall, *Weichmachen eines martensitischen Nickelstahls*. Das martensit. Gefüge eines Ni-Stahl 0,63% C u. 13,7% Ni läßt sich durch Anlassen bei 300° leicht in ein osmondit. leicht bearbeitbares Gefüge umwandeln. Enthält der Stahl Austenit, dann muß dieser erst in Martensit durch Tempern bei etwa 600° u. dann

durch abermaliges Erhitzen auf 300° in Osmondit umgewandelt werden. Denn bei 300° tritt noch keine Austenit-Martensitumwandlung ein, während diese Temp. die optimale Umwandlungstemp. Martensit-Osmondit ist. Der osmondit. Stahl besitzt eine Brinellhärte von etwa 330 u. ist leicht zu sägen u. zu bohren. Die Abkühlungsgeschwindigkeit ist auf die Härte des Osmondits ohne Einfluß. (Stahl u. Eisen 44. 1080—81. 1924. Aachen.) BECKER-ROSE.

W. H. Hatfield, *Korrosionsbeständiger Chromstahl*. Besonders die Stähle mit 12—16% Cr wurden eingehender untersucht. Wenn man von der Korrosionsbeständigkeit eines Stahles oder einer Legierung gegenüber Säuren o. dgl. spricht, so müssen Konz., Temp. u. allgemeine Versuchsbedingungen näher angegeben werden, z. B. wurden zwei gleiche Stücke korrosionsbeständigen Stahles 10%ig. H₂SO₄ ausgesetzt, das eine war neu hergerichtet u. poliert, während das andere vorher 24 Stdn. HNO₃, D. 1,20, ausgesetzt war. Trotzdem die Oberfläche des letzten Stückes vollkommen gereinigt war, unterschied es sich im Verh. von dem andern; es blieb mehrere Stdn. passiv, während das nur polierte Stück einige Sek. nicht reagierte, um dann eine Gasentwicklung zu zeigen. Bekannt ist auch, daß korrosionsbeständiger Stahl, der lange in Benutzung ist, deutlich einem neu in Betrieb genommenen überlegen ist. In den Korrosionsverss. des Vfs. wurde besonders nochmals metallurg. gereinigter Cr-Stahl benutzt, damit die Reproduzierbarkeit der Verss. durch Einschlüsse nicht illusor. wird. In einer großen Tabelle sind die angreifenden u. die nicht angreifenden Lsgg., Dämpfe, Schmelzen usw. zusammengestellt. Dabei zeigte sich auch, daß die übliche Methode des Verdampfens von einem Tropfen Essig keine einwandfreien Resultate gibt, da der handelsübliche Essig verschiedene Konz. hatte u. sogar manchmal nur verd. Essigsäure war, die den Stahl dann — im Vergleich zum Essig — stark angriff. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 544—46. 1924. Brown Firth Lab., Sheffield.) WILKE.

W. Jenge und **H. Buchholz**, *Der Einfluß der Wärmebehandlung auf die magnetischen Eigenschaften von Chromstahl*. Es werden Glühen u. Härten von Chromstahl u. der Einfluß dieser Behandlung auf magnet. Eigenschaften u. Gefüge besprochen. (Mitt. Versuchsanstalt Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmund 1. 152—60. 1924. Sep.) OEHLER.

J. B. Johnson und **S. A. Christiansen**, *Material für Ventile, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind*. Die Ergebnisse von Verss. im Laboratorium u. mit ein- u. mehr Zylindermaschinen, die für den Flugzeugbau benutzt werden, ergaben, daß kein Material allen Anforderungen genügt. Hoch-Ni-Cr-Stahl, Monelmetall, 14%ig. Cr-Stahl u. W-Stahl kommen überhaupt nicht in Betracht, nur ein Co-Cr- u. ein Si-Cr Stahl innerhalb geringer Schwankungen in der Zus. näherte sich am meisten den zu stellenden Anforderungen. (Metal Ind. [London] 25. 358. 1924.) WILKE.

Frank L. Estep, *Die Herstellung von Walzzinn in Indien*. Vf. schildert Erriichtung u. Einrichtung eines Zinnwalzwerkes in Indien (besondere hygien. Maßnahmen, Maschinen, Heiß- u. Kaltwalzverff., Herst. von Öl- u. Petroleumkannen usw. aus Sn). (Iron Age 114. 1122—28. 1197—98. 1261. 1924.) OEHLER.

A. Juliá Sauri, *Das Aluminium und seine Anwendungen in der chemischen Industrie*. In der Kompilation sind wertvolle Zusammenstellungen von Aluminiumloten u. von Analysen von Handels-Al. Die verschiedenen Arten der Einw. von Säuren, Salzen u. Basen auf Al werden zusammengestellt u. Schutzmaßregeln angegeben. (Quimica e Industria 1. 193—99. 1924.) W. A. ROTH.

Blair Burwell, *Pachuca: Die Heimat des Patioverfahrens*. Pachuca, eine der ältesten Bergbaudistrikte Mexikos, produziert mehr Ag als jeder andere Distrikt in der Welt. Es wird eine eingehende Beschreibung des Gebietes u. der Metallgewinnung gegeben. (Engin. Mining Journ.-Press 118. 725—30. 1924. Pachuca, Hidalgo, Mexiko.) WILKE.

C. W. Davis, *Wiedergewinnungsmethoden von Platin, Iridium, Palladium, Gold und Silber aus Juwelerrückständen*. Das Bureau of Mines der Vereinigten Staaten hat 20 verschiedene Analysengänge, die für sich allein oder auch kombiniert angewandt werden, je nach der Zus. des aufzuarbeitenden Materials, ausgearbeitet. Es gibt 3 Klassen Legierungen: 1. Die wertvollen Metalle sind alle, frei oder legiert, in jedem Verhältnis vorhanden mit Ausnahme, daß — wenn eine Legierung vorliegt, die eine oder mehrere Metalle Pb, Ir, Pa enthält — sie frei von Au, Ag u. beträchtlichen Mengen Cu u. Zn sein muß oder umgekehrt. Zn oder Sn darf nicht vorhanden sein. In der 2. Gruppe sind die Legierungen, die nur bestimmte aus einer Tabelle zu entnehmende Metalle frei oder legiert in jedem Verhältnis enthalten. Für die 3. Gruppe trifft dasselbe zu mit der Ausnahme, daß bei einer Au-Ag-Legierung, das Verhältnis Ag zu Au 3 u. mehr zu 1 sein muß oder die Menge des Ag muß klein sein. Betreffs der zahlreichen Methoden muß auf die Arbeit verwiesen werden. (Metal Ind. [London] 25. 396—97. 423—25. 426. 1924. Bureau of Mines.) WILKE.

—, *Ist Osmium giftig?* Hinweis auf die Giftigkeit des OsO_4 u. auf die Notwendigkeit von Vorsichtsmaßnahmen (Abzüge, Gesichts-, Atem- u. Handschutz) bei der Os-Verarbeitung. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 743. 1924.) BECKER-R.

Isamu Igarasi, *Das Altern von geschreckten Legierungen*. Da Alterungserscheinungen in Legierungen nur auftreten 1. bei Metallen, die eine Transformation oder ein Eutektoid besitzen u. von höheren Temp. abgeschreckt werden als der Transformation usw. entsprechen u. 2. bei den Legierungen, deren einer Bestandteil mit steigender Temp. schnell löslicher in einem zweiten wird, so versuchte Vf. diese Erscheinungen mit einem besonders gebauten Differential-Dilatometer an der Ausdehnung der Legierungen zu verfolgen. Fe mit 0,9% C (bei 701, 730, 795 u. 1055° geschreckt), Al-Zn-Legierungen 25, 45, 75, 81% (Temp. zwischen 240 u. 440°), Al-Cu-Legierungen, Al-Mg-Legierungen, Duralamine u. Al-Cu-Mg-Legierungen werden untersucht u. die Alterungserscheinung an der Veränderung der Länge gezeigt. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 12. 333—45. 1924.) WILKE.

Francis W. Rowe, *Der Einfluß der Gußtemperatur und -masse auf Marinegeschützmetall*. Die Angaben sind ein Auszug aus vielen typ. Ergebnissen der Praxis, um die vielen widersprechenden Angaben des Schrifttums über diese Legierung richtig zu stellen. Bei 1200°, 1150° u. 1100° wurde Probestücke von 30 cm Länge u. einem Querschnitt $1,2 \times 1,2$, $2,5 \times 2,5$ u. 5×5 cm gegossen. Die Analyse ergab 87,54% Cu, 10,16% Sn, 0,28% Pb, 0,03% Fe, 1,88% Zn u. wenig P, As u. Sb. Die Verss. zeigten, daß die Probestücke mit dem geringsten Querschnitt u. der niedrigsten Gußtemp. die besten Eigenschaften hatten. Dabei wiesen bemerkenswerterweise die 5 cm breiten Stücke einen größeren Härteunterschied zwischen außen u. innen auf. (Metal Ind. [London] 25. 299. 303. 1924.) WILKE.

Tomojiro Tanabe, *Das Aluminium-Zinksystem*. Das Diagramm wurde auf Grund von elektr. Widerstands- u. therm. Ausdehnungsmessungen zusammengestellt u. stimmt im allgemeinen mit dem von HANSON u. GAYLOR überein. Die Natur der Transformation bei 270° wurde in Übereinstimmung mit HANSON als eutektoid festgestellt. Sie reicht von 0,5 bis rund 75% Al. Das Altern wurde hauptsächlich dilatometr. untersucht u. stimmt bis auf einige Fälle ebenfalls mit HANSON u. GAYLOR überein. Es wurde gefunden, daß alle Legierungen mit eutektoider Zus. bei 270° eine plötzliche Härteänderung hatten. Die mechan. Eigenschaften der Legierungen bis zu 24% Zn wurden systemat. untersucht. Unter 18% Zn werden die Eigenschaften durch Schrecken nicht verbessert. (Metal Ind. [London] 25. 330. 1924. Sumitomo Copper Works, Osaka, Japan.) WILKE.

Oliver Smalley, *Die Herstellung hochwertiger Aluminium und Bronzepulver*. Im Anschluß an die Geschichte der Herst. dieser Pulver (Metal Ind. [London] 24.

273; C. 1924. I. 2816) wird die Auswahl der Rohmaterialien, ihre Behandlung u. Vorbereitung u. die Herst. des Al-Pulvers ganz besonders eingehend behandelt. Schwierig ist das Färben des Al-Pulvers, was an besonderen Beispielen erläutert wird. Über die Beständigkeit des gefärbten Pulvers läßt sich allgemein nur sagen, daß sie je nach der Verwendung verschieden sein kann. Besonders wenn es als Ersatz für Cu- oder Bronzepulver benutzt werden soll, muß das gefärbte Al-Pulver den üblichen Anforderungen der teuren Pulver ebenfalls genügen. (Metal Ind. [London] 24. 297—98. 493—94. 569—70. 25. 169—70. 369—71. 1924.) WILKE.

Francis W. Rowe, *Die Wirkung der Gußtemperatur und der Wärmebehandlung auf eine hohe Zinnbronze*. Die untersuchte Legierung hatte 84,0% Cu, 15,95% Sn u. 0,05% P u. ist eine Bronze mit dem höchsten Sn-Gehalt, die im Maschinenbau benutzt wird. Diese Legierung widersteht auch einer bestimmten Korrosion. Da bisweilen ohne ersichtliche Gründe schlechteres Material gewonnen wurde, so erfolgten eingehende Verss. Die größte Härte erhielt man bei der niedrigsten Gußtemp., aber bei sehr niedrigen Temp. (etwa 1050°) entsteht eine Legierung mit schlechten physikal. Eigenschaften, da die α -Primärkristalle bei diesen Temp. mit einem Netz von δ -Kristallen umgeben sind. In vorliegendem Falle ist 1130—1100° die beste Gußtemp. Eine Wärmebehandlung verschafft keinen Vorteil. (Metal Ind. [London] 25. 304—6. 1924.) WILKE.

Moneo, *Die Herstellung von Manganbronze-Gußstücken*. I. Ein 50,8 kg hydraulisches Gußstück. II. Ein Dampfkessel. Es werden an Hand von Zeichnungen Einzelheiten der Herst. gegeben. (Metal Ind. [London] 25. 377—78. 419—20. 1924.) WILKE.

Richard Mailänder, *Über den Einfluß der Belastungsdauer auf die Kugeldruckhärte*. Es wurde ein Verf. ausgearbeitet, das gestattet, an einem einzigen Eindruck die Änderung der Eindrucktiefe in bestimmten Zeitabständen mit Hilfe der bekannten Spiegelapparate von MARTENS zu messen, ohne den Druck zu unterbrechen. Läßt man einen Fehler von 3% gegenüber der mit 5 Min. gemessenen Härte zu, so reicht für Flußeisen u. Stahl eine Belastungsdauer von 10 Sek. aus. Für Weicheisen sind 20 Sek., für Metalle, wie Zn, 2—3 Min. erforderlich, wobei zu beachten ist, daß diese Metalle auch nach 5 Min. den Beharrungszustand noch nicht erreicht haben. Das untersuchte Cu zeigte einen sehr geringen Einfluß der Belastungsdauer. (Kruppsche Monatshefte 5. 209—13. 1924.) WILKE.

—, *Ein verbesserter Skleroskopapparat*. Die Shore Instrument & Manufacturing Co., VAN WYK Ave., Jamaica [N. Y.] hat einen verbesserten App. auf den Markt gebracht, der so mit der Luftzuführung, die von einem Motor betätigt wird, verbunden ist, daß der Hammer nicht ein zweites Mal auf das Metall fällt (so daß also der Hammer geschont wird) u. automat. angezogen wird u. wieder fällt. Es ist möglich, in kurzer Zeit eine große Metallfläche einwandfrei zu prüfen. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 549—50. 1924.) WILKE.

Ad. Fry, *Optische Temperaturmessung in der Praxis*. Nach einer kurzen Besprechung der opt. Temperaturmessungen werden die in der Arbeit gewonnenen Berichtigungswerte für einige im Eisenhüttenbetrieb häufig vorkommende Meßaufgaben in einem Kurvenblatt dargestellt. Sie geben die Berichtigungen für Messungen im dunklen Raum an. Auf Grund der Beobachtung, daß fl. Oxyd- oder Schlackenhäutchen auf geschmolzenem Metall sowie die in Gießstrahlen erscheinenden Spiegelungstreifen prakt. wie ein opt. schwarzer Körper strahlen, wird vorgeschlagen, für die opt. Temperaturmessung fl. Stahls die Strahlung der hellsten Stellen, Oxyd- oder Schlackenhäutchen bzw. Spiegelungstreifen mit in Betracht zu ziehen. Es sind für die im Hüttenbetrieb häufigsten Meßaufgaben Richtlinien für die prakt. Ausführung der opt. Temperaturmessungen angegeben. Es wird angeraten, bei allen opt. Temperaturmessungen die Art ihrer Ausführung u. Berich-

tigung aufs genaueste anzugeben, damit vergleichbare Werte erhalten werden. (Kruppsche Monatshefte 5. 193—201. Stahl u. Eisen 44. 1398—1405. 1924.) WILKE.

Paul Oberhoffer und **Mia Toussaint**, *Über ein Verfahren zur Entwicklung der Hartmannschen Linien (Kraftwirkungslinien)*. Um auf einer deformierten Fe-Probe die Fließlinien sichtbar zu machen, wurde diese $\frac{1}{2}$ Stde. auf 200° angelassen, angeschliffen u. gegenüber einer Kathode auf Fe-, Cu- oder Ni-Blech unter Anwendung eines Akkumulators oder durch bloßes Kurzschließen elektrolyt. geätzt. Als Elektrolyt diente z. B. eine Lsg. von 300 g FeCl₃, 10 cem HCl in 3000 cem W. Oxalsäure Lsgg. lieferten den gleich guten Erfolg, HNO₃ u. H₂SO₄ waren unbrauchbar. Die Ätzung dauerte bei Anwendung eines 4 Volt-Akkumulators u. 0,2—0,3 Amp./qdm Stromdichte normalerweise $\frac{1}{2}$ Stde. Nach Unterbrechung der der Elektrolyse ist die auf dem Schliß befindliche Schicht mit einem weichen Lappen abzuwischen u. gegebenenfalls noch mit etwas Schmirgelpapier zu behandeln. (Stahl u. Eisen 44. 1330—32. 1924. Aachen.) LÜDER.

M. Errel, *Funken*. Hinweis auf die photograph. Unters. von Funken, welche beim Schleifen von verschiedenen Stahlsorten auftreten. Mittels einer besonderen Apparatur, welche das Schleifen der Stähle in einer CO₂- oder O₂-Atmosphäre gestattet, werden die Funken, welche für jeden Stahl charakter. Bilder zeigen, aufgenommen. (Umschau 28. 914—16. 1924.) BECKER-ROSE.

A. Cleaner, *Moderne Reinigungsmethoden für Metalle*. Beschreibung der neuesten Maschinen u. Apparate, die sich in Amerika sehr gut bewährt haben. (Metal Ind. [New York] 22. 402—4. 1924.) WILKE.

Carl Pardun, *Über die wissenschaftlichen Grundlagen des Schleudergusses*. Vf. gibt zunächst eine Entwicklungsgeschichte des Schleudergusses. — Die Gattierung wählt man am besten so, daß z. B. bei der Rohrerzeugung eine eutekt. Legierung entsteht. Auch andere Zuss. sind brauchbar, jedoch ändert sich der F. u. die Schmelztemp. — Beim Schleudern erfolgt bei der großen Abkühlungsgeschwindigkeit eine günstige Graphitbildung, obendrein eine Entmischung der Gefügeteile in der Weise, daß die festigkeitsvermindernden Stoffe — Sulfide u. übereutektischer Graphit — auf der Innenoberfläche von Hohlkörpern angereichert werden. Infolgedessen sind die mechan. Eigenschaften des Schleudergusses, insbesondere Biege- u. Zugfestigkeit, wesentlich besser als die vom Sandguß. — Kurzes Glühen der Gußstücke übt durch Ausgleich der inneren Spannungen einen günstigen Einfluß aus. (Stahl u. Eisen 44. 905—11. 1044—48. 1200—1208. 1924. Gelsenkirchen.) LÜDER.

—, *Eine neue Glüheinrichtung für Bandeisen*. Kurze Beschreibung mit erläuternden Zeichnungen des von H. A. FISHER entworfenen Ofens. (Iron Age 114. 907—9. 1924.) WILKE.

O. Spengler, *Zur Frage des Lötens von Aluminium*. Bemerkungen zu den Äußerungen ROSTROSKYS (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 754; C. 1924. II. 2295). (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 918—19. 1924. Dessau.) JUNG.

Heinz Bablik, *Die Höhe der Zinkaufnahme beim Feuerverzinken*. Vf. untersucht den Einfluß der Tauchdauer, der Temp. des Zn-Bades, der chem. Zus. desselben, der Stärke des Bleches u. der Art des zu verzinkenden Fe auf die Zn-Aufnahme beim Feuerverzinken. Die Zn-Aufnahme an Fe-Blechen war desto größer, je länger die Tauchdauer war. Die optimale Temp. beträgt 420—450°. Oberhalb von 500° ist die Aschen- u. Hartzinkbildung schon zu groß. Bei Blechen unterhalb 2 mm Dicke u. Eintauchzeiten von 30 Sek. ist die Blechstärke ohne Einfluß. Die günstigste Zus. des Zn-Bades betrug 98,9% Zn, 0,99% Pb, 0,06% Fe. Ein höherer Fe-Gehalt wirkt ungünstig. Al-haltige Bäder zeichnen sich durch eine große Leichtflüssigkeit aus. (0,63% Al.) Bleche mit viel Schlacken lassen sich nicht verzinken. Besonders niedrige Zn-Aufnahme zeigen FeSi-haltige Bleche. (Stahl u. Eisen 44. 1370—71. 1924. Brunn a. G., Nied.-Österr.) BECKER-ROSE.

Sherard Cowper-Coles, *Das Elektroverzinken von Blechen*. Um mit der Heißverzinkung in Wettbewerb treten zu können, muß die Zn-Abscheidung glänzend sein, so daß keine Nachbehandlung notwendig ist; es muß möglich sein, das Zn bei hoher Stromdichte u. geringer Spannung niederschlagen; es darf kein Fehler vom elektr. Kontakt mit den Stücken zurückbleiben; gleichmäßig guter Kontakt muß für jedes Stück verbürgt u. die Herst. automat. u. fortlaufend sein. Diese Punkte alle zu erfüllen ist sehr schwer. Es werden nun die App. beschrieben, die diesem Ziele am nächsten kommen, der von LANGBEIN u. die App. des Vf. (Metal Ind. [London] 25. 393—94. 1924.)

WILKE.

Sherard Cowper-Coles, *Apparate für Elektroverzinkung kleiner Artikel*. Die Hauptschwierigkeiten liegen in der geringen Wirksamkeit in der hohen Spannung. Es werden die verschiedenen App. besprochen u. ihre Eignung untersucht. (Metal Ind. [London] 25. 345—48. 1924.)

WILKE.

St. Reiner, *Vergleichende Korrosionsversuche mit spritzverzinkten und feuerverzinkten Eisenplatten*. Vf. weist die Überlegenheit der Spritzverzinkung gegenüber der Feuerverzinkung nach: große Widerstandsfähigkeit gegen die Einw. von Wasserdampf bei wechselnden Temp. Reinigung der zu verzinkenden Gegenstände mittels Sandstrahlgebläses unerlässlich. (Mitt. Versuchsanstalt Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmund 1. 166—69. 1924. Sep.)

Robert J. Anderson und **George M. Enos**, *Korrosionsbeständige Legierungen zum Gebrauch in Grubenwasser*. Die Zus. des Grubenwassers der Kohlengruben wird besprochen u. hervorgehoben, daß der Gehalt an freier H_2SO_4 fast allein die starke Korrosion bewirkt. Die H_2SO_4 kann in den einzelnen Gruben u. Bezirken sehr schwanken, innerhalb einer Spur u. 18000 Teile pro Million. Das Grubenwasser zu neutralisieren ist vollkommen unmöglich. Es wird eine Zusammenfassung aller Versuche des U. S. Bureau of Mines, die während der letzten 7 Jahre in Gruben sowie im Laboratorium ausgeführt wurden, gegeben. Die üblichen Handelssorten von Fe u. Stahl werden sehr schnell angegriffen. Von 45 verschiedenen Metallen u. Legierungen waren nur 5 beständig: nämlich hoch Cr-haltiger Stahl (29,5% Cr, 0,27% Mn, 0,36% C, 0,53% Si), 2 Cr-Ni-Si-Stähle (23,87% Ni, 12,96% Cr, 3,40% Si u. 29,60% Ni, 10,73% Cr, 3,26% Si), hoch Si-haltiges Gußeisen (13,8% Si, 0,76% C) u. eine Ni-Cr-Fe-Legierung. Die Mikrostruktur der verschiedenen Materialien nach der Korrosion wurde untersucht u. besprochen. Die Ergebnisse von beschleunigten elektrolyt. Korrosionen zeigten roh dieselbe Reihe der Gewichtsverluste wie die über längere Zeit in Grubenwasser ausgeführten Vers. Auf Grund all dieser Vers. ist eine Liste von in Grubenwasser beständigen Metallen aufgestellt u. ihre Anwendbarkeit als Konstruktionsmaterial der Grubeneinrichtung angegeben worden. Zum Schluß besprechen Vf. die heutzutage wichtigsten Korrosionsprobleme, die in den Kohlengruben noch zu lösen sind. (Proceedings of the American Society for Testing Materials 24. II. 14 Seiten. 1924. U. S. Bureau of Mines, Pittsburgh, Pa. u. Univ. Cincinnati. Sep.)

WILKE.

Robert J. Anderson und **George M. Enos**, *Ein beschleunigtes elektrolytisches Korrosionsverfahren*. Zuerst wurde versucht, durch Einblasen von O in die Korrosionsfl. (Grubenwasser) die Korrosion zu beschleunigen. Die Gewichtsverluste waren aber nicht höher als die, die durch übliche Eintauchverff. in langen Zeiträumen erhalten wurden. Darauf wurden die bis jetzt empfohlenen elektrolyt. Verff. untersucht u. eine besondere Methode ausgearbeitet. Ein entsprechendes Stück des Metalles oder der Legierung, die untersucht werden soll, rotiert als Anode in der Korrosionsfl. Kathode ist ein Pd-Draht. Die Stromdichte beträgt 0,18 Amp./qdem der Anodenoberfläche. Mit Grubenwasser als Elektrolyten u. gewöhnlicher Bronze als Anode wurde nach 8 Stdn. ein genügend großer Gewichtsverlust erreicht. Durch Vers. an einer großen Zahl von Metallen zeigte sich, daß das elektrolyt.

Verf. 10 Mal schneller verläuft als der Vers. ohne Beschleunigung. (Proceedings of the American Society of Testing Materials 24. II. 20 Seiten. 1924. U. S. Bureau of Mines, Pittsburgh, Pa. u. Univ. Cincinnati. Sep.) WILKE.

U. B. Evans, *Die Einwirkung von Salzlösungen auf Eisen und Stahl in Gegenwart von Sauerstoff*. Der Einfluß von W., Lsgg. von KCl, K₂SO₄, KNO₃, ZnSO₄, Na₂CO₃, Na₃PO₄, K₃Fe(CN)₆ u. K₂Cr₂O₇ in Tropfenform auf Eisen u. Stahl wird untersucht. Die Einw. beruht in den meisten Fällen auf elektrochem. Wrkg. zwischen dem Zentrum des Tropfens, an das der Luftsauerstoff nicht vordringen kann u. das positiv elektr. wird, u. der Peripherie des Tropfens, die dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist u. die negativ elektr. wird. Angegriffen wird für gewöhnlich nur das Material unter dem Zentrum des Tropfens, während es unter der Peripherie nicht leidet. Die Geschwindigkeit des Angriffs hängt davon ab, ob die anod. oder kathod. entstehenden Prodd. l. oder unl. sind. Bei reinem W. bildet sich an der Anode Fe(OH)₂, das l. ist u. sich nach dem Rande hin ausbreitet u. dort oxydiert wird zu Fe(OH)₃. Da dieses fast unl. ist, bildet es einen braunen Ring an der Grenze des Teiles des Tropfens, bis zu dem Sauerstoff in die Fl. diffundieren kann. Schließlich breitet es sich aus u. überzieht den ganzen Tropfen mit einer Art Membran. KCl, K₂SO₄ u. KNO₃ bildet l. Prodd. an Anode u. Kathode u. beschleunigt daher die Geschwindigkeit der Korrosion. ZnSO₄ bildet an der Anode ein l., an der Kathode dagegen ein unl. Prod. u. verhindert so an der Peripherie das Eindringen des Luftsauerstoffs. Dadurch wird das Maß der Einw. herabgesetzt. Na₂CO₃, Na₃PO₄ u. K₃Fe(CN)₆ bilden an der Kathode ein l., an der Anode dagegen ein unl. Prod. Dieser unl. Stoff setzt sich auf dem Eisen fest u. verhindert so größtenteils zerstörende Einw. K₂Cr₂O₇ verursacht Passivität des Eisens auch an den Stellen, zu denen Sauerstoff nicht gelangen kann; das Eisen wird daher überhaupt nicht angegriffen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 315—22. 1924.) GOTFR.

William Henry Dyson, Nr. Guildford, und **Leslie Aitchinson**, Birmingham, England, *Chloriervverfahren*. (D. R. P. 404527 Kl. 40a vom 6/10. 1921, ausg. 27/10. 1924. E. Priorr. 28/10. 1920 u. 27/7. 1921. — C. 1922. IV. 151. 633.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Company, New York, *Unschädlichmachung eines die Rotbruchgrenze überschreitenden Schwefelgehalts im Stahl*. (D. R. P. 404001 Kl. 18b vom 12/6. 1923, ausg. 10/10. 1924. A. Prior. 11/8. 1922. — C. 1924. I. 104.) KÜ.

Hirsch, Kupfer- und Messingwerke, Akt.-Ges., Berlin, *Aluminothermische Heizpatrone*. (D. R. P. 405444 Kl. 40a vom 30/9. 1921, ausg. 31/10. 1924. — C. 1924. I. 1864.) KÜHLING.

Richard Tindall Leighton Hove, und **Friedrich Demel**, Twickenham, England, *Elektrolytische Herstellung von Blattgold*. (D. R. P. 404895 Kl. 48a vom 26/10. 1923, ausg. 28/10. 1924. E. Prior. 26/10. 1922. — C. 1924. II. 402.) KÜ.

British Ulco Company, Ltd., London, *Hartbleilegierung*, welche im wesentlichen aus Pb u. einer kleinen Menge (weniger als 2%) metall. Ca zusammengesetzt ist u. kein Sb u. Sn enthält. An Stelle von Ca kann auch Ba verwendet werden. (Holl. PP. 8504 u. 8505 vom 14/2. 1920, ausg. 15/3. 1923. A. Priorr. 26/7. u. 13/8. 1915.) OELKER.

IX. Organische Präparate.

D. H. Killeffer, *Die Synthese von Phenol. Sulfonierung im Dampfzustande*. Beschreibung u. Abbildung einer nach dem Verf. von TYRER (A. P. 1210725 [1917]) arbeitenden Anlage zur Herst. von Phenol. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1066—70. 1924. New York.) HABERLAND.

Rudolf Planeln, Offenbach a. M., *Herstellung von Bleiacetaten aus metall. Pb*

durch Luft in Ggw. von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder neutraler essigsaurer Pb-Lsg., dad. gek., daß beim Einblasen der Luft mit einem Düsenkegel die Lösefl. in einem Kreislauf durch das Pb ausschließlich vertikal nach oben u. durch einen Zwischenraum zwischen dem schmalen turmartigen Reaktionsgefäß u. dem konzentrierten darin angeordneten Pb-Behälter nach unten geführt wird. — Das Verf. ermöglicht eine schnelle u. vollständige Umwandlung des metall. Pb, ohne Anwendung von Überdruck u. unter Vermeidung des lebensgefährlichen Einhackens der Pb-MM. durch Menschenhand. Selbst schwer oxydierbares Sb-haltiges Roh-, sowie Altblei lassen sich mit gleicher Schnelligkeit, wie das bisher benutzte doppelt gereinigte Weichblei verarbeiten. (D. R. P. 402791 Kl. 12o vom 31/10. 1923, ausg. 23/9. 1924.) SCHO.

E. Merck (Erfinder: **Otto Wolfes** und **Justus Petersen**), Darmstadt, *Herstellung von Wismutkakodylat*, dad. gek., daß man *Kakodylsäure* auf Bi_2O_3 oder $\text{Bi}(\text{OH})_3$ oder *kakodylsaure Salze* auf Bi-Salze einwirken läßt. — Beispiele sind angegeben für die Herst. des Salzes aus *Kakodylsäure* u. $\text{Bi}(\text{OH})_3$, sowie aus *Ca-Kakodylat* u. Bi-Sulfat. Das in W. unzers. ll. *Wismutkakodylat* bildet aus W. umkrystallisiert farblose, Krystallwasser enthaltende Prismen oder Nadeln. (D. R. P. 403054 Kl. 12o vom 8/7. 1923, ausg. 22/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Camille Deguide, Enghien, Frankr., *Herstellung von Bariumcyanid*. (D. R. P. 405066 Kl. 12k vom 7/11. 1923, ausg. 25/10. 1924. F. Prior. 13/12. 1922. — C. 1924. II. 2367.) KÜHLING.

Herman A. Metz, übert. von: **Alfred E. Sherndal**, New York, V. St. A., *Herstellung von komplexen Silberalkaliverbindungen des Diaminodioxyarsenobenzols*. Alkal. Lsgg. des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols werden mit frisch gefälltem Ag_2O behandelt. — Man trägt z. B. in eine wss. Lsg. des Dinatriumsalzes des Diaminodioxyarsenobenzols allmählich unter gutem Rühren Ag_2O ein, das durch Zugabe von wss. NaOH zu einer wss. AgNO_3 -Lsg. bis zur schwach alkal. Rk. auf Lackmus u. Auswaschen des Nd. mit W. vom NaNO_3 bereitet wurde, wobei das Ag_2O unter B. einer dunkelbraunen Lsg. gel. wird. Man rührt noch einige Zeit, filtriert die Lsg. u. gießt sie in A., Ä. oder ein Gemisch aus A. u. Ä., wobei die *Ag-Na-Verb. des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols* in braunen Flocken ausfällt, die mit A. u. Ä. gewaschen u. im Vakuum getrocknet werden. Das ca. 13% Ag u. 24% As enthaltende, in W. u. physiolog. NaCl -Lsg. sl. Prod. findet zu intravenösen Injektionen therapeut. Verwendung. Die wss. Lsg. hat schwach alkal. Rk. u. ist frei von giftigen anorgan. Salzen. (A. P. 1446216 vom 23/4. 1921, ausg. 20/2. 1923. Can. P. 235166 vom 8/3. 1923, ausg. 23/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G. (Erfinder: **Richard Feibelmann**), Radebeul-Dresden, *Herstellung von N-Methylolverbindungen aromatischer Sulfonamide*, dad. gek., daß man *Formaldehyd* bei Ggw. alkal. Kondensationsmittel in sehr verd. wss. Lsg. auf aromat. Sulfonamide einwirken läßt. — Geeignete alkal. Kondensationsmittel sind Na_2CO_3 , K_2CO_3 oder NaCN . Z. B. läßt man bei ca. 70° bei Ggw. von K_2CO_3 eine 0,5%ig. wss. CH_2O -Lsg. auf *p-Toluolsulfonamid* einwirken. Die anfangs klare Lsg. trübt sich bald, wird milchig, u. beim Erkalten krystallisiert das *N-Methylol-p-toluolsulfamid*, aus; Nadeln, F. 137°, gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 eine tief kirschrote Färbung, spaltet beim Erhitzen CH_2O ab, ebenso beim Lösen in Alkali. — Das in analoger Weise erhaltliche *N-Methylolbenzolsulfamid*, F. 125°, gibt mit konz. H_2SO_4 nicht die ausgesprochene Färbung wie das Toluolderiv., dem es in den übrigen Eigenschaften gleicht. Die therapeut. Verwendung findenden Prodd. verharzen beim Erhitzen auf höhere Temp. (D. R. P. 403718 Kl. 12o vom 18/5. 1922, ausg. 3/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G. (Erfinder: **Curt Philipp**), Radebeul-Dresden, *Herstellung von trockenen, haltbaren Mischungen von Salzen stickstoffhalogenierter aromatischer Sulfonamide*, dad. gek., daß man diese Salze in feuchtem

Zustand mit solchen wasserfreien Salzen organ. oder anorgan. Säuren vermischt, welche mit Krystallwasser krystallisieren. — Man vermischt z. B. rohes *Tolthol-sulfonchloramidnatrium* mit 40 bzw. 35% W. bei gewöhnlicher Temp. im Knetor oder in einer Kugelmühle mit Na_2CO_3 (Ammoniaksoda) bzw. wasserfreiem Natriacetat u. erhält ein vollkommen trockenes, staubfreies, auch beim Lagern nicht zusammenbackendes weißes Pulver. Die Prodd. finden als *Bleichmittel* techn. Verwendung. (D. R. P. 402983 Kl. 12o vom 31/5. 1922, ausg. 19/9. 1924.) SCHOTTL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Arylamide der 1-Oxynaphthalin-4-carbonsäure*. Zu den Ref. nach Schwz. P. 99280; C. 1923. IV. 829 u. Schwz. PP. 100363. 100364. 100365 [Zus. Patt.]; C. 1924. I. 2011 ist nachzutragen, daß die Arylamide im Gegensatz zu der freien 1-Oxynaphthalin-4-carbonsäure mit Diazoverbb. in glatter Weise unter B. von *o-Oxyazofarbstoffen* reagieren, während die freie Säure hierbei die CO_2H -Gruppe abspaltet. (D. R. P. 405440 Kl. 12o vom 15/2. 1922, ausg. 31/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Karl Reinking, *Über die Kenntnis des Indigos und der Küpenfärberei im Altertum*. Geschichtliche Angaben nach VITRUV (13 v. Chr.), DIOSCORIDES u. PLINIUS dem Älteren (23—79 n. Chr.) (MELLIANDS Textilber. 5. 733—34. 1924.) SÜVERN.

Konrad Lang, *Zur Theorie der Färbung*. Bei dem sehr komplizierten Färbenvorgang sind außer der Oberflächenenergie noch elektr. u. chem. Kräfte wirksam. Die Sorptionstheorie von GEORGIEVICS (Chem.-Ztg. 38. 445; C. 1914. I. 1788) erklärt die ganzen Vorgänge am besten. Elektr. Ladungen können eine große Rolle spielen, sie können sogar manchmal dafür ausschlaggebend sein, ob eine Adsorption erfolgen kann oder nicht. (MELLIANDS Textilber. 5. 732—33. 1924.) SÜVERN.

Eduard Herzinger, *Das Appretieren und Färben der baumwollenen Englischleder und Tuche*. Das Färben mit substantiven u. S-Farbstoffen, sowie das Vor- u. Nachappretieren in den einzelnen Stufen ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 27. 485—86. 1924.) SÜVERN.

G. Holland Ellis, *Das Färben von Acetylseide. Das Verfahren des kolloidalen Löslichmachens*. (Chem. Trade Journ. 75. 395—97. — C. 1924. II. 2205.) SÜVERN.

Hans Wagner, *Über Aquarell- und Temperafarben. Ein Kapitel angewandter Kolloidchemie*. Nach Erörterungen über Korngröße, Dispersität u. Entmischen werden die an gute Aquarell- u. Temperafarben zu stellenden Anforderungen besprochen. Für die Pigmente ist Isodispersität im Rahmen des prakt. Möglichen u. möglichste Elektrolytfreiheit zu fordern. Für Wasserfarben wären kolloid l. Pigmente zu bevorzugen, aber echt l. ganz, grob suspensioide nach Möglichkeit auszuschalten. Isodispersität von Mischfarbkomponenten ist hier besonders wichtig. Gegen Gelb. in den Tuben hat man sich durch die Oberflächenspannung verringernde Zusätze (Ochsengalle, Monopol- u. Türkischrotölpräparate) oder alkal. Bindemittel zu schützen. Für Tempera- oder Emulsionsfarben wäre kolloide Lsg. nicht notwendig, mit Rücksicht auf die Gefahr des Durchschlagens u. Abblätterns nicht einmal erwünscht, doch kann bei Farben, die in dieser Hinsicht einwandfrei sind, die Grenze überschritten werden. Haltbarkeit in der Tube hängt in erster Linie von den verwendeten Emulsionen ab. Grobdisperse Farben sind nach Möglichkeit auszuschließen. Für Aquarellfarben sind Teerfarben als durchweg feindispers, vielfach auch kolloid l. besonders geeignet. Zu bevorzugen sind solche, die entweder von Natur wasser- u. spritunl. oder dies durch Verlacken geworden sind. Auch für Emulsionsfarben dürfen Teerfarbstoffe, die prakt. nicht durchschlagen, nicht außer acht gelassen werden, sie können für neue selbständige Töne von Bedeutung sein. Sie dürfen aber nur solange als dringend erforderlich

gerieben werden. Auf Abblättern u. Durchschlagen ist besonders zu prüfen. Zu prüfen ist auch, ob nicht öl- u. leimfreie Gründe diese Gefahr beseitigen. Kolloide Emulsionsfarben haften auf mit Celluloseester grundiertem Material sehr gut. Liegt bei Ölfarben ein Bedürfnis nach Einführung bestimmter Teerfarben vor, deren Dispersität hinderlich ist, so könnte man sie auf ein grobes Substrat, z. B. Spat, fällen oder sie damit kollern. Möglicherweise läßt sich durch leim- u. ölfreie Grundierung die Hauptgefahr für die Verwendung feindisperser Pigmente überwinden. (Chem.-Ztg. 48. 793—95. 814—16. 1924.) SÜVERN.

Friedrich Huth, *Schutzanstriche für Beton*. Erfahrungen mit solchen Anstrichen (Siderosthen, Lubrose, Inertol u. a.). Mißerfolge an einer Stelle dürfen nicht verallgemeinert werden, da die örtlichen Verhältnisse berücksichtigt werden müssen. Weiter werden die zerstörenden Einww. des Öls auf Beton u. die Schutzmaßnahmen (Schutzanstrich Lithurin entsprechend den Keblerschen Fluaten, Margalit) dagegen besprochen. (Brennereiztg. 41. 176. 1924.) RÜHLE.

P. Heermann, *Über die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Farb- und Faserstoffsysteme*. Unter Mitarbeit von **H. Sommer**. Es wurde geprüft, inwieweit das Sonnenlicht bei der prakt. Licht- u. Wetterechtheitsprüfung durch das Licht der Hg-Dampflampe ersetzt werden kann. Es ergab sich, daß in dem U-Licht bisher ein vollwertiger Ersatz für das Tages- oder Sonnenlicht nicht zu sehen ist. Die in vielen Fällen wohl auftretende Übereinstimmung reicht für exakte wissenschaftl. Verss., wie sie die Farbenfabriken bei Einführung neuer Farbstoffe ausführen, nicht aus. Zudem verhalten sich die Farbstoffsysteme auf Wolle anders als auf pflanzl. Faserstoffen, sie zeigen eine größere Widerstandsfähigkeit gegen U-Strahlen als z. B. Baumwollfärbungen. Zur schnellen Orientierung, ob eine bessere oder minderwertige Färbung vorliegt, kann die U-Belichtung dienen, verläßlich sind ihre Ergebnisse aber nicht. Ferner wurde geprüft, wie sich feinere Garne aus den verschiedenen Faserstoffen, Kammzug u. Jutefaserbündel im U-Licht verhalten. Baumwolle ist sehr empfindlich, weniger Flachs, Jute ist fast so lichtempfindlich wie Baumwolle, Glanzstoff ist fast so widerstandsfähig wie Flachs, Nitro- u. Viscoseseide immer noch lichtfester als Baumwolle u. Jute. Rohwolle zeigt annähernd die gleiche Lichtempfindlichkeit wie Baumwolle u. Jute, chromierte Wolle eine bessere. Seide ist die lichtempfindlichste Faser, die mineral. erschwerte ist nur wenig lichtempfindlicher. Die für Monopolschwarz vorerschwerte Seide ist ebenso lichtempfindlich wie die Couleureerschwerung. Durch die Blauholzcharge oder -färbung wird sie aber völlig umgewandelt, ihre absol. Festigkeit u. Dehnbarkeit steigt erheblich an, ihre Lichtwiderstandsfähigkeit wächst um Hunderte von %. In dem Blauholz scheint ein idealer Acceptor für die schädlichen Strahlen vorzuliegen. (Chem.-Ztg. 48. 813—14. 834—35; Mellians Textilber. 5. 745—49. 1924.) SÜVERN.

Arthur Hammer, Berlin, *Bleichen von Waschgut mit Ozon*. Man leitet während des Waschens stark verd. Ozon, z. B. ozonisierte Luft in das Waschwasser. (Holl. P. 8116 vom 11/12. 1920, Ausz. veröff. 16/4. 1923. D. Prior. 14/7. 1919.) FRANZ.

Jean Marius Champin, Rhône, Frankreich, *Färben von Samt im Stück*. Das Stück wird über Walzen, die mit Flanell überzogen sind, geführt, die untere Walze taucht in ein Gefäß, das die Farbflotte enthält; zum Färben verwendet man die Lsg. eines Farbstoffes in einem Gemisch von Bzn. u. Terpentinöl; nach dem Färben wird der Samt noch feucht gebürstet u. getrocknet. (F. P. 557 671 vom 21/10. 1922, ausg. 13/8. 1923.) FRANZ.

Etablissement Pinatel et Chapuis, Loire, Frankreich, *Appretieren von elastischen Geweben und Bändern*. Man bringt die Appreturmasse mit Hilfe von Walzen auf

das Gewebe u. führt es dann zum Trocknen spiralförmig über eine von innen heizbare Trockenwalze. (F. P. 558472 vom 7/11. 1922, ausg. 28/8. 1923.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

G. Pasinetti, *Die alkoholische Vergärung der Datteln*. Zus. der Datteln: W. ca. 17, Asche 2,1, Eiweiß 2,2, Fette 0,7, Cellulose 3,2, N-freie Substanzen 75%₁₀₀, darunter reduzierende Zucker 51,6, Saccharose 1,25, Pentosane 4,4%. Aus Datteln hergestellter sterilisierter Most hatte 22% Trockensubstanz, 0,5% Asche, 18,5% Zucker, vergor nach Zusatz von Keimen von der Dattoberfläche bei 30° kräftig unter B. von Gas. Die im vergorenen Most gefundenen Hefen u. Bakterien werden beschrieben. Bei Verss. mit daraus gewonnenen Reinkulturen wurde keine besonders große Ausbeute an A. erreicht, mit anderen, bekannten Arten 11—13%. Neben A. entstehen wein-, bier- u. essigähnliche Prodd. (Boll. dell' Ist. sieroterap. Milanese 3. 165—79; Ber. ges. Physiol. 27. 446. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Charles Schweizer, *Die Industrien der Hefe*. Übersicht über neuere Literatur. (Chimie et Industrie 12. 623—37. 1924.) A. R. F. HESSE.

N. Hönig, *Schalensfilter in der Prefshefefabrikation*. Vf. empfiehlt die Verwendung der Schalensfilter, die bereits in der Bierbrauerei u. in der Wein- u. Likörindustrie verwendet werden, u. bespricht deren Herrichtung u. Wirksamkeit. (Brennereiztg. 41. 174. 1924.) RÜHLE.

E. Ehrich, *Über die Reinheit des Malzes*. Während des Weltkrieges u. in den Nachkriegsjahren ist die Reinigung der Braugerste ganz vernachlässigt worden u. das Malz sehr unrein (zahlreiche halbe mit Schimmel befallene Körner u. a.) in den Verkehr gekommen. Man sollte vom Braumalz jetzt wieder Reinheit, saubere Putzung u. Sortierung verlangen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 1089. 1924. Worms.) RÜHLE.

L. Roos und **E. Hugues**, *Das Senföl in der Weinbehandlung*. An Stelle von SO₂ wird Senföl als Frischhaltungsmittel empfohlen, da es in geringen Mengen gegen Weinkrankheiten stark wirksam, unschädlich u. leicht wieder zu beseitigen ist. Ferner verrät sich eine übermäßige Menge (> 1,5 mg/l) im Geschmack. (Ann. des Falsifications 17. 413—24. 1924. L'Hérault, Station Oenologique.) GROSZFELD.

P. Mumme, *Die Bedeutung der Limonadenherstellung für den Brauereibetrieb*. Die Herst. von Fruchtlimonade als Nebenbetrieb in den Brauereien wird erörtert u. empfohlen. Die Imprägnierung mit CO₂ geschieht am besten k. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 1125—26. 1924.) GROSZFELD.

M. Javillier, *Die Nucleinsäure der Hefe und ihre Prüfung*. Zusammenstellung bekannter Tatsachen über die Konst. der Nucleinsäuren u. besonders der Hefenucleinsäure, die jetzt neben einigen ihrer Salze von verschiedenen Fabriken für pharmazeut. Zwecke hergestellt wird. Man kann für sie die Formel C₃₈H₄₀O₂₀N₁₅P₁ annehmen, für das neutrale Na-Salz C₃₈H₄₆O₂₀N₁₅P₁Na₄. Für Prüfung der Handelspräparate, die zunächst bei 100—105° zu trocknen sind, empfiehlt Vf. außer der Feststellung der physikal. Eigenschaften besonders Best. von P, N u. Verhältnis P:N, das 59,08:100 sein muß, beim Na-Salz auch die Menge Veraschungprod. (NaPO₃). Vorteilhaft ist Ergänzung dieser Werte durch Best. des Purin-N u. seines Verhältnisses zum Gesamt-N. Unter einer Anzahl untersuchter Handelspräparate fand sich ein gefälschtes, bei dem zwar der P-Gehalt annähernd richtig war, N aber fast völlig fehlte. Es soll ferner stets auf Abwesenheit von Eiweiß (Biurettrk.) u. Glykogen (Jodrk.) geprüft werden. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 506—13. 581—89. 1924. Paris, Fac. des Sciences; Inst. des Recherches agronom.) SPIEGEL.

Charles Schweizer, *Die Frage des Bierhefennachweises in Prefshefe*. An Stelle der verschiedenen vorgeschlagenen, aber wenig sicheren Verff. wurde mit Erfolg versucht, auf Weichharz- α des Hopfens zu prüfen (Grünfärbung mit CuSO₄-Lsg.).

Die Rk. war selbst nach 10-maliger Behandlung von Bierhefe mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. noch positiv. Zu diesem Nachweis behandelt man 1 g Preßhefe mit 2 ccm CH_3OH , filtriert u. fügt einen Tropfen gesätt. CuSO_4 -Lsg. zu; Vergleichsvers. mit reiner Preßhefe. Noch 20% Bierhefe in Preßhefe waren so eben nachzuweisen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 211—16. 1924. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) GROSZF.

Marc Bridel, *Anwendung des biochemischen Verfahrens der Charakterisierung von Glucose zum Nachweis der Maltase im Malz.* (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 705—12. 1924. — C. 1924. II. 251.) SPIEGEL.

L. Roos, *Die chemische Bestimmung des Alkohols.* Die Rk.:
 $2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3\text{CH}_3\cdot\text{COOH} + 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$
 verläuft unvollständig unter B. von Aldehyd. (Ann. des Falsifications 17. 410—13. 1924. L'Hérault, Station Oenologique.) GROSZFELD.

B. G. Hartmann, *Bericht über die Genauigkeitgrenze bei der Bestimmung kleiner Alkoholmengen in Bieren.* Die auf D. u. Brechungswert beruhenden Verff. scheinen ausreichend. Vorgeschlagen wird zur Erhöhung der Genauigkeit von 100 auf 50 ccm zu dest. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 133. 1923. Chicago, U. S. Food and Drug Inspection Station.) GROSZFELD.

P. Balavoine, *Eine Farbenreaktion des Apfelweines.* (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 216—18. 1924. Genf, Lab. cantonal. — C. 1924. II. 2432.) GROSZFELD.

W. C. Geagley, *Bericht über Weinessige.* Die Best. von Glycerin, Trockenrückstand u. nichtflüchtigen Säuren scheint Vf. für weitere Verss. weniger wichtig als die Best. von A., Zucker, Polarisation u. Färbung, sowie ferner die physikal. Prüfung, die zu einer amtlich vorgeschriebenen Methode gemacht werden muß. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 134—35. 1923. Lansing [Mich.], Departm. of Agriculture.) GROSZFELD.

Zellstoffabrik Waldhof und Otto Lähns, Mannheim-Waldhof, *Gärbottich-einbau zur Beförderung der Gärung*, bestehend aus einem oder mehreren übereinanderliegenden, in beliebiger Richtung stehend schräg ansteigenden Böden, gek. durch einen oder mehrere über dem Einbau angeordnete, mit entsprechenden schräg gerichteten Prallflächen versehene Flüssigkeitsverteiler, welche eine gleichmäßige Zirkulation der gärenden Fl. bewirken. — Es wird ein leichtes Entweichen der CO_2 ermöglicht. (D. R. P. 402 087 Kl. 6b vom 29/11. 1921, ausg. 13/9. 1924.) OELKER.

Franz X. Hartmann, Bad Pyrmont, *Beseitigung des Schaumes bei gärenden und kochenden Flüssigkeiten, insbesondere bei Würzen der Lufthefefabrikation* unter Absaugen des Schaumes u. Verwendung von Prallflächen, dad. gek., daß der Schaum schon während des Absaugens durch Entlangführen an gegeneinandergestellten Flächen zerteilt u. dabei in Fl. übergeführt wird. — Es wird ein weit wirkungsvolleres Niederschlagen des Schaumes als bisher ermöglicht u. zwar bei geringerem Kraftverbrauch. (D. R. P. 402 085 Kl. 6a vom 9/7. 1922, ausg. 15/9. 1924.) OELKER.

Kymmene Aktiebolag, Kuusankoski, Finland, *Preßhefe*, welche durch Vergären von Sulfitablauge unter Verwendung von Torula- oder Oidiunhefen hergestellt wird. (N. P. 38584 vom 11/11. 1919, ausg. 17/12. 1923.) OELKER.

U. S. Industrial Alcohol Co., West Virginia, übert. von: **A. A. Backhaus**, Baltimore Maryland, *Absoluter Alkohol.* Man setzt dem wasserhaltigen A. z. B. Bzl. zu u. dest., wobei der eine Teil des Destillats eine sich gleichbleibende Mischung der 3 Komponenten enthält. während der andere Teil aus A. u. Bzl. besteht, die durch Dest. getrennt werden. (A. P. 1508435 vom 5/4. 1921, ausg. 16/9. 1924.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

J. G. Archibald, *Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Zusammensetzung, Verdaulichkeit und Futterwert von Getreidehülsen und anderem faserigen Material*. Um Verdaulichkeit u. Futterwert von Getreidehülsen zu vergrößern, unterwirft Vf. die Hülsen von Hafer, Gerste, Reis, Baumwollsamens u. Flachsschäben der Einw. von NaOH-Lsgg. (1—3%) nach dem Verf. von E. BECKMANN. Bei einer Konz. von 1,5% waren Verdaulichkeit u. Futterwert von Hafer, Gerste- u. Reishülsen bemerkenswert erhöht; bei Baumwollsamens u. Flachs negative Resultate. (Journ. Agricult. Research **27**. 245—65. 1924. U. S. Dep. of Agric.) TRENEL.

W. C. Taber und **M. L. Offutt**, *Neue Analysen von Kakaobohnen und deren Bedeutung*. 30 Proben reiner Bohnen mit im Mittel: 53,77% Fett, 7,50% Asche, davon 3,84% in W. unl., 0,157% in Säure unl., 7,21% Rohfaser. Entsprechende Zahlen für 6 Proben Schalen: 5,79, 15,36, 10,21, 4,52, 17,88. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**. 147—50. 1923. Philadelphia, U. S. Food and Drug Inspect. Stat., Washington, Bureau of Chem.) GROSZFELD.

Nicolas L. Cosmovici, *Werden die Eiweißstoffe der Milch im Laufe der Labgerinnung gespalten?* (Vgl. C. r. soc. de biologie **91**. 649; C. **1924**. II. 2301.) ARTHUS hat die Umwandlung des Caseins in Paracasein durch Lab daraus geschlossen, daß Oxalatmilch nicht durch Lab, wohl aber durch Kochen nach Einw. desselben gerinnt. Vff. zeigen, daß zur Zeit, wo die Kochgerinnung eintritt, keine Änderung der Oberflächenspannung besteht. Diese vermindert sich erst allmählich, wenn man die mit Lab versetzte Oxalatmilch längere Zeit bebrütet, u. sie ist dann um so weniger verändert, je mehr Oxalat zugegen ist. Die dadurch angezeigte Proteolyse ist also eine sekundäre Erscheinung. Sie tritt auch im Serum von durch Lab geronnener Milch auf, stärker, wenn ihr noch Casein zugefügt wird. Wird das Serum einer durch Lab zum Gerinnen gebrachten Oxalatmilch gekocht, so bleibt dann auch in 24 Stdn. die Erniedrigung der Oberflächenspannung aus, sie ist also einem im Lab vorhandenen proteolyt. Ferment zuzuschreiben. Die Verss. bestätigen die Ansicht von DUCLUX, daß die Labgerinnung ein Phänomen lediglich physikal. Molekularadhäsion ist. Das Paracasein ist danach nichts anderes als Casein, das, wenn ihm (in der Oxalatmilch) die nötige Menge Ca fehlt, nicht durch Lab gerinnt. (C. r. soc. de biologie **91**. 885—88. 1924. Ecole des Hautes Etudes.) SPIEGEL.

P. A. Wright und **R. H. Shaw**, *Untersuchung über gemeinschaftliches Einsäuern von Sudangras mit einer Leguminose*. Nach den Ergebnissen dieser Unterss. werden durch gemeinschaftliches Einsäuern von Pflanzen mit hohem Proteingehalt (Sojabohnen oder Kuhbohnen) mit kohlenstoffhydratreichem Heu (Sudangras) keine wesentliche Vorteile erzielt. (Journ. Agricult. Research **28**. 255—59. 1924. U. S. A. Dep. of Agric.) BERJÉ.

C. H. Bailey, *Bericht über Nahrungsmittel aus Getreide*. Empfohlen werden zur Fettbest. in Backwaren aus Getreide das Verf. von C. R. SMITH (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **6**. 61) als amtliches Verf., ferner zur Cl-Best. in gebleichtem Mehle das Verf. von O. S. RASK (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **6**. 68). Es empfiehlt sich aber, über Verf. zur Cl-Best. in gebleichten Mehlen weitere Verss. anzustellen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**. 129—33. 1923. St. Paul [Minn.], Agricult. Experim. Station.) GROSZFELD.

H. J. Wichmann, *Bericht über Pektinbestimmung in Früchten und Fruchtzubereitungen*. Pektin erwies sich in 80—90%ig. A. als swl. (<10 mg/220 ccm). Der Nd. kann bei reinem Pektin unsichtbar bleiben, flockt aber durch Elektrolyte aus. Das Verf. von CARRÉ-HAYNES (Biochemical Journ. **16**. 60; C. **1922**. IV. 615) liefert nur dann richtige Werte, wenn der Nd. von Ca-Pektat sorgfältig ausgewaschen

wird, die Beseitigung des CaCl_2 aus dem kolloiden Nd. ist schwierig; bestimmte Mengen Zucker, Weinsäure, Citronensäure, H_3PO_4 wirken bei den Versuchsbedingungen nicht erhöhend auf das Ergebnis. Ca-Pektat u. Pektinsäure nach WICHMANN u. CHERNOFF sind in der Zus. verschieden. Manches spricht dafür, daß Ca-Pektat ein Gemisch ist, es kann durch sd. verd. HCl in Pektinsäure umgesetzt werden. Wenn kein Gemisch, ist es eine Zwischenstufe zwischen Pektin u. Pektinsäure. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 107—12. 1923. Denver, Food and Drug Inspection Station.) GROSZFELD.

R. W. Hilts, Bericht über Wasserbestimmung in getrockneten Früchten. Auf Grund von an 15 verschiedenen Stellen ausgeführten Verss. wird für alle Früchte Trocknung von 5—10 g Substanz im Vakuum (<100 mm Hg) in Schalen von 8,5 cm Durchmesser, 12 Std. bei 70° , bei Durchleitung von etwas wasserfreier (durch H_2SO_4) Luft empfohlen. Bei Rosinen rühre man 5 g Substanz mit 2 g feinverteiltem Asbest an u. trockne zuerst auf h. W. vor. — Nur bei getrockneten Äpfeln wird 4-std. Trocknung im Dampftrockenschrank empfohlen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 112—18. San Francisco, U. S. Food and Drug Inspection Station, U. S. Appraiser's Building.) GROSZFELD.

Arthur E. Paul, Bericht über Gewürze und andere Würzmittel. In einem Salat-arichtemittel aus Baumwollsaatöl, Peanußöl, Olivenöl, Weinessig, Senf, Zucker, Salz, Eidottern, Borsäure wurden von 4 verschiedenen Untersuchern unabhängig voneinander die berechneten Bestandteile, wie W., Zucker, Säure, Ölmenge, Lecithin- P_2O_5 , in befriedigender Menge wiedergefunden u. die Art der Öle qualitativ nachgewiesen. — Angabe einer entfettenden Vorbehandlung von Senf mit A. + Ä. zwecks Best. der Rohfaser. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 138—41. 1923. Chicago, U. S. Food and Drug Inspection Station, Transportation Building.) GRO.

Raymond Hertwig und **J. I. Palmore**, Zusammensetzung von Senfkleien des Handels mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von zugesetzter Senfkleie in zubereitetem Senf. An Schwankungen für 43 Senfsamen (bezw. 19 Kleien) wurden ermittelt (auf wasser- u. fettfreie Substanz) für N 6,42—8,35 (2,70—5,92), Rohfaser 7,20—11,10 (14,1—29,2), P_2O_5 2,28—4,40 (0,40—2,42), CaO 0,734—1,734 (0,862 bis 1,910), MgO 0,616—1,326 (0,266—0,792), N : Rohfaser = 0,56—1,00 (0,09—0,42), P_2O_5 : Rohfaser = 0,28—0,49 (0,01—0,17), MgO : Rohfaser = 0,07—0,16 (0,01—0,06), CaO : MgO = 0,79—1,71 (1,2—7,2), F = CaO \times Rohfaser : ($\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{N}$) = 0,26—0,78 (1,3 bis 52,3), F : MgO = 0,21—0,88 (1,6—196,6). Mittels dieser Zahlen lassen sich Zusätze von Senfkleie nachweisen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 170—73. 1923. Washington, Food Control Laboratory, Bureau of Chemistry.) GROSZFELD.

R. E. Andrew, Bericht über Tee. Zur Best. des Coffeins wird das Verf. von BAILEY-ANDREW, das mit dem Verf. von POWER-CHESNUT übereinstimmende Werte lieferte, empfohlen, zur Best. des Wasserextraktes das folgende: 2 g in 500 ccm Kolben mit 200 ccm W. 1 Stde. unter Rückkühlung sd., abkühlen, auffüllen, mischen, 50 ccm verdampfen, bei 100° 1 Stde. trocknen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 154—58. 1923. New Haven [Conn], Agricultural Experiment Station.) GR.

V. A. Pease, Bericht über die Bestimmung von Kakaoschalen in Kakaoprodukten. Der Bericht zeigt, daß in der letzten Zeit besondere Verbesserungen in den üblichen Verf. nicht gemacht worden sind. Vergleichende Bestst. nach 4 in Amerika üblichen Zählverf., deren Ergebnisse nur unerheblich voneinander abwichen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 141—46. 1923. Washington, Bureau of Chemistry.) GROSZFELD.

Walter F. Baughman, Bericht über Verfahren zur Prüfung von Kakaobutter. Auf Grund von Verss. mit künstlichen Fettgemischen durch 7 verschiedene Arbeiter wird zum Nachweise einer Verfälschung mit Cocos-, Palmkern-, Baumwollsaamenöl u. Stearin, Maisöl, Peanußöl usw. die Best. der krit. Lösungstemp. nach

VALENTA, zum Nachweise von Talg, gehärteten Ölen u. Paraffin die Best. der Löslichkeit in Aceton + CCl_4 nach BLOOMBERG empfohlen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 150—54. 1923. Washington, Bureau of Chemistry.) GROSZP.

Ch. Arragon, *Nachweis und mikrochemische Bestimmung der Samenbestandteile und Schalen in den Kakaosorten*. Gefordert wird Kakao u. Schokolade mit mehr als 5% Schalen in der fettfreien Trockenmasse im Handel zu verbieten. Nachweis der Schalen durch Behandeln von 5 g entfettetem Kakao mit 10 cem Antiformin mit anschließender mkr. Prüfung. Vergleich mit Kakao mit 5% Schalengehalt. — Bei Schokolade, nach Entfernung des Zuckers ähnliches Verf. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 219—21. 1924. Lausanne.) GROSZP.

Ch. Arragon, *Fehlerquellen in der Beurteilung der Backpulver*. Die zu entwickelnde CO_2 -Menge wird statt auf 1 kg Mehl besser auf 100 g des Backpulvers selbst bezogen. Abänderungsvorschlag für das Schweiz. Lebensmittelbuch. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 221—23. 1924. Lausanne.) GROSZP.

Wilhelm Müller, *Fettbestimmung in Würsten nach dem acid-butyrometrischen Verfahren*. Vf. erhielt nach dem bei Käse üblichen van Gulikschens Verf. brauchbare Werte. Notwendig war aber die Fleischmasse nach Hacken in der Mühle (2 mm Lochdurchmesser) noch im Mörser zu zerreiben. Genaue Arbeitsvorschrift im Original. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 208—11. 1924. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) GROSZP.

A. O. Dahlberg, *Vergleichende Prüfung der Röse-Gottlieb u. Babcock-Verfahren zur Fettbestimmung*. Angabe einer Abänderung des RÖSE-GOTTLIEB-Verf., die praktische Werte liefert. Ausführung: Die abgewogenen Mengen Substanz in Mojonnier-Extraktionskolben genau wie beim Originalverf. behandeln, dann aber zentrifugieren statt im Röhrigschen App. stehen zu lassen. Von diesen Ergebnissen wichen die nach BABCOCK ab im Mittel bei Milch $-0,09$ (0 bis $-0,12$), Rahm $+0,13$ ($-0,22$ bis $+0,50$), Magermilch $-0,075$ ($-0,035$ bis $-0,10$), Buttermilch $-0,348$ ($-0,20$ bis $-0,54$) %. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 159—69. 1923. San Francisco, Research Laboratories, California Central Creameries.) GROSZP.

Fritz Baumann, Düsseldorf, *Konservieren von flüssigen oder mehr oder weniger festen Stoffen, insbesondere von Nahrungsmitteln*, dad. gek., daß den zu konservierenden Stoffen l., nicht giftige Rhodansalze, z. B. Rhodankalium oder Rhodannatrium in fester Form oder in Lsg. zugesetzt werden. (D. R. P. 405 658 Kl. 53c vom 1/11. 1922, ausg. 3/11. 1924.) OELKER.

Hugo Emil Kohl, Dresden, *Einrichtung für Silos zur Haltbarmachung von Saftfutter*. Zur Konservierung von Saftfutter mittels des elektr. Stromes ordnet man bekanntlich in dem mit dem Futter gefüllten Silo die Elektroden so an, daß der elektr. Strom im wesentlichen senkrecht zur Fläche der Elektroden verläuft. Von diesen bekannten Einrichtungen unterscheidet sich der Erfindungsgegenstand dadurch, daß die Elektroden nach ihrem unteren Ende zu verjüngt sind, wobei die Enden in mit Schlitzlöchern versehenen Isolatoren befestigt werden. — Das Herausziehen der Elektroden wird wesentlich erleichtert u. die dabei entstehenden Schlitze werden durch das zusammensackende Futter rasch geschlossen, wodurch Schimmelbildungen vermieden werden. (D. R. P. 402 471 Kl. 53g vom 16/12. 1922, ausg. 24/9. 1924.) OELKER.

Elektro-Futter G. m. b. H., Dresden, (Erfinder: Gerold Pfister, Dresden), *Behälter zum Haltbarmachen von saftartigen Pflanzenstoffen, insbesondere von Viehfutter, durch elektrischen Strom*, dad. gek., daß die den Umfang des Behälters umfassende Eisenbewehrung derartig unterteilt ist, daß keine ringförmig geschlossenen Wege für magnet. Kraftlinien oder elektr. Ströme entstehen. — Eine Erwärmung

des Mauerwerks wird dadurch vermieden. (D. R. P. 403901 Kl. 53 g vom 18/11. 1922, ausg. 18/10. 1924.) OELKER.

Landwirtschaftliche Industrie- und Handelsgesellschaft m. b. H., Schwiebus, und **Richard von der Heide**, Charlottenburg, *Kindernährmittel*. Die Herst. dieses vitaminhaltigen, verdauungsregelnden, nicht kleisternden Nahrungsmittels erfolgt in der Weise, daß man ungeschälte *Kartoffeln* oder ähnliche Knollenfrüchte in Schnitten- oder Scheibenform bei möglichst niedriger Temp. trocknet, dann ebenfalls bei niedriger Temp. (etwa 60°), zweckmäßig im Vakuum röstet u. dann bei höchstens 60° zu Pulver vermahlt. (D. R. P. 405 659 Kl. 53 k vom 12/9. 1922, ausg. 4/11. 1924.) OELKER.

Société E. Barbet et Fils et Cie., Frankreich, *Extraktion von Fruchtsäften*. Man verwendet method. angeordnete Wasch- u. Einweichapp. (F. P. 25 808 vom 12/10. 1921, ausg. 28/5. 1922. Zus. zu F. P. 549 812; C 1924. II. 2302.) KAUSCH.

The Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. Y., V. St. A., *Dauernd haltbare Milch oder Sahne* wird erhalten durch Emulgieren von reinem Milchfett, W. u. einem Verdickungsmittel, wie vegetabil. Gummi, wobei Milchfett u. W. in solchen Mengen zur Anwendung kommen, wie sie in der natürlichen Milch enthalten sind. (A. P. 1509 083 vom 2/11. 1922, ausg. 16/9. 1924.) OELKER.

The Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., V. St. A., *Verfahren zum Kirnen von Sahne*. Die Sahne wird, nachdem man sie mit einer solchen Menge W. vermischt hat, die der bei ihrer Gewinnung abgeschiedenen Menge Magermilch entspricht, nochmals durch eine Milchschleuder geführt u. erst dann gekirnt. Es werden auf diese Weise die Stoffe aus der Sahne ausgewaschen, welche wie Casein, Albumin etc., das Agglomerieren der Fettkörperchen beim Kirnen erschweren. (A. P. 1509 084 vom 21/12. 1922, ausg. 16/9. 1924.) OELKER.

The Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., V. St. A., *Herstellung von Schlagsahne*. Man bereitet zunächst eine Kunstmilch durch Emulgieren u. Homogenisieren von reinem Milchöl, Mager-trockenmilch u. W., scheidet aus dieser Kunstmilch durch Zentrifugieren die Sahne ab, kühlt u. schlägt sie in üblicher Weise zu Schaum. — Es soll auf diese Weise eine dauerhafte Schlagsahne erhalten werden, welche keine anderen ungelösten oder suspendierten Milchbestandteile als Fett enthält. (A. P. 1509 085 vom 19/1. 1923, ausg. 16/9. 1924.) OELKER.

The Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., V. St. A., *Dauernd haltbare Butter*, welche dadurch erhalten wird, daß man reines Milchfett mit W. u. einem nicht zersetzlichen Verdickungsmittel, wie Gelatine, Agar-Agar, Gummi arabicum o. dgl. emulgiert, wobei man das Verdickungsmittel in einer Menge anwendet, die den nicht fettigen Bestandteilen in der Naturbutter entspricht. (A. P. 1509 082 vom 2/11. 1922, ausg. 16/9. 1924.) OELKER.

The Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., V. St. A., *Herstellung von Butter aus Kunstmilch ohne Kirmung*. Man emulgiert reines Milchfett, Trockenmagermilch u. W. bei einer über dem F. des Fettes liegenden Temp., derart, daß eine Paste von hoher Fettkonz. erhalten wird, kühlt diese Paste bis auf eine Temp. ab, bei welcher die Fettkörperchen das Bestreben haben, sich zu agglomerieren, u. unterwirft die M. alsdann einer Pressung, wodurch die Fetteilchen vereinigt u. die Buttermilch entfernt wird. An Stelle von Trockenmagermilch wird nach einer anderen Ausführungsform gewöhnliche Milch, Magermilch oder Kunstmilch benutzt. (A. PP. 1509 086, 1509 087 u. 1509 088 vom 28/3. 1924 bzw. 11/4. 1924, ausg. 16/9. 1924.) OELKER.

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

Thomas H. Kearney und **C. S. Scofield**, *Der Salzgehalt der Baumwollenfaser*. Im Durchschnitt waren 85% der in den Baumwollenfasern enthaltenen Salze im W. l. Die Hygroskopizität der Fasern wurde durch die Entfernung der im W. l. Salze nicht wesentlich beeinflusst u. die in salinen Böden wachsenden Pflanzen hatten keine größere Wasserkapazität als die in salzärmeren Böden gewachsenen. Es sind daher gewisse Schwierigkeiten, die sich beim Verspinnen Ägypt. Pima Baumwolle unter gewissen atmosphäir. Verhältnissen zeigen, nicht dem Salzgehalt ihrer Faser zuzuschreiben. (Journ. Agricult. Research 28. 293—95. 1924. U. S. A. Dep. of Agric.) BERJU.

C. A. Lovell, *Papierherstellung aus Weizenstroh*. Das Anschließen mit Ca(OH)₂ u. die Verarbeitung des Stoffs auf Pappe ist beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 459—62. 1924. Hutchinson, Kan.) SÜVERN.

Janata, *Der Einfluß des Wassers auf die Papierfaser während des Fabrikationsprozesses*. Das Verh. der Cellulose zum W. beim Holländern, Schleifen, Entwässern u. Trocknen ist besprochen. (Papierfabr. 22. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 529—33. 1924.) SÜVERN.

H. Hillringhaus, *Das Waschen oder Entschwefeln der Viscosekunstseide*. Die Waschmaschine der Firma TILLM. GERBER SÖHNE u. GEBR. WANSLEBEN, Crefeld, bei der die Maschinenteile von den Chemikalien nicht angegriffen werden können u. die eine erhebliche Arbeitersparnis ergibt, wird empfohlen. (Melliands Textilber. 5. 731. 1924.) SÜVERN.

Samuel Wein, *Die Herstellung von Phonographenmatrizen*. Eine Übersicht der im Gebrauch befindlichen modernen Methoden. (Metal Ind. [New York] 22. 405 bis 406. Metal Ind. [London] 25. 447—48. 1924.) WILKE.

Erwin Benesch, *Bestimmung der Kupferzahl von Cellulosen*. Vf. teilt ein der Best. der Cu-Zahl bei Cellulose angepaßtes Verf. von ADANTI (Boll. Chim. Farm. 55. 33; C. 1919. II. 505) mit. (Chem.-Ztg. 48. 861. 1924. Blumau [Österreich]) JUNG.

Walther Loew Beer, Brünn, Tschechoslowakei, *Säuern von Fasergut vor dem Carbonisieren*, 1. dad. gek., daß die Carbonisierungsfl. nur auf die Oberfläche des Gutes aufgebracht wird. — 2. dad. gek., daß die Carbonisierungsfl. durch Drücken z. B. mittels gravierter Walzen aufgebracht wird. — 3. gek. durch die Verwendung von verdickten Carbonisierungsmitteln. (D. R. P. 406044 Kl. 29b vom 9/2. 1924, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

Bruno Possanner von Ehrenthal, Köthen, Anhalt, *Herstellung leicht gebleichter Cellulosefasern*. Beliebige Rohfaserstoffe, wie Hanf, Stroh, Jute, Nesselfaser usw., werden der sauren Hydrolyse unterworfen, danach mit verd. Alkalilsg. behandelt u. schließlich nach dem Waschen mit W. der Einw. einer Fett- oder Ölemulsion unterworfen. (A. P. 1509273 vom 8/7. 1921, ausg. 23/9. 1924.) OELKER.

Fritz Kempter, Stuttgart, *Rückgewinnung von in Altpapier enthaltenen, fettartigen Stoffen*, die in entsprechend erhitztem W. schmelzbar u. spezif. leichter als dieses sind, dad. gek., daß die zerkleinerten Papierabfälle zusammen mit dem h. W. in einem Behälter, gegebenenfalls unter Zerkleinerung, in Bewegung gehalten u. hierbei durch ein oben im Behälter angebrachtes Sieb am Aufsteigen verhindert werden, so daß nur das geschmolzene Fett durch das Sieb hindurchtritt u. von dort entfernt wird. — Die Benutzung chem. Mittel erübrigt sich. (D. R. P. 405218 Kl. 55b vom 20/10. 1922, ausg. 28/10. 1924.) OELKER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Kuno Franz**, Frankfurt a. M., und **Franz Dotzel**, Höchst a. M.), *Darstellung von*

farbgenustertem Papier durch Übertragung von auf einem Sieb oder Filz vorgebildeten Fasergruppen auf eine noch feuchte Papierbahn, dad. gek., daß das Aufbringen der Fasergruppen auf das Sieb oder den Filz mittels einer Einrichtung erfolgt, welche aus einem mittels Exzenter quer zur Papierbahn beweglichen Gestell besteht, welches Auslaufstücke aus elast. Material besitzt, die auf dem Träger verstellbar angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß man außer den Fasergruppen noch farblose oder gefärbte Tropfen auf das Sieb oder den Filz auffallen läßt. (D. R. P. 405613 Kl. 55f vom 26/1. 1922, ausg. 4/11. 1924.) OELKER.

Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Edmund Schnabel**, Worms a. Rh.), *Herstellung von Kohlepapier*, dad. gek., daß als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel für den Farbstoff hydrierte Öle oder Fette verwendet sind. — Das so erzeugte Kohlepapier zeigt einen schönen gleichmäßigen Hochglanz, der nicht schwindet; die Farbmasse färbt kaum ab, so daß eine Beschmutzung des Unterlegpapiers vermieden wird. (D. R. P. 405842 Kl. 55f vom 1/3. 1922, ausg. 8/11. 1924.) OELKER.

Todd Protectograph Company Inc., Rochester, N. Y., übert. von: **Wallace J. Murray**, Boston, Mass., V. St. A., *Herstellung von Sicherheitspapier*. Zur Erzeugung unveränderlicher Zeichen im Papier imprägniert man dieses mit einem Nitrit, behandelt es hierauf mit einer Fl., welche beim Durchdringen des Papiers HNO₂ entwickelt u. mit dieser einen Farbstoff, z. B. einen Azofarbstoff bildet. Als derartige Fl. können z. B. Lsgg. von Amininen u. Phenolen in Fettsäuren verwendet werden. (A. P. 1509872 vom 9/6. 1921. ausg. 30/9. 1924.) OELKER.

Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Edmund Schnabel**, Worms a. Rh.), *Herstellung von Wachspapiermatrizen für Vielfältigungsapparate*, dad. gek., daß als Zusatz zur Wachsmasse hydrierte Öle oder Fette verwendet werden. — 2. dad. gek., daß der Wachsmasse ein Farbstoff beigegeben wird. — Die Matrizen sind zäh u. elast. u. verunreinigen das Unterlegpapier nicht durch Verschmieren. (D. R. P. 405841 Kl. 55f vom 1/3. 1922, ausg. 8/11. 1924.) OELKER.

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Aufschließung pflanzlicher Rohfaserstoffe aller Art zur Herstellung von Zellstoff*, 1. dad. gek., daß man zur Aufschwemmung unl. oder swl. Sulfit verwendet, deren Löslichkeit durch Zusatz lösender Stoffe, wie Zucker oder Salze organ. Säuren, erhöht wird. — 2. dad. gek., daß man zur Lsg. unl. oder swl. Sulfit Fl. verwendet, welche gewisse Mengen von Zuckern oder Salzen organ. Säuren enthalten, wie z. B. Melasse, Sulfitablauge u. a. — Die Löslichkeit der unl. oder swl. Sulfit, z. B. des CaSO₃, wird derart gesteigert, daß man mit Hilfe dieses unl. Sulfit allein eine Aufschließung verholzter Pflanzenstoffe bewirken kann. (D. R. P. 405950 Kl. 55b vom 2/6 1923, ausg. 10/11. 1924.) OE.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Herstellung von verspinnbaren Kupferoxydammoniak-Zellstofflösungen* mittels Kolloidmühlen unter Verwendung von Cu-Pulver oder unl. Cu Verb., wie CuCO₃, Cu(OH)₂ usw. als Ausgangsmaterialien, dad. gek., daß man die Reaktionskomponenten in schnelllaufenden Dispergiermaschinen aufeinander u. auf die Cellulose in Anwesenheit von geringen Mengen von organ. Amidoverbb. als dispersionsbeschleunigende Mittel zur Einw. gelangen läßt. (D. R. P. 406311 Kl. 29b vom 18/3. 1923, ausg. 17/11. 1924.) KAUSCH.

Ph. Nebrich, vorm. Reinicke & Jasper, G. m. b. H., Cöthen, Anhalt, *Verwertung der Kocherabwärme und -abgase zum Aufschließen von Schäl- und Sägespänen*, 1. dad. gek., daß die Kocher in mit den Schäl- u. Sägespänen gefüllte besondere Behälter abgasen, so daß der Inhalt dieser Behälter durch die Wärme der Abgase zunächst gedämpft u. dann mittels der sich hierbei kondensierenden Fl. gelaugt wird. — 2. dad. gek., daß der direkte Wärmeaustausch der Abgase u. die Kondensatwrkg. in 2 Behältern vorgenommen wird, wobei der aus jedem der beiden

Behälter austretende Abdampf mit dem Kondensat in den Laugenkreislauf des anderen Behälters geleitet wird. (D. R. P. 405 698 Kl. 55b vom 17/11. 1923, ausg. 8/11. 1924.) OELKER.

Paul Knichalik, Magdeburg, *Geruchlosmachen der Abgase der Sulfatzellstoff-fabriken*, dad. gek., daß man die Mercaptane u. andere übelriechende Stoffe enthaltenden Abgase durch dünne Schwarzlauge leitet. (D. R. P. 405 612 Kl. 55b vom 1/5. 1923, ausg. 7/11. 1924.) OELKER.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: Joseph Huber, Dessau i. Anhalt, und Paul Eckert, Dessau-Ziebigk i. Anhalt), *Herstellung von Gebilden aus Viscose*, dad. gek., daß man der Löschlauge für das Xanthogenat wss. Lsgg. von Alkalisilicaten zufügt u. die Lsg. in üblicher Weise verspinnt. (D. R. P. 405 601 Kl. 29b vom 23/8. 1923, ausg. 8/11. 1924.) KAUSCH.

Naamlooze Vennootschap Hollandsche Kunstzijde Industrie (Erfinder: H. Eggert), *Herstellung leicht filtrierbarer Viscoselösungen*. Man läßt die Alkalilauge auf vorher evakuierte Cellulose einwirken. (Schwed. P. 55 202 vom 16/7. 1920, ausg. 25/9. 1923. Holl. Prior. 13/1. 1920.) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, England, *Celluloseacetatmassen*. Als Gelatinierungsmittel verwendet man Toluoldialkylsulfonamide, insbesondere die noch bei 0° fl. Gemische von o- u. p-Toluoldialkylsulfonamide. *o-Toluoldimethylsulfonamid*, Kp., 148—152°. *o-Toluoldiäthylsulfonamid*, Kp., 152—155°. (A. P. 1508 928 vom 5/8. 1920, ausg. 16/9. 1924.) FRANZ.

Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Hamburg, *Imprägnieren von Vulkanfiberplatten oder -bahnen und daraus hergestellten Gegenständen*, dad. gek., daß man diese mit einer Kollodiumlsg. behandelt. — Die so behandelten Gegenstände werden auch bei Berührung mit W. nicht unansehnlich u. behalten ihre Elastizität. (D. R. P. 405 785 Kl. 55f vom 19/4. 1922, ausg. 7/11. 1924.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

E. Steinhoff, *Beitrag zur Frage des feuerfesten Mauerwerks bei der Kohlenstaubfeuerung*. Vf. beschreibt den stark zerstörenden Einfluß, den zwei Kohlenstaubsorten schon bei 1400° auf zwei Typen von Silicasteinen ausübten. Bei der salzärmeren Kohle war der schädliche Einfluß wesentlich geringer. (Mitt. Versuchsanstalt Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmund I. 160—66. 1924. Sep.) OEHLER.

A. Riedler, *Feuergefährliche flüssige Brennstoffe und die Verfahren, sie betriebs-sicher zu lagern*. Polemik mit STRACHE (Österr. Chem.-Ztg. 27. 19; C. 1924. I. 2219). (Österr. Chem.-Ztg. 27. 91—95. 100—106. 1924.) JUNG.

H. Strache, *Feuergefährliche flüssige Brennstoffe und die Verfahren, sie betriebs-sicher zu lagern*. Erwiderung an RIEDLER (vorst. Ref.) (Österr. Chem.-Ztg. 27. 161—65. 1924. Wien.) JUNG.

—, *Der stehende Schmelofen*. Allgemeine Prinzipien bei der Tieftemperaturverkokung. Beschreibung von feststehenden u. drehenden Ofenkonstruktionen, Schmelofen der Meguin A. G. Einzelheiten seines Baues u. Arbeitsweise. Gewinnung der Nebenprodd. u. Ausbeute derselben. (Stahl u. Eisen 44. 1286 bis 1290. 1924.) BECKER-ROSE.

Harald Nielsen, *Tieftemperaturverkokung, einige neuere Ansichten über die Ansichten über die einschlägigen Probleme*. Vf. stellt Betrachtungen über den wirtschaftlichen Wert der Prodd. der Tieftemperaturverkokung an. Die festen Verkokungsprodd. sind wertvoll für Feuerungszwecke, speziell für Staubfeuerung. Die Gase sind ebenfalls brauchbare Prodd. Über den Wert der Öle kann nichts ausgesagt werden, da die Kenntnis ihrer Eigenschaften noch in den Anfängen

steht. Eine Drehofenanlage mit Innenheizung durch h. Gase wird kurz beschrieben. (Chem. Trade Journ. 75. 549—51. 1924.) BIELENBERG.

Harald Nielsen, *Tieftemperaturverkokung*. Inhalt deckt sich im allgemeinen mit einer anderen Veröffentlichung des Vfs. (vgl. vorst. Ref.). Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. wird etwas ausführlicher beschrieben. Das zur Verkokung nötige Heizgas wird aus erzeugtem Koks als Wassergas gewonnen. Beim Verschwelen tritt Mischung mit den Schwelgasen ein. Das Mischgas wird von Teerbestandteilen befreit u. nochmals zur Verschwelung benutzt. Die anfallende Koks menge wird wiederum zu Wassergas vergast bezw. als rauchloser Brennstoff in den Handel gebracht. Das entstehende Mischgas ist gewissermaßen zweimal carburiertes Wassergas mit gutem Heizwert. (Gas Journ. 168. 434—38. 1924.) BIELENBERG.

H. Strache und **R. Harnoucourt**, *Vorläufige Mitteilung über die Carbonylzahl der Kohlen*. Die von STRACHE früher ausgearbeitete Methode der Best. der Carbonylzahl ist von Vff. modifiziert worden; ausführliche Mitteilung hierüber wird in Aussicht gestellt. Mit der geänderten Methode ist der Carbonylgehalt einiger Braun- u. Steinkohlen bestimmt worden. Er schwankte zwischen 0,14—0,37% bezogen auf Rohkohle. Da durch Oxydation die Aldehyd- u. Keto-Gruppen verändert werden, kann die Best. der Carbonylzahl etwas über den Grad der Verwitterung einer Kohle aussagen. Unters. weiterer Inkohlungsprodd. werden noch vorgenommen. (Brennstoffchemie 5. 350—51. 1924. Wien, Techn. Hochschule.) BIELENBERG.

C. H. Borrmann, *Ein neues Verfahren zur Benzolgewinnung durch Abwärme*. Eine Beschreibung des Arbeitsganges nach D. R. P. 326730 (C. 1921. II. 147). Zur Beheizung werden an Stelle des sonst üblichen Wasserdampfes die h. Abgase aus Koksöfen u. Retorten verwandt. (Brennstoffchemie 5. 349—50. 1924. Essen.) BIEL.

H. D. H. Drane, *Die Anlage und der Betrieb von Gaswaschtürmen*. Theoret. u. experimentelle Ergebnisse einer Unters. über die Wirkungsweise von Gaswaschtürmen unter Zugrundelegung der Beziehungen, die sich zwischen zu behandelnder Gasmenge, Vol. der Waschlfl. u. dem Löslichkeitskoeffizienten des zu extrahierenden Gases einstellen. Die mit CO₂ ausgeführten Verss. legten dar, daß der Löslichkeitskoeffizient unabhängig von der im Absorptionsraum verfügbaren Menge Fl. ist, aber mit der wachsenden Konz. des Gasstromes erheblich größer wird. Die gewonnenen Erfahrungen werden mathemat. ausgewertet u. der Konstruktion neuer Anlagen zugrunde gelegt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 329—34. 1924. London, Univ.) HORST.

Mineralölwerke Rhenania A.-G. Laboratorium, *Weitere Beiträge zur Untersuchung von Benzol, Benzin und Terpentinöl*. (Vgl. PRITZKER u. JUNGKUNZ, Chem.-Ztg. 48. 455; C. 1924. II. 1042.) Bzl. u. Toluol sind aus Borneo-Bzn. fabrikmäßig gewonnen worden. Die von der Shell-Co. empfohlenen Benzine gelten als natürliches Gemisch von Bzn. u. Bzl. Eine Menge cycl. KW-stoffe befinden sich in Benzinen mit natürlichem Bzl.-Gehalt. „Saugajol“ enthält cycl. Verbb. PRITZKER u. JUNGKUNZ fügen eine Erwiderung an. (Chem.-Ztg. 48. 857. 1924.) JUNG.

v. d. Heyden und **Typke**, *Transformatoröle*. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 853—55. — C. 1924. II. 2103.) RÜHLE.

J. D. Davis, *Calorimetrischer Apparat für die Messung von Reaktionswärmen bei hohen Temperaturen, namentlich für die Verkokungswärme von Kohle*. Durch Verbesserung der elektr. Temp.-Messung, Verringerung des Wärmeaustausches kann man bei gewöhnlicher Temp. auf 1 Promille u. genauer messen, während für die Messung bei hohen Temp. erst wenig getan ist. — Beim Verkoken ist die entwickelte Wärme $\frac{1}{100} - \frac{1}{300}$ der zuzuführenden. Vf. arbeitet mit einem *Doppelkalorimeter*, das in einem gemeinsamen, elektr. geheizten Mantelgefäß voll Wasser steht. Die Korrektion für den Wärmeaustausch wird bestimmt, indem man die Temp. des einen Calorimeters u. des Wassermantels gleichmacht u. die Temp. in dem anderen,

genau gleichen variiert; die Korrektion ist größer als erwartet, drum wird nach jedem Verkokungsvers. ein möglichst gleicher blinder Vers. angestellt u. die Differenz beider Resultate als *Verkokungswärme* angenommen. Messung der Temp.-Differenz mittels Cu-Konstantan-Thermosäulen. In jedem Calorimeter steht eine Verbrennungsbombe, deren Wand nicht säurefest zu sein braucht; in jeder Bombe befindet sich ein Quarzbecher mit äußerem Heizwiderstand u. ein Pt-Pt-Rh-Element; die inneren Einrichtungen sind in bezug auf Widerstand u. Gewicht nach Möglichkeit ident. u. gleich angeordnet. Alle Schaltungen u. Meßanordnungen werden abgebildet; die Heizung des Wassermantels wird durch ein Galvanometer automat. eingeschaltet, falls sich eine Temp.-Differenz gebildet hat.

Die Verkokung von 1 g Kohle geschieht in einer Stickstoffatmosphäre; dem Stickstoff u. beiden Bomben wird durch Zirkulieren über gelbem P jeder Sauerstoff entzogen. Die Verdampfung von W. in den Calorimetern wird durch Überschieben mit Paraffin-liq. verhindert. Die Verkokung geschieht bei ca. 500°; jedes Calorimeter wird mit ca. 8500 cal. beheizt, die Unsicherheit (Schwanken der Korrektion) beträgt nur 1 cal., die *Verkokungswärme* von Kokskohle ist von der Größenordnung + 30 cal. — 10 Kohlearten werden untersucht u. mit genauen Analysen vor u. nach der Verkokung angegeben. Verkokung in Wasserstoffatmosphäre gibt stets kleinere Werte als in Stickstoffatmosphäre. Die Verkokungswärme im Koksofen hängt stark von den Versuchsbedingungen (Temp., zeitlicher Temp.-Gang) ab, auch in dem App. des Vfs. können Schwankungen von 20% eintreten. Steigt die Verkokungstemp. über 500°, so wird die Verkokungswärme kleiner, oberhalb 650° überwiegen die endothermen Rkk. (Ind. and Engin. Chem. 16. 726—30. 1924. Pittsburgh, Exper. Station, Bureau of Mines.)

W. A. ROTH.

S. de Waard, *Verbesserte Rauchgasuntersuchung*. Abänderung des bekannten Orsat, bestimmt zur raschen Feststellung des Unverbrannten in Rauchgasen. Aus der nach besonderer Verbrennung neu entstehenden CO₂ u. aus der Volumverminderung läßt sich der Gehalt an unverbrannten Gasen (CH₄, H₂, CO) annähernd berechnen, indem man die gefundenen Zahlen unter der Annahme auswertet, daß einmal nur CH₄ u. CO, das zweite Mal nur H₂ u. CO unverbrannt vorhanden waren; das Mittel aus den beiden so gefundenen Verlusten durch Unverbranntes weicht von dem wahren Verlust nur wenig ab. (De Ingenieur 1924. Nr. 7; Arch. f. Wärmewirtsch. 5. 208. 1924. Ref. SCHACK.)

SPLITTGERBER.

Richard Archer Butler, Central Falls, Rhode Island, V. St. A., *Herstellung von flüssigen Brennstoffen*. (D. R. P. 404864 Kl. 10b vom 19/10. 1922, ausg. 23/10. 1924. — C. 1923. IV. 970.)

OELKER.

Fritz Landsberg, Berlin-Wilmersdorf, *Schmelofen*. Bei der Schmelzung von Kohle, Schiefer, Torf etc. zur Gewinnung von Urteer in außenbeheizten Retorten muß zur sicheren Vermeidung der Zers. wertvoller Teerdämpfe die Berührung des Schmelgutes mit den beheizten Wänden vermieden u. die Wärmeübertragung durch Strahlung vorgesehen werden. Hierbei ist es von Bedeutung, daß das Schmelgut mit großer freier Oberfläche gelagert u. wiederholt umgewendet wird, damit die Entgasungserzeugnisse leicht entweichen können u. eine längere Berührung derselben mit dem h. Schmelgut vermieden wird. Zur Erfüllung dieser Bedingungen ist der an sich bekannte, aus zwei konzent. beheizten, gegeneinander bewegten Zylindern bestehende Ofen, dadurch verbessert worden, daß zum Zwecke der Schaffung einer möglichst großen Heizfläche u. zur besseren Lagerung u. Fortbewegung des Gutes zwischen den beiden Zylindern, der feststehende innere Zylinder Reihen von dachförmigen Körpern trägt, die in der Senkrechten gegeneinander versetzt sind, während an dem äußeren drehbaren Zylinder ebene Tragbleche befestigt sind, die zwischen die Reihen der Dachkörper ragend das Schmelgut tragen

u. durch Schlitzte allmählich entsprechend der Drehung des beweglichen Zylinders von einer Dachkörperreihe auf die nächst untere gleiten lassen. (D. R. P. 403857 Kl. 10a vom 21/12. 1921, ausg. 9/10. 1924.) OELKER.

David Aufhäuser, Hamburg, *Vorrichtung zum Entwässern von Teer* durch Abdestillieren desselben mit Leichtöl, bestehend aus einem mit der Teerblase verbundenen, nach unten kegelförmig verjüngten u. mit einem Kühler versehenen Scheidegefäß, an welchem Probierhähne angebracht sind u. in welches die Dämpfe durch ein Rohr eintreten, während das Leichtöl durch ein zunächst kleineres Stück in die Höhe gehendes Heberrohr in ununterbrochenem Betriebe in die Destillationsblase zurückgeführt, das W. dagegen in einem solchen Maße abgezapft wird, daß das Niveau des Leichtöles in dem Scheidegefäß eine gewisse Höhe nicht unterschreitet. (D. R. P. 403925 Kl. 12r vom 3/7. 1923, ausg. 10/10. 1924.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Erfinder: **Wilhelm Pungs**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von viscosen Ölen aus Teerölen*, dad. gek., daß man auf Teeröle HCl-Gas in Ggw. von aktiviertem Al einwirken läßt. — Die Prodd. stellen vorzügliche Schmiermittel dar. (D. R. P. 405255 Kl. 23c vom 6/4. 1922, ausg. 30/10. 1924.) OELKER.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **Rhetherford B. Martin**, New York, *Herstellung von oxydierten Kohlenstoffverbindungen*. Man bringt ein Mineralöl, z. B. Petroleum, in einem beschränkten Raume in Ggw. eines Luftstroms mit einem erhitzten, harten, kohlenstoffhaltigen Material, z. B. Koks, in Berührung, wodurch ölige Körper erhalten werden, die sich unter anderem z. B. für das Schaumschwimmverf. verwenden lassen. (A. P. 1510150 vom 3/6. 1921, ausg. 30/9. 1924.) OELKER.

Richard Fleming, Swamscott, Massachusetts, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Hochsd. u. niedrig sd. KW-stoffe werden von unten in senkrecht angeordnete Röhren, die von den Feuerungsgasen umspült werden, eingeleitet u. unter einem Druck von 5—7 at auf Spalttemp. erhitzt. Die Heizrohre münden oben in einen Behälter, von dessen oberem Ende die gebildeten Dämpfe zu einem Kondensator geleitet werden; hinter dem Kondensator ist ein Ventil angebracht, durch das der Druck in der Vorr. geregelt werden. (Holl. P. 7059 vom 9/12. 1919, ausg. 15/6. 1922. A. Prior. 17/11. 1916.) FRANZ.

Sinclair Refining Company, Chicago, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Man erhitzt die KW-stofföle schnell auf Spalttemp. u. leitet sie von unten durch senkrecht in der Heizzone angeordnete Röhren. (Holl. P. 7356 vom 17/12. 1918, ausg. 15/8. 1922.) FRANZ.

Walter Friedmann, Buenos-Aires, Argent., *Entwässerung und Destillation von Roherdöl mittels Gasen*. Es wird als Abreibungsmittel erwärmtes Erdgas verwendet. — Gegenüber dem bekannten Vorschlag, vorgewärmte KW-stoffe zu verwenden, welche aus dem Destillationsgut selbst herrühren, bietet das Verf. den Vorteil, daß das Erdöl gleichzeitig entwässert wird. Außerdem wird die Viscosität der Öle erhöht. (D. R. P. 405533 Kl. 23b vom 16/6. 1922, ausg. 1/11. 1924.) OELKER.

Compagnie Générale d'Exploitation des Brevets et Procédés de Récupération Brégeat Société Anonyme, Brüssel, *Herabsetzung der Verdunstungsgeschwindigkeit leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe*, insbesondere des aus Erdgasen gewonnenen Gasolins, dad. gek., daß man geringe Mengen leicht brennbarer hochsd. Verb. der arom. Reihe, wie Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin, Hexahydronaphthalin usw. beimischt. — Es genügen schon geringe Mengen dieser Stoffe, etwa 2—4%, um den Dampfdruck der Mischung beträchtlich herabzusetzen. (D. R. P. 405534 Kl. 23b vom 6/9. 1923, ausg. 1/11. 1924. Oe. Prior. 21/4. 1923.) OELKER.

Fred E. Hosmer, Shreveport, Louisiana, *Gewinnung von Gasolin aus natürlichen Gasen*. Das Gas wird komprimiert u. gekühlt u. das dadurch gebildete

Kondensat von den nicht kondensierten Gasen getrennt. Aus dem Kondensat werden dann die leicht flüchtigen Öle durch Verdampfen entfernt u. die rückständigen niedrig sd. Öle zum Waschen der nicht kondensierten Gase benutzt. (A. P. 1510433 vom 4/5. 1922, ausg. 30/9. 1924.) OELKER.

Alfred George Marshall, Purley, Engl., *Herstellung von Mischungen eines in Mineralöl nicht vollkommen löslichen nichtmineralischen Öles mit einem Mineralöl*, dad. gek., daß die beiden Ölarten in solchem Verhältnis miteinander gemischt werden, daß eine Abscheidung beim Stehen vor sich geht, nachdem die Öle innig gemischt worden sind, oder daß die beiden Ölsorten ineinander gel. werden u. daß die untere u. obere Schicht nach der Trennung gesondert abgezogen werden. — Es werden zwei Lsgg. erhalten, von denen die eine aus einem Mineralöl besteht, aus welchem die in dem nichtmineral. Öl l. Bestandteile entfernt sind u. die gleichzeitig einen Teil des nichtmineral. Öles enthält, während die andere Lsg. aus einem nichtmineral. Öl u. gewissen Bestandteilen des Mineralöls besteht. (D. R. P. 403948 Kl. 23c vom 13/7. 1923, ausg. 9/10. 1924. E. Prior. 2/12. 1922.) OELKER.

Franz Andrasek und **Josef Drechsler**, Tschechoslowakei, *Masse zum Dichtmachen von Achsbuchsen*. Fein zerkleinerte Metalle, die Eisen oder Stahl nicht angreifen, wie Pb oder Pb-Legierungen werden mit Asbest, Graphit u. einem Schmiermittel vermischt u. in der Presse geformt. Das Metall kann man zerkleinern, indem man das geschmolzene Metall durch einen feuersicher gemachten Beutel drückt oder durch ein Sieb aus genügender Höhe fallen läßt oder k. Metall auf mechan. Wege zerkleinert. (F. P. 557635 vom 20/10. 1922, ausg. 11/8. 1923. D. Prior. 22/10. 1921.) FRANZ.

Leopold Siederer, Wien, *Verfahren zum Imprägnieren, Durchfärben und Haltbarmachen von frisch gefälltem Holz*, dad. gek., daß das frisch gefällte Holz mit einer Lsg. eines Ca-, Na- oder NH₄-Albuminats im Gemenge mit einer Lsg. von Na₂B₄O₇ u. Wasserglas unter Zusatz geeigneter Farbstoffe einer Druckimprägnierung von der Stirnseite unterworfen wird. — Die Imprägnierfl. besteht aus einer Lsg. von ca. 10 Teilen Casein, etwa 2 Teilen CaO, NaOH oder NH₃, etwa 10 Teilen Wasserglas, etwa 10 Teilen Na₂B₄O₇, etwa 2 Teilen Farbstoff u. ca. 200 Teilen W. — Unter Benutzung des natürlichen Gefäßsystems des Holzes u. unter Erhaltung der natürlichen Faserstruktur nach Verdrängung des leicht zur Gärung neigenden Holzsaftes gelingt es so, das Holz derart in seiner ganzen M. zu imprägnieren, daß es beim Trocknen eine hohe Härte annimmt u. ihm erteilte Färbungen dauernd beibehält. Die Imprägnierung erfolgt unter Verwendung k. Lsgg., u. zwar solange das Holz noch in frischem Zustande ist. Das Casein wirkt als Bindeglied zwischen dem Holz u. Farbstoff, wobei es durch die Ggw. von Na₂B₄O₇ u. Wasserglas unterstützt wird, so daß eine lichtechte beständige Färbung entsteht. (D. R. P. 403013 Kl. 38h vom 1/4. 1923, ausg. 19/9. 1924. Oe. Prior. 23/11. 1922. Oe. P. 96683 vom 23/11. 1922, ausg. 25/4. 1924. F. P. 573224 vom 19/11. 1923, ausg. 20/6. 1924. Oe. Prior. 23/11. 1922.) SCHIOTTLÄNDER.

Victor Scholz, Jauer, Schles., *Verfahren zum Imprägnieren von Holz, Stroh und Bast* unter Anwendung von Lsgg., die man durch Behandlung von lohgerem Leder mit Alkali erhält, dad. gek., daß man zwecks Konservierung der Stoffe diese abwechselnd, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck u. Vakuum, mit den vorerwähnten Lederlsgg. einerseits u. andererseits mit solchen wss. Lsgg. von Salzen, wie Cu, Zn usw. imprägniert, welche an sich Bakteriengifte sind u. mit der Gerbleimlsg. entsprechende bakterientötende u. unl. Ndd. bilden, wobei zweckmäßig die Leder-(Gerbleim-)Lsg. vorher neutralisiert sein kann. — Zur Imprägnierung werden die Hölzer, das Stroh, Weidenruten, Rottang oder Bast mit der, zwecks Verhinderung der Lsg. des Lignins durch freies Alkali, neutralisierten Lederlsg. gekocht. Man läßt abtropfen u. bringt die Stoffe in ein zweites, verd. wss. Lsgg. von Salzen

des Cu, Zn, Pb, Al, Fe, As oder Ba enthaltendes Fällbad, in dem sie bis zur vollständigen Fällung der in die Fasern eingedrungenen Lederlsg. gekocht werden. Da so imprägniertes Holz oder Stroh sich mit W. nicht netzen u. ganz geruchlos sind, benötigen sie keinerlei Firnis- oder Schellack- oder Wachsenstrich. Beispiele sind angegeben für die Imprägnierung von *Eisenbahnschwellen* mit Lederlsg. u. CuSO_4 , sowie von *Stroh* mit Lederlsg. u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. (D. R. P. 403564 Kl. 38h vom 12/4. 1922, ausg. 4/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 363703; C. 1923. II. 274.) SCHOTTL.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

C. R. Smith, *Bericht über Gelatine*. Das bisherige Verf. zur *Cu-Best.* kann versuchsweise beibehalten werden. Weitere Verss., ebenso zur *Best.* von Zn, erscheinen zweckmäßig. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 135—37. 1923. Washington. Bureau of Chemistry.) GROSZFIELD.

H. Bechhold, *Studien über Leim und Gelatine*. Die bisher übliche *Best.* der „Klarheit“ — Beobachtung von Schreibmaschinenschrift durch eine 13 cm hohe Schicht 3%ig. Lsgg. — ist ganz unzulänglich. Die Verwendung des Kleinmannschen *Nephelometers* (Herst. SCHMIDT u. HAENSCH, Berlin) gibt hingegen gut differenzierte Werte. Gemessen wird dabei die Helligkeit, welche durch Abbeugung der trübenden Teilchen (Tyndalleffekt) in das Gesichtsfeld gelangt. Als „Trübung“ wird der reziproke Wert des Nephelometereffektes, bezogen auf eine sehr klare Standardgelatine, bezeichnet. Die üblichen *Gallertfestigkeitsbests.* sind mangelhaft, vor allem da sie die Elastizität der Gele nicht berücksichtigen u. anzeigen. Vergleichsverss. mit dem Schadeschen Elastometer (Herst. A. ZWICKERT, Kiel), bei welchem der Eindruck, den ein belastetes Blättchen in die Gelatineoberfläche macht, mittels eines Schreibhebels in 10-facher Vergrößerung auf eine sich drehende Millimeterpapierwalze übertragen wird, geben rasch gut vergleichbare Werte. Es werden die Gewichte verglichen, die 1 mm (auf dem Millimeterpapier 10 mm) tiefes Einsinken bewirken. Durch abwechselnde u. steigende Belastung u. Entlastung entstehen ferner auf dem sich drehenden Papier zusammenhängende Vertikal- u. Horizontallinien, die wie Zinnen einer Mauerkrone aussehen. Bei vollkommener Elastizität guter Gelatinen stellt sich sofort bei Belastung oder Entlastung ein bestimmtes Niveau ein, das auf der Trommel sich durch eine Horizontale dokumentiert, während bei mangelhaft elast. Leimen die allmähliche Einstellung des Niveaus eine gegen die Horizontale geneigte Linie zeichnet. Der direkt als tang. auf dem Millimeterpapier ablesbare Winkel gibt das Maß für die Qualität des Leimes an; je größer der tang., desto schlechter der Leim. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 569—71. 1924. Frankfurt a. M., Inst. für Kolloidforschung.) GERNGROSS.

Georg Lauter, Frankfurt a. M., *Klebmittel für festes Schuhleder*, dad. gek., daß den üblichen Klebstoffen Stoffe zugesetzt sind, welche die Klebstoff abstoßende Wrkg. des fetten Leders aufheben, z. B. Mg-Verbb., wie MgO , MgCO_3 , Talk oder eventuell CaCO_3 . (D. R. P. 404548 Kl. 22i vom 7/7. 1922, ausg. 18/10. 1924.) OELKER.

P. J. F. Souviron, Tarbes, Frankr., *Mischungen zum Verschließen von Löchern* z. B. bestehend aus einer Lsg. von 40 Teilen CaCl_2 in 60 Teilen W., 100 g Gummischnitzel u. 200 g CaCO_3 . Durch Zusatz von Gummi wird die Lsg. dickflüssig gemacht. (E. P. 221496 vom 29/8. 1924, Auszug veröff. 5/11. 1924. Prior. 3/9. 1923.) KAUSCH.

C. F. D. Forss, Katrineholm, *Feuchtigkeitsbeständiger Klebstoff*. In 50 bis 90 Teilen Wasserglas werden 10—50 Teile nicht verhärtetes Harz gel. (Schwed. P. 53395 vom 14/10. 1921, ausg. 14/3. 1923.) KÜHLING.