

# Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 15.

14. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**F. Lüdy jr.**, *Über die alchemistischen Zeichen*. Vf. teilt eine systemat. Zusammenstellung der alchemist. Zeichen mit alphabet. Verzeichnis u. Erläuterungen mit. (Schweiz Apoth.-Ztg. **64**. 25—34. Burgdorf.) JUNG.

**M. G. Mellon**, *Systematischer Entwurf für die chemische Literatur*. Systemat. Zusammenstellung der Literaturangaben für chem. Arbeiten. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 97—98.) ENSZLIN.

**Ronald George Wreyford Norrish** und **Griffith Glyn Jones**, *Studien zur Valenzfrage*. VII. *Oberflächenpolarität und die Reaktion zwischen Äthylen und Chlor*. Die Wirkung der adsorbierten Wasserhaut. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 3006; C. **1924**. I. 1764.) Untersucht wurde die Rk. zwischen Äthylen u. Chlor bei einem Anfangsdruck von 200 mm u. an Oberflächen von Glas, Stearinsäure u. Paraffin. Die Resultate der früheren Unterss. an Äthylen u. Br (l. c.) konnten im allgemeinen bestätigt werden, es gelang im Reaktionsgefäß eine Paraffinschicht zu erzeugen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit auf  $\frac{1}{1200}$  herabsetzte. Anwesenheit von Wasserdampf mit einem Partialdruck von 6 mm erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit an Glasflächen um 30%, hat aber gegenüber Paraffinoberflächen keinen Einfluß. Durch Paraffinieren erzielt man somit bei feuchten Gasen dieselbe Wrkg. wie durch vollständige Entfernung der Wasserhaut durch Erhitzen. Wird die Innenfläche des Reaktionsgefäßes mit Stearinsäure überzogen, so läßt sich durch Wasserdampf derselbe Effekt erzielen wie bei Anwendung von Glaswänden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 55—62. Cambridge, Univ.) TAUBE.

**Richard Lorenz** und **J. J. van Laar**, *Erweiterung der neuen Grundgleichungen des Massenwirkungsgesetzes auf den Fall eines Zusatzes zu den Komponenten einer Phase*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **145**. 239; C. **1925**. II. 1123 u. S. 1917.) Rein theoret. Abhandlung über den Fall, daß zu den eine Phase bildenden zwei Komponenten eines mehrphasigen Gleichgewichts ein weiterer Stoff zugesetzt wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 329—34. Frankfurt, Univ. u. Tavel sur Clarens.) GOTTFR.

**A. Benrath**, *Über die Anwendung der dilatometrischen und der stalagmometrischen Methode bei kinetischen Untersuchungen*. Unter Mitarbeit von **Diderichs**, **Geuer**, **Sass**, **Schleicher**, **Viedebantt** und **Kraheck**. Vf. prüft die dilatometr. u. die stalagmometr. Methode auf ihre Verwendbarkeit für kinet. Unterss.; die Ergebnisse stimmen im ganzen mit den nach spezif. Methoden gefundenen überein. — Die dilatometr. Methode (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 501; C. **1909**. II. 1188) ändert Vf. ab, indem die D. nicht mehr mit Hilfe eines Spengel-Ostwaldschen Pyknometers gemessen, sondern die Volumänderung einer abgemessenen Menge der Lsg. in einem 50 ccm-Kölbchen mit engem, graduiertem Hals bestimmt wird. — *Esterbildung* verläuft unter Volumenzunahme, die Änderung ist proportional der Verringerung der Säurekonz. Untersucht wurde die Rk. zwischen *Amylalkohol* einerseits u. *Eg.*, *Propionsäure* u. *Buttersäure* andererseits. — Die *Hydrolyse des Acetamids* verläuft in Ggw. von HCl, HBr oder HNO<sub>3</sub> unter Kontraktion, die proportional der Konz.-Abnahme des Acetamids ist. Bei äquivalenten Mengen von Amid u. Säure verläuft die Rk. bimolekular, bei Säureüberschuß monomolekular. Tabellar. zeigt Vf., daß die Gesamtkontraktion von der Konz. der Säure unabhängig ist, während die Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigendem Säure-



gehalt sinken. Bei Anwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sinkt die Kontraktion mit steigender Säurekonz., während die Geschwindigkeitskonstante proportional dem Säurezusatz steigt. Verwendung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ergibt verschiedene Komplikationen. — Die *Hydrolyse bromsubstituierter Säuren* verläuft unter Dilatation. Vf. untersucht die Verseifung der Salze der Brombernsteinsäure, Bromessigsäure u.  $\alpha$ -Brompropionsäure. Zusatz von Neutralsalzen verringert ein wenig die Dilatation u. vergrößert die Geschwindigkeit, ähnlich wirkt A. Die Messungsergebnisse werden tabellar. gebracht.

Die von Vf. ausgearbeitete stalagmometr. Methode, die auf der Änderung der Oberflächenspannung der Lsg. während einer chem. Rk. beruht, ergab brauchbare Resultate bei Anwendung einer Tropfenmethode, bei welcher die Fl. unter konstantem Überdruck aus einem Tropfer austritt. Untersucht wird wiederum die Verseifung des Acetamids in saurer Lsg.  $\text{HCl}$  u. die meisten anorgan. Säuren setzen die Oberflächenspannung wenig, aber proportional ihrer Konz. herab. Salzsgg. wirken umgekehrt. Acetamid drückt die Oberflächenspannung herunter. Der Einfluß des Eg. ist bedeutend, die Abnahme der Oberflächenspannung verläuft hier aber nicht proportional der Konz. Tabellar. bringt Vf. die ausgeführten Hydrolyseverss. Die Ergebnisse mit  $\text{HCl}$  u.  $\text{HNO}_3$  gleichen denen der dilatometr. Methode, während  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein ganz anderes Bild gibt. — Beide Methoden geben eine Zunahme der Geschwindigkeit mit steigendem Säurezusatz. Die Verschiedenheit einiger Ergebnisse beruht darauf, daß stalagmometr. die B. des Eg., dilatometr. die B. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gemessen wird. Die verschiedenartige Wrkg. starker u. verd. Säuren u. von Neutralsalzen sucht Vf. theoret. zu deuten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 53–67. Bonn, Univ.) ULMANN.

V. Kohlschütter, *Aus der Chemie fester Körper: einiges zur Morphologie des Kohlenstoffs*. Im Gegensatz zu den meisten chem. Rkk., bei denen die reagierenden Stoffe in molekularer Verteilung u. Beweglichkeit auftreten, verlaufen die topochem. Rkk. fester Körper ohne molekulare Aufteilung der Materie unter Beibehaltung ihrer strukturellen Anordnungen wie ihres Raumlitters oder anderer fester Verbände. Die Beziehungen zwischen amorphem C u. Graphit, die Bildung von Glanzkohlenstoff durch Abscheidung aus C-haltigen Gasen an glatten Oberflächen werden als Beispiele für die Auswirkung der örtlichen Festlegung eines chem. Prozesses herangezogen. Eine topochem. Rk. ist die B. von Graphitsäure aus Graphit u. ihre Red. zu Graphit; beides sind Vorgänge, die ohne gestaltliche Veränderung der Substanz vor sich gehen. Die erwähnten Rkk. stellen einen Spezialfall topochem. Rkk. dar, den FREUNDLICH permutoide Rk. genannt hat. Graphit, Graphitsäure, krystallin.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  lassen sich nach RINNE als parakrystallin. bezeichnen im Gegensatz zu den wirklich dispersen Substanzen. Auch bei der Bildung der organisierten, sogenannten somatoiden Stoffformen, bei denen Teile mit verschiedenen Funktionen unterscheidbar sind, wirken topochem. Rkk. mit; diese Formen scheinen nach RUFF für die Aktivität der Kohlen von Bedeutung zu sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 345–47.) LEH.

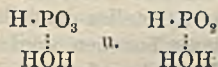
W. Herz, *Die Ausdehnungskoeffizienten bei gleichen reduzierten Dichten*. Ausgehend von der Beobachtung, daß man zu einfachen Beziehungen gelangt, wenn man die Temp. u. die Sättigungsdrucke zusammenstellt, die zu gleichen reduzierten DD. gehören, behandelt Vf. von dem gleichen Gesichtspunkt aus die Ausdehnungskoeffizienten zahlreicher Stoffe als Fl. u. als gesätt. Dämpfe. In einer Tabelle werden die Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Stoffe für die doppelte bzw. 2,75-fache krit. D. (fl. Zustand) u. den zehnten bzw. fünfzigsten Teil der krit. D. (gasförmiger Zustand) zusammengestellt. Bildet man Quotienten aus je zwei Reihen, so zeigen diese eine erhebliche Annäherung an Konstanz. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 326–28. Breslau, Univ.) GOTTFRIED.

W. Herz, *Regeln über den Zusammenhang von Eigenschaften normaler Flüssigkeiten*. Vf. berechnet für eine große Anzahl von Flüssigkeiten den Quotienten  $T/\sqrt{M} \cdot v$ .



wo  $T$  der Kp. u.  $Mv$  das Mol.-Vol. beim Kp. bedeuten, der nach TYRER eine Konstante liefern soll. Konstanz konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden, doch ist eine Gleichartigkeit der Quotienten unverkennbar. Durch Kombination der Tyrerschen Formel mit der von Vf. gefundenen  $L = p_k \cdot T / T_k \cdot d_k$ , wo  $T = \text{Kp.}$ ,  $T_k$ ,  $p_k$  u.  $d_k$  die krit. Temp., den krit. Druck u. die krit. D. bedeuten, erhält man  $p_k (M/d_k)^{2/3} = \text{Konst.}$  Die nach dieser Formel ebenfalls für eine große Reihe von Stoffen errechneten Werte schwanken ebenfalls um einen bestimmten Zahlenwert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 335—38. Breslau, Univ.) GOTTFRIED.

**E. Moles**, *Das Molekularvolumen des Wassers in den kristallisierten Hydraten*. Ein systemat. Studium des Molekularvolumens des Wassers in den kristallisierten Hydraten führt den Vf. zu dem Schluß, daß die heteropolaren Verbb. keine M o l e k ü l -hydrate bilden, sondern daß die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moll. engstens mit den K a t i o n e n oder A n i o n e n des Hydrates verbunden sind. Eine Berechnung des Mol.-Vol. des W. in einer großen Anzahl von Chloriden, Sulfaten, Doppelsulfaten, Alaunen, Nitraten u. Nitriten ergibt, daß das Mol.-Vol. des Hydratwassers der Kationen meist 14,6 beträgt. Dieser Wert liegt nahe dem von  $\text{H}_2\text{O}$  am absoluten Nullpunkt eingenommenen Vol. (14,3). Das Mol.-Vol. des Hydratwassers der Anionen hat, wie Vf. an einigen Säuren u. Säurehydraten zeigt, den Wert von ca. 10. Ein abweichendes Verhalten zeigen hierbei die *o*-Phosphorsäure u. die *phosphorige Säure*. Hier ist nämlich der berechnete Wert für das Mol.-Vol. höher u. läßt auf eine andere Anordnung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Mol. schließen. Entsprechend dem sonstigen Verhalten dieser Säuren u. ihrer Salze nimmt Vf. an, daß nur 1 H-Ion vorhanden ist u. das W. mit einer Nebenvalenz an das Zentralatom gebunden ist. Ähnlich wie die Säuren des P verhalten sich die Säuren des N, As u. Sb, so daß an die Stelle des P in den nebenstehenden Formeln auch diese Elemente eingesetzt werden können. — Das H-Ion



der Säuren verhält sich wie ein normales Kation u. hat als Maximum die Koordinationszahl 1. Die Koordinationszahl der dreiwertigen Kationen in den Alaunen ist 12, die einwertigen sind mit Ausnahme von Na u. Li anhydriisch. In den Doppelnitraten der seltenen Erden  $[\text{3Me}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Me}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  haben die dreiwertigen Metalle der seltenen Erden die Koordinationszahl 3. Entgegen der Ansicht von HÜTTIG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **142**. 135; C. **1925**. I. 1929) u. LEMBERT (Ztschr. f. physik. Ch. **104**. 101; C. **1923**. III. 1140) ist Vf. der Ansicht, daß in den Sulfaten der zweiwertigen Metalle dem Kation die Koordinationszahl 5 zukommt. — Weiter macht Vf. aufmerksam auf einen Parallelismus, der zwischen dem Mol.-Vol. des Hydratwassers u. der Hydrationswärme in den verschiedenen Verbb. existiert. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **23**. 557—85. 1925. Madrid, Lab. de Invest. Fisicas.) HANTKE.

**E. Moles**, *Die Volumenänderungen bei der Bildung der anorganischen Verbindungen*. Für die Permanganate u. Chloride berechnet Vf. auf Grund der zuverlässigsten Bestst. der D. dieser Stoffe das Verhältnis Molekularvolumen: Summe der Atomvolumina. Diese Änderung des Vol. wird in Verb. gebracht mit der Bildungswärme der Elemente pro Cl-Atom der Chloride. Eine Zusammenstellung dieser Resultate läßt die Formulierung einiger Regeln zu: Wenn die Bildungswärme pro Atom Cl den Wert 50 cal (Cal?) übersteigt, tritt eine Volumenkontraktion ein, während bei den Stoffen, die gegenüber der Summe der Atomvoll. ein größeres Mol.-Vol. besitzen, die Bildungswärme pro Cl-Atom unter 50 cal liegt. Die Elemente, die 1 oder 2 Stellen hinter jedem Edelgas im period. System stehen, zeigen in ihren Chloriden durchweg Kontraktion; die Elemente, die 1—5 Stellen vor dem Edelgas stehen, zeigen in den Chloriden Dilatation. Die Elemente, bei denen sowohl Kontraktion wie auch Dilatation beobachtet wird, stehen in der Gruppe 1b, 7a u. 8 des period. Systems nach PANETH; die seltenen Erden gehören ebenfalls hierhin. Bei den



Chloriden der 1. u. 2. Art nimmt die Kontraktion bzw. Dilatation mit steigendem At.-Gew. zu, während die Elemente, die sowohl Kontraktion als auch Dilatation zeigen, konstante Werte geben. Die Existenz dieser Regeln gestattet die unbekannten At.-Voll. von Elementen zu berechnen, wenn nur die Voll. ihrer Verbb. bekannt sind. Eine solche Berechnung wird für das Ra u. Gd durchgeführt. — Das Vol. des Radikals CO wird für das Gas CO zu 24,2 berechnet u. bei den Metallocarbylen des Fe, Ni, Co u. Mo gefunden, daß hier das CO einen normalen Wert für sein Vol. gibt, nur bei den Carbonylen des Fe ist es etwas niedriger. An einer Reihe von Kobaltamminen wird gezeigt, daß bei dem Eintritt von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl u.  $\text{NH}_3$  in den Kern die Regel der Additivität der Voll. streng erfüllt ist. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 524—39. 1925.)

HANTKE.

**J. Errera**, *Einfluß der Molekularstruktur auf den Dipolcharakter isomerer Äthylenverbindungen; Berechnung des Molekularmomentes*. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 154; C. 1925. II. 897 u. S. 1962.) Aus den mitgeteilten Verss. über die dielektr. Polarisation u. den Einfluß der Temp. auf ihren Wert ergibt sich, daß die cis-Verbb. permanente Dipole, dagegen die trans-Verbb. nur nicht-permanente Dipole besitzen. Vf. berechnet unter Anwendung der Formeln von LANGEVIN-DEBYE u. ausgehend von verd. Lsgg. die Molekularmomente folgender Verbb. mit permanenten Dipolen:  $\text{CHCl} : \text{CHCl}$   $1,89 \cdot 10^{-18}$ ;  $\text{CHCl} : \text{CHBr}$   $1,55 \cdot 10^{-18}$ ;  $\text{CHBr} : \text{CHBr}$   $1,35 \cdot 10^{-18}$ ;  $\text{CHJ} : \text{CHJ}$   $0,71 \cdot 10^{-18}$ . (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 390—96. 1925.)

K. WOLF.

**D. Balarew**, *Löslichkeit und Korngröße*. II. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 145. 122; C. 1925. II. 1006.) Einige Ergänzungen zur früheren Arbeit, welche zeigen, daß die Zerstäubung eine allgemeine Erscheinung beim Zerreiben von Krystallen darstellt. Die kleinsten Teilchen, welche sicher nur aus einigen Atomkomplexen bestehen, werden wegen der Kleinheit ihrer Radien u. wegen der Größe ihrer Oberfläche schnell in n. gesätt. Lsgg. aufgenommen u. bewirken in den ersten Momenten die beobachtete Vergrößerung der Leitfähigkeit der letzteren. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 68—70. Sofia, Univ.)

ULMANN.

**Kingo Sano**, *Über die Löslichkeit der Aminosäuren bei variierter Wasserstoffzahl*. Es wird die Löslichkeit von *Leucin*, *Tyrosin*, *Cystin* bei 25° u. wechselndem  $\text{pH}$  untersucht, wobei nur solche Säuren u. Basen angewendet wurden, welche mit der Aminosäure II. Salze bilden. Es wurde bei geringer Konz. stets vollkommene Dissoziation der Salze angenommen. Nach der Löslichkeitstheorie von MICHAELIS ist die totale Löslichkeit  $A = \lambda + k \cdot \lambda / [\text{H}^+]$ , wobei  $k$  die Dissoziationskonstante der Säure u.  $\lambda$  die Konz. der gesätt. Lsg. an undissoziierter Aminosäure bedeutet. Für zweibas. Säuren kommen noch die Ionen der zweiten Dissoziationsstufe hinzu u. es ist dann die gesamte Löslichkeit:

$$A = \lambda + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \lambda + \frac{K_2}{K_1} \left( \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right)^2 \lambda.$$

Bei den Ampholyten muß man beide Betrachtungen für Säuren u. Basen gleichzeitig anstellen. Wenn aber das Prod. der Säuren u. Basenkonstanten kleiner als  $10^{-10}$  ist, so ist die isoelektr. Zone so breit, daß man auf der sauren Seite allein die Theorie für Basen, auf der alkal. die für Säuren anwenden kann. — Am einfachsten läßt sich die Theorie für *Leucin* bestätigen, das sowohl als Säure als als Base einwertig ist. Das *Tyrosin* ist als Säure zweiwertig, das *Cystin* sowohl als Säure wie als Base zweiwertig. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird die Theorie ebenfalls bestätigt. Zu diesem Zwecke hat man als Dissoziationskonstanten anzunehmen: für *Leucin*  $K_a = 3,16 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_b = 2,8 \cdot 10^{-12}$ , für *Tyrosin*:  $K_a$ ,  $7,94 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_a$ ,  $7,94 \cdot 10^{-11}$ ,  $K_b = 1,6 \cdot 10^{-12}$ , für *Cystin*  $K_a$ ,  $1,4 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_a$ ,  $1,4 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_b$ ,  $1,8 \cdot 10^{-12}$ ,  $K_b$ ,  $4,5 \cdot 10^{-13}$ . (Biochem. Ztschr. 168. 14—33. Nagoya, Japan. Biochem. Inst. d. Aichi-Medizin. Univ.)

LASCH.



**Philipp Gross**, *Notiz über geschmolzene Salze als Lösungsmittel starker Elektrolyte*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 26. 636; C. 1925. II. 1586.) Eingangs bespricht Vf. auf Grund der vorliegenden experimentellen Tatsachen das Verh. starker Elektrolyte, die in geschmolzenen Salzen aufgelöst sind, u. ferner das Verh. starker Elektrolyte in Lösungsm. prinzipiell beliebiger DE. — Vf. ist der Ansicht, daß die hohe Eigendissoziation der Lösungsm. ausreicht, das Verh. starker Elektrolyte, die in geschmolzenen Salzen aufgelöst sind, wiederzugeben. Die Annahme von WALDEN, daß die geschmolzenen Salze eine große DE. haben, hält Vf. theoret. nicht gerade für wahrscheinlich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 339—42. Wien, Univ.) GOTTFR.

**L. L. Bircumshaw**, *Die Löslichkeit von Wasserstoff in Zinn und Aluminium bei hohen Temperaturen*. Im Gegensatz zu früheren Ansichten konnte der Vf. feststellen, daß  $H_2$  sich dennoch in Sn bei etwa  $800^\circ$  in geringem Ausmaße löst, desgleichen auch in Al dicht oberhalb des F. Die Lösungsgeschwindigkeit wurde manomet. verfolgt. — Um die beiden Metalle im Vakuum vollständig gasfrei zu erhalten, bedarf es außerordentlich langer Zeiträume. (Philos. Magazine [7] 1. 510—22. Nat. physical lab.) HA.

**H. Cassel**, *Bemerkung zur Theorie der Zweistoffkatalysatoren*. Die durch die Arbeiten von M. VOLMER u. seinen Schülern sichergestellte Beweglichkeit adsorbierter Molekeln u. Atome innerhalb der Adsorptionsschicht scheint eine Erklärung für den Promotoreffekt zu bieten. Die Berührungsgrenzen benachbarter Katalysatoren können als Zonen erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit wirken, indem Zu- u. Abfuhr der Reaktionsteilnehmer teilweise durch Diffusion längs der Oberflächen stattfindet. Experimentelle Beweise stehen noch aus. (Naturwissenschaften 14. 103—04.) CASS.

**Hugh S. Taylor**, *Vierter Bericht des Ausschusses für Kontaktkatalyse*. Die neueren experimentellen Arbeiten über die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens u. der Aktivität von Katalysatoren von der Temp., der Herstellungsart u. der Natur der reagierenden Stoffe, die Möglichkeit der stufenweisen Vergiftung u. andere Erscheinungen bei der Kontaktkatalyse werden zusammengefaßt u. an Hand der folgenden Theorie erklärt: Ein akt. Katalysator ist ein unvollständig kristallisierter Körper, der noch Atomgruppen außerhalb des Krystallgitterverbandes enthält. Diese isolierten Atome u. in geringerem Grade auch Atome an Krystallecken sind weniger durch Bindung an Nachbaratome gesätt., als solche, die Krystallflächen angehören. Während für gewisse Rkk. (Zers. von organ. Säuren zu Ketonen, von Aminen zu Nitrilen, von Alkylhalogeniden in Olefine u. Halogenwasserstoff) die ganze Katalysatoroberfläche akt. ist, ist in zahlreichen anderen Fällen die Wirksamkeit auf die ungesätt. Stellen beschränkt. Ihre Zahl u. Anordnung, die von der Herstellungsart des Katalysators abhängt, bestimmt den Verlauf der katalyt. Rk. Die Zunahme der ungesätt. Atome bei wachsendem Verhältnis von Oberfläche zu Vol. erklärt die mehrfach in der Literatur mitgeteilte Beobachtung, daß die therm. Daten für feinverteilte Stoffe größer sind als für das kompakte Material u. den abnorm hohen Dissoziationsdruck feinverteilter Oxyde u. Oxydgemische. Auf der hohen Verdampfungsgeschwindigkeit der akt. Zentren beruht auch die Schädigung von Katalysatoren durch Erhitzen oder unter dem Einfluß der Reaktionswärme beim Gebrauch selbst. Die hohe Aktivität gewisser Oxydgemische kommt dadurch zustande, daß durch Einschiebung mehrerer Krystallgitter ineinander die Zahl isolierter oder an Krystallecken liegender Atome vermehrt wird. In manchen Fällen ist die Wrkg. von beschleunigenden Zusätzen außerdem darauf zurückzuführen, daß sie einen der reagierenden Stoffe aktivieren oder das Verhältnis der Adsorption der reagierenden Stoffe ändern. (Journ. Physical Chem. 30. 145—71.) KRÜGER.

**A. Madinaveitia**, *Die katalytische Hydrierung mit feinverteilten Metallen*. Zusammenfassender Bericht. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. Revista 297 bis 310. 1925.) HANTKE.

**G. R. Levi und R. Haardt**, *Die katalytische Wirksamkeit der Metalle der Platingruppe und ihr Verteilungsgrad*. Vff. untersuchen verschiedene Arten von Pt röntgen-

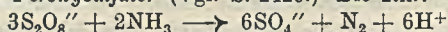


spektroskop. u. zwar 1. Platinschwarz von HERAEUS; 2. Platinschwarz, das aus saurer Lsg. in der Wärme mittels Al aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ausgefällt wurde; 3. Platinschwarz aus 50/ig. neutraler  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. mittels Al-Spänen in der Kälte gefällt; 4. Platinschwamm aus  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  bei  $320^\circ$  dargestellt; 5. Platinschwamm wie 4 dargestellt, aber nach Wiedererwärmen auf  $250^\circ$ . Für die Größe der Seite eines Teilchens wurden so gefunden bei 1.  $6,93\mu\mu$ ; 2.  $5,28\mu\mu$ ; 3.  $4,8\mu\mu$ ; 4.  $11,27\mu\mu$  u. 5.  $9,00\mu\mu$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 3. 91—97.)

GOTTFRIED.

**Erich Müller**, *Die Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit in wäßriger Lösung durch Sauerstoff bei Gegenwart von metallischem und gelöstem Kupfer*. (Experimentelle Mitarbeit von **H. Wiebols**†, **H. Eggersglüs** u. **F. Uhlig**). Verss. machen es wahrscheinlich, daß sämtliche aktivierenden u. katalyt. Wrkgg. des Cu oder seiner Verbb. bei Oxydationsprozessen auf der intermediären B. einer höheren Oxydationsstufe des Cu beruhen. In Ammoniak gelöstes Cu(2) katalysiert dessen Oxydation durch  $\text{O}_2$  zu Nitrit dadurch, daß sich intermediär das reaktionsfähige Cu(3) bildet. In Ammoniak gelöstes Cu(1) beschleunigt die Nitritbildung durch  $\text{O}_2$  ganz erheblich mehr als Cu(2). Es handelt sich hierbei nicht um eine streng katalyt. Wrkg., weil Cu(1) dabei gleichzeitig in Cu(2) übergeht. Bei der beschleunigenden Wrkg. von metall. Cu auf die Rk. zwischen  $\text{NH}_3$  u.  $\text{O}_2$  zu Nitrit beteiligt sich das Cu nur indirekt, indem es zu Cu(1) u. Cu(2) wird. Auch die spezif. Wrkg. des Cu oder Kupferoxydes als Anode oder die vom gelösten Cu(2) bei der elektrolyt. Oxydation des  $\text{NH}_3$  ist ebenfalls durch intermediäre B. von Cu(3) bedingt. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 109—20. Dresden.) UL.

**Don M. Yost**, *Die katalytische Wirkung von Silberammoniakion bei der Oxydation von Ammoniak durch Peroxysulfate*. (Vgl. S. 2429.) Die Rk.:



wird untersucht. Die Rk. ist nicht reversibel, u. obwohl sie mit einer großen Verminderung an freier Energie stattfindet, verläuft sie ohne Katalysator sehr langsam. Vf. untersucht die Katalyse durch Ag-Ion. Die Unters. wird dadurch kompliziert, daß die Ag-Ionen fast vollständig in Form von Ag- $\text{NH}_3$ -Komplexen auftreten. Die Rk.-Geschwindigkeit ist direkt proportional den Konz. der  $\text{S}_2\text{O}_8$ -Ionen u. der Ag- $\text{NH}_3$ -Ionen. Die Rk.-Geschwindigkeit wächst auch mit der  $\text{NH}_3$ -Konz. u. nimmt mit der OH-Ionenkonz. ab, aber weder direkt proportional der ersten, noch umgekehrt proportional der letzten. Die Wrkg. des  $\text{NH}_3$  wird folgendermaßen erklärt: da Silbertriamminchlorid,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$ , als feste Phase existiert, existiert in der Lsg. wahrscheinlich auch das Ion  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3^+$  (wenn auch in kleinem Betrage) u. das  $\text{S}_2\text{O}_8$ -Ion reagiert damit mit anderer Geschwindigkeit als mit  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . Eine langsam verlaufende Rk. zwischen dreiwertigem Ag u.  $\text{NH}_3$  kann zur Erklärung nicht herangezogen werden, da  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  mit  $\text{NH}_3$  schnell reagiert. Die Wrkg. des OH-Ions kann vermutlich zum Teil durch die B. einer nicht ionisierten Verb.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ , die langsamer mit  $\text{S}_2\text{O}_8''$  reagiert als  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , erklärt werden u. zum Teil durch die dadurch verminderte Aktivierung der  $\text{S}_2\text{O}_8''$ . Demgemäß bestehen die langsamen Stufen der katalysierten Rk. aus 3 nebeneinander verlaufenden Rkk., den Oxydationen von  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3^+$  u.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\cdot\text{OH}$  durch  $\text{S}_2\text{O}_8''$  zu dreiwertigem  $\text{Ag}^{+++}$ ; die letzte, schnell verlaufende Stufe ist die Rk. zwischen  $\text{Ag}^{+++}$  u.  $\text{NH}_3$  unter B. von  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ag}^+$  u. Säure. — Ein Vergleich der Rk.-Geschwindigkeiten der Oxydationen von Cr u.  $\text{NH}_3$  durch  $\text{S}_2\text{O}_8''$  bei Ggw. von Ag-Salzen (vgl. l. c.) lehrt, daß das Ag-Ion mehr als 10-mal so schnell mit  $\text{S}_2\text{O}_8''$  reagiert, wenn es in Form eines Ag- $\text{NH}_3$ -Ions vorhanden ist, als ein hydratisiertes Ag-Ion. Das beweist, daß die Rk.-Geschwindigkeiten verschiedener Verbb. desselben Elementes zum großen Teil von der Natur der an das Element gebundenen Gruppen abhängen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 374—83. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) JOSEPHY.

**P. Farup**, *Über die katalytische Einwirkung von Eisenerzen auf die Spaltung des Kohlenoxyds*. Durch Erhitzen von verschiedenen Eisenerzen — in pulveriger Konzentratform u. in Erzstücken — im CO-Strom bei  $420$ — $430^\circ$  wird der katalyt. Einfluß der



Erze auf die Rk.  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$  untersucht. Die Resultate sind ziemlich ungleichmäßig, indem verschiedene Erze ähnlicher Zus. die Rk. bald stark, bald wenig katalysieren, so daß hieraus kein Schluß zu ziehen ist, ob die katalyt. Wrkg. an eine bestimmte Eisenverb. gebunden ist. Die untersuchten Erze waren *Magnetit*, *Hämatit* u. Konzentrate. Weiterhin wurde dann der Einfluß des Brikettierens von *Eisenerzen* auf ihre Eigenschaft, die *Spaltung des Kohlenoxyds* zu katalysieren untersucht. Die von einem Konzentrat bei verschiedenen Tempp. hergestellten Briketts zeigten in ihren katalyt. Fähigkeiten untereinander kaum Unterschiede, wohingegen sie bedeutend kräftiger als das unbrikettierte Konzentrat wirkten, was durch die Veränderung der Oberfläche des Katalysators erklärt wird. Zugleich scheint aber eine Red. der Eisenoxyde vor sich zu gehen. Zur Unters. der Oberflächenwrkg. der Erze wurden Verss. gemacht, bei denen diese mit  $\text{CaCO}_3$  oder mit  $\text{NaCl}$  glasiert wurden. Dadurch konnte tatsächlich eine gewisse Verringerung der katalyt. Eigenschaften bei ziemlich neutralen Erzen erreicht werden. Bei  $\text{SiO}_2$ -reichen Erzen ließ sich die Spaltung von  $\text{CO}$  fast verhindern. Doch sind nach den Angaben des Vfs. die Erfolge mit dem Glasieren ungleichmäßig. (*Tidskrift for Kemi og Bergvaesen* 6. 1—6. 15—17.) HANTKE.

H. A. Spoehr und J. H. C. Smith, *Studien über atmosphärische Oxydation. I. Die Oxydation von Glucose und verwandten Substanzen in Gegenwart von Natriumferropyrophosphat*. (Vgl. S. 2282 u. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1494; C. 1924. II. 937.) *Natriumferropyrophosphat*, erhalten durch Lösen von Ferrosulfat in Natriumpyrophosphat, wirkt als Katalysator bei der Oxydation von Kohlehydraten u. Oxyssäuren durch Luftsauerstoff. Um den Mechanismus der Oxydation zu ergründen, wurden die Natur u. Wirkungsweise dieses Katalysators untersucht. *Natriumferropyrophosphat*,  $\text{Na}_2(\text{FeP}_2\text{O}_7)$ , wird an der Luft leicht zu *Natriumferripyrophosphat*,  $\text{Na}(\text{FeP}_2\text{O}_7)$ , oxydiert. Versuche, diese Verbb. zu isolieren, hatten keinen Erfolg, sie sind nicht kolloidal, das Eisen ist komplex gebunden. Deswegen nehmen Vff. an, daß die Katalyse keine Oberflächenwirkung ist, sondern durch die elektrochem. Reaktion  $\text{ferri} \rightarrow \text{ferro} + e$  zu erklären ist, mit welcher Annahme auch die ausgeführten Messungen übereinstimmen. Die Oxydation von Glucose ist möglich, ob die Ferro- oder Ferri-Verb. anfänglich vorhanden ist. Ameisensäure wird mit der Ferri-Verb. jedoch nicht oxydiert. Daraus folgt, daß nur solche Verbb., welche Natriumferripyrophosphat reduzieren, zur katalyt. Oxydation fähig sind. Die Oxydation verschiedener organ. Säuren wurde untersucht, ferner die Red. von *Natriumferripyrophosphat* durch *Glucose*, *Fructose* u. *Mannose*. Geringe Mengen von  $\text{KCN}$  begünstigen die Oxydation, Platin u. Insulin haben dagegen keinen Einfluß auf dieselbe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 236—48. Carmel-by-the-Sea, Californien.) WINKELMANN.

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

A. L. Klein, *Die sekundäre Emission aus einer Nickeloberfläche hervorgerufen durch Bombardement langsamer positiver Ionen*. Der benutzte App. bestand aus einer Anzahl koaxialer Ni-Zylinder, s. um einen Mo-Streifen angeordnet. Die Aktivierung des Mo-Streifens geschah durch eine darauf angebrachte dicke Schicht von  $\text{AlPO}_4$ . Die erzielte sekundäre Elektronenemission nimmt angenähert zu mit dem Quadrat der primären Ionenenergie u. erreicht 22% des Primärionenstromes, für Primärionenenergie entsprechend 380 Volt. Die erhaltenen Kurven zeigen, daß eine große Anzahl der reflektierten positiven Ionen Energie zwischen 0 u. 2 V besitzen u. ferner eine Gruppe reflektierter positiver Ionen vorhanden ist mit Energien von ca. 0,9 der Primärenergie. (Physical Review [2] 26. 800—06. 1925. Pasadena [Cal.]) K. W.

P. J. Nolan, *Der Charakter der Ionisation, die durch Zerstäuben von Wasser hervorgerufen wird*. Die Versuchsanordnung, speziell die Art der W.-Zerstäubung, sowie die Messung der dabei auftretenden Ionisation mit Hilfe der Zelenyschen Doppel-elektrodenmethode wird beschrieben. Es ergab sich aus den Verss., daß verschiedene



Ionen hergestellt werden können, je nach Art der Ionisation, ferner, daß es Ionen gibt, die eine verschiedene Beweglichkeit aufweisen u. somit auch eine andere Ladung tragen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen werden eine Reihe von Annahmen gemacht, wofür bisher nur wenig experimentelle Beweise gebracht werden konnten: (Philos. Magazine [7] 1. 417—28. 1926. Dublin, Univ. Coll.) HAASE.

**A. Keith Brewer**, *Ionisierung in reagierenden Gasen.* (Physical Review [2] 26. 633—42. 1925. — C. 1926. I. 583.) CASSEL.

**Paul E. Boucher**, *Die Beweglichkeit der negativen Ionen in Gasolin-, Wasserstoff- und Chlorwasserstoffflammen.* Zur Messung der Beweglichkeit der negativen Ionen wurde die Halleffektmethode angewandt; die horizontale oder vertikale Flamme befand sich in einem Feld von 4000—5000 Gauss. Die Beweglichkeit nimmt in einer H<sub>2</sub>-Flamme mit der Temp. zu, in einer Gasolindampf Flamme dagegen ausgesprochen ab. Der Zusatz von Cl, Bzl., CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl oder J (in alkoh. Lsg.) zu den beiden vorgenannten Flammen erniedrigt die Beweglichkeit; Cl hat den stärksten Einfluß, der dann in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. In der HCl-Flamme wurden niedrige Werte von 52 cm/sec pro V/cm erhalten. Der höchste erzielte Wert ist 5600 für die H<sub>2</sub>-Flamme mit NaCl. (Physical Review [2] 26. 807—19. 1925.) K. WOLF.

**Henry A. Erikson**, *Die Ionenbeweglichkeit der aktiven Niederschläge von Thorium und Radium.* Ein Luftstrom von 10 m/sec weht zwischen zwei Kondensatorplatten mit einer Potentialdifferenz von 3200 Volt hindurch. Das aktive Präparat wird in die Nähe des dem Winde zugekehrten Randes der oberen Platte gebracht. In der unteren Platte befindet sich ein dem Rande paralleler verschiebbarer Schlitz, hinter dem sich eine Ionisierungskammer öffnet. So wird die Ablenkung der von den Strahlen der aktiven Ndd. erzeugten Ionenströme mit dem Quadrantelektrometer nachweisbar. — Th, Ac u. Ra-Emanation erzeugen zwei deutlich verschiedene, bei diesen Elementen gleiche Ionenarten. Die Deutung dieses Ergebnisses bleibt noch offen. (Physical Review [2] 26. 629—32. 1925. Univ. of Minn.) CASSEL.

**Otto Hahn und Johannes Heidenhain**, *Über hochemanierende Radiumpräparate.* (Vgl. LIEBIGS Ann. 440. 121; Naturwissenschaften 12. 1140; C. 1925. I. 609. 610.) Mit Radiothor versetztes Eisenhydroxyd weist ein Emanierungsvermögen von 80 bis 85% auf, wobei dieses definiert ist als das Verhältnis der bei Zimmertemp. aus der Substanz herausdiffundierenden Emanationsmenge zu der Gesamtmenge der von dem Radioelement gebildeten; es beweist die ungeheure Oberflächenentw. des untersuchten Präparates; die innere Oberfläche ist etwa 1 Million mal größer als die äußere sichtbare Oberfläche. Sehr viel kleiner ist die Oberfläche der grob krystallisierten Carbonate oder Sulfate, weshalb die Ra-Salze des Handels ihre Emanation nur zu einem kleinen Prozentsatz nach außen entweichen lassen, im Gegensatz zu Th- u. Aktiniumpräparaten. — Zweck vorliegender Unters. war der, Ra-Präparate zu gewinnen, die, ähnlich wie Th- u. Aktiniumpräparate, ihre Emanation im lufttrocknen Zustande entweichen lassen, also durch ein hohes Emanierungsvermögen ausgezeichnet sind (vgl. HERCHFINKEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 275; C. 1909. II. 1410). Während die Haltbarkeit von den in oberflächenreicher Form im kolloiden Zustand hergestellten, zu verwendenden Ra-Salzen sehr beschränkt ist, war es aussichtsreicher, die Ra-Salze in solchen oberflächenreichen Ndd. einzubetten, die ihre große Oberfläche möglichst lange beibehalten. — Zur Best. der freiwillig aus dem Präparat nach außen diffundierenden Emanationsmenge zu der Gesamtmenge diente die Messung der Emanation selbst im Emanationselektroskop; dazu sind nur Ra-Mengen von 10<sup>-9</sup> bis 10<sup>-10</sup> g erforderlich; einfacher ist die Best. der  $\gamma$ -Strahlen des akt. Nd., wozu aber  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$  mg Ra erforderlich sind. — Bei der Fällung einer Lanthanacetatlg. (10 mg La pro cem) + einer Ra-Ba-Lsg., die pro cem ca.  $4 \times 10^{-5}$  g Ba u. 10<sup>-9</sup> g Ra enthielt, mittels HF wurde das vorhandene Ra quantitativ mit ausgefällt. Die Ra-haltigen Lanthanfluoride besitzen sehr hohes Emanierungsvermögen, 3 Monate nach ihrer Herst. 68—69%,



unmittelbar nach der Herst. erheblich höher. Das Emanierungsvermögen sinkt beim Altern. Voraussetzung für das hohe Emanierungsvermögen ist, daß die Menge des La-Salzes groß ist zur Ra-Menge; ein steigender Ba-Gehalt beeinträchtigt stark die Emanierfähigkeit. — Da die mit La-Fluorid als Träger erhaltenen oberflächenreichen Ra-Präparate schnell altern u. nicht geeignet erscheinen, die übliche Methode zur Gewinnung der Ra-Emanation, die Herst. aus Lsgg., zu übertreffen, wurden mit anderen Erdfluoriden keine weiteren Verss. durchgeführt, u. an Stelle der oberflächenreichen Fluoride *Eisenhydroxyd* gewählt, das durch eine sehr große Oberflächenentw. ausgezeichnet ist u. diese ohne nennenswerte Alterung behält. Ausgetrocknete Präparate, deren Emanierungsvermögen gesunken war, regenerierten dieses in feuchter Luft. Außerdem ist das Eisenhydroxyd durch ein besonders stark entwickeltes Adsorptionsvermögen ausgezeichnet, so daß wl. Ra-Salze beim Füllen mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  im Überschuß immer quantitativ ausfielen, ob das Löslichkeitsprod. des Ra-Salzes erreicht war oder nicht. — Durch Füllen von Ra-Sulfat oder -Carbonat +  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. mittels  $\text{NH}_3$  wurden Präparate erhalten mit einer Emanierfähigkeit von 98–99%, die in geringem Maße alternen; es konnten so auch sehr starke Ra-Präparate dargestellt werden. Die so gewonnenen Ra-Präparate zeigten über Jahre hinaus ein außerordentlich hohes Emanierungsvermögen. Eine weitere Verlangsamung der Alterung wird möglicherweise durch sorgfältige Reinigung der Ndd. u. Aufbewahren unter solchen Bedingungen, daß der Krystallisationsprozeß möglichst aufgehalten wird, ohne daß andererseits eine Adsorption der Emanation eintritt, erreicht. Die Präparate wurden in 70–90% Feuchtigkeit enthaltender Luft aufbewahrt. — Die im lufttrockenen Zustande ihre Emanation abgebenden Präparate bieten für mancherlei Verwendungszwecke einen Vorteil gegenüber den üblichen Ra-Präparaten. Sie sind vor allem zur Gewinnung der Emanation geeignet. — Zur Herst. konzentrierter Emanationspräparate wird eine Apparatur beschrieben. — Die Präparate bieten weiter eine bequeme Quelle für die Gewinnung von *Radium D* u. *Polonium*: man stellt die Substanz in einem Gläschen in ein größeres Wäageglas; die Emanation sammelt sich in dem Gefäß an u. das entstehende Ra D u. Polonium setzen sich an den Wänden u. am Boden des Wäagegläschens ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 284–94. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chem.)

BUSCH.

**Irène Curie und Nobuo Yamada**, *Über die von verschiedenen radioaktiven Substanzen ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen von langer Reichweite*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1487; C. 1925. II. 2240.) Es wird für die  $\alpha$ -Strahlen von *ThC* in Luft,  $\text{O}_2$  u.  $\text{CO}_2$  bis zu 3–4 at experimentell bestätigt, daß die Reichweite umgekehrt proportional dem Drucke ist. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 376–80. 1925.) K. W.

**Nobuo Yamada**, *Über die von Polonium und den aktiven Niederschlägen von Thorium und Radium ausgesandten Teilchen langer Reichweite*. (Vgl. vorst. Ref.) (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 380–89. 1925. — C. 1925. II. 2241.) K. WOLF.

**F. K. Richtmyer**, *Die sichtbare Form der X-Strahlenlinien und Absorptionsgrenzen*. (Vgl. RICHTMYER u. WARBURTON, Physical Review [2] 22. 539; C. 1924. II. 8.) Vf. untersuchte bei seinem Spektrometer (nach BRAGG) den Einfluß von Apparaturfaktoren auf die beobachtete Intensitätsverteilung von X-Strahlenlinien u. bei Absorptionsgrenzen. Es ergeben sich, wenn man von dem Einfluß des Krystalls (vgl. DAVIS u. STEMPFL, Physical Review [2] 19. 504; C. 1923. III. 1133) absieht, folgende drei Faktoren: Schlitzbreite, Schlitzhöhe u. ungleichförmige Energieverteilung über den Brennpunktort, die bei der Unters. der wirklichen Form von X-Strahlenlinien u. Absorptionskanten u. der Durchführung von Präzisionswellenlängenmessungen zu berücksichtigen sind. (Physical Review [2] 26. 724–35. 1925. Cornell Univ.)

K. WOLF.

**Robert Thoraues**, *Die Röntgenspektren der leichteren Elemente*. Die Verss. wurden mit Hilfe eines Hochvakuum-spektrographen ausgeführt. Als Reflexionsmittel für



die langen Wellen wurde Laurin- u. Palmitinsäure verwandt, weil einerseits ihre reflektierende Kraft groß ist u. andererseits ihr F. so hoch liegt, daß ein Verdampfen im Vakuum praktisch nicht eintritt. Die Gitterkonstanten dieser Stoffe sind bekannt; ein Nachteil des Verf. ist die Unschärfe der erhaltenen Linien langer Wellenlänge. Vf. nahm den Ort tiefster Schwärzung als den richtigen Wert an. Es werden zwei Arten von Röntgenröhren beschrieben, die eine besitzt sowohl eine bewegliche Kathode wie Antikathode, die andere nur eine herausnehmbare Antikathode. — Mit Hilfe der  $L\alpha$ -Linien des Zn, Cu, Ni, Co wurden die Gitterkonstanten der Laurin- u. der Palmitinsäure nachgeprüft u. für 2 d gefunden 54,536 Å bzw. 70,98 Å. Die  $L\alpha$ - u.  $L\gamma$ -Linien des Fe u. die  $K\alpha$ -Linie des Fluors wurden gefunden u. bestimmt. Von Rb, Br, Se, As, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn u. Cr wurden die  $L\zeta$ -,  $L\eta$ -,  $L\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -,  $L\beta$ -Linien bestimmt u., soweit sie zu erhalten waren, in einer Tafel zusammengestellt. (Philos. Magazine [7] 1. 312—21. Upsala, Univ.) HAASE.

**Samuel K. Allison und Alice H. Armstrong**, *Eine Nachprüfung der Wellenlängen und relativen Intensitäten in den K-Serien des X-Strahlenspektrums von Molybdän*. (Vgl. S. 833.) Es wurden für  $d = 3,028 \text{ Å}$  folgende Wellenlängen bestimmt:  $\alpha_2 = 0,71185$ ,  $\alpha_1 = 0,707525$ ,  $\beta_3 = 0,631354$ ,  $\beta_1 = 0,630791$ ,  $\gamma = 0,619526$ . Die Differenz 0,000563 für  $\beta_3 - \beta_1$  ist in guter Übereinstimmung mit der von COSTER bestimmten Differenz  $L\beta_3 - L\beta_1$ . Es werden ferner die Wellenlängen für  $d = 3,02904 \text{ Å}$  u. die  $\nu/R$ - u.  $\sqrt{\nu/R}$ -Werte mitgeteilt. (Physical Review [2] 26. 701—13. 1925.) K. WOLF.

**Samuel K. Allison und Alice H. Armstrong**, *Versuche über die relativen Intensitäten einiger X-Strahlenlinien im L-Spektrum von Wolfram und im K-Spektrum von Kupfer*. Die Verss. von DUANE u. PATTERSON (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 85; C. 1923. III. 714) über die starken Linien in den L-Serien von W wurden mit einem verbesserten App. wiederholt u. es wurden einige der schwächeren Linien untersucht. Der von DUANE u. PATTERSON gefundene Wert 10 für die relative Intensität von  $L\alpha_1 : L\alpha_2$  wurde bestätigt. Das theoret. Verhältnis ist 9. Für die  $\beta$ -Gruppe ergab sich für die relativen Intensitäten  $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 \dots \beta_9 : \beta_{10} = 100 : 49,3 : 15,0 : 7,7 : 4,7 : 2,0 : 0,4 : 0,68 : 0,60$ . Für die  $\gamma$ -Gruppe wurde für die relativen Intensitäten gefunden  $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 : \gamma_4 : \gamma_5 : \gamma_6 : \gamma_7 = 100 : 14,0 : 22,3 : 7,0 : 3,0 : 2,3 : 1(?)$ .  $\gamma_8$  wurde nicht immer erhalten. Die Übereinstimmung des beobachteten Wertes des Intensitätsverhältnisses für  $\beta_3 : \beta_4$  mit dem theoret. Wert 2 bestätigt die Stonesche Annahme, daß zweimal soviel Elektronen in der  $M_{22}$ -Bahn sind als in  $M_{21}$ . — Für die K-Serienlinien von Cu ergab sich als Mittel zweier Best. der relativen Intensität von  $\beta : \gamma$  der Wert 100/2,4. (Physical Review [2] 26. 714—23. 1925. Harvard Univ.) K. WOLF.

**M. de Broglie und A. Dauvillier**, *Spektrographische Untersuchungen über den Comptoneffekt*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 11; C. 1924. II. 2448.) Eine Zusammenfassung der von Vf. erzielten Versuchsergebnisse. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 369—75. 1925.) K. WOLF.

**William Hamilton Mc Vicker, Joseph Kenneth Marsh und Alfred Walter Stewart**, *Teslaluminiscenzspektren. VI. Einige Aminoderivate*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 999; C. 1925. II. 520.) Bestimmt wurden die Emissionsspektren einiger arom. Aminoderiv. bei 1—2 mm Druck u. Expositionszeiten von 15 Min. Die Werte sind in Angström-Einheiten angegeben. Anilin, starkes, kontinuierliches Spektrum von 2880—4000, Banden bei 2895, 2915, 2927, 2938, 2960, 2976, 2985, 2999, 3010, 3022, 3031, 3050, 3070, 3098, 3122, 3145, 3171, 3199 u. 3224. Monomethylanilin, starkes, kontinuierliches Spektrum von 2965—4250; Intensitätsmaximum bei 3300. Monäthylanilin, starkes, kontinuierliches Spektrum von 2695—4250; Intensitätsmaximum bei 3340. Dimethylanilin, starkes, kontinuierliches Spektrum von 3025 bis



4300; Intensitätsmaximum bei 3420. *Diäthylanilin*, mittelstarkes, kontinuierliches Spektrum von 3010—4225; Intensitätsmaximum bei 3375. *i-Amylanilin*, starkes, kontinuierliches Spektrum von 2995—4300; Intensitätsmaximum bei 3340. *Benzylamin*, schwaches, kontinuierliches Spektrum von 2671—3390; diffuse Banden bei 2671, 2714 u. 2800. *Benzylanilin*, starkes, kontinuierliches Spektrum von 2980—4225; Intensitätsmaximum bei 3345. *Diphenylamin*, schwaches, kontinuierliches Spektrum von 3070 bis 3875. *Triphenylamin*, mittelstarkes, kontinuierliches Spektrum von 3260—4220. *Benzidin*, starkes, kontinuierliches Spektrum von 3200—4600; Intensitätsmaximum bei 3830. *Hydrazobenzol*, sehr schwaches, kontinuierliches Spektrum von 3050—4125; Intensitätsmaximum bei 3340. *Phenylhydrazin*, schwaches, kontinuierliches Spektrum von 2980—3640; sehr schwache Banden bei 3024 u. 3052.  $\alpha$ -*Methylphenylhydrazin*, starkes, kontinuierliches Spektrum von 2940—4225; Intensitätsmaximum bei 3345.  $\alpha$ -*Naphthylamin*, starkes, kontinuierliches Spektrum von 3320—4700; diffuses Band bei 3780, Anzeichen von Banden bei 3340, 3399, 3443 u. 3506.  $\beta$ -*Naphthylamin*, starkes, kontinuierliches Spektrum von 3280—4700; Intensitätsmaximum bei 3800. *Ammoniak*, zwei Maxima bei 3360 u. 3371 u. Banden von hier aus nach beiden Seiten nach 3286 u. 3450 auslaufend. Vielleicht noch Banden im Sichtbaren bei 5690 u. 6600. Zusammenfassend ergibt sich:  $\text{NH}_2$  direkt am Benzolring haftend verschiebt die Emission nach Rot; Ersatz des  $\text{NH}_2$ -Wasserstoffes durch Alkyl hat keinen tiefen Einfluß auf die Emission; ein Phenylrest in die  $\text{NH}_2$ -Gruppe eingeführt schwächt die Intensität des Spektrums, ein zweiter Phenylrest erhöht sie schwächer, als der erste sie erniedrigt hat. Auffallend ist der starke Intensitätsunterschied der Spektren von Hydrazobenzol u. Benzidin, bei welcher die Intensität des Benzidinspektrums nicht auf die Nähe der Phenylkerne zueinander, sondern auf die primären Aminogruppen zurückzuführen ist. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 17—20. Belfast, Univ.) TAUBE.

**Frank C. Hoyt**, *Anwendung der Korrespondenzprinzipien auf relative Intensitäten in Serienspektren*. (Vgl. Physical Review [2] 25. 174; C. 1925. I. 2528.) Mathematisch. (Physical Review [2] 26. 749—60. 1925. Univ. Chicago.) K. WOLF.

**Léon Brillouin**, *Die Rotationsspektren in der neuen Quantenmechanik mit dem Matrizenkalkül*. Mathemat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 374—76.) ENSZLIN.

**D. R. Hartree**, *Dublett- und Triplett-Trennungen in den optischen Spektren als Zeichen, ob die Bahnen in den Rumpf eindringen*. Die Gültigkeit einer von LANDÉ (Ztschr. f. Physik 25. 46; C. 1924. II. 1052) abgeleiteten Beziehung zwischen den relativistischen Dubletts der Röntgenspektren u. den Dubletts u. Triplets der opt. Spektren ist begrenzt auf die Fälle, in denen das Elektron in den Rumpf eintaucht. Hierauf gründet sich die Unters. des Vfs. über das Eindringen von Elektronenbahnen in den Rumpf. p-Terme entsprechen eintauchenden Bahnen (außer bei Li-ähnlichen Atomen). Ob d-Terme ebenfalls Tauchbahnen entsprechen, ist nicht sicher, doch ist es für die d-Terme des Cs (I) u. Tl (I) wahrscheinlich. Diese Feststellungen stehen z. T. in Gegensatz zu den Bohrschen Bezeichnungen der Quantenzahlen. Weiter setzt sich Vf. kurz mit der Arbeit von HEISENBERG (Ztschr. f. Physik 32. 841; C. 1925. II. 1255) auseinander. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 904—18. 1925. St. John's Coll.) HANTKE.

**Adolfo T. Williams**, *Die spezifischen Linien der Bogenspektren*. Eine eingehende Betrachtung der Bogenspektren der Metalle der 1. u. 2. Gruppe des period. Systems führt zu folgenden Ergebnissen. Es gibt Linien, die allein dem Bogenspektrum u. nicht den Funkenspektren angehören. Chemisch verwandte Elemente haben ähnliche Bogenspektren. Die nicht klassifizierbaren Linien in den Spektren können den Elementen in instabilem Zustand (Orthoelementen) zugeschrieben werden. Die Auswahlregel wird bei den Bogenspektren mit wenigen Ausnahmen mit großer Exaktheit befolgt. Die Intensität der Linien wird von der Bohrschen Theorie beherrscht. Das Verhältnis  $A/C$ , wo  $A$  die Anzahl der Linien im Bogenspektrum,  $C$  die Anzahl



der Linien im Funkenspektrum bedeuten, gibt als Abhängige der Atomnummer graphisch dargestellt eine Funktion, die eine Umkehrung der Ionisierungsspannung—Ordnungszahl—Kurve ist. (Annales Soc. Cientif. Argentina 99. 13—84. 1925. Buenos Aires.) HANTKE.

**L. Vegard**, *Über die Besprechung der Emissionsspektren des festen Stickstoffs und der festen Mischungen des Stickstoffs mit inerten Gasen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1084; C. 1925. II. 911.) Besprechung der früher erhaltenen Ergebnisse. Aus den Berechnungen ergibt sich, daß sowohl die Bande  $N_1$ ,  $N_2$  u.  $N_3$  wie die Serien  $\varepsilon$  u.  $\eta$  für den festen  $N_2$  charakterist. sind u. daß sowohl die Serien, welche mit reinem  $N_2$  erhalten wurden, wie die mit Ar u. Spuren  $N_2$  erhaltenen allein dem  $N_2$  angehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 211—13.) ENSZLIN.

**W. H. B. Cameron**, *Die Gewinnung einiger Spektren des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs in Gegenwart von Neon.* Das C-Spektrum in Ggw. von Ne verschiedenen Druckes wies wie bei Anwesenheit von He die Kometenschweifbanden, das C-Linien-spektrum, negative C-Banden, CH- u. CS-Banden u. eine bisher unbekannte Art von Banden, die trotz langer Belichtung nur schwach aufgenommen u. daher nicht näher identifiziert werden konnte. Im allgemeinen waren sämtliche Linien schwächer als in He vorhanden. Das Spektrum der Ne-O<sub>2</sub>-Mischungen wurde unter Zuhilfenahme verschiedener elektr. Entladungen untersucht u. eine Anzahl von Linien verschiedener Intensität, je nach Stärke der Entladung, gefunden. Bei der Unters. der Ne-N<sub>2</sub>-Mischungen wurde eine Zunahme der Intensität der negativen Banden mit abnehmendem N<sub>2</sub>-Partialdruck beobachtet. Als einziger Unterschied zwischen den Verhältnissen, die beim He herrschen u. denen beim Ne, war die Abwesenheit von C-Bogenlinien in Ggw. von Ne zu erkennen. Beim Ar sind nur wenige der Linien vorhanden. (Philos. Magazine [7] 1. 405—17.) HAASE.

**N. K. Sur**, *Über das Funkenabsorptionsspektrum des Eisens unter Wasser.* In dieser Unters. sollte die Brauchbarkeit des Funkenspektrums des Fe unter W. für kontinuierliches, ultraviolette Licht geprüft werden. Das Funkenspektrum, das durch hochfrequenten Strom an Fe-Elektroden unter dest. W. erhalten wird, wurde mit dem Spektroskop analysiert. Aus den Ergebnissen war zu ersehen, daß diese Methode zur Gewinnung von Absorptionsspektren ebenso geeignet ist, wie die der Gewinnung des Spektrums im Ofen. Ferner zeigte sich, daß alle Multipletts, welche die drei höchsten Gruppen besaßen, nämlich  $d^1$ ,  $f^1$  u. gelegentlich auch  $F^1$ , in der Absorption erhalten wurden. (Philos. Magazine [7] 1. 433—50. Allahabad, Univ.) HAASE.

**N. K. Sur und K. Majumdar**, *Über die Absorptionsspektren von Aluminium und Kobalt.* (Vgl. vorst. Ref.) In der Arbeit werden die Befunde der Absorptionsspektren des Al u. Co, die in einem Hochtemp.-Ofen gewonnen wurden, an Hand von übersichtlichen Tafeln zusammengestellt. Die  $2p_1-2s$ ,  $2p_2-2s$ -Linien des Al werden erst oberhalb 1520<sup>0</sup> absorbiert; für die höheren Glieder der  $ps$ - u.  $pd$ -Serien erfolgt dieselbe erst um 1700<sup>0</sup>.

Das Absorptionsspektrum des Co wurde von 4500 Å bis 3000 Å bei 2000<sup>0</sup> photographiert. Auch hier wurden die zu den  $f^1$ ,  $f^2$  u.  $F^1$  gehörenden Gruppen als Absorptionslinien erhalten. Nur die Linie  $\lambda = 4190,709$  wurde nicht absorbiert, weil sie zu der Gruppe der Resonanzlinien gehört nach CATALAN u. BECHERT. (Philos. Magazine [7] 1. 451—62. Allahabad, Univ.) HAASE.

**Wilhelm Stenström und Melvin Reinhard**, *Ultraviolette Absorptionsspektren von Blutserum und gewissen Aminosäuren.* (Vgl. S. 1109.) Die Absorptionsbande des Blutserums bei ca. 2800 Å ist den anwesenden Eiweißstoffen, besonders den Tyrosin- u. Tryptophankomponenten zuzuschreiben. Die Absorptionsbande des Tyrosins ist in alkal. Lsg. gegen die größeren Wellenlängen verschoben u. nimmt an Intensität zu. In ähnlicher Weise, aber geringerem Ausmaße ändert sich die Absorption des Blutserums, wenn die  $[H^+]$  unter  $10^{-12.7}$  sinkt. Ein Gemisch von Tyrosin, Tryptophan,



*Phenylalanin, Cystin, Glycin, Leucin u. Glutaminsäure* in dem durch Blutanalyse angezeigten Verhältnis gab Absorptionskurven, von denen die bei  $p_H = 12,7$  aufgenommene qualitativ mit der des Blutserums bei gleichem  $p_H$  übereinstimmt; quantitative Übereinstimmung fand sich nach Herabsetzung der Konz. jenes Gemisches um 25% (Journ. Biol. Chem. **66**. 819—27. 1925. Buffalo, State Inst. f. the study of malignant disease.) SPIEGEL.

**John Q. Stewart**, *Verallgemeinerungen der Rayleighschen Formel für die molekulare Zerstreuung*. Vom Standpunkt der klass. Theorie aus diskutiert Vf. die einschränkenden Voraussetzungen, unter denen die Formel ursprünglich abgeleitet wurde u. die bekannten Verallgemeinerungen für dichte Medien (durch SMOLUCHOWSKI u. EINSTEIN) u. für anisotrope Moleküle (durch CABANNES u. KING). Nach demselben Verf. gelangt Vf. zu zwei neuen Verallgemeinerungen 1. für den Fall der „Resonanzstreuung“, 2. für den Fall von Gasgemischen. Zum Schluß kurze Erörterung der Beziehung zwischen Zerstreuung u. Opaleszenz. (Journ. Opt. Soc. America **11**. 581 bis 597. 1925. Princeton [N. J.]) CASSEL.

**K. R. Ramanathan und N. G. Srinivasan**, *Die optische Anisotropie einiger einfacher, anorganischer gasförmiger Verbindungen*. Messungen der Depolarisation von Licht, das durch  $HCl$ -,  $H_2S$ - u.  $NH_3$ -Gas zerstreut wurde, ergaben eine Depolarisation in Richtung senkrecht zum einfallenden Strahl u. zwar in allen Fällen gleich 0,008, was einen hohen Grad opt. Symmetrie bedeutet. (Philos. Magazine [7] **1**. 491—96. Rangoon, Univ. Coll.) HAASE.

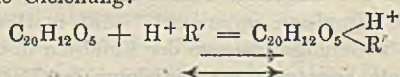
**C. M. Sogani**, *Über die optischen Eigenschaften von chromatischen Emulsionen*. An nicht homogenen Emulsionen, d. h. solchen, deren Teilchen keine einheitliche Größe haben, wird der Einfluß der Lichtintensität, der Schichtdicke der Emulsion, der Teilchengröße, der Konz. der dispersen Phase, der dispergierenden Kräfte u. der Lichtbrechung durch die Emulsion untersucht. Auf mathemat. Wege wird eine Beziehung zwischen dem Brechungsvermögen der Emulsion u. dem der beiden Phasen aufgefunden. Experimente konnten diese Beziehung bestätigen. — An homogenen Emulsionen, die durch Sedimentation gewonnen wurden, konnten keine kontinuierlichen Ringe, wie bei den inhomogenen Emulsionen, beobachtet werden, dagegen aber wohl definierte, kreisförmige Beugungsringe, deren nach der bekannten Formel berechnete Durchmesser mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmten. An der Grenzfläche zwischen sedimentierter Emulsion u. klarer Fl. tritt totale Reflexion ein. (Philos. Magazine [7] **1**. 321—33. Calcutta.) HAASE.

**Gerhard Jung**, *Der Einfluß optischer Eigenschaften auf die Dickenmessung von Anlaufschichten*. Die Verdickungsgeschwindigkeit der Reaktionsschichten, die sich beim Überleiten chem. wirksamer Gase über polierte Metallplatten bilden u. als Interferenzfarben dünner Blättchen beobachtet werden können, wurde von TAMMANN u. seinen Schülern (vgl. TAMMANN u. MARAIS, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **135**. 137; C. 1924. II. 166) gemessen. Dabei wurden einige Anomalien, wie sprunghafte Dickenänderung, plötzliches Anwachsen der Verdickungsgeschwindigkeit usw. beobachtet. Vf. legt dar, daß diese Anomalien auf die Dispersion des Blättchenmediums, auf die Dispersion der Unterlage des dünnen Blättchens u. den mit der Wellenlänge variierenden Phasenverlust bei Reflexion an metall. absorbierenden Unterlagen zurückzuführen sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 111—22. Berlin, Physikal. chem. Inst.) R. SCHMIDT.

**Francis Perrin**, *Bestimmungen der mittleren Verweilzeit der fluoreszierenden Moleküle im aktiven Zustand*. Berichtigung einer früher angegebenen Formel der Verweilzeit (vg. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 581; C. 1925. I. 2210) u. Angabe von weiteren Möglichkeiten zur Berechnung derselben. Für *Erythrosin* berechnet sie sich zu  $0,16 \cdot 10^{-8}$  Sek. u. für *Rose Bengale* zu  $0,14 \cdot 10^{-8}$  Sek. in Lsg. mit verschiedenen Alkoholen u. für *Fluorescein* in alkal. Lsgg. von Gemischen aus Glycerin u. W. zu  $0,4 \cdot 10^{-8}$  Sek. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 219—21.) ENSZLIN.



**Bernhard Batscha**, *Über die Fluoreszenz des Fluoresceins in sauren Lösungen*. Es wurde untersucht, ob u. in welchem Grade sich die Fluoreszenz einer stark verd. alkoh. Fluorescein-Lsg., die schon an u. für sich fluorescierte, obgleich mehrfach dest. ca. 95%ig. A. zur Lsg. genommen wurde, nach dem Zusatz von Säuren ändert. — Zur Anwendung kamen HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, in 1/10-n. Stärke, indem sie allmählich u. in denselben Mengen zu gleichen Teilen der Fluoresceinlsg. hinzugesetzt wurden. — Bei den ersten 4 Säuren wurde ein rasches Ansteigen der Fluoreszenz bis zum Maximum der Intensität bemerkt, bei der Oxalsäure in etwas verringertem Maße u. am langsamsten bei der schwachen Wein- u. Citronensäure. Durch Einw. der Säuren schlug die ursprüngliche rötlich-gelbe Färbung in Grünlich-gelb um, wobei die Geschwindigkeit dieses Vorgangs parallel mit der Steigerung der Fluoreszenz verläuft. — Danach beeinflussen also H-Ionen auch in der gewöhnlichen Fluoresceinlsg. die Fluoreszenz in einem Grade, der bis zum Optimum der Fluoreszenz mit wachsender Konz. jener zunimmt. — Wenn man einen Überschuß von 1/1-n. Säuren (in gleichen Mengen) zu den alkoh. Fluoresceinlsgg. hinzusetzt, so wird die Fluoreszenz abgeschwächt, doch bei HCl u. HBr in viel höherem Grade als bei den anderen Säuren; diese Erscheinung erinnert an die „auslöschende“ Wrkg. der Halogenwasserstoffsäuren auf die Fluoreszenz des Chinins. — Die Ergebnisse der Unters. weisen deutlich auf eine Wesensgleichheit beider Lumineszenz-Erscheinungen, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 187; C. 1925. I. 1049) hin. Die Lumineszenzerscheinungen der festen u. gewöhnlichen (sauren) Fluoresceinlsgg. können deshalb vom gleichen Gesichtspunkt betrachtet u. die Annahme, daß das Fluorescein sich mittels freier Valenzen mit den Stoffen, die freie H-Ionen führen, zu instabilen, komplexen Moll. verbindet, auch auf die gewöhnliche saure Lsg. ausgedehnt werden. Durch jede Änderung des durch die Gleichung:



(R = Anion) veranschaulichten Gleichgewichtszustandes wird die Lumineszenz beeinflusst. — Aus dem Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit u. Lumineszenz folgt, daß in einem u. demselben System vor allem Konz. u. Temp. einen wesentlichen Einfluß auf die Lumineszenzerscheinung nehmen müssen. — Die phosphoreszenzfähigen festen Fluoresceinlsgg. sind gegen Temp.-Erhöhung sehr empfindlich, auch in der gewöhnlichen, sauren Fluoresceinlsg. konnte eine Einflußnahme der Temp. betrachtet werden; die Fluoreszenz nahm beim Erhitzen ab u. kam beim Abkühlen mit ursprünglicher Stärke zurück. — Vom Standpunkte der kinet. Betrachtungsweise vollzieht sich der Übergang der Fluoreszenz in Phosphoreszenz von selbst, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend verringert wird. Dies ist der Fall in der starren Fluoresceinlsg., in welcher sich die Moll. nur langsamer bewegen können als in einer gewöhnlichen Lsg. Dadurch wird es möglich, daß unter sonst gleichen Bedingungen eine größere Lichtmenge absorbiert wird u. daß die Emission des Lichtes längere Zeit andauert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 311—15. Olmütz, Dtsch. Staats-Oberreal-schule.)

BUSCH.

**A. Carrelli**, *Über den zusammengesetzten photoelektrischen Effekt*. Theoret. Erörterungen über eine Arbeit von AUGER (vgl. S. 585). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 3. 82—87.)

GOTTFRIED.

**Edward J. Lorenz**, *Die sogenannte positive photoelektrische Emission (umgekehrter Effekt), und die Realität des Subelektrons*. Der umgekehrte photoelektr. Effekt ist ein unechter u. ist nicht zurückzuführen auf die Entladung positiver Elektrizität. Verss. an Öl, Glycerin u. Hg bestätigten dies. (Philos. Magazine [7] 1. 499—509. Pasadena, Cal. Inst. of Techn.)

HAASE.



**William Rule**, *Über die Änderung der E. M. K. einer photoaktiven Zelle, die einen fluoreszierenden Elektrolyten enthält, wenn die Menge des fluoreszierenden Materials in der Lösung geändert wird.* Mit Hilfe der üblichen Brückenschaltung u. unter Anwendung eines empfindlichen Instrumentes wird die E. K. einer verschiedenen Mengen Fluorescein enthaltenden, stark verd. NaOH, sowohl im Dunkeln wie unter starker Beleuchtung der Elektrode mit dem Licht einer Quecksilberbogenlampe gemessen. Es ergab sich, daß die E. K. zunächst mit abnehmender Fluoresceinkonz. zunimmt, aber, wenn die Verdünnung einen gewissen Betrag überschreitet, sehr stark u. sehr plötzlich bis fast auf Null abnimmt. Vf. zitiert noch einige analoge Vorgänge u. versucht für die eigenen Befunde eine theoret. Deutung. (Philos. Magazine [7] 1. 532—41. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong Coll.) HAASE.

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

**Abraham Lincoln Marshall**, *Die galvanische Abscheidung von Zink aus schwefelsauren Lösungen.* Zur Messung der Ströme bis zu 15 Amp. u. mehr wurde ein passender Cu-Coulombmesser hergerichtet. Die Unterss. wurden bei verschiedener Temp., Stromdichte, Zn-Konz. u. Säuregehalt ausgeführt. Mit reinen Lsgg. steigt mit höherer Temp. stets die Menge des Zn-Nd., u. zwar um so schneller, je geringer der Zn-Gehalt u. je höher der Säuregehalt der Lsg. ist. Das Potential der Zn-Elektrode fiel mit steigender Dauer der Zn-Abscheidung, was sicherlich auf eine Vergrößerung der Oberfläche zurückzuführen ist. Außerdem hafteten die H<sub>2</sub>-Blasen bei höheren Temp. fester am Zn an u. waren auch größer als bei niedrigeren Temperaturen. Dies zeigte auch die Oberfläche des abgeschiedenen Zn deutlich, denn bei 80° war sie ganz mit kleinen Kratern übersät; hier hatte sich das Zn um die Blasen herum abgeschieden. Die erhöhte Zn-Abscheidung mit steigender Temp. wird auf chem. Polarisation zurückgeführt. Einige Verss. wurden über die Wrkg. der Temp., Zn-Konz.- u. Säureänderungen auf den Kraftverbrauch der Zn-Zelle gemacht. Interessant sind die Wrkkg. der Verunreinigungen auf den Zn-Nd. Bei einem Cu-Gehalt von 0,75 g auf 850 cem u. höher wurde der Zn-Nd. stets schlecht, während bei geringem Cu-Gehalt u. bei 40 u. 60° die Zn-Abscheidung stets sehr gut war. Bei Zusatz von FeSO<sub>4</sub> zum Elektrolyten wurde der FeSO<sub>4</sub>-Gehalt allmählich geringer, bis ein Konzentrationsgleichgewicht erreicht war. Nur eine Spur Fe ging in das abgeschiedene Zn. Bei 20° verzögert ein Mn-Zusatz die H<sub>2</sub>-B. u. erhöht dadurch die Wirksamkeit. Bei höheren Temp. bildet sich MnO<sub>2</sub>, das in der Lsg. suspendiert bleibt u. die Abscheidung verringert. Bei Sb zeigte sich nur bei 20° u. 1 mg Zusatz keine schlechte Einwirkung auf den Nd. (Trans. Faraday Soc. 21. 297—318. 1925.) WILKE.

**G. Grube, R. Heidinger und L. Schlecht**, *Über das elektrochemische Verhalten des Chroms. I. Mitt. Über das anodische Verhalten des Elektrolytchroms.* Die Aufnahme der anod. Stromdichtepotentialkurven von Elektrolytchrom bei verschiedenen Temp. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaCl-Lsg. u. KOH zeigt, daß bei niederen Stromdichten aktives Cr primär zweiwertig in Lsg. geht. Der sekundäre Vorgang an einer Cr-Anode besteht in der B. von Chromsäure bzw. Chromat. Wird h. NaCl-Lsg. verwandt, so oxydiert sich bei niedriger Stromdichte das gebildete Chromosalz zu Chromisalz u. erst bei hoher Stromdichte tritt B. von Chromsäure ein. In allen Fällen verlaufen die anod. Stromdichtepotentialkurven des aktiven Cr in zwei, durch einen Potentialsprung von mehr als 1 Volt getrennten Stufen. Auf der ersten Stufe ist in allen Lsgg., mit Ausnahme der h. NaCl-Lsg., der Vorgang  $\text{Cr} + 2\oplus \rightleftharpoons \text{Cr}^{++}$  potentialbestimmend. In h. NaCl-Lsg. verläuft die erste Stufe bei den etwas edleren Potentialen der Rk.  $\text{Cr}^{++} + \oplus \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++}$ . In alkal. Lsg. wird der Eintritt der Passivität des Cr aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Oxydschicht veranlaßt. In saurer Lsg. hingegen waren keinerlei Anhaltspunkte für Deckschichtbildung zu gewinnen, so daß hier wahrscheinlich die begrenzte



Geschwindigkeit des primären Anodenvorganges, die Ursache des zur Passivität führenden Potentialsprunges ist.

Bleche aus Elektrolytchrom eignen sich besonders gut zur Vorführung der Passivitätsverss. Konz.  $\text{HNO}_3$  wird mit verd.  $\text{HCl}$  überschichtet; beim Eintauchen eines aktiven Cr-Blechtes in die  $\text{HCl}$ -Schicht setzt sofort lebhaftes  $\text{H}_2$ -Entw. ein, um bei Berührung des unteren Blechrandes mit der  $\text{HNO}_3$  plötzlich abzubrechen. Erst nachdem das Cr wieder völlig von  $\text{HCl}$  umspült wird u. nach Berührung mit einem aktiven Blech beginnt die  $\text{H}_2$ -Entw. von neuem. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 70—79. Stuttgart, Techn. Hochsch.) ULMANN.

**Hugo Fricke**, *Mathematische Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit und Kapazität disperser Systeme. II. Die Kapazität einer Suspension leitender Sphäroide, welche von einer nichtleitenden Haut umgeben sind, für niederfrequenten Wechselstrom.* (I. vgl. Physical Review [2] 24. 575; C. 1925. I. 344.) (Physical Review [2] 26. 678—81. 1925.) CASSEL.

**Hugo Fricke**, *Die elektrische Kapazität von Suspensionen roter Hundekörperchen.* Messungen in der Wechselstrombrücke mit Frequenzen von 800 bis  $4,5 \cdot 10^6$  Perioden an Suspensionen von 10—84% Blutkörperchengehalt. Die nach der in vorst. referierter Arbeit gegebenen Theorie berechnete Kapazität des einzelnen Teilchens erweist sich als unabhängig von Frequenz u. Konz. u. von der Größe  $0,81 \mu\text{F/qcm}$ . (Journ. Physical Chem. [2] 26. 682—87. 1925. Dep. of Biophysics Cleveland [O.].) CASS.

**Mark Rabinowitsch**, *Beiträge zur elektrischen Eigenleitfähigkeit von dielektrischen individuellen Verbindungen und metalloiden Elementen. I.—III. Mitt. Zur Erforschung des Mechanismus der elektrolyt. Dissoziation wurden Messungen der Eigenleitfähigkeit von Essigsäure u. den Chloressigsäuren vorgenommen. Soweit möglich wurden die Messungen auch unterhalb der FF. an den festen Krystallen durchgeführt u. insbesondere der Sprung der Leitfähigkeitswerte an F., der Auflockerungsgrad, festgestellt. Die Vers.-Anordnung gestattete noch Leitfähigkeitswerte von der Größenordnung  $10^{-13}$  zu messen. Die Temp. wurde mittels eines Thermostaten bzw. Kryostaten von 0,1 bis  $0,3^\circ$  konstant gehalten. Die für die Verss. bestimmten Präparate — Essigsäure, die 3 Chloressigsäuren, ihre Äthylester u. das Methylenchlorid, wurden durch wiederholte fraktionierte Dest. gereinigt. Um die Körper absolut trocken zu erhalten, wurden sie vor der Dest. mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  geschüttelt u. das Fraktionieren bis zur Konstanz der Leitfähigkeitswerte wiederholt. Die Ester wurden mit wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  getrocknet. — Die Reihenfolge der Leitfähigkeiten für die Säuren ist:  $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{ClCOOH} > \text{CHCl}_2\text{COOH} > \text{CCl}_3\text{COOH}$ ; die Auflockerungsgrade in der Nähe der FF., d. h. das Verhältnis der Leitfähigkeit im festen zu der im fl. Zustand, haben für  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bei  $0^\circ$  u. für  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  bei  $47^\circ$  die Werte 0,34 bzw. 41, für  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  bei  $61^\circ$  u. für  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  bei  $0^\circ$  die Werte 0,08 bzw. 0,098. — In absol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Lösungsm. besteht dieselbe Reihenfolge der Leitfähigkeiten, dagegen ist sie in wss. Lsg. umgekehrt, eine Erscheinung, die WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 54. 205 [1905]) ebenfalls bei den Nitromethanen beobachtet hat. Die Chloressigsäuren sind in Bzl. assoziiert u. die Lsgg. leiten nicht; daraus ergibt sich für die Polarität der Säuremoleküle eine dem Assoziationsgrad analoge Abstufung, die ihrerseits der Polarität der Säuren im individuellen Zustand entspricht. — Betrachtet man die Dissoziation als Folge einer Polarität im Mol. selbst, so ergibt sich, daß durch Einführung eines negativen Substituenten in das  $\text{CH}_3$ -Radikal der Essigsäure oder des Methans die Symmetrie im Mol. geschwächt, die Polarität gesteigert wird, womit ein Wachsen der Eigenleitfähigkeit u. des Wertes der DE. verbunden ist. Bei weiterer Einführung von Substituenten steigt die Symmetrie wieder, während Polarität, Eigenleitfähigkeit u. DE. abnehmen. — In wss. Lsg. dagegen sind an Stelle des am negativen Rest haftenden Protons hydratisierte H-Ionen  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  vorhanden, u. die Verbb. haben um so ausgeprägteren Salzcharakter, je mehr negative Substituenten eingeführt sind, so daß*



sich die umgekehrte Reihenfolge der Leitfähigkeiten ergibt. Aus der Tatsache dieser Umkehrung ist zu folgern, daß die „dissoziierende Kraft“ des Lösungsm. nicht in direkter Beziehung zur DE. stehen kann, da für W. die DE. = 80, für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die DE. > 84 ist, also eine Beeinflussung der Leitfähigkeit in gleicher Richtung stattfinden müßte. Vielmehr ist für die elektrolyt. Dissoziation in erster Linie die DE. des gel. Stoffes selbst, dann erst die des Lösungsm. maßgebend. — Der Auflockerungsgrad ist bei Molekülgittern ein Maß für die im fl. Zustand erhöhte Ionenfreiheit im Vergleich zu der im starren Zustand, so daß bei Molekeln mit starker intermolekularer Ionisation beim Übergang vom festen in den fl. Zustand viel Ionen frei werden, d. h. der Auflockerungsgrad klein ist.

II. *Einige Kohlenwasserstoffe, organische Säuren und Systeme aus zwei schlecht-leitenden Komponenten.* Unter Hinweis darauf, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen gel. Stoff u. Lösungsm. nicht besteht, werden die Eigenleitfähigkeiten u. Auflockerungsgrade an 3 Gruppen von Objekten gemessen: 1. *Benzol, Naphthalin, Anthracen* u. einige ihrer Derivv., *Nitrobenzol, Benzoesäure, Brombenzol u. Brom-1-naphthalin*. 2. *i-Valeriansäure, Caprylsäure, Palmitinsäure u. Stearinsäure*, 3. einige Lsgg. in Bzl., Ä. u.  $\text{CS}_2$ . Die Unters. der 1. Gruppe ergab, daß die Eigenleitfähigkeiten vom Bzl. zum Naphthalin merklich wachsen, dagegen die Werte für Anthracen u. Naphthalin fast gleich sind. Entsprechend der homöopolaren Natur dieser KW-stoffe haben die Auflockerungsgrade  $\alpha$  große Werte. Durch Einführung von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$  u. Br in den Benzolkern steigt die Leitfähigkeit, während die  $\alpha$ -Werte kleiner werden. — 2. Gruppe. Die Eigenleitfähigkeiten dieser Säuren sind viel kleiner als die der Essigsäure. — 3. Gruppe. Lsgg. von Palmitin- u. Stearinsäure in Bzl. u. Ä. Die Leitfähigkeiten nahmen unmittelbar nach der Auflösung ab u. stellten sich erst nach einiger Zeit auf konstante Werte ein, was auf *Solvolyse* von primär gebildeten, salzartigen Ätheraten zurückgeführt wird. — Bei Lsgg. von Naphthalin in Bzl. u. Ä. stellte sich der Endwert schneller ein. — Ferner wurde die Leitfähigkeit von  $\text{J}_2$  in Bzl., Ä. u.  $\text{CS}_2$  gemessen. — Die Unters. haben ergeben, daß die Abstufung der Leitfähigkeitswerte für Stoffe, die einer chem. Reihe angehören, in gewisser Beziehung zu der Änderung des Mol. steht u. daß auch homöopolare Stoffe bis zu einem gewissen Grade als Ionenbildner zu betrachten sind.

III. *Die Eigenleitfähigkeit der Halogene.* (Vgl. PLOTNIKOW u. ROKOTJAN, Ztschr. f. physik. Ch. 84. 365. [1913]). Die Eigenleitfähigkeiten von  $\text{Br}_2$  u.  $\text{J}_2$  im festen u. fl. Zustand wurden gemessen. Die positiven Temp.-Koeffizienten des  $\text{Br}_2$  im fl. u. festen Zustand sprechen für die elektrolyt. Natur seiner Eigenleitfähigkeit. — Im festen  $\text{J}_2$  wird wegen des positiven Temp.-Koeffizienten u. des Leitfähigkeitsprunges am F. ebenfalls elektrolyt. Leitung angenommen, dagegen spricht der negative Temp.-Koeffizient des geschmolzenen  $\text{J}_2$  für metall. Leitfähigkeit, die darauf zurückzuführen wäre, daß neben elektrolyt. dissoziierten auch ionisierte Molekeln (positiv geladene Ionen u. freie Elektronen) vorhanden sind. — Zur Erklärung der elektrolyt. Dissoziation der elementaren Halogene nimmt Vf. an, daß in den Halogenen Molekeln mit verschiedener Polarität vorhanden sind, deren Mittelwert gemessen wird, u. daß die Zustände der einzelnen Molekeln zueinander in gewissen Quantenbeziehungen stehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 59—69. 70—78. 79—86. Kiew, Polytechnikum.) R. SCHMIDT.

G. E. Gibson und T. E. Phipps, *Die Leitfähigkeit der Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und in Methylamin.* (Vgl. PHIPPS, LANSING u. COOKE, S. 2438.) Vff. messen die Leitfähigkeiten der blauen Lsgg. von Na u. K in fl.  $\text{NH}_3$  u. von K, Cs u.  $\text{CsJ}$  in Methylamin bei verschiedenen Temp. Die Ergebnisse in  $\text{NH}_3$  stimmen mit denen von KRAUS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 749; C. 1921. III. 813. KRAUS u. LUCASSE, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1941. 45. 2551; C. 1922. III. 112. 1923. I. 1262) überein. Bei allen Verdünnungen ist die Leitfähigkeit eine Exponentialfunktion der Temp. In Methylamin



sind die Metalle weniger ionisiert als in  $\text{NH}_3$ . Das Minimum der mol. Leitfähigkeit liegt in  $\text{NH}_3$  bei niedrigeren Konz. als in Methylamin, aber die Leitfähigkeitskurven sind in beiden Lösungsm. vom selben Typus. Die Meßdaten sind tabellar. angegeben u. durch Kurven veranschaulicht. Daran schließt sich eine Diskussion der Ergebnisse, in welcher dargelegt wird, daß die gefundenen Leitfähigkeiten im Einklang stehen mit der Hypothese, daß die negativen Träger Elektronen, die an Lösungsmittelmoleküle gebunden sind, sind. Der Grad der Solvation nimmt mit steigender Temp. ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 312—26. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

**Richard Lorenz und Josef Westenberger**, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen*. Nr. 31. *Die Überföhrungszahlen und das Ionenleitvermögen in Lithiumchlorid und Kaliumchlorid*. (30. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 145. 277; C. 1925. II. 1134.) Vff. ermitteln die Ionenbeweglichkeiten nach der von LORENZ infolge der von BJERRUM u. Vf. unabhängig voneinander gezogenen Schlußfolgerung von der praktisch vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte entwickelten Theorie des Zusammenhangs zwischen Überföhrungszahlen u. Ionenleitvermögen für  $\text{NaCl}$  u.  $\text{LiCl}$ . Die Ergebnisse für  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{KBr}$  u.  $\text{NaBr}$  werden nicht veröffentlicht. — Die von anderen Forschern experimentell bestimmten Überföhrungszahlen für  $\text{LiCl}$  bei  $18^\circ$  werden als Funktion von der 3. Wurzel der molaren Konz. mit denselben nach der Lorenzschen Formel errechneten Funktionswerten graphisch verglichen. Hierbei tritt die Veränderung der Überföhrungszahl mit der Konz. deutlich hervor. — Bei einem Vergleich der Ionenbeweglichkeiten für  $\text{Li}$  u.  $\text{Cl}$  mit den von KOHLRAUSCH bestimmten Werten des molaren Leitvermögens von  $\text{LiCl}$  bei  $18^\circ$  läßt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen den aus dem Material sehr verschiedener Beobachter so ermittelten Werten erkennen. Für  $\text{KCl}$  wurde aus Messungen von BOGDAN u. JAHN die Überföhrungszahl des Anions in seiner Abhängigkeit von der Konz. zusammengestellt, und hieraus graphisch eine Überföhrungswerttabelle dargestellt. Aus den so gefundenen zwei Werten für die Ionenbeweglichkeit des Chlorions wurde ein Mittelwert berechnet u. mit den Kohlrauschschen Werten verglichen. Die Differenz schwankt je nach der Konz. zwischen 0,72 (0,0001 molare Konz.) u. 0,12 (0,01 molare Konz.) zugunsten des Wertes von KOHLRAUSCH. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 304—10. Frankfurt, Univ.)

GOTTFRIED.

**Niels Bjerrum und Ludwig Ebert**, *Über einige neue Untersuchungen betreffend die Gemische starker Elektrolyte*. (Vgl. S. 2174.) Vff. zeigen, daß die Überföhrungsverss. mit  $\text{KCl-NaCl}$ -Lsgg. von SCHNEIDER u. BRALEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1121; C. 1923. III. 989) auch durch die Theorie vollständiger Dissoziation gedeutet werden können, wenn man annimmt, daß die Beweglichkeit eines Ions im Gemisch seiner Beweglichkeit in der Lsg. des reinen Salzes bei gleicher totaler Ionenkonz. gleich ist. Ebenso ist die Annahme der Ionenkomplexe von WELLS u. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 185; C. 1920. III. 3) nicht nötig, weil ihre Verss. in Einklang mit der Theorie vollständiger Dissoziation gebracht werden können unter der Annahme der Hydratation von  $\text{K}^+$  u.  $\text{Na}^+$ . Aus dem Vergleich von  $\text{NaCl}$  u.  $\text{KCl}$  ergibt sich, daß  $\text{Na}^+$  um ca. 2,2 Moll. W. mehr bindet, als das  $\text{K}^+$ , aus dem Vergleich von  $\text{NaJ}$  u.  $\text{KJ}$ , daß diese Differenz ca. 3,9 Moll. W. beträgt. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. Mathematisk-fysiske Meddelelser. 6. Nr. 9. 1—20. 1925. Kopenhagen, Landwirtsch. Hochschule.)

BIKERMAN.

**Linus Pauling**, *Quantentheorie der Dielektrizitätskonstanten von Chlorwasserstoff und ähnlichen Gasen*. Umgestaltung der von W. PAULI jr. gegebenen Theorie durch Einführung halbstufiger Quantenzahlen u. Erweiterung derselben für niedrige Temp. Eine eingehendere Unters. soll mit Rücksicht auf die ungenügende Stütze durch die Erfahrung folgen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 32—35. California Inst. of Techn.)

CASSEL.



O. M. Corbino, *Thermoelektrische Kraft und Koeffizient von Hall*. Theoret. u. experimentelle Unters. über das der Theorie nicht entsprechende Verh. von Cu u. Bi in dem Ausdruck I, der durch Einsetzen des Hall'schen Koeffizienten in die Gleichung II erhalten wird.  $P$  u.  $Q$  = zwei Metalle,  $n_p$  u.  $n_Q$  = die elektr. Konz. in

$$\text{I } E_{P,Q} = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{e} \log \frac{R_p}{R_Q}, \quad \text{II } E = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{e} \log \frac{n_Q}{n_p}$$

den beiden Metallen,  $R_p$  u.  $R_Q$  = Hall'sche Koeffizienten u.  $\alpha/C = 4,27 \times 10^{-7}$  elektrostat. Einheiten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 526—30. 1925.) GOTTFR.

H. B. Dixon und W. F. Higgins, *Über den Verbrennungspunkt von Gasen bei verschiedenen Drucken*. (Vgl. S. 29.) Die Verss. wurden in einem konzentrierten Röhrenapp. ausgeführt. In der innersten Röhre stieg das brennbare Gas, in der äußeren Luft oder O<sub>2</sub> empor. Dabei wurden sie auf eine bestimmte Temp. erhitzt u. dann gemischt. Die Zeit, die zwischen dem Mischen der Gase u. ihrem Verbrennungsbeginn verstrich, wurde gemessen u. die Temp., bis zu der die Gase erhitzt waren, wurde als Verbrennungstemp. für dieses Zeitintervall angenommen. Die Verss. ergaben höhere Verbrennungstemp. von H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub> u. in Luft bei Normaldruck, als Vff. früher gemessen haben. Das wird durch die Änderung der Versuchsbedingungen erklärt. Für die Messungen unter Druck wurde die Apparatur noch einmal verändert u. die *Verbrennungstemp. von H<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub> in O<sub>2</sub> u. in Luft* gemessen. Bei den Messungen unter Druck variierte dieser bei Methan-Luft-Mischungen zwischen 100 mm u. 7 at. Für dasselbe Zeitintervall erhielten Vff. hier mit fallendem Druck steigende Verbrennungstemp. Bei CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen gibt es ein Maximum der Verbrennungstemp. bei 200 mm Druck. H<sub>2</sub>-Luft-Mischungen zeigen bei gleichen Zeitintervallen mit steigendem Druck bis zu 1000 mm ein Ansteigen der Verbrennungstemp. (mehr als 100°). Bei Drucken über 1000 mm beginnt ein Sinken der Verbrennungstemp. Vff. suchen diese Maxima zu erklären. (Memoirs & Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society. 70. 8 Seiten. Sep.) HANTKE.

W. T. David, *Drucke, die bei der Explosion von Gasgemischen hoher Dichte entstehen*. (Vgl. BONE, NEWITT u. TOWNEND, Proc. Royal Soc. London, Serie A 108. 393; C. 1925. II. 1135.) Vf. bespricht die Erscheinung, daß das Verhältnis von Maximaldruck zu Anfangsdruck mit steigenden Anfangsdrucken zunimmt. Es werden besonders zwei Argumente dafür angeführt, 1. die vollständige Verbrennung in dichteren Gemischen im Augenblick des Maximaldruckes u. 2. die Abnahme der spezif. Wärme der gasförmigen Verbrennungsprodukte bei hohen Temp. in dem Maße wie die Gasdichte zunimmt. Die wahrscheinliche Richtigkeit dieser Annahme wird durch einige Verss. zu stützen gesucht. Benutzt wurden Gemische von *Sauerstoff* u. *Kohlenoxyd*, verdünnt durch verschieden große Mengen Ar, N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>. Die angewandten Drucke schwankten zwischen 3 u. 75 at. (Philos. Magazine [7] 1. 334 bis 337. Leeds, Univ.) HAASE.

André Pignot, *Über die adiabatische Entzündung von Kohlenstoffverbindungen*. Es wurden Verss. angestellt, die Grenzen der Entflammbarkeit von KW-stoffen mit reiner trockener Luft bei konstantem Druck u. in verschiedenen Gemischen festzustellen. Untersucht wurden *n-Hexan*, *n-Heptan*, *n-Octan*, *cyclo-Hexan*, *Bzl.*, *Toluol*, *m-Xylol*, *Mesitylen* u. A. Nach den gefundenen Kurven, welche nicht angegeben sind, unterscheiden sich die arom. KW-stoffe deutlich von den aliph. Die Schwankungen der Entzündungstemp. mit dem Prozentgehalt des Gemisches sind dabei viel ausgeprägter u. die Kurve zeigt ein Minimum. Bei 9-facher Volumkompression, bei welcher viele Verss. angestellt wurden, zeigt absol. A. eine dem Bzl. sehr ähnliche Kurve. Durch Zusatz von W. steigt die Entzündungstemp. Es tritt eine Abplattung der Kurve bis zu einem Minimum bei 40% W. ein. Es wurden auch Gemische mit Körpern, welche Explosionen verhindern (Antidetantien), untersucht, z. B. cyclo-Hexan mit 10% Toluidin.



Die Stoffe haben nur geringen Einfluß auf die Entzündungstemp. Auch wurden Gemische von cyclo-Hexan-Bzl. untersucht, deren Kurven eine kontinuierliche Deformation ohne Anomalien zeigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 376—77.) ENSZLIN.

**Wm. J. Walker**, *Die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme in Beziehung zur dynamischen Wirkung der Gase und zur Zustandsgleichung*. Hochüberhitzter Wasserdampf strömt durch Düsen bekannter Form u. Größe, welche die Verbindung zwischen zwei Kesseln bilden, in denen Druck u. Temp. gemessen werden. Die durchgelassene Dampfmenge wird in einem Oberflächenkondensator niedergeschlagen u. ausgewogen, so daß auch die Strömungsgeschwindigkeit ermittelt werden kann. Größte Sorgfalt wird auf die Überhitzung verwendet, welche durch Heizdrähte bis auf 700° gesteigert wird. — Die Theorie des Vfs. (Philos. Magazine [6] 43. 589; C. 1922. I. 1266) gestattet Rückschlüsse auf die mittlere spezif. Wärme des Dampfes u. ihren Gang mit der Temp. Die Einführung variabler spezif. Wärmen bei konstantem Druck in die thermodynam. Beziehungen führt zu einer der Jeans-Dietericischen ähnlichen Zustandsgleichung, die bei hohen Temp. das sonst anomal erscheinende Verh. einiger Gase u. Dämpfe mit gutem Anschluß an die Erfahrung rationell begründet. (Philos. Magazine [6] 50. 1244—60. 1925. Dundee, Univ.) CASSEL.

**E. Lange und F. Dürr**, *Thermochemische Prüfung einiger Alkalihalogenide auf Metastabilität*. (Vgl. WÜST u. LANGE, Ztschr. f. physik. Ch. 116. 161; C. 1925. II. 1415.) Die Angaben von BERTHELOT u. ILOSVAY (Ann. de Chimie [5] 29. 295), wonach bei einigen Alkalihalogeniden, insbesondere bei KCl u. NaCl, ein Unterschied in den Lösungswärmen von ca. 170 cal/Mol zu bemerken sei, je nachdem, ob die Salze vorher geschmolzen wurden oder nicht, konnten Vff. trotz weitgehender Variation der Aufbewahrungsdauer u. -Temp. nicht bestätigen. Untersucht wurden KCl, NaCl u. NaBr. Es ergab sich somit keine Andeutung dafür, daß die Alkalihalogenide chemische metastabiler Modifikationen darstellen. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 85—87. München, Akad. d. Wiss.) ULMANN.

**W. A. Roth**, *Einige Bemerkungen zu der Arbeit der Herren Swietoslawski und Popow: „Korrekturen an den thermochemischen Daten von P. LemoULT“*. (Vgl. SWIETOSLAWSKI u. POPOW, S. 599.) Die Liste der umgerechneten Zahlen ist unvollständig. LEMOULT scheint wiederkehrende Fehler bei seinen Messungen gemacht zu haben, so daß die Anwendung eines konstanten Umrechnungsfaktors nicht am Platze ist. LEMOULTS Verbrennungswärme von Styrol weicht um 1,2% von den Zahlen dreier anderer Forschergruppen ab, so daß der Korrektionsfaktor hier nicht 0,5, sondern 1,2% beträgt, ähnlich bei Styrolderivv. Für den Ersatz eines H durch eine Phenylgruppe berechnet Vf. bei Konjugation ein Inkrement von 718,0 kcal, in Verbb. ohne Konjugation 722,2 kcal. LEMOULTS Werte für Diphenylstyrol u. Styrol geben nur bei Korrektion um 1,2% einen damit übereinstimmenden Wert; die Schmelzwärme des Styrols wird zu 2,8 kcal berechnet. Neu bestimmt werden die spezif. Verbrennungswärmen von Diphenylamin (9053 cal<sub>15</sub> für 1 g, in Luft gewogen), von Phenacetin (7170 cal) u. von Azobenzol (8464 cal). LEMOULTS Zahlen sind 0,4, 1,4 bzw. 1,9% größer, so daß auch aus diesen Neubest. folgt, daß ein konstanter Umrechnungsfaktor bei LEMOULTS Zahlen nicht am Platze ist. Der Grund, der das Zahlenmaterial von LEMOULT inhomogen macht, wird anzugeben versucht. (Rec. trac. chim. Pays-Bas 45. 248—56. Braunschweig, Techn. Hochschule.) ROTH.

**R. Casares**, *Molekularmechanik*. Unter Voraussetzung einer intramolekularen Anziehungskraft, die umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung wirkt, stellt Vf. eine Formel für das Gleichgewicht zwischen einer Fl. u. ihrem Dampf auf:  $Cm^2 = Td$ . Hierin bedeutet  $m$  die M. einer Molekel,  $T$  die Temp. u.  $d$  den Abstand zwischen den Moll. Für den fl. oder festen Zustand gilt  $Cm^2 > Td$ , für den gasförmigen  $Cm^2 < Td$ . Aus den Daten für den Druck von H<sub>2</sub>O-Dampf bei verschiedenen Temp. berechnet Vf. aus obiger Gleichung den 0-Wert für  $T$  u. rechnet mit „Temp. der Tension“, die



von diesem 0-Punkt an rechnen. Für W. liegt er bei  $-56^\circ$ . Der absol. Nullpunkt fällt mit diesem Nullpunkt der Tension bei einigen permanenten Gasen zusammen. Im Nullpunkt der Tension existiert kein gasförmiger Aggregatzustand, der Körper ist unl. usw. Diese Theorie wird an einigen Fällen demonstriert. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 551—56. 1925. Málaga.)

HANTKE.

**Max Trautz** und **Oskar Emert**, *Die Abweichungen vom Daltonschen Teildruckgesetz*. Die Druckänderungen beim Mischen einiger anorgan. Gase werden von Vff. in einer besonderen Apparatur mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{100}$  mm Hg untersucht u. ihre Abhängigkeit von Druck u. Temp. bestimmt. Die gefundenen Werte wurden mit den aus der van der Waals-van Laarschen Zustandsgleichung berechneten verglichen. Die berechneten Werte wichen über die Fehlergrenze der Messung hinaus von den experimentellen ab. Für die Messungen jedoch, die nur eine Genauigkeit bis  $\frac{1}{10}$  mm Hg verlangen, ließen sich die Verhältnisse bei Gasgemischen mittels der Beziehungen aus der obigen Gleichung mit befriedigender Genauigkeit finden. Das Daltonsche Gesetz unter Benutzung der van der Waalsschen Zustandsgleichung zur Berechnung der Gasabweichungen der als rein vorgestellten Komponenten der Mischung gab zu große Drucke, ausgenommen bei der Mischung von  $H_2$  mit den permanenten Gasen. Bei Gemischen gleich unidealer Gase gibt das einfache Gasgesetz die Druckverhältnisse besser wieder als eine Berücksichtigung der Abweichungen nur der reinen Komponenten vom Gasgesetz. Untersucht wurden folgende Gemische:  $SO_2 + H_2$ ,  $SO_2 + O_2$ ,  $SO_2 + Luft$ ,  $SO_2 + N_2$ ,  $CO_2 + H_2$ ,  $CO_2 + O_2$ ,  $H_2 + O_2$ ,  $H_2 + N_2$ ,  $N_2 + O_2$ ,  $CO_2 + Luft$ ,  $CO_2 + N_2$ ,  $O_2 + Luft$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 277—303. Heidelberg, Univ.)

GOTTFRIED.

**W. Schottky**, *Eine Verallgemeinerung der Fowlerschen Verteilungstheorie*. Verallgemeinerung für den Fall, daß sich beim Verdampfen die Eigenschaften des Bodenkörpers kontinuierlich ändern. (Ann. der Physik [4] 78. 434—38. 1925.) CASSEL.

**R. Miravalles** und **E. Moles**, *Physikalisch-chemische Eigenschaften des Jodwasserstoffgases*. Die Dampfdruckkurve des Jodwasserstoffs zwischen  $-56^\circ$  u.  $-35^\circ$  wurde an einem besonders reinen, aus den Elementen hergestellten Präparat bestimmt. Die Messungen lassen sich durch die Formel  $\log p = 7,20833 - 1025,71 \cdot 1/T$  darstellen. Als Verdampfungswärme berechnet sich ein Wert von 4916 cal. Der Kp.<sub>760</sub> des HJ liegt bei  $-36,0^\circ$ , sein F. bei  $-50,0^\circ$ . Aus der Tatsache, daß andere Forscher einen höheren Kp. u. einen niedrigeren F. fanden, wird geschlossen, daß das von den Vff. benutzte Gas von ganz besonderem Reinheitsgrad ist. Die Troutonsche Konstante des HJ wird zu 20,74 berechnet, das Gas ist also ein normaler, nicht assoziierter Körper. Die krit. Temp. wird nach der Regel von GULDBERG-GUYE aus der Temp. des Kp. zu  $T = 420^\circ$  ermittelt. Dieser Wert steht in gutem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen anderer Autoren. Schließlich wenden sich Vff. gegen die Behauptung von PANETH u. RABINOWITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1138; C. 1925. II. 1947), daß HJ in seinem Kp. u. F. u. in seiner Verdampfungswärme einen anomalen Charakter äußert. Durch Vergleich dieser Daten von HCl, HBr u. HJ mit denen von den entsprechenden Edelgasen wird gezeigt, daß HJ sich ganz normal verhält. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 509—23. 1925. Madrid, Lab. de Invest. Fisicas.)

HANTKE.

**Worth H. Rodebush** und **Alfred L. Dixon**, *Die Dampfdrucke von Metallen; eine neue Experimentalmethode*. (Vgl. S. 601.) Vff. benutzen zur quasi-stationären Methode der Dampfdruckmessung folgende Anordnung. Ein die Fl. enthaltendes Gefäß A, das zwecks Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Temp. von einem Heizmantel umgeben ist, ist durch ein vertikales Rohr C mit einem Manometer M u. einem mit einem neutralen unter geeignetem Druck stehenden Gas wie beispielsweise  $N_2$  gefüllten Behälter verbunden, u. durch ein zweites vertikales Rohr B mit einer intermittierenden Pumpe verbunden. Außerhalb des Heizmantels ist zwischen B



u. *C* ein Differentialmanometer *D* eingeschaltet. Es werden nun sukzessive N<sub>2</sub>-Mengen durch *B* weggepumpt bis das Manometer *D* eine bleibende Druckdifferenz zeigt; der dann an *M* abgelesene Druck ist der gewünschte Dampfdruck. Die Arbeitsweise der Anordnung beruht darauf, daß, wenn der Druck in *M* < Dampfdruck, N<sub>2</sub> zwecks Ausgleichs irgendeiner durch die Pumpe verursachten Druckdifferenz von *C* nach *B* nur durch Diffusion gegen den aufwärtsströmenden Dampf in *C* gelangen kann. Die nach obiger Methode gemessenen Werte für den Dampfdruck von Hg zwischen 170–203° sind durchschnittlich 0,04 mm größer als die von SMITH u. MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1434. [1910]). Der Dampfdruck von Pb zwischen 1118° u. 1235° variiert von 5,70 mm bis 19,70 mm, in guter Übereinstimmung mit der Gleichung:  $\log_{10} p \text{ (mm)} = -10\,372/T - \log_{10} T - 11,35$ . Die Verdampfungswärme von Pb bei seinem F. wird zu 46 300 cal berechnet. Für die chem. Konstante *C*<sub>0</sub> (vgl. SIMON, Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 572; C. 1924. II. 1897) ergibt sich –1,40. (Physical Review [2] **26**. 851–58. 1925. Univ. Illinois.) K. WOLF.

**Franklin E. Poindexter**, Quecksilberdampfdruck bei niedrigen Temperaturen. (Vgl. HUGHES u. POINDEXTER, Philos. Magazine [6] **50**. 423; C. 1925. II. 2322.) Vf. beschreibt einen modifizierten Buckleyschen Ionisationsmesser für einen Bereich von 10<sup>-2</sup> bis 4·10<sup>-9</sup> mm, der für die Dampfdruckmessung von Hg benutzt wurde. Es wurde zwischen 20° bis –80° gemessen. Die Meßwerte entsprechen den Gleichungen  $\log_{10} p \text{ (fl.)} = 8,86 - 3,44 \cdot 10^3/T$  u.  $\log_{10} p \text{ (fest)} = 9,35 - 3,55 \cdot 10^3/T$ . Die Verdampfungswärme von Hg bei 20° bis –80° wurde aus der Beziehung berechnet:  $\lambda = -Rd(\log p)/d(1/T)$ . Oberhalb F. entsprechen die Ergebnisse der Gleichung  $\lambda = 15\,900 - 10t$  (*t* = Temp.). Nach FOLGER u. RODEBUSH (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2080; C. 1924. I. 1748) ist die Verdampfungswärme bei 142° von Hg 14 490 cal pro Mol. Vf. findet 15 700 cal bei 20° u. 16 300 bei –39,5°, oder eine durchschnittliche Abnahme von 10 cal pro Grad Temperatursteigerung. Ist obiger Wert bei 142° richtig, so ist der Temperaturkoeffizient von 20° bis 142° 9,9 cal pro Grad, also prakt. in guter Übereinstimmung mit den früheren Messungen. (Physical Review [2] **26**. 859–68. 1925. St. Louis, Washington Univ.) K. WOLF.

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

**A. Lottermoser**, Über kolloide Elektrolyte. Zusammenfassender Vortrag über die Ionisationserscheinungen in Hydrosolen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 347–53.) LEH.

**Oscar Knefler Rice**, Gleichgewicht in kolloiden Systemen. Im Anschluß an die Betrachtungen von TOLMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 307; C. 1913. I. 2077) wird eine Verallgemeinerung der Phasenregel in einer auf neutrale u. elektr. geladene Kolloide anwendbaren Form ausgesprochen u. daraus abgeleitet, daß im Gleichgewicht nur Teilchen einer oder weniger bestimmter Größen existieren können. Die Gleichung für die Zahl der Freiheitsgrade *f* lautet:  $f = 1 + c - r + nr + v - e$ , worin *c* die Zahl der Komponenten, *r* die Zahl der Regionen, *n* die Zahl von Variablen, die außer den Zuss. zur thermodynam. Charakterisierung jeder Region erforderlich sind, *v* die Zahl anderer, nicht einer speziellen Region angehöriger Variabler, z. B. die Zahl der Kolloidteilchen, u. *e* die Zahl irgendwelcher zusätzlicher Beziehungen bedeutet; eine solche ist z. B. bei elektr. geladenen Kolloiden die Bedingung, daß die Gesamtladung 0 ist. Vf. entwickelt ferner die Gleichgewichtsbedingungen in kolloiden Systemen unter der Annahme verd. Lsgg. mit inkompressiblen, gegenseitig unl. Phasen, wobei temporär (in bezug auf Austausch von Materie von Partikel zum Dispersionsmittel oder von Partikel zu Partikel ohne Änderung der Partikelzahl) stabile u. permanent (in bezug auf Austausch von Materie unter Änderung der Partikelzahl) stabile Gleichgewichte unterschieden werden. Im Anschluß daran wird eine Theorie der Koagulation entwickelt, deren mathemat. Folgerungen mit den experimentellen Ergebnissen von ELLIS (Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 579; C. 1915. I. 865), daß die Teilchengröße bei einem be-



stimmten krit. Potential sehr stark zunimmt, qualitativ übereinstimmen. Alle Einzelheiten der rein theoret. Arbeit müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Physical Chem. 30. 189—204. Berkeley, Univ. [Cal.].) KRÜGER.

**A. Gutbier, Gustav F. Hüttig und G. Linck, Zur Kenntnis des Pandermits.** (Experimentelle Mitarbeit von R. Fahr u. B. Ottenstein.) Unters. des natürlichen Pandermits der Lagerstätte Sultan Tschair ergab die Zus.  $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,61\text{H}_2\text{O}$ . Aus der Abbaukurve (allmähliche Entwässerung) schließen Vff., daß die Art der Wasserbindung gleich der in den Zeolithen ist. Es handelt sich um eine Zwischenstellung zwischen der rein chem. u. der rein osmot. zu deutenden Art der Wasserbindung. Der auf die gleiche Art untersuchte Colemanit,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ergab eine gänzlich verschiedene Abbaukurve, wenn auch gleichartige Wasserbindung anzunehmen ist. Weiterhin untersuchten Vff. künstlichen Pandermit, sowohl ein frisch bereitetes kolloides Präparat, wie auch ein über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gealtertes. Die Verss. geben eine künstliche Wiederholung des von LINCK (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 193; C. 1924. I. 154) für die B. des natürlichen Pandermits angegebenen Vorganges u. gewähren einen Einblick in das Wesen von Vorgängen, die sich bei dem Übergang eines kolloiden Systems in ein mit Krystallwasser krystallisierendes System abspielen. Zweifellos ist bei einer großen Gruppe von Kolloiden die ausschlaggebende Ursache dafür, daß der Wasserdampfdruck der Systeme im Vergleich zu dem des reinen W. bei freier Oberfläche herabgemindert zu sein scheint, in der Capillaritätswrkg. zu suchen. In dem Maß, in dem man zu Kolloiden mit immer engeren Capillaren übergeht, gelangt man schließlich zu Systemen, deren Capillaritätsdurchmesser in die Größenordnung der Gitterabstände fällt. Hier können Verhältnisse obwalten, unter denen die osmot. Gleichung:  $\ln p_0/p = K/n$  Gültigkeit erlangt ( $p$  = Dampfdruck des kolloiden Systems,  $p_0$  = des reinen W.,  $n$  = Anzahl der Mole W. in dem System,  $K$  = individuelle Konstante.) Ein solcher, die kolloiden Erscheinungen an die osmot. der Lsgg. anschließender, idealer Grenzfall ist selten realisierbar, z. B. im System der weißen Wolframsäure (vgl. HÜTTIG u. KURRE, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 167; C. 1923. I. 1265), im allgemeinen finden sich starke Abweichungen, welche durch assoziations- oder dissoziationsähnliche Vorgänge oder durch Wrkg. von van der Waalschen Kräften zu deuten sind. Den von Vff. untersuchten Systemen käme eine Zwischenstellung zwischen den ideal kolloiden u. echten stöchiometr. Verb. zu. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 79—84. Jena, Univ.) ULMANN.

**D. Graffi, Untersuchungen über zufällige Doppelbrechung von Kolloiden in Bewegung.** Vf. berichtet über Doppelbrechung von in Bewegung befindlichem Bravaischem Eisen in einem Gefäß mit rechtwinkligem Querschnitt. Bei einigen untersuchten Fällen beobachtet Vf. mit gekreuzten Nikols vollständige Dunkelheit bei einer Stellung, die parallel mit der Achse des Gefäßes geht, während andererseits, ebenfalls bei gekreuzten Nicols u. Stellung  $45^\circ$  zur Achse, ein gleichmäßig helles Feld erscheint. Anschließend theoret. Erörterungen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 3. 28—31.) GOTTFRIED.

**A. Pontremoli, Betreffend einige neue Untersuchungen über die zufällige Doppelbrechung von Kolloiden in Bewegung.** Entgegnung auf die Arbeit von D. GRAFFI (vgl. vorst. Ref.) (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 3. 75—77.) GOTTFRIED.

**H. Freundlich und H. Dannenberg, Über die zeitliche Veränderung der Strömungsdoppelbrechung in Solen mit nichtkugeligen Teilchen.** I. u. II. Mitt. I. Das Verhalten des Vanadinpentoxysols. (Vgl. FREUNDLICH, STAPELFELDT u. ZOCHER, Ztschr. f. physik. Ch. 114. 161; C. 1925. I. 1852.) Das mit HCl aus einer  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ -Lsg. abgeschiedene  $\text{V}_2\text{O}_5$  wurde mehrfach abzentrifugiert u. durch Schütteln mit W. peptisiert. Die Vermutung, daß der Gehalt an  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hemmend auf die als Alterung bezeichnete zeitliche Änderung der Strömungsdoppelbrechung wirke, bestätigte sich nicht, sondern die als Verunreinigung vorhandene Arsensäure wurde als Ursache dieser Erscheinung



erkannt. — Da NaCl zwar koagulierend wirkt, aber nur geringen Einfluß auf die Alterungsgeschwindigkeit hat, wird der Mechanismus der Alterung nicht als Koagulations- sondern als Krystallisationsvorgang angesehen, indem angenommen wird, daß sich das gel.  $V_2O_5$  auf größeren Teilchen niederschlägt. Der Einfluß der Arsensäure besteht dann darin, daß sie an der Oberfläche der  $V_2O_5$ -Teilchen adsorbiert u. dadurch die Krystallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) vermindert wird. Die Abhängigkeit der K.-G. von der Konz. der Arsensäure läßt sich näherungsweise mittels der Adsorptionsisothermen berechnen. Der besondere Einfluß der Arsensäure wird in ihrem Isomorphismus mit der Vanadinsäure vermutet.

II. *Das Verhalten des Benzopurpurinsols.* (Vgl. FREUNDLICH, SCHUSTER u. ZOCHER, Ztschr. f. physik. Ch. 105. 119; C. 1923. III. 470.) Das Sol wird durch Zusatz von Elektrolyten doppelbrechend. Der Einfluß der Konz. von zugesetztem NaCl auf den Farbstoffgehalt der Lsg. u. die Veränderlichkeit der Doppelbrechung wurde untersucht. Bei einem NaCl-Gehalt von 40 Millimol/l ergab sich eine optimale Wrkg., d. h. der Farbstoffgehalt der Lsg. sank bei dieser Konz. am schnellsten u. die Doppelbrechung erreichte einen bestimmten Wert in der kürzesten Zeit. Im Gegensatz zum  $V_2O_5$ -Sol wird die Alterung nicht durch Krystallisation, sondern durch geordnete Koagulation hervorgerufen. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 87—95. 96—103. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie.) R. SCHMIDT.

N. K. Adam und G. Jessop, *Die Struktur dünner Häute.* VII. *Kritische Verdampfungsphänomene bei geringen Kompressionen.* (VI. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 106. 694; C. 1925. I. 931.) Mit Hilfe eines neuen verbesserten App. konnte der Oberflächendruck monomolekularer Häute bei Zimmertemp. genau bis herab zu 0,01 Dyn/cm gemessen werden. Bei Flächen, deren Seitenlänge zwischen 100 u. 5000 Å lag, wurden Druckisothermen erhalten, die denen für Fl. u. Dampf im dreidimensionalen System ähneln. Die ausgebreiteten Häute sind den Fll. u. nicht den Dämpfen analog. Zu den Verss. fanden Laurin-, Tridecyl-, Myristyl-, Pentadecyl- u. Palmitinsäure Verwendung, ferner Dodecyl-, Tetradecyl- u. Hexadecylalkohol, die Äthylester der Laurin-, Myristyl-, Pentadecyl-, Palmitin-, Margar- u. Stearinsäure u. endlich die Nitrile der Myristyl-, Pentadecyl-, Palmitin-, Margar- u. Stearinsäure. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 110. 423—40.) HAASE.

N. K. Adam und G. Jessop, *Mitteilung über die Ausbreitung fester Stoffe auf Wasseroberflächen.* VI. setzt die Verss. CARY u. RIDEALS (S. 1126) fort bis herab zu sehr niedrigen Kompressionen. Ein geringer Druck, gleich dem der Häute in „gasförmigen“ Zustand stellt sich wenige Sekunden nachdem der Krystall die Oberfläche berührt hat ein u. der sogenannte zweidimensionale Dampfdruck kurze Zeit später. Die Verss. wurden an Myristylsäure ausgeführt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 110. 441—43.) HAASE.

David Wilbur Horn, *Einige abnormale Oberflächenspannungen.* VI. führt Messungen der Oberflächenspannung an Seifen, Tannin, Saponin u. Süßholzwextrakt aus. Auffallend ist, daß große u. kleine Mengen Seifen die gleiche Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorrufen, während mittlere Konz. von Seifen u. Tannin die Oberflächenspannung des W. erst auf ein Minimum erniedrigen u. bei zunehmender Konz. wieder erhöhen. Eigentlich müßten Seifen als Salze die Oberflächenspannung erhöhen. VI. erklärt dieses abnormale Verhalten an Hand der Anschauungen von MC BAIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 426; C. 1920. III. 533), der die Seifen als kolloidale Elektrolyte bezeichnet, bei denen ein Ion durch eine hydratisierte Mizelle, die elektr. Ladung mit sich führt, ersetzt ist. In hohen Konz. ist die undissoziierte Substanz ein gewöhnliches Kolloid, in verd. Lsgg. findet ein allmählicher Übergang in den krystalloiden Zustand statt. (Amer. Journ. Pharm. 98. 53—58.) LA.

Louis Kahlenberg, *Über die Trennung von Krystalloiden voneinander durch Dialyse.* Zur Dialyse von nichtwäßrigen Lsgg. diente eine Membran aus



*vulkanisiertem Kautschuk*. Als am besten geeignet für diese Verss. erwies sich *Pyridin*, ebenfalls brauchbar war *A.*, ferner KW-stoffe u. deren Halogensubstitutionsprodd., jedoch hatten letztere den Nachteil, daß sie zu langsam wirkten u. die Membran verschlechterten. Ester, Ketone, Aldehyde u. Nitrile waren unbrauchbar. — Substanzen, die sowohl in Pyridin als auch in KW-stoffen l. sind, dialysieren durch die Membran; Substanzen dagegen, die nur in Pyridin l. sind, nicht aber in KW-stoffen, treten nicht durch die Membran, weil Kautschuk prakt. ein KW-stoff ist. Viele auf dem genannten Verhalten der Stoffe beruhenden Trennungen durch Dialyse werden aufgezählt u. kurz besprochen.

Zur Unters. der Dialyse wss. Lsgg. diente die bekannte *Kupferferrocyanid-membran*, mit der die Trennung von Zucker u. Harnstoff vorgenommen wurde. — Der Herst. anderer halbdurchlässiger Membranen wurde große Aufmerksamkeit gewidmet. Im *Lanolin*, dessen W.-Aufnahmefähigkeit bekannt ist, hat Vf. eine geeignete Membran gefunden, sobald er Seide mit einer Lsg. von Lanolin in Chlf. tränkt. Eine große Anzahl von Trennungen anorgan. Stoffe von organ., wie auch anorgan. untereinander, wird mitgeteilt. Die Erklärung für das so merkwürdige Verhalten des Lanolins wird in dem Gehalt an Cholesterin gesucht. (Philos. Magazine [7] 1. 385—94. Wisconsin, Univ.)

HAASE.

**Helmut Mommsen**, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Diffusion von Farbstoffen in eine Gelatinegallerte*. (Ein Beitrag zum Zellpermeabilitätsproblem.) Die von BETHE (Biochem. Ztschr. 127. 18; C. 1922. I. 1152) beobachteten Änderungen der Membrandurchlässigkeit infolge von Reaktionswechsel haben ihre Ursache in veränderter Adsorption, nicht aber in veränderter Diffusionsgeschwindigkeit. Diese wirkt nach der Exner-Eulerschen Formel den beobachteten Erscheinungen sogar entgegen, indem sie mit der Menge des durchtretenden Farbstoffes abnimmt. — Die Verss. des Vfs. wurden an *Eosin*, *Croceinorange G*, *Safranin T*, *Capriblau* u. *Rhodanin B* durchgeführt. Die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Farbstoffe wurde beim Eindringen in saure bzw. alkal. Gelatine so beeinflusst, daß saure Farbstoffe durch die saure, alkal. durch die alkal. Gallerte verlangsamt wurden. Dabei ist es gleichgültig, ob der Farbstoff aus gallertiger oder wss. Lsg. diffundiert. — Die eingedrungenen Mengen sind in den Verss., bei welchen die Diffusion aus Gallertlsgg. erfolgt, den Diffusionswegen annähernd proportional. Bei der Diffusion aus wss. Lsgg. sind die eingedrungenen Mengen bei sauren Farbstoffen in der sauren, bei alkal. in der alkal. Gelatine größer. Dieses Verh. wird durch die geänderten Adsorptionsverhältnisse erklärt. Die Verss. stützen die Hypothese von BETHE über den Einfluß der  $[H^+]$  auf die Permeabilität von Zellmembranen. (Biochem. Ztschr. 168. 77—87. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiologie, Theodor-Stern-Haus.)

LASCH.

**L. A. Munro und F. M. G. Johnson**, *Die Sorption von Dämpfen durch Tonerde*. Vff. untersuchen die Adsorption von Wasserdampf durch  $Al_2O_3$  bei Partialdrucken von 73—24 mm u. Temp. von 40—80°. Der von ihnen benutzte App. gestattet, eine gemessene Menge mit Wasserdampf bei bestimmter Temp. gesätt. Luft über das erhitzte Adsorbens zu leiten u. dessen Gewichtszunahme während des Vers. durch Wägung zu verfolgen. Das  $Al_2O_3$  wurde durch Fällung mit  $NH_3$  u. Erhitzen auf 300° gewonnen. Die 80° u. 60° u. der Anfangsteil der 50°-Isotherme entsprechen den Gleichungen von FREUNDLICH u. PATRICK, die 40°-Isotherme keiner von beiden. Die Troutonsche Adsorptionsregel ist annähernd gültig. Es werden Kurven gegeben, die die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens des  $Al_2O_3$  von Temp. u. Wasserdampfkonz. zeigen. Das hohe Adsorptionsvermögen des  $Al_2O_3$  für W. verglichen mit anderen Dämpfen läßt schließen, daß es sich nicht nur um Capillarkondensation, sondern um die Betätigung spezif., chem. Kräfte handelt. (Journ. Physical Chem. 30. 172—88. Montreal, Mc GILL Univ.)

KRÜGER.

**James William Mc Bain**, *Die scheinbare Viscosität kolloider Lösungen und eine Theorie der neutralen Kolloide als solvatisierte, aggregationsfähige Micellen.* (Vgl. Nature 115. 805; C. 1925. II. 991.) Die hohe Viscosität von Cellulosenitratlsgg. läßt sich nicht aus den Gleichungen von EINSTEIN oder HATSCHEK unter Annahme weitgehender Solvation ableiten, sondern wird offenbar durch die Ggw. verzweigter, durch Nebenvalenzen zusammengehaltener Aggregate, die Teile des Lösungsm. fest einschließen, bedingt. Ähnliche Struktur besitzen auch Sole anderer neutraler Kolloide, z. B. Seifensole. Hohe Viscosität ist demnach kein Zeichen für starke Solvation, sondern für geringe Dispergierung der Micellen. Das Lösungsvermögen von Fll. für Nitrocellulose hängt von ihrer Fähigkeit, die Bindungen zwischen den Kolloidteilchen unter B. von Nitrocellulose-Lösungsm.-Komplexen zu lösen, ab. Gelatinierung von Solen braucht nicht mit erheblichen Änderungen im Bau der Micellen verbunden zu sein; es genügt, wenn an einzelnen Stellen ihrer Oberfläche Nebenvalenzen frei werden, um die Partikeln lose miteinander zu verknüpfen. (Journ. Physical Chem. 30. 239—47. Bristol, Univ.)

KRÜGER.

## B. Anorganische Chemie.

**E. Dufilho**, *Darstellung reinen Chlors aus Salzsäure und einem Alkalichlorat.* Die Umsetzung von  $\text{NaClO}_3$  mit  $\text{HCl}$  nach  $\text{NaClO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + 3\text{Cl}_2$  gibt eine sehr gute Ausbeute an Chlor, jedoch ist die Rk. bei gewöhnlicher Temp. sehr gefährlich, da sich  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  als Nebenprodd. bilden, die äußerst heftig explodieren. Da keine der letzteren Verbb. über  $70^\circ$  beständig ist, wird die Rk. techn. brauchbar, wenn von Anfang an bei Temp. von  $95$ — $100^\circ$  u. in Ggw. eines großen Überschusses von  $\text{HCl}$  gearbeitet wird. Während des Krieges sind nach diesem Verf. täglich mehrere hundert Tonnen Chlor ohne das geringste Unglück gewonnen worden. — Der Vf. empfiehlt das Verf. zur Herst. von  $\text{Cl}$  im Laboratorium. Der Entwicklungskolben (2 l) wird mit 200 ccm W. + 100 ccm konz.  $\text{HCl}$  beschickt. In das kochende Gemisch läßt man 500 ccm  $\text{HCl}$  ( $21^\circ$  Bé) und eine Lsg. von 80 g  $\text{NaClO}_3$  im Liter gleichzeitig zu ungefähr gleichen Mengen eintropfen, wobei erstere unbedingt im Überschuß sein muß. Die Gew.-Mengen reichen für 50 l  $\text{Cl}$ . Vor dem Trockenturm wird ein Rückflußkühler angebracht, um W.- u.  $\text{HCl}$ -Dämpfe zurückzuhalten. — Wird das  $\text{NaClO}_3$  statt in W. in  $\text{NaCl}$ -Lsg. aufgelöst, so kann zur Zers. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Verwendung finden. (Zusammen mit 250 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  läßt man 1 l  $25^\circ$ ig.  $\text{NaCl}$ -Lsg., der ca. 70 g  $\text{NaClO}_3$  enthält, eintropfen.) (Bull. soc. pharm. Bordeaux 63. 41—47. 1925.)

HARMS.

**K. A. Hofmann, Walter Linnmann, Helene Galotti, Hermann Hagenest, Ulrich Hofmann**, *Oxydation von gebundenem Stickstoff zu Salpeter bei niederen Temperaturen und Reduktion von Salpeter zum Cyanid.* Vff. fanden, daß man den 3-wertigen N aus  $\text{NH}_3$ , Nitriden, Cyanamiden, Cyanaten, Cyaniden bei Temp., die weit unterhalb Rotglut liegen u. sich der Zimmertemp. nähern, mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, wie Chloraten, Superoxyden u. insbesondere mit Luft-O auffallend glatt, zum Teil fast quantitativ in Nitrat überführen kann, wenn man die Ggw. von W. tunlichst ausschließt, wie dies für die Salpeterplantagen auch geboten ist. — Dem oxydierbaren N kommt die besondere Fähigkeit zu, in O-haltige Oberflächen einzudringen, um ohne Absplitterung von N-Gas oder Stickoxyd das Nitrit u. das Nitrat zu bilden, woraus die starke Affinität des N-Atoms zum O erhellt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 818; C. 1924. II. 294). Dies zeigt sich auch bei Stoffen mit amid-, imid-, nitril- oder nitridartig gebundenem N. Die Natur des Oxydationsmittels spielt bei der Nitrat-B. keine Rolle. — Ein  $3$ — $4\%$   $\text{NH}_3$  enthaltender trockner Luftstrom von bedeutender Geschwindigkeit kann bei  $400^\circ$  u. darunter an bas. Kontakten restlos nitrifiziert werden; hierfür eignet sich Natronkalk, u. als Beschleuniger sind u. a. wirksam Ag, Au,  $\text{CuO}$  u. besonders Nickeloxyd; der Prozeß ist der natürlichen Sal-





bei höheren Temp. vielleicht bessere, u. ist nicht als Umkehrung der Nitrifizierung von Cyanid-Cyanat anzusehen, insofern, als der N seinen Platz verläßt u. nachträglich als Gas auf das glühende Verbrennungsprod.,  $K_2CO_3$  u. überschüssige Kohle zurückwirkt. — Die Oxydation von  $NH_3$  durch Luft zu Nitrat gelingt bei Temp. unterhalb Rotglut, wenn die Gase auf bas. Kontakte geleitet u. geeignete Überträger zugesetzt werden. — *Techn. Kalkstickstoff* (Calciumcyanamid + C + Kalk) von 18,33% N-Gehalt läßt sich schon bei Temp. unter  $200^\circ$  nitrifizieren, wenn man ihn, mit Natronkalk u. CuO vermischt, in flacher Schicht mehrere Tage lang der Luft aussetzt. Bis  $450^\circ$  wächst die Rk.-Geschwindigkeit, doch darf man anfangs nicht über  $400^\circ$  gehen. Von den Überträgern erwies sich hier wie bei der  $NH_3$ -Oxydation *Nickelcarbonat* als der wirksamste. — Sehr geringe Mengen W.-Dampf dürften auf die Nitratbildung beschleunigend wirken. — Es liegt hier doch wohl eine direkte Oxydation des im Calciumcyanamid gebundenen N zum Nitrat vor, die durch gewisse Hilfsmittel sehr beträchtlich beschleunigt werden kann, besonders durch erhöhten Druck. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 204—12. Berlin, Techn. Hochsch.) BUSCH.

**A. Schmidt**, *Über den Einfluß von Wasserdampf und Chlorwasserstoff auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniak*. Der hemmende Einfluß von Wasserdampf u. HCl auf die Zerfallsgeschwindigkeit von  $NH_3$  wurde untersucht u. zunächst mittels der Methode der strömenden Gase die Zerfallsgeschwindigkeit von trockenem  $NH_3$  gemessen. Als Reaktionsgefäß diente eine außen glasierte Porzellanbirne von 100 ccm Inhalt mit capillarer Zu- u. Ableitung. Das entstandene  $N_2/H_2$ -Gemisch wurde über W. aufgefangen, das unzersetzte  $NH_3$  in  $1/10$ -n. HCl absorbiert. Die Verss. wurden bei  $800$ — $1000^\circ$  ausgeführt u. ein fortwährendes langsames Steigen der Zerfallsgeschwindigkeit beobachtet: am 1. Tag wurden in 0,39 Min. 28,7%, am 5. Tag in 0,16 Min. 64,4%  $NH_3$  zersetzt. Als Ursache dieser Erscheinung wurde die durch Reduktionswrkg. des zerfallenden  $NH_3$  bewirkte Abscheidung von metall. Fe auf der Innenwand der Porzellanbirne erkannt, wodurch die weitere Zers. katalyt. beschleunigt wird. — Bei Ggw. von Wasserdampf in genügender Konz. wird die Abscheidung von Fe infolge der Rückläufigkeit der Rk.  $Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$  u. damit die katalyt. Zers. des  $NH_3$  verhindert. Die schützende Wrkg. von HCl erklärt sich dadurch, daß durch zersetztes  $NH_3$  abgeschiedenes Fe als Chlorid verflüchtigt wird. Zersetzungsverss. an Koks zeigten, daß der Zerfall des  $NH_3$  in dem Maße langsamer wird, wie durch Einw. von HCl das im Koks enthaltene Fe fortdestilliert. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1146—54. 1925. Berlin, Univ. Physik.-chem. Inst.) R. SCHMIDT.

**A. Thiel**, *Über das Schmelzen des Kohlenstoffs*. Kritisierung der Arbeiten von LUMMER (Verflüssigung der Kohle u. Herst. der Sonnentemp., Vieweg u. Sohn, 1914), FAJANS bezw. RYSCHKEWITSCH (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 54. 63; C. 1925. II. 387) u. KOHN u. GUCKEL (Ztschr. f. Physik 27. 305; C. 1924. II. 2233) u. Vers., eine Erklärung der Verschiedenheiten der F.-Temp. zu finden auf Grund der capillarelektr. Beziehungen. Vf. gelangt zu der Folgerung, daß der F. des C im Krater eine Funktion der örtlich herrschenden Ladungsdichte ist. Die von LUMMER beobachteten Flimmererscheinungen sind auf abwechselndes Schmelzen u. Erstarren infolge von örtlichen Verschiedenheiten der Ladungsdichte zurückzuführen, die örtlichen Helligkeitswechsel sind verursacht durch das verschiedene Emissionsvermögen von Fest u. Flüssig. Nach THIEL (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 257. [1906]) tritt wegen der verschiedenen Beladungszustände u. somit verschiedenen Oberflächenspannungen ein Fließen der Oberfläche von Orten niederer nach Orten höherer Oberflächenspannung ein. Auch der fl. C wird durch Kapillarkräfte von den Stellen höchster elektr. Belastung nach Stellen geringerer Belastung abfließen. Bei Vergrößerung des Kraters durch Erhöhung der Stromstärke wird sich das sichtbare Schmelzphänomen nach den Kraterwänden hinziehen. Die Vorstellungen des Vfs. sind nur eine Hypothese, denn es ist noch nicht erwiesen, daß sich die großen Temp.-Differenzen bei der F.-



Best. von C durch capillarelekt. Erscheinungen erklären lassen. (Sitzungsber. d. Ges. zur Beförd. d. ges. Naturwiss. zu Marburg 1925. 9 Seiten. Sep.) SITTING.

**M. Ussanowitsch**, *Dilatometrische Untersuchung des Natriumcarbonats*. Der Umwandlungspunkt des Dekahydrats der Soda in das Heptahydrat wurde dilatometr. (vgl. MEYERHOFFER, Ztschr. f. physik. Ch. 3. 448. [1889]) mit Petroleum als Meßfl. zu 31,85° festgestellt. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 139—40. Kiew, Univ.) R. SCHMIDT.

**H. E. Watson und M. Rajagopalan**, *Über die Reaktion zwischen Natriumsulfit und Schwefel*. Zum Zweck der techn. Darst. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wurde die Rk. zwischen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u. S. untersucht. Zur Analyse wurde das Reaktionsgemisch mit 0,5-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Methylorange als Indicator titriert; der Endpunkt zeigt den Übergang von Sulfit in Bisulfit an. Dann wurde vom suspendierten S abfiltriert u. vom Filtrat so viel zu einer bestimmten Menge 0,1-n. Jodlsg. gegeben, bis diese entfärbt wurde; die dabei entstandene  $\text{HJ}$  wurde mit 0,1-n.  $\text{NaOH}$ -Lsg. u. Phenolphthalein titriert. Wenn  $a$  ccm 0,1-n. Jodlsg. u.  $b$  ccm  $\text{NaOH}$  verbraucht wurden, berechnet sich der Prozentgehalt von in Thiosulfat umgewandeltem Sulfit zu  $100(3a-2b)/(3a-b)$ . — Als günstigste Temp. wurde 80° gefunden, bei der die Rk. in 1 Stde. beendet ist, wenn 4 Mole S u. 22 Mole  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  angewandt werden. Ferner wird die Rk. durch schnelles Rühren beschleunigt, ebenso durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}$ , jedoch durch letzteres in stärkerem Maße nur bei niedrigen Tempp. — Bzgl. des Reaktionsmechanismus wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Rk. durch die Menge des gel. S u. nicht durch die Konz. des Sulfits bestimmt wird; es wird angenommen, daß die Rk. in 2 Phasen verläuft: 1. Lsg. des S bis zu einer bestimmten Menge, 2. Verb. des gel. S mit dem Sulfit. Behandelt man den S vor der Rk. mit Sulfitlsg., so geht bedeutend weniger S in Lsg. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 275—86. 1925. Bangalore, Indian Inst. of Sc.) R. SCHMIDT.

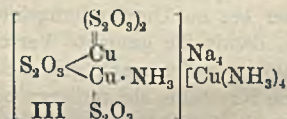
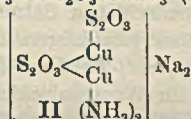
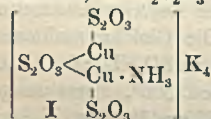
**Alfred Benrath**, *Untersuchungen über komplexe Thalliumverbindungen*. Mit **H. Weiland u. H. Hamacher** untersucht Vf. eine Reihe von *Thalliumschöniten*. Bei diesen Doppelsalzen ist das  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  immer die weniger l. Komponente, das Vitriol muß daher bei im Umwandlungsintervall befindlichen Salzen in der Lsg. im Überschuß sein, damit die gesuchte Verb. rein auskristallisieren kann. Die Gleichgewichtsverhältnisse werden graph. gebracht. — *Kupfer(2)-Thallium(1)-sulfat*,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , blaue Krystalle, sie verlieren bei 185° ihr W. u. schmelzen bei ca. 300°. Zersetzungspunkt in konz. Lsgg. zwischen 25,6 u. 25,8°. — *Nickel(2)-Thallium(1)sulfat*,  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , grasgrüne Krystalle; das erst oberhalb 300° völlig entwässerte Salz ist gelb, geschmolzen orangerot. Beim Lösen in W. tritt scheinbar keine Spaltung ein, doch müssen die Lsgg. metastabil sein. — *Zink-Thallium(1)sulfat*,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , farblose Krystalle, die nicht mit W. gewaschen werden dürfen, da schon zwischen 11,2 u. 11,4° Zers. eintritt. — *Kobalt-Thallium(1)sulfat*,  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tiefrote Krystalle, die bis 155° ihr W. abgeben, geschmolzen blau. — *Eisen(2)-Thallium(1)sulfat*,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , hellgrüne Krystalle, die schon bei 0° stark zersetzt sind. — *Mangan(2)-Thallium(1)-sulfat*,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , blaßrosa Krystalle, zersetzlich. — *Magnesium-Thallium(1)-sulfat*,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , weiße Krystalle, mit W. schon bei 0° zersetzt. — Mit **G. Ammer** bestimmt Vf. eine wl. Doppelverb. *Cadmium-Thalliumchlorid*,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TiCl}$ , welche sich aus einer Lsg. von  $\text{TiCl}$  mit mehr als 6%  $\text{CdCl}_2$  ausscheidet.

*Thallium(1)-thallium(3)-sulfate*. Bearbeitet von **E. Kirchseisen**. II. (I. vgl. A. BENRATH u. H. ESPENSCHIED, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 361; C. 1922. III. 476.) Im Doppelsalzintervall tritt bei tiefen Tempp. das Salz 1:5, bei hohen dagegen 1:1 auf. Vff. bemühen sich, die Existenzbedingungen der einzelnen Salze aufzuklären, als Lösungsm. diente 14%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unter welchen Bedingungen ein Salz 1:3 nicht beständig ist. Graph. werden die Existenzfelder der Verbb.  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{Ti}_2\text{SO}_4)_5 \cdot \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  u.  $\text{TiOHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wiedergegeben; die Löslichkeits-

best. wurden bei 18, 45 u. 60° vorgenommen. — Bei der gravimetr. Best. des *Tl* nach J. MEYER (vgl. J. MEYER u. H. WILK, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 239; C. 1924. I. 1493) fand Vf. nach Verss. mit Michelsohn, daß die Temp. des Trocknens von  $Tl_2O_3$  bedeutend höher als 70° zu nehmen ist, Befunde von RABE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 55. 130; C. 1907. II. 1218) bestätigend. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 21—30. Bonn, Univ. u. Aachen, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

**A. Benrath**, Studien über komplexe Kupfersalze. (Vgl. vorst. Ref.). 1. Komplexe Kupferthiosulfate. Bearbeitet von H. Niehaus. Zwecks Aufklärung der Konst. komplexer Kupferthiosulfate untersuchen Vff. die beim Zusammengeben von  $CuSO_4$  u.  $Na_2S_2O_3$  sich bildenden Systeme von Natrium-Kupfer-(I)-thiosulfat. Vgl. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 25. 72; C. 1900. II. 713). Für den Bodenkörper, welcher sich bei den Bedingungen vorfindet, unter welchen die Löslichkeitskurve einen Knick aufweist, finden Vff. die Zus.  $Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ . Die Mischbarkeit dieses Doppelsalzes mit  $Na_2S_2O_3$  ist unbegrenzt, mit  $Cu_2S_2O_3$  geht sie bis zur Verb.  $5Cu_2S_2O_3 \cdot 4Na_2S_2O_3 \cdot 9H_2O$ . Die nach ROSENHEIM u. STEINHÄUSER hergestellten Kalium-Kupfer-(I)-thiosulfate untersuchen Vff. in wss. Lsg. u. in Ggw. von  $K_2S_2O_3$ . Die grüne Verb.  $Cu_2S_2O_3 \cdot K_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$  zersetzt sich schnell; in Ggw. von verd.  $K_2S_2O_3$ -Lsg. bildet sich das gelbe  $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$  (ROSENHEIM u. STEINHÄUSER fanden  $2H_2O$ ). Dieses ist metastabil u. geht leicht in das weiße  $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3$  über. Die Existenzgebiete der drei Salze legen Vff. durch Löslichkeitsbest. fest. Mit gasförmigem  $NH_3$  gibt das gelbe K-Salz die weiße Verb.  $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3 \cdot NH_3$  (I.); das Na-Salz mit  $2H_2O$  die Verb.  $Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 2NH_3$  (II.). Eine eindeutige Formulierung gestatten die Unterss. der Vff. nicht. Das W. scheint in den Hydraten mit dem  $S_2O_3$ -Rest verbunden zu sein:  $[Cu_2(S_2O_3 \cdot H_2O)_2]K_2$ ,  $[Cu_2(S_2O_3 \cdot H_2O)_2]K_4$ ,  $[Cu_2(S_2O_3)_2]K_4$ . Bei der  $NH_3$ -Einw. ist es aber unwahrscheinlich, daß  $NH_3$  das  $H_2O$  ersetzt, es tritt wohl an das Cu. Die der  $K_4$ -Verb. entsprechende  $Na_4$ -Verb. konnte nicht erhalten werden, wohl aber das Cupri-cupro-natriumthiosulfat-ammoniak,  $2Na_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot CuS_2O_3 \cdot 5NH_3$  (III.).



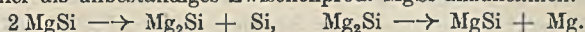
2. Ammino-Kupfer-(2)-cyanurate. Bearbeitet von H. Meckenstock. Auf Grund der Unterss. von AD. KLAUS u. O. PUTENSEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 38. 208) liegen vor:  $Cu(C_3N_3O_3H_2)_2 \cdot 2NH_3$ , WIENEMANNs violetttes Salz;  $Cu(C_3N_3O_3H_2)_2 \cdot 3NH_3$ , WÖHLERS violetttes Salz u.  $Cu(C_3N_3O_3H_2)_2 \cdot 4NH_3$ , WÖHLERS blaues Salz. Vff. stellen die Existenzbereiche der drei Verbb. fest, bei Unters. der Lsgg. ergaben sich keine Anhaltspunkte für das Auftreten  $NH_3$ -ärmerer oder -reicherer Verbb. Trockenes  $NH_3$ -Gas wirkt auf die  $2NH_3$ -Verb. nicht ein, mit feuchtem Gas wird die  $4NH_3$ -Verb. erhalten. — 3. Kupferalkalicarbonate. Bearbeitet von H. Essers. Behandelt man bas. Kupfer-(2)-carbonat mit einer h. Lsg. von  $K_2SO_3$  u.  $KHCO_3$  in W., so bildet sich ein dunkelblaues Salz der Zus.  $K_8[Cu(CO_3)_4]$ , II. in W., worin es sich aber zersetzt u. das hellblaue Salz  $K_2[Cu(CO_3)_2]$  fällt aus. Rührt man letztere Verb. bei 25° mit W., so erhält man hellgrünes  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ . Die gleiche Zers. tritt in Lsgg. auf, die in 100 g W. 20 g  $KHCO_3$  u. 0—80 g  $K_2CO_3$  enthalten. Bei höherem  $K_2CO_3$ -Gehalt bildet sich ein grasgrüner Bodenkörper, neutrales Kupfer-(2)-carbonat,  $CuCO_3$ , der sich abnutschen u. mit  $CO_2$ -haltigem W. waschen läßt, reines W. wandelt in bas. Carbonat um. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 31—40. Aachen, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

Lothar Wöhler und O. Schliephake, Die Silicide des Calciums und Magnesiums. Nach Darst. einer erst bei 1560° erweichenden u. gegen Silicide beständigen Tiegelmasse, bestehend aus Bolus u. Tonerde (5:2), woraus sich Tiegel u. dünne Schutz-



röhrchen für das Thermoelement gießen lassen, gelang es Vff., die therm. Analyse Ca-reicher Silicide durchzuführen. Aus dem aufgenommenen Diagramm ergibt sich B. u. F. (1220°) des schon früher (vgl. L. WÖHLER u. F. MÜLLER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 49; C. 1922. I. 527) erhaltenen *Calciummonosilicids*,  $\text{CaSi}$ , sowie die von S. TAMARU (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 62. 81; C. 1909. I. 1688) angenommene Verb. *Calciumdisilicid*,  $\text{CaSi}_2$ , F. 1020°. Außerdem wird das *Dicalciummonosilicid*,  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , F. 920° mindestens wahrscheinlich gemacht; seine leichte Zers. erschwert die Charakterisierung. Ergebnisse von Potentialmessungen stützen diese Befunde. — Von Mg-Siliciden finden Vff. das von R. VOGEL (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 61. 46; C. 1909. I. 435) schmelzanalyt. nachgewiesene *Dimagnesiumsilicid*,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  u. *Magnesiumsilicid*,  $\text{MgSi}$ . Bei langsamer Abkühlung der Schmelze wird nur  $\text{Mg}_2\text{Si}$  erhalten. Das Beständigkeitsgebiet von  $\text{MgSi}$  liegt vermutlich im Flüssigen oberhalb 1050°, es wird bei intensivem Abschrecken kleiner Mengen auf unter 600° erhalten, oberhalb dieser Temp. lagert es sich langsam in  $\text{Mg}_2\text{Si}$  um. Da aber gleichzeitig sich aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Mg verflüchtigt u. schließlich, schnell bei über 1100°, völliger Zerfall in die Elemente eintritt, so ist auch hier als unbeständiges Zwischenprod.  $\text{MgSi}$  anzunehmen.



(Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 1—20. Darmstadt, Techn. Hochsch.) ULMANN.

L. Blanc und G. Chaudron, *Untersuchung über die Umwandlung und die Oxydation des Chromsesquioxids*.  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$  (blau) wandelt sich beim Erhitzen an der Luft bei 500° in das olivgrüne  $\text{Cr}_2\text{O}_3\beta$  um, wobei die Umwandlungstemp. sich in Ggw. von inerten Gasen u. im Vakuum verschiebt. Beim plötzlichen Erhitzen gehen die bei 200° entstandenen Verbb.  $\text{CrO}_2$  u.  $\text{Cr}_5\text{O}_9$  (MANCHOT u. KRAUSS) bei 440° unter starker Wärmeentw. in  $\text{Cr}_2\text{O}_3\beta$  über. Dabei entsteht auch etwas schwarzes Oxyd. Hält man die Oxyde einige Stdn. auf 350°, so erhält man eine Mischung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3\beta$  u. einem schwarzen Oxyd, welches zwischen 450 u. 500° unter Wärmeabsorption in  $\text{Cr}_2\text{O}_3\beta$  übergeht.  $\text{CrO}_3$  zers. sich bei 300° unter Wärmeentw. zu einem schwarzen Oxyd, welches sich ebenfalls bei 450° wie vorher in  $\text{Cr}_2\text{O}_3\beta$  umwandelt. Genau analog verhält sich durch Schmelzen in Borsäure hergestelltes Guinetgrün. Es geht bei 200° in das schwarze Oxyd über u. bei 500° bildet es unter Wärmeabsorption  $\text{Cr}_2\text{O}_3\beta$ . Das schwarze Oxyd hat die Zus.  $\text{Cr}_5\text{O}_9$ . Die Umwandlung des  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3\beta$  geht also über  $\text{Cr}_5\text{O}_9\alpha$  u.  $\text{Cr}_5\text{O}_9\beta$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 386—88.) ENSZLIN.

Le Blanc und H. Sachse, *Versuche zur Darstellung von reinem Nickelmonoxyd* ( $\text{NiO}$ ). Verss. zeigen, daß es auch durch noch so starkes Glühen von bas. Nickelcarbonat an der Luft nicht möglich ist, zu vollkommen reinem  $\text{NiO}$  zu gelangen. Wird dagegen das Abkühlen des geglühten Prod. in prakt.  $\text{O}_2$ -freiem, getrocknetem  $\text{N}_2$  vorgenommen, so ist ein von höheren Oxyden freies  $\text{NiO}$  erhältlich, welches je nach der Darstellungstemp. 0—1% W. enthält. Auch durch Zers. von Nickelcarbonat im Vakuum bei Temp. über 280° bildet sich die reine Verb. mit weniger als 0,5% W. Wird in indifferenter, durch  $\text{CaCl}_2$  getrockneter Gasatmosphäre bei 300° gearbeitet, so zeigt das von höheren Oxyden freie  $\text{NiO}$  einen Wassergehalt von 5—6%. Eine ähnliche Zus. hatte auch die aus schwarzem Oxyd durch Red. mit  $\text{H}_2$  bei 100° hergestellte Verb. Oxydation von fein verteiltem Ni an der Luft lieferte ganz ungleichmäßige, schwarz bis grau gefärbte Prodd. — Zur Best. der dem bei verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen  $\text{NiO}$  beigemengten Verunreinigungen an höheren Oxyden, arbeiten Vff. eine Methode aus, welche auf der Rk. mit HJ ( $\text{KJ} + \text{HCl}$ ), die unter J-Abscheidung verläuft, beruht, u. bei völliger Ausschaltung des Luftsauerstoffes zufriedenstellende Ergebnisse ergab. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 58—62. Leipzig, Univ.) ULMANN.

Ellen Gleditsch und C. Chamié, *Beitrag zum Studium der chemischen Eigenschaften des Mesothorium 2 und des Actiniums*. Mesothorium 2 ( $\text{MsTh}_2$ ) wurde nach einer Methode von YOVANOVITCH aus Mesothorium 1 hergestellt. Da das  $\text{MsTh}_2$  fast immer

die seltenen Erden begleitet, wurden einige einfache Rkk. mit einem Gemisch von Cererden (I) u. einem solchen von Yttererden (II) angestellt.  $\text{MsTh}_2$  wurde 2 g von I u. 2 g  $\text{MgCl}_2$  beigegeben, die Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt u. das Mg in das Pyrophosphat verwandelt. Das gesamte  $\text{MsTh}_2$  geht mit den seltenen Erden in den Nd. Beim Zufügen zu einer Lsg. von II u.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Fälln mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Ausziehen des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit  $\text{NaOH}$  bleibt es ebenfalls im Nd. Eine Probe von I u. II als Sulfate mit  $\text{MsTh}_2$  zeigte beim Zugeben einer konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bis zum Verschwinden des Nd-Spektrums in der Lsg., daß nur noch 2,3–2,4% des  $\text{MsTh}_2$  in der Lsg. blieben. Beim Fälln einer Lsg. von I mit einer alkal. Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  bleibt das  $\text{MsTh}_2$  bei den Erden in Lsg., während das ausgefällte  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  vollkommen inakt. ist. Radiothorium geht dabei mit in den Nd. des  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . Die Hydroxyde von I würden in W. suspendiert mit  $\text{MsTh}_2$  versetzt. Beim Zufügen von  $\text{Br}_2$  geht das La u. mit ihm 87,4% des  $\text{MsTh}_2$  in Lsg. Diese Ergebnisse können auch auf Ac angewandt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 380–81.)

ENSZLIN.

**Fritz Ephraim und Gottfried Beck, Über Schwermetallvanadate und deren Ammoniakate.** Zur Darst. der sauren Schwermetallvanadate wurden jeweils die Sulfate mit saurem *Bariumvanadat* der Zus.  $2\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt. Die leichter l. Schwermetallsalze bleiben in Lsg., während sich  $\text{BaSO}_4$  abscheidet. Das erwähnte Ba-Salz wird durch Kochen von 30 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  mit 15 g  $\text{CaO}$  u. 200 g W., Versetzen mit konz.  $\text{HCl}$ , bis die Gelbfärbung eben noch vorhanden ist, u. 500 cem 2-n. Eg. u. Fälln dieser Lsg. mit  $\text{BaCl}_2$  erhalten. Es bildet lanzettförmige, dichromatfarbene Krystalle. *Trinickel-dekavanadat* ( $3\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht durch Umsetzung äquivalenter Mengen des Ba-Salzes mit  $\text{NiSO}_4$  auf dem Wasserbad bei 40° in wss. Lsgg. nach dem Filtrieren des  $\text{BaSO}_4$  u. Versetzen mit 15 cem A. u. 5 cem Ä. in Form eines schweren olivgrünen Öls, welches nach einiger Zeit zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Aus der wss. Schicht scheiden sich nur wenig gelbe Blättchen aus. Ausbeute 94%. Die Verb. verliert ihr Krystallwasser bei 220° u. wird dunkelbraun. In W. ist sie ll. *Dikobaltohexavanadat* ( $2\text{CoO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) wird analog der Ni-Verb. dargestellt. Ein Zusatz von A. ist unnötig, da sich nach der Filtration des  $\text{BaSO}_4$  große, glänzend braune, sechsseitige Blättchen ausscheiden, welche wahrscheinlich triklin sind. Es verwirrt leicht. Bei 200° ist alles Krystallwasser weggegangen, wobei schwarze Pseudomorphosen nach dem Hydrat auftreten. *Tricupriedekavanadat* ( $3\text{CuO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht auf Zusatz von viel Ä. zu der filtrierten Lsg. in Form von dünnen irisierenden Blättchen. Bei 220° entwässert ist es rotbraun. *Diberyllhexavanadat* ( $2\text{BeO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) ist in W. leichter l. als die anderen Salze. Auf Zusatz von A. tritt kein Nd. auf, erst auf Zugabe von Ä. bilden sich zwei Schichten, welche aber nicht krystallisieren. Erst beim Verdunsten des Lösungsm. bei 50° entstehen dunkelorange, hygroscopische Krystalle. Bei 220° sind sie entwässert, wobei sie erst schwarz, dann kaffeebraun werden. Nach der Entwässerung sind sie sehr hygroscopisch. *Dizinkohexavanadat* ( $2\text{ZnO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) bildet beim Zusatz von A. Öltropfen, aus denen sich dem Cu-Salz ähnliche dünne sechsseitige Blättchen abscheiden. Durch Behandlung von  $\text{ZnVO}_3$  mit  $\text{HNO}_3$  wurde ein Salz der Zus.  $3\text{ZnO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (*Trizinkodekavanadat*) erhalten. Das *Dicadmiumhexavanadat* ( $2\text{CdO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) bildet große, sechsseitige Krystalle von orangeroter Farbe u. dem Aussehen des Co-Salzes ohne Zusatz von A. u. Ä. *Dimanganohexavanadat* ( $2\text{MnO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) kann mit A. quantitativ gefällt werden. Das entstandene Öl krystallisiert nur schwer. Die Krystalle sind ähnlich dem Cu-Salz. Ein *Ferrovanadat* konnte nicht dargestellt werden. *Triplumbotetranavanadat* ( $3\text{PbO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht aus der 10%/ig. wss. Lsg. des Mn-Salzes mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  als swl. hellgelber Nd. Das *Dicalciumdekavanadat* ( $2\text{CaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) bildet dichromatfarbene Krystalle, welche beim Entwässern braun werden u. beim Hydratisieren wieder ihre alte Farbe erhalten. *Tristrontiumtetranavanadat* ( $3\text{SrO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht durch Zu-



tröpfeln einer Lsg. von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  zu  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ . Es ist krystallinisch. Die Pyrovanadate des Sr u. Ca zeigen große Löslichkeitsunterschiede. Das Sr-Salz ist bedeutend schwerer l., doch reicht der Unterschied zu einer quantitativen Trennung nicht aus. — Die *Ammoniakate* dieser Salze bilden sich bei Verwendung von gasförmigem  $\text{NH}_3$  nur sehr langsam. Rascher geht die Aufnahme des  $\text{NH}_3$  beim Digerieren mit fl.  $\text{NH}_3$ . Das *Nickelsalz* nimmt in entwässertem Zustand bei Zimmertemp. 14,7 Moll.  $\text{NH}_3$  auf, wobei es sich in ein grauvioletttes Pulver verwandelt. Bei  $94^\circ$  betrug der Gehalt noch 12 Moll.  $\text{NH}_3$  (Tetrammin). Erst bei  $125^\circ$  trat eine neue Gasentw. auf, welche nach der Überhitzung auf  $135^\circ$  weit unter die Anfangstemp. verfolgt wurde. Diese sank auf  $113^\circ$  bei 11 Moll.  $\text{NH}_3$ ; Es betrug der Gehalt an  $\text{NH}_3$  bei  $138^\circ$  7 Moll., bei  $160^\circ$  5,7 Moll., bei  $198^\circ$  4,4 Moll., bei  $214^\circ$  2,7 Moll. u. bei  $225^\circ$  2,6 Moll. Die Farbe war bei  $128^\circ$  rein gelb, bei  $198^\circ$  goldgelb u. bei  $214^\circ$  kupferbraun. Das *Cu-Salz* addierte 12,6 Moll.  $\text{NH}_3$ . Der Abbau setzte bei  $94^\circ$  ein. Es waren noch vorhanden bei  $120^\circ$  11 Moll. (dunkelgrün), bei  $170^\circ$  7 Moll., bei  $190^\circ$  6,3 Moll., bei  $215^\circ$  5,3 Moll. u. bei  $245^\circ$  2,8 Moll. (Monammin, braun). Beim *Co-Salz* ist die Aufnahme, wohl infolge der bei der Entwässerung auftretenden Veränderungen, gering. Das *Be-Salz* addierte nur sehr langsam 12 Moll.  $\text{NH}_3$  (Hexammin). Beim Abbau treten Zers. der weißen Substanz ein. Zwischen  $160^\circ$  u.  $220^\circ$  erfolgt der Abbau zum Triammin (ockerbraun). Zwischen  $260$  u.  $295^\circ$  entsteht das Monammin. Das *Zn-Salz* addiert 16 Moll.  $\text{NH}_3$ , von denen beim Stehen an der Luft 4 entweichen. Bei  $170^\circ$  besteht das Triammin, bei  $225^\circ$  das Diammin (braun) u. bei  $235^\circ$  das braune Monammin. Das *Mn-Salz* nimmt nicht ganz 12 Moll.  $\text{NH}_3$  auf. Die Geschwindigkeit der Aufnahme ist nach erfolgtem Abbau u. beim frischen Salz dieselbe. Das Hexammin ist graubraun, das Triammin rotbraun. Zwischen  $203^\circ$  u.  $210^\circ$  blieben noch 3 Moll.  $\text{NH}_3$ , bei  $240^\circ$  ist das Monammin ( $2\text{NH}_3$ ) erreicht. Das *Bleisalz* addiert ebenfalls ziemlich viel  $\text{NH}_3$ .  $2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  u.  $2\text{CaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$  sowie die entsprechenden *Be-Salze* nehmen kaum  $\text{NH}_3$  auf. Ebenso verhält sich das  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ . Bei  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist eine Rk. mit  $\text{NH}_3$  sicher. Es werden etwa 11,4%  $\text{NH}_3$  aufgenommen, wobei das Oxyd olivbraun wird. An der Luft scheint aber nur eine Verb. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit 1  $\text{NH}_3$  beständig zu sein. Die Art der Konst. der Verbb. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{NH}_3$  ist noch nicht aufgeklärt.  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  zersetzt sich bei 720 mm u.  $202^\circ$  unter B. einer Verb.  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ , welche sich unter Zers. bei  $305$ — $315^\circ$  zu einem schwarzen Reduktionsprod. umwandelt. Bei  $300^\circ$  entwässertes  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  addierte in fl.  $\text{NH}_3$  15 Moll.  $\text{NH}_3$  in 2 Tagen. Die Farbe wird dabei erst dunkelblau, dann blauviolett. Wird das  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  bei  $500^\circ$  entwässert, so addiert es schwieriger u. nicht mehr als 2,5 Moll.  $\text{NH}_3$ . (Helv. chim. Acta 9. 38—51. Bern, Univ.) ENSZLIN.

**Friedrich Emich**, *Einige weitere Bemerkungen über die Rubidium-(Cäsium-) Silber-Gold-Halogenide*. Vf. weist auf die beiden nachstehend referierten Arbeiten hin. Nach ERICH BAYER (Monatshefte f. Chemie 41. 223; C. 1921. II. 284) haben die von ihm dargestellten Triplechloride die Formel  $\text{X}_3(\text{Ag}_3\text{Au}_2)\text{Cl}_6$ , worin  $\text{X} = \text{Cs}$  oder  $\text{Rb}$  ist, u.  $\text{Ag}$  u.  $\text{Au}$  können sich in ihnen gegenseitig vertreten. Nach WELLS (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 476; C. 1923. I. 1265) kommt ihnen die Formel  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  bzw.  $\text{Rb}_6\text{Ag}_2\text{Au}_3\text{Cl}_{17}$  zu u. eine gegenseitige Vertretung von  $\text{Ag}$  u.  $\text{Au}$  ist nicht möglich. Diese Streitfrage wird nunmehr als zugunsten der Auffassung von WELLS entschieden erklärt. Ferner haben  $\text{Cs}$  u.  $\text{Rb}$  in diesen Verbb. keine Neigung, sich gegenseitig zu vertreten, sondern, wie VOGEL feststellte, kann durch einmalige Fällung einer  $\text{RbCl}$  u.  $\text{CsCl}$  enthaltenden Lsg. mit  $\text{AgCl}$  u.  $\text{AuCl}_3$  eines spektroskop.  $\text{Rb}$ -freie  $\text{Cs}$ -Verb. erhalten werden. — Die Halogenverbb. des  $\text{Ag}$  u. des einwertigen  $\text{Cu}$  bilden nach REICHEL Mischkrystalle, u. zwar krystallisieren  $\text{CuBr}$  u.  $\text{CuCl}$  aus  $\text{Ag}$ -Lsgg. stets  $\text{Ag}$ -haltig, dagegen enthalten aus  $\text{Cu}$ -Halogenidlsgg. krystallisierendes  $\text{AgBr}$  u.  $\text{AgCl}$  keine nachweisbare Mengen  $\text{Cu}$ -Halogenid. Am stärksten ist die Fähigkeit zur B. von Mischkrystallen beim  $\text{AgJ}$  u.  $\text{CuJ}$  ausgeprägt in Lsgg., die einen großen

Überschuß an HJ enthalten. (Monatshefte f. Chemie 46. 261—63. Graz, Techn. Hochschule.) R. SCHMIDT.

**Josef Vogel**, *Untersuchungen über die Rubidium-(Cäsium-)Silber-Gold-Halogenide.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden Titrationsverss. mit Lsgg. vorgenommen, die einerseits CsCl, HCl u. AgCl, andererseits CsCl, HCl u. AuCl<sub>3</sub> enthielten, wobei Ag u. Au in Form ihrer Chlorcäsiumdoppelsalze (CsAgCl<sub>2</sub>, CsAuCl<sub>4</sub>) angewandt wurden. Die zunächst für eine gegenseitige Vertretbarkeit von Au u. Ag in den gefällten Tripelchloriden sprechenden Resultate konnten auf Grund der Analyse nicht bestätigt werden. Diese weist auf eine konstante Zus. des Salzes hin, unabhängig davon, ob die Ag-Lsg. mit der Au-Lsg. oder umgekehrt titriert wird. — Zur Prüfung der Frage, ob sich Ag u. Au in anderen Verbb. vertreten können, wurde AgCl aus HCl bei Ggw. von AuCl<sub>3</sub> auskrystallisiert; das entstandene AgCl zeigte keinerlei Au-Rk. — Ferner wurde bromwasserstoffsäures Guanidin in HBr, der auch AgBr enthielt, gelöst u. mit AuBr<sub>3</sub> versetzt; das ausfallende Au-Salz erwies sich als Ag-frei. — Auf Grund des Löslichkeitsunterschiedes u. der Verschiedenheit der Krystallformen der beiden Cs- u. Rb-Tripelchloride wurde festgestellt, daß aus einer CsCl u. RbCl enthaltenden salzsäuren Lsg. durch einmalige Fällung mit AgCl u. AuCl<sub>3</sub> das Cäsiumtripelchlorid völlig Rb-frei abgeschieden wird. (Monatshefte f. Chemie 46. 265—71. Graz, Techn. Hochschule.) R. SCHMIDT.

**Erich Reichel**, *Beiträge zur Kenntnis der Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide.* (Vgl. EMICH, vorvorst. Ref.) I. *Chloride u. Bromide.* Zur Darst. der Krystalle wurde einmal das Cu-Halogenid aus Ag-halogenhaltiger Lsg. umkrystallisiert, im anderen Falle umgekehrt verfahren. Die Verss. wurden in HCl- bzw. HBr-Lsg. im Einschmelzrohr ausgeführt. Das aus cuprohalogenidhaltiger Lsg. erhaltene AgCl bzw. AgBr zeigte bei der mikrochem. Prüfung keinen nachweisbaren Cu-Gehalt. Beim Umkrystallisieren von CuCl u. CuBr aus AgCl- bzw. AgBr-haltiger Lsg. ergab sich dagegen eine geringe Löslichkeit der Ag-Halogenide in den Cu-Verbb., die bei den Bromiden größer als bei den Chloriden ist.

II. *Jodide.* Die Verss. wurden in analoger Weise wie bei den Chloriden u. Bromiden ausgeführt u. eine sehr weitgehende, wahrscheinlich vollkommene Mischbarkeit festgestellt. Zur Analyse wurde das Gemisch der Jodide in KCN gelöst u. Cu u. Ag gemeinsam kathod. abgeschieden, in verd. HNO<sub>3</sub> gelöst u. Ag mit HCl gefällt. Sämtliche Mischkrystalle haben einen gelben Farbton, der bei den AgJ-reichen Krystallen heller als bei den Cu-reichen ist. Die Prüfung der Mischkrystalle auf Homogenität ergab die geringste Inhomogenität bei den Endgliedern der Mischungsreihe, d. h. bei den Krystallen mit sehr hohen u. sehr niedrigen AgJ-Gehalten. — Bei Schmelzverss. mit darauffolgender Abkühlung wurden bei den Präparaten mit dem höchsten AgJ-Gehalt (88,85—73,60%) doppelbrechende Anteile festgestellt, was auf teilweise Entmischung zurückgeführt wird. — Mittels des Zustandsdiagramms des Zweistoffsystems CuJ-AgJ u. der Röntgenogramme beider Stoffe wurde festgestellt, daß aus HJ-Lsg. zwei Typen von Mischkrystallen entstehen, nämlich die  $\gamma$ -Mischkrystalle, die als isomorphe Mischung aus dem oberhalb 147° beständigen  $\alpha$ -AgJ u. bis 402° beständigen  $\gamma$ -CuJ anzusehen sind, u. die  $\beta$ -Mischkrystalle, die wahrscheinlich eine isomorphe Mischung aus dem unterhalb 147° beständigen  $\beta$ -AgJ u. dem von 402 bis 440° beständigen  $\beta$ -CuJ sind. Die große Mischbarkeit der Krystalle wird auf die Ähnlichkeit der Gitterverhältnisse zurückgeführt. — Sowohl am reinen CuJ wie bei einem Teil der Mischkrystalle wurde *Photoluminescenz* im ultravioletten Licht beobachtet. In den Mischkrystallen erfährt das ausgesandte Fluorescenzlicht mit steigendem AgJ-Gehalt eine Intensitätsverminderung an den Lichtarten extremer Wellenlängen u. eine Vermehrung an solchen der mittleren gegenüber dem reinen CuJ. (Monatshefte f. Chemie 46. 355—82. Graz, Techn. Hochschule.) R. SCHMIDT.



## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**W. Lawrence Bragg und G. B. Brown**, *Die Krystallstruktur des Chrysoberylls*. An einem kleinen Krystall wurden nach der Reflexionsmethode 80 Aufnahmen der verschiedenen Flächen gemacht, aus denen sich ergibt, daß das Mineral ein einfaches orthorhomb. Raumgitter mit 4 Molekülen  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  im Elementarkörper u. den Abständen  $a = 4,420 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,390 \text{ \AA}$  u.  $c = 5,470 \text{ \AA}$  besitzt. Es gehört der Symmetriegruppe  $V_h^{16}$  an. Die Lage der Be-Atome konnte nicht festgestellt werden, da die Reflexe derselben zu schwach sind. Die O-Atome bilden ein geschlossenes hexagonales Gitter. Der nächste Abstand zweier O-Atome beträgt  $2,7 \text{ \AA}$ . Die Al-Atome liegen in den Zwischenräumen zwischen 6 O-Atomen, u. zwar die Hälfte als Symmetriezentren mit keinem Freiheitsgrad u. die andere auf den Reflexionsebenen. Ihre Lage wird durch 2 Parameter bestimmt. Durch die Al-Atome wird das Gitter der O-Atome etwas deformiert, doch macht diese Dislokation wahrscheinlich nicht mehr als  $0,2 \text{ \AA}$  aus. Der Unterschied vom Spinell liegt in der Anordnung der O-Atome, welche bei letzterem ein kub. Gitter besitzen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **110**. 34—63. Manchester, Univ.) ENSZLIN.

**L. S. Ramsdell**, *Vorläufiger Bericht über die Krystallstruktur einiger metallischer Sulfide*. Silberglanz hat nach Röntgenunterss. an Pulvern von künstlichem  $\text{Ag}_2\text{S}$  keine kub. Atomanordnung. Zinnober u. Covellin geben verschiedene Röntgenbilder. Ullmanit hat Pyritstruktur mit einer Kantenlänge von etwa  $5,91 \text{ \AA}$ . (Amer. Mineralogist **10**. 67. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 6—7. Ref. W. EITEL.) ENSZ.

**E. Billows**, *Über Schwefelkrystalle, die den Anglesit und Bleiglanz von Monteponi begleiten*. Beschreibung der den Anglesit u. Bleiglanz begleitenden Schwefelkrystalle u. Angabe der kristallograph. Daten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 563 bis 567. 1925.) GOTTFRIED.

**Fr. Ulrich**, *Beitrag zur Kenntnis der Eisen- und Tonerdephosphate*. In den verlassenen Fe- u. Mn-Erzgruben des Eisengebirges wurden verschiedene Phosphatminerale gefunden, deren jüngstes der Vivianit ist. Fouchérit u. Vaskegit sind die nächst älteren. Letzterer bildet nierenförmige Gebilde der Härte 2. D. 1,92. Er ist isotrop u. hat die Lichtbrechung  $1,504 (\text{Na})$ . Delavauxit ist ein kastanienbraunes bis ziegelrotes, isotropes Mineralgel. Härte 2,5. D. 1,815—1,999. Lichtbrechung  $(\text{Na}) 1,726$ . Destinezit bildet weiche licht gelbgraue Konkretionen. Außerdem kommt noch Variscit in Nestern u. Überzügen vor. (Rozprawy České Akademie **31**. Kl. 2. Nr. 10; Franz. Resumé im Bl. intern. de l'Ac. de Sc. de Bohême 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 31—35. Ref. FR. ULRICH.) ENSZLIN.

**V. Veselý**, *Chemische Zusammensetzung einiger Minerale von Chvaletice und Litošice*. Analysen der im vorst. Ref. angegebenen Mineralien. Delavauxit hat das Molverhältnis  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O} = 2:1:9$ . Für Destinezit ist das Verhältnis  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:1:2:13$ . Weiter sind die Analysen des Diallogits von Chvaletice u. Litošice, des Pyrrhosiderits u. Stülpnosiderits von Chvaletice angegeben (Rozprawy České Akademie **31**. Kl. 2. Nr. 9. Sep. 9 Seiten; Franz. Resumé im Bl. intern. de l'Acad. de Sc. de Bohême 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 35—36. Ref. FR. ULRICH.) ENSZ.

**V. Veselý**, *Chemische Zusammensetzung des Variscits von Železník*. Der Variscit zeigt nach Abzug des unl. Rückstands das Molverhältnis  $\text{R}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O} = 1:1:4,6$ , worin  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bedeuten. SCHALLER hat für kristallisierten Variscit das Verhältnis  $1:1:4$  gefunden. (Časopis Národního muzea v Praze **1923**. Sep. 1 S.; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 36—37. Ref. FR. ULRICH.) ENSZLIN.

**E. S. Larsen und W. T. Schaller**, *Die Identität des Variscits und Peganits und die dimorphe Form Metavariscit*. Eine sorgfältige Prüfung ergab, daß das ursprünglich als Variscit beschriebene Mineral von den andern Varietäten der Variscite u. Peganite verschieden ist. Es wird deshalb Metavariscit genannt u. ist rhomb. mit  $a:b:c =$

0,8944:1:1,0919 u. der Lichtbrechung  $\alpha = 1,551$ ,  $\beta = 1,558$  u.  $\gamma = 1,582$ . Er hat die Zus.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u. die D. 2,54. Alle andern Mineralien gehören der Spezies *Variscit* an (sowohl die *Variscite* wie die *Peganite*). Der *Lucinit* ist ebenfalls zu streichen. Der *Variscit* ist rhomb. mit  $a:b:c = 0,8729:1:0,9788$  u.  $\alpha = 1,562$ ,  $\beta = 1,583$  u.  $\gamma = 1,590$ . Die chem. Zus. ist die gleiche wie die des *Metavariscits*. (Amer. Mineralogist 10. 23—28. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 37—38. Ref. W. EITEL.) ENSZ.

**N. Lestschenko**, *Über Uranmineralien aus Lotsmanskaja Kamenka bei Jekaterinoslaw und Khutor Golowin bei Shitomit und ihre Radioaktivität*. Die beiden Uranmineralien, von denen das erste nicht näher bestimmt werden konnte, stammen aus Pegmatiten. Ersteres wird von Mineralsäuren unter Gasentw. angegriffen. Es ist citronengelb u. stark radioakt. (50% der Radioaktivität der Pechblende). Der *Wikit* ist olivbraun bis dunkelbraun. Härte 5. Strich hellgelb. Mikrochem. wurden U, Th, Si, Fe u. Nb (?) nachgewiesen. Seine Radioaktivität beträgt 60% der des Uranpecherzes. (Nachr. des Berginstituts Jekaterinoslaw 19. 171—75; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 48. Ref. PETER TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

**Earl V. Shannon**, *Einige Mineralien aus der Kensington Glimmer-Mine, Montgomery County, Maryland*. Die in dem Pegmatit vorkommenden Mineralien Feldspat, Beryll, Apatit, seltene Erdmineralien, Spessartit mit 34,40% MnO werden kurz beschrieben. Der Pegmatit ist anders geartet, als die sonst in der dortigen Gegend auftretenden Pegmatite. (Amer. Mineralogist 11. 35—37.) ENSZLIN.

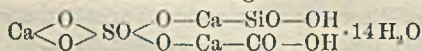
**John Parry und F. E. Wright**, *Afwillit, ein neues wasserhaltiges Calciumsilicat von Dutoitspan, Kimberley, Südafrika*. *Afwillit* wurde in einem Doleriteinschluß gefunden. Zus.  $2\text{H}_2\text{CaSiO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Er ist monoklin mit dem Achsenverhältnis  $a:b:c = 2,097:1:2,381$  u.  $\beta = 98^\circ 26'$ . Brechungsexponenten für Nap  $\alpha = 1,6169$ ,  $\beta = 1,6204$  u.  $\gamma = 1,6336$  u. für die grüne Hg-Linie  $\alpha = 1,6201$ ,  $\beta = 1,6236$  u.  $\gamma = 1,6366$ . (Geophys. Labor. Carnegie Inst. of Washington, Nr. 553; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 23—24. Ref. A. BRAUNS.) ENSZLIN.

**Earl V. Shannon**, *Benjaminit, ein neues Sulfosalzmineral der Klaprothitgruppe*. Das Mineral von Round Mountain, Nye Cy, Nev., tritt in einer Quarzader unregelmäßig verteilt auf. Es ist grau metall. glänzend. Härte 3,3—3,5. Ll. in h. konz.  $\text{HNO}_3$  u. HCl. Zus.  $2\text{PbS} \cdot (\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Proceed. of the Unit. St. Nat. Mus. 65. 1—9; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 22—23. Ref. A. BRAUNS.) ENSZLIN.

**E. V. Shannon**, *Barrandit von Manhattan, Nevada*. Der *Barrandit* wurde in einem Kontakt von Kalk gegen Rhyolith als amorphes undurchsichtiges Mineral gefunden. U. Mk. ist er feinkristallin. Härte 2. Lichtbrechung 1,640. Er ist gelblichbraun u. hat die Zus.  $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . (Amer. Mineralogist 8. 182—84. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 40—41. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**E. T. Wherry**, *Bentonit als ein eindimensionales Kolloid*. Unter eindimensionalen Kolloiden werden solche verstanden, welche in ihrer Flächenausdehnung makroskop. Dimensionen, aber nur molekulare Dicke haben. Es gelingt, solche Krystalle von p-Toluidin u. Spaltblättchen von Glimmer herzustellen. *Bentonit* bildet ebenfalls solche Kryställchen. Er entsteht bei der Entglasung von vulkan. Gläsern in Aschen u. Tuffen u. hat mit den Kolloiden das hohe Adsorptionsvermögen gemein. In feuchtem Zustand wird er plast. u. quillt auf. Auf dem Adsorptionsvermögen, welches eine Folge der großen Oberflächenwrkg. wenigstens in einer Richtung ist, beruht seine Eignung zum Enthärten von W. (Amer. Mineralogist 10. 120—23. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 11—12. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**E. T. Wherry**, *Bemerkungen über Minetesit, Thaumassit und Wavellit*. *Mimetesit* von Tintic Distrikt, Utah, ist farblos, spitznädig u. zeigt eine ungewöhnlich krystallograph. Ausbildung. Für den *Thaumassit* schlägt Vf. die Konstitutionsformel:





vor, welche seine B. u. die Bindung des W. als Krystall-( $14\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. Konst.-W. ( $1\text{H}_2\text{O}$ ) gut wiedergibt. *Wavellit* hat das Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,559:1:0,405 \pm 0,005$ . (Proceed. U. S. Nat. Mus. 54. 373—81. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 27. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**E. T. Wherry**, *Bemerkung über die Konstitution des Cöroleofibrits*. Vf. gibt dem von HOLDEN beschriebenen Mineral die Formel  $\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{AsO}_4) \cdot 9\text{Cu}(\text{OH})$ . Er faßt es als ein Trichlorkupferarseniat mit neun Molekülen „Krystall-Kupferhydroxyd“ auf. (Amer. Mineralogist 7. 145. 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 43. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**Alfred Schoep**, *Neue Versuche über den Dewindtit: Doppelbrechung, chemische Zusammensetzung und Entwässerung dieses Minerals. Vergleich mit dem Dumontit*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 347—54. 1925. — C. 1925. II. 1022.) ENSZLIN.

**William F. Foshag**, *Die Identität des Newtonits mit dem Alunit*. Nach den Unters. soll der von BRACKETT u. WILLIAMS (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 42. 11. [1890]) beschriebene *Newtonit* mit dem *Alunit* identisch sein. Es wurde eine Probe desselben Fundorts analysiert u. eine ganz andere Zus., aber sonst gleiche Eigenschaften gefunden. Der Name *Newtonit* ist daher zu streichen. (Amer. Mineralogist 11. 33—35.) ENSZLIN.

**William F. Foshag**, *Radialstrahliger Chrysotil von Franklin Furnace, New Jersey*. Das Mineral ist licht haarbraun mit  $\alpha = 1,546$ ,  $\beta = 1,550$  u.  $\gamma = 1,557$  (je  $\pm 0,003$ ). In den 7,5 mm langen Fasern ist etwas Calcit eingeschlossen, welcher sich durch Citronensäure entfernen läßt. Vf. ist der Ansicht, daß der Chrysotil durch Verdrängung des Calcits durch Lsgg. entstanden ist. (Amer. Mineralogist 11. 38—39.) ENSZLIN.

**J. H. C. Martens**, *Scorodit von Putnam County, New York*. *Scorodit* wurde als Umwandlungsprod. des Arsenkieses in einer alten Arsenkiesgrube von Pind Pond, Putnam Co., gefunden. Härte 2, D. 2,70—2,86 u. mittlere Lichtbrechung 1,775. (Amer. Mineralogist 9. 27—28. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 41. Ref. W. EITEL.) ENSZ.

**Earl V. Shannon** und **Esper S. Larsen**, *Ein merkwürdiger manganhaltiger Serpentin von Franklin Furnace*. Das Mineral ist rotbraun u. erinnert an dichten Granat. Härte 5,5. Durch schwere Lsgg. getrennt ist das Pulver goldbraun. Eine Analyse zeigt, daß es zu den Serpentininen mit einem Gehalt von 7,57% MnO zu rechnen ist. Seine Lichtbrechung beträgt  $\alpha = 1,561$ ,  $\beta = 1,567$  u.  $\gamma = 1,568$ . (Amer. Mineralogist 11. 28—30.) ENSZLIN.

**A. F. Rogers** und **R. D. Reed**, *Sand-Calcitkrystalle von Monterey County, California*. Beschreibung der bei Cholame Hills im Nordwesten Montereys gefundenen Sandcalcite, welche seltene Verwachsungen zeigen. (Amer. Mineralogist 11. 23 bis 28.) ENSZLIN.

**T. L. Walker** und **A. L. Parsons**, *Die Arseniate des Kobalts, Nickels und Eisens, welche in den silberhaltigen Adern in Cobalt, Ontario, beobachtet werden*. (Vgl. S. 42.) Die rosarote „Kobaltblüte“ ist wahrscheinlich ein Gemenge von Erythrit mit etwas Annabergit. In diesen Mischungen treten je nach dem Verhältnis Ni:Co pfirsichblütenrote bis grünlichweiße Varietäten auf. Die ersteren enthalten 34,11% Co u. 0,52% Ni, die letzteren 3,40% Co u. 33,82% Ni. Ein Zwischenglied mit 6,43% Co u. 29,30% Ni ist weiß, ein anderes mit 16,33% Co u. 17,37% Ni blaßrosa. In einer rosaroten Blüte wurde ein tief bernsteinbraunes, harzglänzendes Mineral der Zus.  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  gefunden, welches als *Ferrisymplessit* bezeichnet wurde, da es als Oxydationsprod. des Symplessits aufzufassen ist. Letzterer hat die Zus.  $3\text{FeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Der *Ferrisymplessit* hat die Lichtbrechung 1,65 u. ist stark doppelbrechend. (Contrib. to Canad. Mineral. 1924. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. 17. 13—17. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 41—42. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**T. L. Walker** und **A. L. Parsons**, *Pegmatitminerale von Neu Ross, Neuschottland*. Es werden *Albit*, *Amblygonit*, *Manganapatit*, *Lepidolith* u. *Zinnwaldit* beschrieben.

(Contrib. to Canad. Min. 1924. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. 17. 46—50. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 56—57. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**W. F. P. Mc Lintock**, *Über das Vorkommen von Petalit und pneumatolitischen Apatit in dem Meldon Aplit, Okehampton, Devonshire.* (Mineral Magazine 20. 140—50. 1923.; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 57—58. Ref. K. BUSZ.) ENSZLIN.

**J. H. S. Washington**, *Die Rhyolithe von Lipari.* Petrograph. Beschreibung der in der amerikanischen Literatur Rhyolithe genannten Liparite von Lipari. (Boll. soc. geol. It. 39. 141—59. 1920; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 92—95. Ref. K. WILLMANN.) ENSZLIN.

**T. L. Walker**, *Uraninit von Cardiff Township, Ontario.* Der Uraninit wird in rötlich-gelben Würfeln oder Oktaedern mit rauen Oberflächen in den Pegmatiten von Cardiff, Haliburton Co. gefunden. D. 9,082. Er enthält neben 11,40% Th auch 0,35% He. Die Gasabgabe erfolgt bereits beim Pulverisieren. Nach dem He-Gehalt berechnet sich das Alter auf  $271 \cdot 10^6$  Jahre, nach dem Pb-Gehalt zu  $1239 \cdot 10^6$  Jahre (im Original fälschlich  $1,239 \cdot 10^6$ ). (Contrib. to Canad. Min. 1924. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. 17. 42—45. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 47—48. Ref. W. EITEL.) EN.

**T. L. Walker**, *Das Alter einiger kanadischer Pegmatite.* Das Alter der radionaktiven Mineralien läßt sich aus dem Gehalt Pb-U-Th nach der Formel:

$$\text{Alter} = \frac{\text{Pb}}{\text{U} + 0,38 \text{ Th}} \cdot \frac{1}{1,21} \cdot 10^{10}$$

berechnen. Es fällt zu hoch aus, wenn primär schon Pb enthalten war. Andererseits liefert das Verhältnis He/U gewöhnlich zu niedrige Werte. Das Alter der Greenvilleserie berechnet sich so mindestens zu 623 Millionen Jahren u. höchstens zu 1580 Millionen Jahren. Es werden in einer Tabelle die Werte für verschiedene Uranmineralien zusammengestellt. (Contrib. to Canad. Mineral. 1924. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. 17. 51—54. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. 1926. I. 58—59. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**Edward H. Orser**, *Kirkeland-See: Ontarios zweites Goldgebiet.* Beschreibung der sedimentären Lagerstätte, ihres Abbaus, der Aufbereitung der Erze u. der Produktion. (Engin. Mining Journ.-Press 121. 317—23. Swastika, Ont.) ENSZLIN.

**Samuel G. Gordon**, *Bergbau auf Kryolith in Grönland.* Beschreibung der geolog. Lagerung u. des Abbaus des einzigen natürlichen Kryolith-V. der Erde. (Engin. Mining Journ.-Press 121. 236—40.) ENSZLIN.

**E. Blanck und A. Rieser**, *Über die chemische Veränderung des Granits unter Moorbedeckung. Ein Beitrag zur Entstehung des Kaolins.* Es werden die durch Bedeckung mit Moorboden u. durch Verwitterung an der Luft entstehenden Prodd. der Brockengranite untersucht u. festgestellt, daß zwischen beiden Verwitterungsarten kein wesentlicher Unterschied besteht. Vff. glauben nicht, daß durch Moorbedeckung eine Kaolinisierung des Granits hervorgerufen wird, sondern daß die aus der Zers. von organ. Stoffen sich bildende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Gesteine bleicht u. umwandelt. (Chemie der Erde 2. 15. BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 49—51. Ref. GIESECKE.) ENSZ.

**Hiram W. Hixon**, *Chlor als ein magmatisches Lösungsmittel für Metalle.* Erwiderung auf die Arbeiten von FREEMAN u. SPURR (vgl S. 1521 u. 1522).  $\text{Na}_2\text{S}$  setzt sich mit  $\text{CO}_2$  in Ggw. von W. zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{S}$  um, u. da im Magma immer  $\text{CO}_2$  vorhanden ist, so kann  $\text{Na}_2\text{S}$  in solchen Lsgg. nicht bestehen. Vff. nimmt an, daß das Cl mit den Metallen flüchtige Verbb. bildet, welche durch die Gesteine diffundieren u. erst bei niedrigeren Temp. u. bei Anwesenheit von W. mit  $\text{H}_2\text{S}$ , welcher sich aus  $\text{SO}_2$  u.  $\text{H}_2$  bildet, unter B. von Sulfiden reagieren. Die Ausfüllung von Klüften mit Quarz u. Calcit kann nur durch alkal. Lsgg. geschehen. (Engin. Mining Journ.-Press 121. 249. Cannes, Frankreich.) ENSZLIN.

**Fritz Klauder**, *Über die im Buntsandstein wandernden Verwitterungslösungen in ihrer Abhängigkeit von äußeren Einflüssen.* Es werden die Verwitterungslsgg. der



sächs.-böhm. u. Pfälzer, Buntsandsteine untersucht u. auf ihren hohen prozentualen Gehalt an  $\text{SO}_3$  hingewiesen. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist als Hauptagens der Verwitterung anzusehen. Die Konz. ist in den tieferen Schichten größer als in den oberen. (Chemie der Erde 2. 49. BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 51—53. Ref. GIESECKE.) ENSZLIN.

**Ch. Lormand**, *Chemische Analyse des Wassers von Capvern*. Die Quelle von Capvern (Oberpyrenäen) ist eine reine Gipsquelle mit einem sehr geringen Gehalt an Alkalien u. Cl. Ihr Glührückstand aus 1000 g W. beträgt 1,5406 g. Die Radioaktivität beträgt 0,405 Millimikrocurie pro Liter, die  $p_{\text{H}} = 8$  u. die Temp.  $23,8^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 404—06.) ENSZLIN.

**Rey**, *Über ein Auffangen von Mineralwasser durch die Methoden der sogenannten reziproken hydrostatischen Drucke*. Die Methode beruht auf der Trennung von spezif. verschiedenen schweren Fl. beim ruhigen Stehen. Die Schwefelquellen von Challes-Eaux (Savoyen) zeigen innerhalb der Fassung einen konstanten Zulauf von Süßwasser, welches sich, soweit es sich nicht mit dem Mineralwasser mischt, an der Oberfläche ansammelt u. dadurch das Mineralwasser vor Oxydation durch Luft schützt. Beide Schichten haben besondere Ausläufe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 230 bis 32.) ENSZLIN.

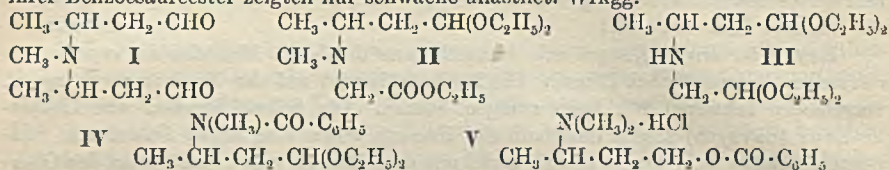
**H. Buisson** und **C. Jausseran**, *Über die Schwankungen des Ozongehaltes in der oberen Atmosphäre*. Die Begrenzung des Sonnenspektrums nach der ultravioletten Seite hin wird nach FABRY u. BUISSON (Journ. de Phys. [6] 2. 197 [1921]) durch die Absorption der Strahlen durch das Ozon hervorgerufen, so daß es möglich ist, die Schichtdicke des Ozons zu bestimmen. Vff. haben nun die Veränderung des Ozongehalts in den Monaten August u. September 1925 in Dignes (600 m hoch) verfolgt u. Schwankungen gegen den angegebenen Wert (0,3 cm) von 0,045 cm gefunden. Der Ozongehalt erwies sich unabhängig vom Barometerstand. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 232—34.) ENSZLIN.

**G. P. Merrill**, *Bemerkungen über den Meteor von Colby, Wisconsin*. Der Stein fiel am 4. 7. 1917 bei Colby, Clark County, in 2 Stücken. Er besteht zu 91,415% aus mineral. Stoffen, zu 0,995% aus metall. u. zu 7,590% aus Troilit u. ist dicht feinkörnig mit kleinen Chondren u. schwarzen Adern. Als Mineralien treten außer Troilit Olivin, Eumatit, etwas Maskelynit, Merrillit u. Chromit auf. (Proceed. U. S. Nat. Mus. 67. Art. 2. 1925. 3 S.; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 61—62. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

## D. Organische Chemie.

**C. Mannich** und **Ph. Horkheimer**, *Über Abkömmlinge des  $\beta$ -Aminobutyraldehyds und des  $\beta$ -Aminobutylalkohols*. Es wird Crotonaldehyd als Ausgangsmaterial für  $\beta$ -Aminoaldehyde benutzt. Die ursprüngliche Absicht, aus Methylamin u. 2 Moll. Crotonaldehyd einen Methyldiaminoaldehyd I zu erhalten, konnte nicht durchgeführt werden. Bei direkter Rk. zwischen verschiedenen Basen bzw. deren Salzen u. freiem Crotonaldehyd konnten keine einheitlichen Körper isoliert werden. Die dabei entstandenen bas. Öle siedeten ganz inkonstant u. verharzten in kurzer Zeit. Dagegen entstanden Aminoacetale bei Rk. von alkoh.  $\text{NH}_3$ , Methylamin, Dimethylamin, Diäthylamin u. Piperidin mit  $\beta$ -Chlorbutyracetal. Die Rk. erfolgt nur bei großem Überschuß von Base u. langem Erhitzen auf  $120$ — $130^\circ$ , bzw.  $150^\circ$  für Diäthylamin u. Piperidin. Ausbeute 20% (bei  $\text{NH}_3$ ) bis 80% (Methylamin).  $\beta$ -Brombutyracetal erwies sich für die Rk. als zu empfindlich. Die weitere Umsetzung von  $\beta$ -Methylaminobutyrcetal mit einem weiteren Mol.  $\beta$ -Chlorbutyracetal zu  $\beta$ -Methylaminodibutyrcetal gelang nicht, dagegen ließ sich die Verb. mit Estern halogensubstituierter Säuren (Chloressigester u.  $\beta$ -Chlorpropionsäureester) glatt zur Rk. bringen. Bei der Zers. des Rk.-Prod. (II) aus  $\beta$ -Methylaminobutyrcetal u. Chloressigester mit konz. HCl entstand Sarkosin. Zu  $\beta$ -Alkoholen wurden folgende Acetalbasen gespalten:  $\beta$ -Methylaminobutyrcetal,

$\beta$ -Dimethylaminobutyrcetal,  $\beta$ -Diäthylaminobutyrcetal u.  $\beta$ -Piperidinobutyrcetal. Die durch Einw. stark gekühlter HCl entstandenen Chlorhydrate der Aminoaldehyde, welche letztere sich nur als Sirupe erhalten ließen, wurden ohne weitere Reinigung mit Na-Amalgam bei essigsaurer Rk. reduziert. Aus der alkal. gemachten Rk.-Fl. konnten mit W.-Dampf die  $\beta$ -Alkoholbasen abdest. werden. Ihr Kp. lag regelmäßig 15–20° tiefer als der der zugehörigen Acetalbasen. Erhalten wurden  $\beta$ -Methylamino-,  $\beta$ -Dimethylamino-,  $\beta$ -Diäthylamino- u.  $\beta$ -Piperidinobutylalkohol. Die Chlorhydrate ihrer Benzoesäureester zeigten nur schwache anästhet. Wrkgg.

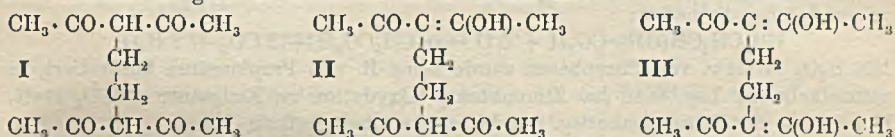


Versuche.  $\beta$ -Brombutyrcetal,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$ , aus HBr-gesätt. A. u. Crotonaldehyd durch Stehenlassen in der Kälte (10 Min.). Sehr zers. Fl. Kp.<sub>12</sub> 80–83°. — Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}$  (III) aus  $\beta$ -Chlorbutyrcetal u. Aminoacetal im Bombenrohr bei 125° (12 Stdn.). Fl. von stark bas. Geruch. Kp.<sub>11</sub> 140–145°. Ausbeute ca. 40%. Nicht ganz rein erhalten. —  $\beta$ -Aminobutyrcetalchlorhydrat,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$ , aus 1 Vol.  $\beta$ -Chlorbutyrcetal mit 10 Voll. k. gesätt. alkoh.  $\text{NH}_3$  im Autoklaven bei 120 bis 130° (14 Stdn.). Ausbeute bis 20%. Die freie Base ist mischbar mit W., A. u. PAc. Zusatz von alkoh. HCl im Unterschluß gibt die Verb. Nadelchen aus Aceton + Ä. F. 74°. —  $\beta$ -Benzylidenaminobutyrcetal,  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Öl, Kp.<sub>12</sub> 140°. Ausbeute 80%. —  $\beta$ -Methylaminobutyrcetal,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , Öl, Kp.<sub>12</sub> 77–79°. Ausbeute 70%. Riecht bas., ist mischbar mit W. Chlorhydrat,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl}$ , am besten als Nebenprod. der Umsetzung mit Chloressigester. Weiche, hygroskop. u. gegen Säuren äußerst empfindliche Nadeln aus Aceton + Ä. —  $\beta$ -Methylaminobutyraldehyd konnte nur als Sirup erhalten werden. Goldsalz,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ONCl}_4\text{Au}$ . Krystalle aus HCl-haltigem W., F. 96°. —  $N$ -Benzoylverb. des  $\beta$ -Methylaminobutyrcetals,  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$  (IV) Sirup. — Verb.  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$  (II) aus 2,5 Moll.  $\beta$ -Methylaminobutyrcetal u. 1 Mol. Chloressigester durch Stehenlassen nach Erwärmung auf 40° (30 Min.) Fl. von stechendem Geruch, Kp.<sub>13</sub> 133–135°. Unl. in W., Ausbeute 80%. Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}$  aus 2,5 Moll.  $\beta$ -Methylaminobutyrcetal u. 1 Mol.  $\beta$ -Chlorpropionsäureester. Stechend riechendes Öl, Kp.<sub>13</sub> ca. 150°. Unl. in W., zers. sich bei 10 Stdn. Erhitzen im Bombenrohr auf 200° ca. zur Hälfte u. bildet  $\beta$ -Methylaminobutyrcetal u. ein N-freies, ungesätt. Öl vom Kp.<sub>15</sub> ca. 100°, das nicht näher untersucht wurde. Verss., die Verb. durch Einw. von Kondensationsmitteln zum Ringschluß zu bringen, waren, wie bei der vorst. Verb., erfolglos. —  $\beta$ -Methylaminobutylalkohol,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}$ , Öl, Kp.<sub>14</sub> 65°. L. in W. Wird bei längerem Stehen dickfl. —  $\beta$ -Dimethylaminobutyrcetal,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Aminartig riechende Fl., Kp.<sub>15</sub> 92°. Ausbeute 50%. Jodmethylat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{NJ}$ , Krystalle aus A. + Ä., F. 133°. —  $\beta$ -Dimethylaminobutyraldehyd. Chlorhydrat aus dem Acetal u. konz. HCl bei –10°. Sirup. Goldsalz,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ONCl}_4\text{Au}$ . Gelbe Nadeln aus verd. HCl, F. 172°. —  $\beta$ -Dimethylaminobutylalkohol,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}$ , Öl. Kp.<sub>14</sub> 78°. L. in W. Ausbeute 30 bis 35% der Theorie. Goldsalz, Krystalle aus verd. HCl, F. 130–132°. Jodmethylat,  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{ONJ}$ . Blättchen aus A., F. 242°. Benzoesäureesterchlorhydrat (V),  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NCl}$ , Krystalle aus Essigester, F. 105°, ll. in W., A. u. Aceton. Kaum anästhesierend. —  $\beta$ -Diäthylaminobutyrcetal,  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$ , aus gleichen Teilen  $\beta$ -Chlorbutyrcetal u. Diäthylamin im Bombenrohr (155–160°, 20 Stdn.) Aus 20 g Acetal 3,5 g. Fl. Kp.<sub>15</sub> 105°. Swl. in W. Jodmethylat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{NJ}$ . Krystalle aus absol. A. + Ä., F. 98 bis 100°. —  $\beta$ -Diäthylaminobutyraldehyd. Chlorhydrat u. Goldsalz konnten nicht kristallisiert erhalten werden. —  $\beta$ -Diäthylaminobutylalkohol,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}$ . Öl, Kp.<sub>13</sub> 85°. Wl. in W., Ausbeute 45% der Theorie. Bildet krystallin. Goldsalz u. festes Jodmethylat.



*Benzoessäuresterchlorhydrat*,  $C_{15}H_{24}O_2NCl$ , Krystalle aus trockenem Aceton. F. 161°. Deutlich anästhesierend. — *β-Piperidinobutyrylacetat*,  $C_{13}H_{27}O_2N$ , Öl von eigenartigem Geruch. Kp.<sub>13</sub> 125—135°, da wohl noch piperidinhaltig. Unl. in W. *Jodmethylat* krystallisiert nicht. — *β-Piperidinobutyraldehyd*. Goldsalz,  $C_9H_{18}ONCl_4Au$ . Krystalle aus verd. HCl, F. 97°. — *β-Piperidinobutylalkohol*,  $C_9H_{18}ON$ , Öl, Kp.<sub>15</sub> 110°. Unl. in W., Ausbeute 40% der Theorie. Goldsalz, F. 81°. *Jodmethylat*,  $C_{10}H_{22}ONJ$ . Krystalle aus A. + Aceton, F. 112°. — *Benzoessäuresterchlorhydrat*,  $C_{16}H_{24}O_2NCl$ . Nadelchen aus trockenem Aceton, F. 159°. Deutlich anästhesierend. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 167—80. Frankfurt a. M., Univ.) HARMS.

Gilbert T. Morgan und Cyril James Allan Taylor, *Keto-Enolisomerie des Äthylenbisacetylacetons*. Vff. haben von dem aus Na-Acetylaceton u. Äthylendibromid zugänglichen Äthylenbisacetylaceton drei isomere Formen hergestellt, u. zwar das *keto-Äthylenbisacetylaceton* (I), eine leicht fl., farblose Verb., welche in alkohol. Lsg. mit  $FeCl_3$  nur langsam eine violette Färbung gibt, das *mono-enol-Äthylenbisacetylaceton* (II), Krystalle vom F. 99°, in alkohol. Lsg. mit  $FeCl_3$  sofort eine tiefviolette Färbung, u. das *dienol-Äthylenbisacetylaceton* (III), Krystalle vom F. 140—143°, mit  $FeCl_3$  sofort violette Färbung. III ist an der Luft unbeständig, der F. sinkt schnell auf 100—110°. Mit überschüssigem Hydroxylamin liefern I u. II stereoisomere *Tetraoxime*, im Falle II lagert demnach das Reagens die Enolform zur Ketoform um.

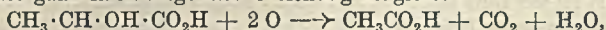


Versuche. Na-Acetylaceton liefert mit Äthylendibromid zur Rk. gebracht u. das Reaktionsprod. bei 3—5 mm fraktioniert destilliert eine Reihe von Fraktionen, welche sich wie folgt auflösen lassen. Fraktion 80—100° enthält das *keto-Äthylenbisacetylaceton*,  $C_{12}H_{18}O_4$  (I), Kp.<sub>20</sub> 97—99°. Fraktion 120—130° enthält ein *Dehydrierungsprod.* des Äthylenbisacetylacetons,  $C_{24}H_{30}O_5 = 2C_{12}H_{18}O_4 - 3H_2O$ , aus A. hexagonale Platten, keine Farbkr. mit  $FeCl_3$ . Fraktion 170—220° enthält *enol-Äthylenbisacetylaceton*,  $C_{12}H_{18}O_4$  (II), aus Bzl. F. 99—100°, *Cu-Salz*. Die Mutterlaugen von II liefern mit ammoniakal. Cu-Acetat über das Cu-Salz das *di-enol Äthylenbisacetylaceton*,  $C_{12}H_{18}O_4$  (III), F. 140—143°, *Cu-Salz*, Zers. bei 250°, unl. in allen organ. Lösungsm. Die Titration mit alkoh.  $\frac{1}{10}$ -n. Br liefert für I Anwesenheit von nur 0,8% Enolform, für II Vorliegen der reinen Mono-enolform, für III dagegen ein Gemisch von ca. 25% Dienol u. 75% Mono-enolform. III ist wahrscheinlich in der festen Phase nahezu reine Dienolform, gibt aber in alkoh. Lsg. ein Gleichgewichtsgemisch von II u. III. I u. II geben mit Hydroxylamin auf dem Wasserbad erwärmt  $\alpha$ -*Tetraoxim*,  $C_{12}H_{22}O_4N_4$ , aus Ä. F. 165°. Aus II ferner das  $\beta$ -*Tetraoxim*, aus h. W. F. 220—222° (Zers.). I liefert mit  $TeCl_4$  in Chlf. rückfließend erhitzt kein Tellurderiv., sondern  $\beta$ -*Chloräthylacetylaceton*,  $C_7H_{11}O_3Cl$ , aus Hexan F. 79°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 43—49. Edgbaston, Univ. Birmingham.) TAUBE.

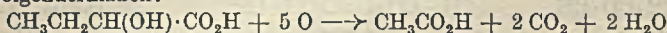
Edgar J. Witzemann, *Der Einfluß von Phosphaten auf die Oxydation der Buttersäure mit Wasserstoffperoxyd*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 49. 123; C. 1921. I. 489.) Buttersäure wurde mit KOH neutralisiert u. mit  $H_2O_2$  in Ggw. von Mono- u. Dialkaliphosphaten einige Wochen bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann wurde der Grad der Oxydation nach einer bestimmten Zeit durch Best. des gebildeten  $CO_2$  u. Acetons festgestellt, wobei es sich herausstellte, daß die Dialkaliphosphate die Oxydation mehr beschleunigen als die Monoalkaliphosphate, daß ferner die Kaliphosphate besser katalyt. wirken als die Natriumphosphate. Bei der vollständigen Oxydation der Buttersäure wurde Essigsäure, Aceton u.  $CO_2$  erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 202—08.) WINKELMANN.

**Edgar J. Witzemann**, *Die gleichzeitige Oxydation von Glucose und Buttersäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Glucose u. buttersaures K wurden gleichzeitig in Ggw. von Dialkaliphosphat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert. Es zeigte sich, daß der Grad der Oxydation des Kaliumbutyrats durch die Glucose nicht beeinflußt wurde, daß das Butyrat aber rascher oxydiert wurde als die Glucose, während es sonst meist umgekehrt ist. Eine antiketogenet. Wrkg. der Glucose wie im lebenden Organismus wurde nicht beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 208—10.) WINKELMANN.

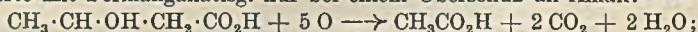
**Edgar J. Witzemann**, *Die Oxydation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxybuttersäure mit Wasserstoffperoxyd*. Die in den beiden vorangehenden Artikeln behandelte Oxydation der Buttersäure verläuft wahrscheinlich in folgender Weise: Es entstehen als Zwischenprodd.  $\alpha$ -Oxybuttersäure, welche zu Essigsäure u.  $\text{CO}_2$  weiteroxydiert wird, u.  $\beta$ -Oxybuttersäure) die Aceton gibt. Die Oxydation dieser Oxyssäuren unter verschiedenen, möglichst den biolog. ähnlichen Bedingungen wurde nun untersucht, u. zwar benutzte Vt. *d,l*- $\alpha$ -Oxybuttersäure (I) (aus  $\alpha$ -Brombuttersäure) u. *l*- $\beta$ -Oxybuttersäure (II), dargestellt aus Diabetikerurin. Dabei fand er, daß I in allen Fällen leichter oxydiert wird als II. — Während Milchsäure mit Kaliumpermanganatlg. ohne Alkali unter B. von Essigsäure fast ganz nach folgender Gleichung reagiert:



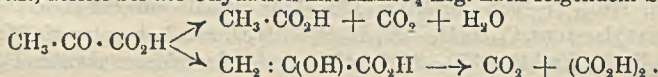
gab I nur in einem Falle analog  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; sonst reagierte es überwiegend folgendermaßen:



Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Phosphaten wurde keine B. von Propionsäure konstatiert, in nichtalkalischer Lsg. fand bei Zimmertemp. Oxydation zu Essigsäure u.  $\text{CO}_2$  statt. II reagierte mit Permanganatlg. nur bei einem Überschuß an Alkali:



mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Phosphaten wurde es nicht merklich oxydiert. — *Brenztraubensäure*, welche intermediär bei der Oxydation von *Aceton*, *Milchsäure* u.  $\alpha$ -*Propylen-glykol* entsteht, zerfiel bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. nach folgendem Schema:



*Aceton* u. *Acelessigsäure* ließen sich mit Peroxyd in Ggw. von Dinatriumphosphat nur schwer oxydieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 211—22. Chicago, Sp. M. Inst.) WINKELMANN.

**M. H. Power** und **Fred W. Upson**, *Die Oxydation von d-Glucose durch Luft in Calciumhydroxydlösung*. (Vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 403. 206; C. 1914. I. 1491 u. GLATTFELD u. HANKE, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 973; C. 1918. II. 710.) Von 100 g *d*-Glucose, die zu 10 l gesätt. Kalklg. gegeben wurden, wurden durch Luftsauerstoff in 236 Stdn. 95,0 g oxydiert. Die Oxydationsprodd. waren: 4,87 g  $\text{CO}_2$ , 23,1 g Ameisensäure u. 84,9 g nichtflüchtige Säuren. Die Zerlegung der nichtflüchtigen Säuren ergab: 14,7 g unreines *d*-Arabonsäurephenylhydrazid, 9,67 g *Ca*-Glykolat, 4,1 g *Oxalsäure*, 6 g hochschm., in A. unl. Brucinsalz (wahrscheinlich von *d*-Erythronsäure) u. 19,8 g hochschm., in A. l. Brucinsalz, aus dem ein Chininsalz isoliert wurde, das die Eigenschaften des *Chinin-l-glycerats* aufwies; der größte Teil der nichtflüchtigen Fraktion bestand aus undefinierbaren Oxyssäuren. *d*-Arabonsäurephenylhydrazid wurde durch Umkrystallisieren aus h. W. u. Entfärben mit Kohle gereinigt, F.  $210^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14,1^\circ$ , u. in das *Ca*-Salz,  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , übergeführt,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -2,58$ , aus welchem reines *d*-Arabonsäurelacton erhalten werden konnte, F.  $90-92^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +69,6^\circ$ . — Zum Vergleich wurde  $\alpha$ -Fructose unter den nämlichen Bedingungen oxydiert. Dabei wurde weniger  $\text{CO}_2$  (4,28 g), jedoch mehr *Oxalsäure* (9,1 g) als bei der Oxydation der *d*-Glucose erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 195—202. Lincoln, Nebraska, Univ.) WINKELMANN.



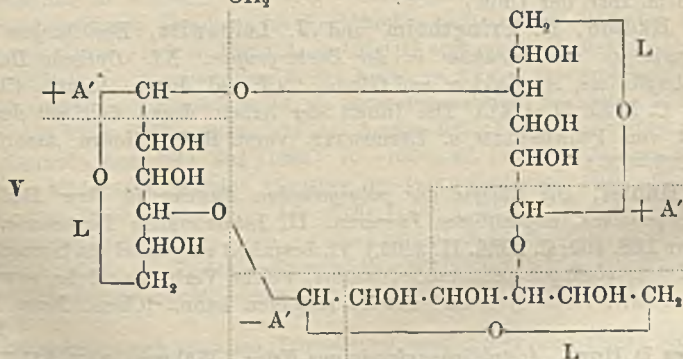
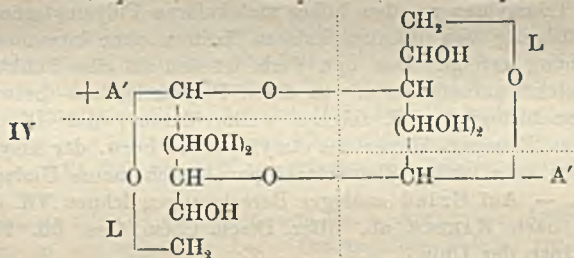
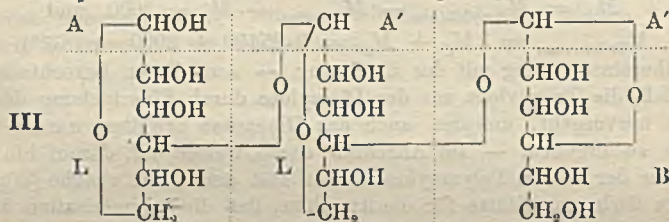
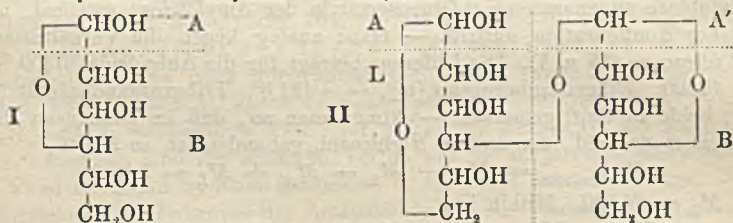
Hans Pringsheim und Jesaia Leibowitz, *Über die Beziehung zwischen optischem Drehungsvermögen und Struktur in der Polysaccharidchemie*. Vff. wenden das Prinzip der opt. Superposition nach dem Verf. von HUDSON auf die von ihnen erhaltenen Spaltstücke des Stärkemoleküls an. Denkt man sich das Molekül der Glucose in 2 Teile A u. B zerlegt gemäß Formel I u. in analoger Weise die Moleküle der Amylobiose (II) u. der Amylotriose (III), so ergeben sich für die Mol.-Drehungen dieser Zucker folgende Gleichungen:

$$M_{\text{Glucose}} = M_A + M_B; \quad M_{\text{Amylobiose}} = M_A + M_L + M_{A'} + M_B;$$

$$M_{\text{Amylotriose}} = M_A + M_L + M_{A'} + M_L + M_{A'} + M_B =$$

$$M_A + M_B + 2M_{A'} + 2M_L,$$

folglich  $M_{\text{Amylotriose}} - M_{\text{Amylobiose}} = M_{\text{Amylobiose}} - M_{\text{Glucose}} = M_{A'} - M_L$ . Da



die Drehungen der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen der Di- u. Triose nicht bekannt sind, werden

der Berechnung diejenigen Werte zugrunde gelegt, die sich aus den Gleichgewichtsdrehungen ergaben, unter der Annahme, daß die Gleichgewichtskonstante  $k = c_\beta/c_\alpha$  für die meisten bisher untersuchten Zucker eine konstante Größe ist. Es ergibt sich daraus:

$$\begin{array}{lcl} M_{\text{Amylotriose}} & = 504 \times 124^\circ = 62\,700 & \\ M_{\text{Amylobiose}} & = 342 \times 110^\circ = 37\,600 & \text{Differenz} = 25\,100: \\ M_{\text{Glucose}} & = 180 \times 53^\circ = 9\,500 & \text{Differenz} = 28\,100. \end{array}$$

Viel besser wird die von der Theorie geforderte Übereinstimmung, wenn man die entsprechenden Acetate heranzieht. Für  $\alpha$ -Amylobioseoktacetat ist  $[\alpha]_D = +121^\circ$  (Chlf.), für  $\alpha$ -Amylotriosehendekaacetat  $[\alpha]_D = +128^\circ$  (Chlf.). Die entsprechenden Differenzen werden dann 41 600 bzw. 42 200. Vff. schließen daraus, daß der in der Amylobiose angenommene  $\gamma$ -Glucoserest in der Amylotriose zweimal, u. zwar mit gleicher Konfiguration, auftritt. — Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Di- u. Trihexosan (IV u. V). Die Differenz beträgt für die Anhydride 30 400, für die Acetate 42 800. Dihexosanhexacetat  $[\alpha]_D = +151,6^\circ$ , Trihexosannonacetat  $[\alpha]_D = +151,3^\circ$ , beide in Chlf. gemessen. — Nimmt man an, daß im Dihexosan der eine Glucoserest  $\alpha$ -glucosid., der andere  $\beta$ -glucosid. gebunden ist, so folgt:

$$M_{\text{Dihexosan}} = M_{A'} + M_L - M_{A'} + M_L = 2M_L,$$

folglich  $M_L = 25\,100$ . Mithin ist:

$$M_{A'} = M_{\text{Amylobiose}} - M_{\text{Glucose}} - M_L = 3000 \text{ und}$$

$$M_{\text{Trihexosan}} = 3M_L + M_{A'} = 3 \cdot 25\,100 + 3000 = 78\,300$$

in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. — Aus diesen Berechnungen leiten Vff. ab, daß die Triamylose aus der Diamylose durch Einschlebung des gleichen Komplexes hervorgeht, um den auch das Dihexosan erweitert werden muß, um Trihexosan zu ergeben. — Im Anschluß daran weisen Vff. darauf hin, daß die Glieder jeder der beiden Polyamylosenreihen fast genau die gleiche  $[\alpha]_D$  besitzen, u. erblicken darin eine Stütze für die Annahme, daß die Polymerisation der Grundkörper Di- u. Triamylose zu den höher molekularen Polyamylosen ausschließlich durch die Betätigung von intermolekularen Kräften ohne intramolekulare Hauptvalenzverschiebung erfolgt. Das opt. Verh. ist also eine Funktion der Konst. der Strukturmodelle aufzufassen u. von deren Polymerisations- bzw. Assoziationszustand fast unabhängig. Vff. folgern weiter daraus, daß Di- u. Trihexosan nicht die wahren Elementarkörper des Amylopektins bzw. der Amylose darstellen, sondern aus den sehr labilen Elementarkörpern durch innere Umlagerung hervorgegangen sind. — Auf Grund analoger Berechnungen lehnen Vff. die Formel für die *Diamylose* nach KARRER ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2808—14. 1925. Berlin, Chem. Inst. der Univ.)

OHLE.

C. S. Hudson, H. Pringsheim und J. Leibowitz, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe*. XI. *Optische Beziehungen zwischen Amylobiose, Amylotriose und Glucose*. (X. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2052; C. 1925. II. 1741.) Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit dem 1. Teil der Arbeit von PRINGSHEIM u. LEIBOWITZ (vorst. Ref.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 288—291.)

OHLE.

R. F. Hunter, *Die Chemie der polycyclischen Systeme in ihrer Beziehung zu ihren homocyclischen, ungesättigten Isomeren*. II. *Intraannulare Tautomerie*. (I. vgl. Chem. News 128. 209; C. 1924. II. 2463.) Vf. bespricht eingehend die Isomerieverhältnisse der *Dimethyl-dicyclo-pentanonecarbonsäure*, welche Verb. als solche, sowie als die isomere ungesätt. Mono-cyclo-carbonsäure reagieren kann. (Chem. News 132. 117 bis 122.)

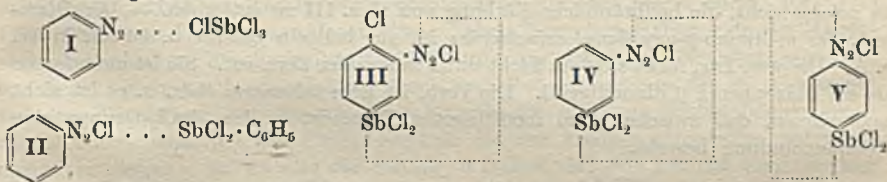
TAUBE.

Charles D. Hurd, *Acetyldiphenylamin aus Keten*. Während VAN ALPHEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 826; C. 1925. I. 80) *Acetyldiphenylamin* aus Diphenyl-



amin u. Keten nicht erhalten konnte, ist es dem Vf. auf folgende Weise gelungen: Er leitete Keten im Überschuß durch eine eiskalte Lsg. von Diphenylamin in Ä., fällte das überschüssige Diphenylamin durch Einleiten von trockenem HCl, filtrierte u. ließ im Filtrat den Äther verdunsten. Das zurückbleibende Öl wurde bei Zusatz von W. fest u. zeigte nach der Reinigung auf Ton den F. 98—100°. Beste Ausbeute: 33%. Wenn das Reaktionsgefäß nicht in Eis gekühlt wurde, betrug die Ausbeute nur 8%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 291. Evanston, Illinois, Northwestern Univ.) WI.

**Hans Schmidt und Friedrich Hoffmann, Über innere Diazobenzolchloridstibinchlorürkomplexsalze. Über aromatische Antimonverbindungen. IX. (VIII. vgl. LIEBIGS Ann. 429. 123; C. 1923. III. 37.)** Bei Diazotierung amino-substituierter Arylverb. des 3-wertigen Sb vom Typus  $\text{NH}_2(\text{HCl})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbCl}_2$  entstehen gelb bis orange gefärbte, wl. Diazoverbb. Diese sind als Sonderfall der Mayschen Doppelsalze (I) (Journ. Chem. Soc. London 101. 1037; C. 1912. II. 1019) mit innerer Komplexbildung u. als neuer Typus innerer Komplexsalze anzusehen. Als Zwischenglied ist eine noch unbekannte Verb. vom Typus II anzunehmen. Am stabilsten war die aus *p*-Chlor-*m*-aminophenylstilbinchlorürchlorhydrat, 3- $\text{NH}_2(\text{HCl})\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-1-SbCl}_2$ , entstandene Verb., für welche die Formel III am wahrscheinlichsten ist. Dagegen sind die analogen Verb. aus *m*- u. *p*-Aminophenylstilbinchlorür (IV u. V) so labil, daß sie nicht getrocknet u. analysiert werden konnten. — Mit W. tritt Entfärbung u. Hydrolyse des Antimonchlorürs ein. Andere Lösungsm., z. B.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , zers. unter  $\text{N}_2$ -Entw. Mit wss. Alkalien entstehen alkalil. Stibinsäuren, die schwierig zu trennen u. zu reinigen sind.



**Versuche:** *m*-Amino-*p*-chlorphenylstilbinchlorürchlorhydrat. Die Darst. wurde gegenüber HANS SCHMIDT (LIEBIGS Ann. 421. 231; C. 1921. I. 134) etwas abgeändert. Aus 33 g *m*-Nitro-*p*-chlorphenylstibinsäure 22—23 g. F. 151—153°. Läßt sich aus 20 Teilen  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 35 Teilen W. u. 2 Teilen HCl (D. 1,17) umkrystallisieren (geringe Sb-Abspaltung). — *p*-Chlor-*m*-diazobenzolchloridstibinchlorür-Komplexsalz  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-Cl-3-N}_2\text{Cl-1-SbCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Sb}$  (III) am reinsten aus *p*-Chlor-*m*-aminophenylstilbin-

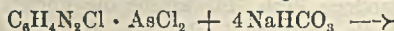
chlorürchlorhydrat in  $\text{CH}_3\text{OH}$  auf Zusatz von Eg. u. Amylnitrit; Ausbeute fast 100% bei Diazotierung in wss.-salzsaurer Lsg. Orangegelbes Pulver, verpufft manchmal schon bei vorsichtigem Drücken, im F.-Röhrchen schon unter 100° bei langsamem Erhitzen. Unl. in Ä., Bzl. u. Bzn.; A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  zers. unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung, ebenso W., verd. HCl, Eg. u. Na-Acetatlg. in der Kälte. — Für *m*-Aminophenylstilbinchlorürchlorhydrat wurde *m*-Aminoacetanilid als Ausgangsmaterial gewählt. Aus *m*-Nitroacetanilid mit Fe u. HCl. Blättchen aus Aceton-Bzl., F. 86,5° (SCHIFF u. OSTROGOVICH, LIEBIGS Ann. 293. 382 [1896]: 70—100°), sl. in W. u. Aceton, unl. in Bzl. Chlorhydrat, Nadelchen, F. 245° (SCHIFF u. OSTROGOVICH: 194°, WALLACH u. SCHULZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 3020 [1882]: 280°). Daraus nach D. R. P. 254 421 *m*-Acetylstibanilsäure, die zu *m*-Aminophenylstibinsäure verseift u. mit HCl + Eg. u.  $\text{SO}_2$  in *m*-Aminophenylstilbinchlorürchlorhydrat übergeführt wird. *m*-Stibinchlorürdiazobenzolchloridkomplexsalz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-N}_2\text{Cl-1-SbCl}_2$  (IV). Sehr zers.

Kleine Mengen ließen sich trocknen (Tonteller) u. zeigten den Zers.-Punkt 165—167°. — *p*-Aminophenylstilbinchlorürchlorhydrat  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NCl}_3\text{Sb}$ . Darst. ganz analog der *m*-Verb.

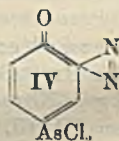
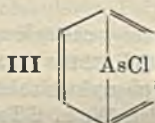
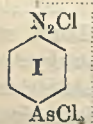
(s. o.). Krystalle aus  $\text{Eg.} + \text{HCl}$ . F. 122—125° bei verschiedenen Darst. Der m-Verb. sehr ähnlich, aber noch zersetzlicher. Ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *p*-Diazobenzolchloridstibinchlorürkomplexsalz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-N}_2\text{Cl-1-SbCl}_2$  (V), tiefgelber, krystalliner Körper,

wird beim Trocknen braun u. harzig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 555—60.) HARMS.

**Hans Schmidt und Friedrich Hoffmann**, Ein inneres Diazobenzolchloridarsinchlorürkomplexsalz und seine Umsetzung zur *p*-Phenylarsinsäure. Über aromatische Arsenverbindungen. II. (I. vgl. LIEBIGS Ann. 421. 159; C. 1921. I. 133.) Amino-substituierte Arylarsinchlorüre vom Typus  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-AsCl}_2$  geben beim Diazotieren gelb gefärbte wl. Diazoverb., die als innere Komplexsalze aufzufassen sind (s. vorst. Ref.). Die vom *p*-Aminophenylarsinchlorür abgeleitete Diazoverb. wurde durch Red. von *p*-Diazophenylarsinsäure mit  $\text{SO}_2$  in stark salzsaurer Lsg. fast quantit. erhalten. Sie ist sattgelb gefärbt, was durch den Nebenvalenzring der Formel I verständlich wird u. ist als Sonderfall der von FÖLDI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2489; C. 1924. I. 301) beschriebenen Doppelsalze von Diazobenzotrichlorid u.  $\text{AsCl}_3$  anzusehen. Sie ist in ihrem Verh. dem *p*-Chlor-*m*-diazobenzolchloridstibinchlorürkomplexsalz sehr ähnlich. Bei Einw. von  $\text{NaHCO}_3$  tritt Zers. ein nach:



Durch Mol.-Gew.-Best. des Reduktionsprod. von II (III) konnte bewiesen werden, daß die Verb. II monomolekular ist. Diese selbst ist zur Best. des Mol.-Gew. zu wl. Es gelang nicht, die hellbräunliche Färbung von II u. III zu entfernen. — Die Diazoverb. des *m*-Amino-*p*-oxyphenylarsinchlorürs ist nur hellgelb gefärbt u. ist sl. in W. u. A. Die wss. Lsg. färbt sich am Licht unter langsamer Zers. rot. Sie ist aufzufassen als ein Diazophenol (Chinondiazid). Die Verb. ist kein salzsaures Salz, u. es ist nicht anzunehmen, daß zwischen dem modifizierten Diazorest u. der  $\text{-AsCl}_2$ -Gruppe eine Komplexbindung besteht.



**Versuche:** *p*-Diazobenzolchloridarsinchlorürkomplexsalz  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-N}_2\text{Cl-1-AsCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_3\text{As}$  (I). Die Red. der *p*-Diazophenylarsinsäure (s. o.) wird durch 1 Tropfen n. HJ in 3 ccm HCl (D. 1,17) katalysiert. Zartes, gelbes Pulver, Zers.-Punkt ca. 100°. Ein Teil des Chlors ist hydrolyt. durch OH ersetzt. Auch durch direktes Diazotieren von *p*-Aminophenylarsinchlorür in wss.-salzsaurer bzw. mit Amylnitrit in alkoh.-salzsaurer Lsg. erhältlich. W. entfärbt ohne zu lösen u. zers. allmählich. K.  $\text{CH}_3\text{OH}$  löst nicht u. verändert nicht die Farbe, beim Stehen oder Kochen  $\text{N}_2$ -Entw. — *p*-Phenylarsinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-AsOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{As}$  (II). Pulver. Magnesiainmixture erzeugt auch beim Kochen keine Fällung. Unl. in W., wl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , etwas besser in alkoh. HCl. Verliert  $\text{H}_2\text{O}$  im Vakuumexsiccator, das an der Luft wieder angezogen wird. Ausbeute 70%. — *p*-Phenylchlorarsin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-AsCl}$  (III), aus II mit  $\text{SO}_2$  in konz. alkoh. HCl u. HJ als Katalysator. Voluminöses Pulver von elektr. Eigenschaften. Erweicht über 200°. Wl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Bzl. u. Aceton, besser in  $\text{CS}_2$  u. Chlf. — 1-Arsinchlorür-3,4-diazophenol (1-Arsinchlorür-3,4-chinon-3-diazid),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-1-AsCl}_2\text{-3-N}_2\text{-4-O} = \text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{As}$  (IV), durch Lösen der aus *m*-Amino-*p*-oxyphenylarsinsäure in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Fällen mit Ä. erhaltenen Verb., die dabei 1HCl verliert. Sie fällt also aus als Verb.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2\text{Cl}_3\text{As}$ . Blaßgelbes Pulver, das beim Erhitzen auf dem Platinblech verglimmt, ohne zu schmelzen. Beim Fällen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird



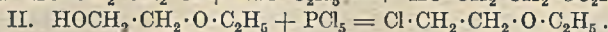
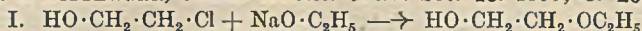
auch ein geringer Teil des am As gebundenen Cl abgespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 560—64. Dresden, Techn. Hochsch.) HARMS.

**G. Stadnikow und Anna Weizmann,** *Über den anomalen Verlauf Grignard-scher Reaktionen.* Es werden magnesiumorgan. Verb. besprochen, deren Additions-prodd. mit Aldehyden bei Zers. mit W. die Ausgangsmaterialien zurückliefern. Die Mg-organ. Verb. gehen zurück auf Vers. von STADNIKOFF (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 19 [1913]). Die Mischungen von Mg, Äthyljodid u. Dimethylanilin u. zum Teil Bzl. wurden in zugeschmolzenen Gefäßen mehrere Jahre lang sich selbst überlassen. Wie l. c. erwähnt, bildeten sich die Krystalle des Dimethyläthylphenylammonium-jodids, die aber bei Ggw. von Bzl. sich mit diesem u. Mg umsetzten. Nach 1 Jahr war alles Mg verschwunden unter B. eines dicken Öls, das von Bzl. bedeckt war. Bei weiterer Aufbewahrung vergrößerte sich die untere Schicht auf Kosten des Bzls. Erstere stimmte annähernd auf  $C_{16}H_{22}NMgJ = C_6H_5 \cdot (CH_3)_2 \cdot NC_2H_5MgJ \cdot C_6H_5$ . Die Verb. zers. sich schon bei mehrstäigem Aufbewahren im Exsiccator unter Abscheidung von J u. Bzl. Mit W. entwickelt sich kein Äthan, ein Teil des Dimethylanilins wird in aliph. tertiäre Amine umgesetzt. — Eine Vers.-Fl., in der sich ziemlich große durchsichtige Krystalle abgesetzt hatten, wurde, zusammen mit dem schweren Öl (s. o.) u. Bzl. mit Benzaldehyd versetzt. Die Masse wurde ziemlich dick, woraus zu schließen war, daß die Mg-organ. Verb. mit Benzaldehyd in Rk. getreten war. In-dessen wurde nach Zers. mit W. der Aldehyd unverändert zurückgehalten. — Eine andere Mg-organ. Verb., die in ihrem Verh. zu Benzaldehyd die gleiche Anomalie zeigt, wurde aus Mg, Propyljodid u. Benzhydrylbutyläther u. einigen Tropfen Di-methylanilin erhalten. Zusatz von Benzaldehyd gab eine zuerst energ. Rk. Das Prod. wurde mit W. zers. u. aufgearbeitet. Neben Tetraphenyläthan u. in der Haupt-sache Benzaldehyd, Benzhydrylbutyläther wurde das erwartete Phenylpropylcarbinol nur in ganz geringer Menge erhalten. Auch nach 2-st. Erwärmen des Rk.-Gemisches auf dem Wasserbad war die aus 18 g Propyljodid erhaltene Carbinolmenge nicht einmal ausreichend, um mit Phenyl-isocyanat die zur Analyse notwendige Substanz-menge zu liefern. Es ist also der Schluß zu ziehen, daß sich mit der Vergrößerung der Masse des Moleküls des Endkomplexes der Mg-organ. Verb. — hier hervorgerufen durch Komplexbildung mit Dimethylanilin u. Benzhydrylbutyläther — der Gang der Rk. immer mehr kompliziert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 177—86. Moskau, Karpow-Inst.) HARMS.

**C. A. Rojahn und Gustav Lemme,** *Über Oxy- und Äthoxymercaptane und ihre Kondensationsprodukte.* Um hypnot. wirksame Hydroxyl- und Äthoxylgruppen in Schlafmittel der Sulfonal- oder Veronalreihe einzuführen, sollte die Na-Verb. des Äthylidendiäthylsulfons  $Na(CH_3C(SO_2C_2H_5)_2)$  mit Äthylenchlorhydrin bzw.  $\beta$ -Chlor-diäthyläther umgesetzt werden, was jedoch nicht gelang. Ebenso wenig konnte Äthylidendiäthylsulfonbromid  $Br(CH_3C(SO_2C_2H_5)_2)$  mit  $\beta$ -Bromdiäthyläther bei Ggw. von molekularem Cu-Pulver in Xylollsg. umgesetzt werden. Auch die erwartete B. von Dichlormercaptol fand nicht statt. Vielmehr entstand hauptsächlich  $\alpha, \alpha'$ -Dithioäthyl-aceton,  $(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2)_2CO$ , bzw. bei Anwendung von überschüssigem Mercaptan 1,2,2,3-Tetrathioäthylpropan,  $(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2)_2C(SC_2H_5)_2$ . Eine andere Möglichkeit bot die Kondensation von Ketonen mit Oxy- u. Äthoxymercaptanen u. Oxydation der Mercaptole zu Sulfonen. Auch letztere Rk. ließ sich noch nicht durchführen. —  $\beta$ -Oxyäthyl-mercaptan,  $HO \cdot CH_2 - CH_2 \cdot SH$  ließ sich mit 55% Ausbeute nach MACDONALD u. BENNETT (Journ. Chem. Soc. London 119. 423; C. 1921. III. 306) aus Glykolchlorhydrin u. NaHS (aus geschmolzenem  $Na_2S + H_2S$ ) erhalten.

Noch besser war die Ausbeute bei  $\gamma$ -Oxypropylmercaptan,  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ , aus Trimethylenglykolchlorhydrin, da die zur B. von Diäthylendisulfid aus Oxyäthyl-mercaptan führende Nebenrk. ausblieb. Ferner wurden die dem Äthylen- u. Trimethylen-glykol entsprechenden Äthermercaptane nach dem Schema I. hergestellt (vgl.

CRETSCHER u. PITTENGER, Journ. Amerie. Chem. Soc. 46. 1503; C. 1924. II. 820)



( $\beta$ -Äthoxyäthylmercaptan). Letztere Rk. verlief nicht glatt. Neben anderen Nebenprodd.

I  $\begin{matrix} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{S}$  konnten Diäthylendisulfid, Diäthylentrisulfid (I) u.  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylendisulfid,  $\text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , erhalten werden. Das Diäthylentrisulfid geht bei Red. in Trithiodiglykol über. — Durch Kondensation mit Äthylmethylketon wurde aus  $\beta$ -Äthoxyäthylmercaptan Methyläthylketon-di-( $\beta$ -äthoxyäthyl)-mercaptol,  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , erhalten. — Die Darst. des  $\gamma$ -Äthoxypropylmercaptans,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SH}$ , war weniger von B. von Nebenprodd. begleitet. Diese Verb. u. auch  $\gamma$ -Oxypropylmercaptan ließen sich mit Hilfe von  $\text{ZnCl}_2$  zu Mercaptolen kondensieren, jedoch ließ sich keines der letzteren zu einem Sulfonaleriv. oxydieren.

Versuche. 1,1'-Dithioäthyl-2-propanon,  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2)_2\text{CO} = \text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}_2$ , aus Dichloraceton u. Äthylmercaptan. Öl,  $\text{Kp}_{15}$  117—121°. Aus 12,7 g Dichloraceton ca. 6 g. Semicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}_2$ , Krystalle aus Bzn. F. 98—99°. Ll. in Bzl., weniger in A. u. Bzn., wl. in W. Dijodmethylat,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{S}_2\text{J}_2\text{O}$ , durch Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  im Rohr auf 100° (4 Stdn.). Krystalle aus A. F. 182°. Wl. in Bzn., Bzl. u. W. — 1,2,2,3-Tetraäthoxyäthylpropan,  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{S}_4$ , Öl,  $\text{Kp}_{15}$  51—53°. — Trimethylenglykolmonoäthyläther aus Trimethylenglykolchlorhydrin u. Na-Äthylat. Daraus mit  $\text{PBr}_3$   $\gamma$ -Brompropyläthyläther. —  $\gamma$ -Äthoxypropylmercaptan,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OS}$ , durch Zusatz von  $\gamma$ -Brompropyläthyläther zu einer konz. alkoh. Lsg. von KHS u. Rückflußkochen (1 Stde.). Äther. riechende Fl.,  $\text{Kp}_{20}$  52 bis 54°. L. in A., Ä., Bzl., wl. in W. Aus 33,5 g Äther 15—20 g. — Daraus, bezw. dem Na-Salz  $\gamma$ -Äthoxypropylbenzylsulfid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OS}$ , mit alkoh. Benzylchloridlsg. Öl,  $\text{Kp}_{18}$  161°. Unl. in W., l. in A., Ä. u. Bzl. Ausbeute fast quantitativ. — Daraus  $\gamma$ -Äthoxypropylbenzylsulfon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , durch Oxydation mit 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Krystalle, F. 45—46°. Ll. in Bzl. u. A., wl. in PAe. u. W. — Acetondi-( $\gamma$ -äthoxypropyl)-mercaptol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_2$ , durch Kondensation der Komponenten mit  $\text{ZnCl}_2$ . Esterartig riechende Fl., nicht destillierbar. — Analog Methyläthylketondi-( $\gamma$ -äthoxypropyl)-mercaptol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$ . Ausbeute 70%. Auch aus  $\gamma$ -Oxypropylmercaptol u. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. Ausbeute 60—70%. Öl, nicht unzers. destillierbar. —  $\gamma$ -Oxypropylmercaptan,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{OS} = \text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SH}$ , aus  $\gamma$ -Chlorpropylalkohol u. NaHS. Unangenehm riechende Fl.,  $\text{Kp}_{15}$  85—90°. Ausbeute 70—80%. Wl. in verd. NaOH.  $\text{HgCl}_2$  gibt käsigen Nd. Dibenzoat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ . Öl. — Mono-( $\gamma$ -chlorpropyl)äther des Dithiotrimethylenglykols,  $\text{HS} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{S}_2\text{Cl}$ , durch Rückflußkochen von 4,5 g  $\gamma$ -Oxypropylmercaptan mit überschüssiger rauchender  $\text{HCl}$  (3—4 Stdn.). Ausbeute 2 g. Knoblauchartig riechendes Öl. Unl. in W. Benzoat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{OS}_2\text{Cl}$ . Fast farbloses Öl. Unl. in W. —  $\gamma$ -Oxypropylendisulfid,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ , aus der alkal. Lsg. des  $\gamma$ -Oxypropylmercaptans mit Jod. Unangenehm riechende Fl. L. in W. u. A. Dibenzoat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$ , dickfl. Öl. —  $\gamma$ -Oxypropylbenzylsulfid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OS}$ . Fast farblose Fl.  $\text{Kp}_{20}$  185—188° (etwas Zers.), unl. in W., l. in A. u. Ä. Ca. 30% Ausbeute. Benzoat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ . Dickfl. Öl, fast farblos, nicht destillierbar. — Acetondi-( $\gamma$ -oxypropyl)-mercaptol,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ , wie die Äthoxyverb. Unangenehm riechende Fl. Ll. in A. u. Ä., unl. in W. Nicht unzers. destillierbar. Dibenzoat,  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ . Fast farblos. Öl. Unl. in W., l. in Ä. u. A. — Methyläthylketondi-( $\gamma$ -oxypropyl)-mercaptol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ . Ausbeute 60—70% d. Theorie. Nicht destillierbares gelbliches Öl. Dibenzoat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}_2$ , grünliches, zähfl., nicht unzers. destillierbares Öl. — Benzaldehyd-di-( $\gamma$ -oxypropyl)-mercaptol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ . Fast farblos. Öl. Dibenzoat, wie alle beschriebenen Benzoate nach SCHOTTEN-BAUMANN erhalten,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ . Zähfl. Öl. — Diacetat des  $\beta$ -Oxyäthylmercaptans,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ . Aus 15 g Oxyäthylmercaptan durch Rückflußkochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat (2 Stdn.). Ausbeute 8,5 g. Fl.,  $\text{Kp}_{25}$  118—120°. —  $\beta$ -Äthoxyäthylmercap-



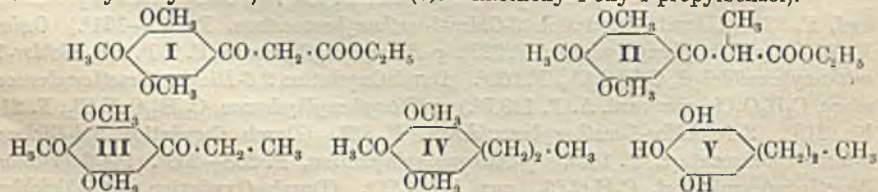
tan,  $C_4H_{10}OS$ . (Darst. s. o.) Äther. riechende Fl., leicht flüchtig.  $Kp_{15}$  37—40°. L. in A., Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in W. —  $\beta, \beta'$ -Di-(äthoxyäthyl)-disulfid,  $C_8H_{18}O_2S_2$ , aus dem nach dem Abdestillieren voriger Verb. bleibenden Rückstand durch Dest. Öl,  $Kp_{15}$  150—152°. L. in Ä., A. u. Bzl. —  $\beta$ -Äthoxyäthylbenzylsulfid,  $C_{11}H_{16}OS$ . Öl.  $Kp_{16}$  146°. Ausbeute 72%. Unl. in W. — Methyläthylketon-di-( $\beta$ -äthoxyäthyl)-mercaptol,  $C_{12}H_{26}O_2S_2$ . Grünlich-gelbe, angenehm äth. riechende, nicht unzers. destillierbare Fl. L. in Ä. u. A. Ausbeute 70% d. Theorie. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 612—24. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.) HARMS.

**Herbert Henry Hodgson und Herbert Greensmith Beard**, *Chlorderivate des m-Oxybenzaldehyds*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 876; C. 1925. II. 21.) m-Oxybenzaldehyd liefert in Eg. mit gasförmigem Cl chloriert 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd,  $C_7H_5O_2Cl$ , aus verd. Eg. F. 139,5°. (Dieselbe Verb. läßt sich auch aus 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd nach SANDMEYER herstellen.) Mit Dimethylsulfat hieraus der Methyläther, aus verd. A. F. 57°, mit  $KMnO_4$  2-Chlor-3-methoxybenzoesäure,  $C_8H_7O_3Cl$ , F. 160°. Ferner vom Aldehyd: Acetylderiv.,  $C_9H_7O_3Cl$ , F. 62°, Benzoylderiv.,  $C_{14}H_9O_3Cl$ , F. 88°, Oxim,  $C_7H_5O_2NCl$ , aus verd. A., F. 149°, p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl$ , aus A. F. 244—245°, Semicarbazon,  $C_8H_8O_2N_3Cl$ , F. 236—237°. 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd liefert nach SANDMEYER 4-Chlor-3-oxybenzaldehyd,  $C_7H_4O_2Cl$ , F. 121°, Oxim,  $C_7H_4O_2NCl$ , aus verd. A. mit Krystallwasser Zers. bei 106—110°, F. wasserfrei 126°, p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl$ , aus verd. A. F. 226—227°, Semicarbazon,  $C_8H_8O_2N_3Cl$ , F. 238 bis 239°. — 2-Chlorbenzaldehyd liefert bei 0—5° mit  $NaNO_3$  u.  $H_2SO_4$  nitriert, das Nitroderiv. oximiert u. das Oxim mit Ferrosulfat reduziert 2-Chlor-5-aminobenzaldoxim,  $C_7H_7ON_2Cl$ , aus A. F. 159—160°. Das Oxim gibt mit  $NaNO_2$  diazotiert u. die Diazoverb. mit h. verd.  $H_2SO_4$  zers. 6-Chlor-3-oxybenzaldehyd,  $C_7H_4O_2Cl$ , aus verd. Eg. F. 111°. (Die Verb. kann auch aus 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd nach SANDMEYER hergestellt werden.) Oxim,  $C_7H_4O_2NCl$ , aus verd. A. mit  $H_2O$ , F. wasserfrei 146—147°. p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl$ , aus verd. A. F. 250—251°, Semicarbazon,  $C_8H_8O_2N_3Cl$ , F. 236°. 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd liefert in Eg. chloriert 2,6-Dichlor-3-oxybenzaldehyd,  $C_7H_3O_2Cl_2$ , aus W. F. 140°. (Die Verb. entsteht auch aus m-Oxybenzaldehyd durch stärkere Chloricrung in Eg. neben wenig 4,6-Dichlorderiv., sowie aus 6-Chlor-3-oxybenzaldehyd durch Chloricrung in Eg.) Oxim,  $C_7H_3O_2NCl_2$ , aus verd. A. F. 174—175°, p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_8O_3N_3Cl_2$ , F. 205—206°. 4-Chlor-3-oxybenzaldehyd gibt in Eg. chloriert 2,4-Dichlor-3-oxybenzaldehyd,  $C_7H_4O_2Cl_2$ , aus verd. Eg. F. 141°, Oxim,  $C_7H_4O_2NCl_2$ , aus verd. A. F. 188°, p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_8O_3N_3Cl_2$ , F. 277—278° (Zers.). Die n. Chloricrung mit  $3Cl_2$  liefert 2,4,6-Trichlor-3-oxybenzaldehyd, aus verd. Eg. F. 114°, Na-Salz, Oxim, F. 174°, p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_5O_3N_3Cl_3$ , F. 272—273° (Zers.). Die folgenden Methoxyderiv. lassen sich durch Erhitzen der Oxyverb. mit Bicarbonat u. Dimethylsulfat (15 Min.) herstellen; sie werden aus verd. A. umkrystallisiert. Aus dem entsprechenden Methoxyaldehyd mit  $KMnO_4$  6-Nitro-3-methoxybenzoesäure, F. 255°. Ag-Salz. 2-Chlor-3-methoxybenzaldehyd,  $C_8H_7O_2Cl$ , F. 56°, Oxim,  $C_8H_7O_2NCl$ , F. 130,5°. p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{14}H_{12}O_3N_3Cl$ , F. 226—227°. p-Bromphenylhydrazon,  $C_{14}H_{12}ON_2$ . ClBr, F. 155—156°. 4-Chlor-3-methoxybenzaldehyd, F. 52°, Oxim, F. 98—99°. p-Nitrophenylhydrazon, F. 251°, p-Bromphenylhydrazon, F. 134°. 6-Chlor-3-methoxybenzaldehyd, F. 62°. (Durch Oxydation 6-Chlor-3-methoxybenzoesäure, F. 170—171°.) Oxim, F. 101,5°. p-Nitrophenylhydrazon, F. 229°. p-Bromphenylhydrazon, F. 100°. 2,6-Dichlor-3-methoxybenzaldehyd,  $C_8H_5O_2Cl_2$ , F. 102°. (Durch Oxydation 2,6-Dichlor-3-methoxybenzoesäure,  $C_8H_5O_3Cl_2$ , aus verd. A. F. 149,5°.) p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{14}H_{11}O_3N_3Cl_2$ , F. 214 bis 215°. 2,4-Dichlor-3-methoxybenzaldehyd, F. 82°. (Durch Oxydation 2,4-Dichlor-3-methoxybenzoesäure, F. 163°.) p-Nitrophenylhydrazon, F. 258—260°. 2,4,6-Trichlor-3-methoxybenzaldehyd,  $C_8H_4O_2Cl_3$ , aus A. F. 76°. (Durch Oxydation 2,4,6-Trichlor-3-methoxybenzoesäure, F. 109°.) Die Nitricrung des 3-Methoxybenzaldehyds liefert 2- u.

6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 147—55. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

Grace Potter Rice, *Die isomeren Ester der p-Phenoxy-benzoylacrylsäure*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2319; C. 1924. II. 2841.) Die stabilen *Methyl-* u. *Äthylester* der *p-Phenoxybenzoylacrylsäure* werden durch Einw. des Sonnenlichts in ihre labilen Isomeren umgewandelt, welche mit Jod oder konz. HCl wieder in die stabilen Formen übergehen. Die Säure selbst bildete kein Isomeres. Es wurde ferner das Verh. der Ester zu verseifenden Agenzien u. zu Semicarbazid untersucht. — *p-Phenoxybenzoylpropionsäure*, aus  $(C_6H_5)_2O$ , Succinanhydrid u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$ , Ausbeute 58% der Theorie, F. 118—119°. — *Methyl-p-phenoxybenzoylpropionat*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , F. 59°. — *Äthyl-p-phenoxybenzoylpropionat*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>15</sub> 255°. Aus diesen beiden Estern wurden durch Bromierung u. darauffolgende Abspaltung von HBr erhalten: *Methyl-p-phenoxybenzoylacrylat* (I), gelbe Nadeln, F. 93°, l. in Ä.,  $CS_2$ , Bzl., Chlf. u. h. Methylalkohol, u. *Äthyl-p-phenoxybenzoylacrylat* (II), gelbe Nadeln, F. 46°, ll. in Bzl., Ä., h. A. Letzteres bildete ein *Dibromid*  $C_{18}H_{16}O_4Br_2$ , F. 78° (Zers.). — *p-Phenoxybenzoylacrylsäure*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ , aus  $(C_6H_5)_2O$ , Maleinsäureanhydrid u.  $AlCl_3$  in 25,5% Ausbeute, Nadeln, F. 121°, ll. in Ä., A., Chlf. u. Eg., wl. in h. W. Gibt mit Brom in Eg., ein *Dibromid*  $C_{18}H_{16}O_4Br_2$ , F. 156° (Zers.) u. in Chlf. ein *Dibromid*  $C_{18}H_{16}O_4Br_2$ , F. 116—119° (Zers.). Bei 30-std. Kochen mit verd. Salzsäure wurde in geringer Ausbeute ein krystall. Prod. erhalten, wahrscheinlich  $\alpha$ -Hydroxyl-*p-phenoxybenzoylpropionsäure*, F. 120°, ll. in A., Ä., Chlf. u. h. W. — Aus I u. II entstanden durch mehrwöchige Einw. des Sonnenlichts in Bzl.- oder Ä.-Lsg. die Isomeren: *Farbloses Methyl-p-phenoxybenzoylacrylat* (III), Nadeln, F. 83°, sl. in den gewöhnlichen organ. Solventien u. *farbloses Äthyl-p-phenoxybenzoylacrylat* (IV), Fl. III gab mit 2 Äquivalenten salzsauren Semicarbazids in Ggw. von Na-Acetat  $\alpha$ -Semicarbazido-methyl-*p-phenoxybenzoylacrylat*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2CH_3$ , F. 184°, unl. in den üblichen organ. Solventien. Mit 1 Äquivalent Semicarbazid entstanden 2 isomere *Semicarbazone*  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)CH:CH \cdot CO_2CH_3$ , F. 141° u. 150°, die sich durch fraktionierte Krystallisation trennen ließen. Auf analoge Weise wurden aus IV  $\alpha$ -Semicarbazido-äthyl-*p-phenoxybenzoylacrylat*, F. 178°, unl. in den üblichen Solventien, u. 2 isomere *Semicarbazone*  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)CH:CH \cdot CO_2C_2H_5$ , F. 156 u. 85°, erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 269—74. New York, Barnard Coll.) WINKELMANN.

F. Mauthner, *Die Synthese des Oxydivarins*. Die von NAKAO (Journ. Pharm. Soc. Japan Nr. 496. 29; C. 1925. II. 1768) dem *Oxydivarin* zugeschriebene Konst. eines 3,4,5-Triox-1-propylbenzols (V) konnte auf folgendem Wege bewiesen werden. 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigester (I) wurde zu 3,4,5-Trimethoxybenzoylmethyllessigsäure-äthylester (II) alkylisiert, aus dem durch Ketonspaltung 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon (III) entsteht. Hieraus wird durch Red. nach CLEMMENSEN 3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol (IV) erhalten, das durch HJ zu V entalkyliert wird. Das entstandene 3,4,5-Triox-1-propylbenzol war vollkommen ident. mit dem aus *Ramalina diracera* erhaltenen *Oxydivarin*. Die Verb. hat hiernach große Ähnlichkeit mit Elemicin (3,4,5-Trimethoxy-1-allylbenzol) u. Pikamar (3,5-Dimethoxy-4-oxy-1-propylbenzol).

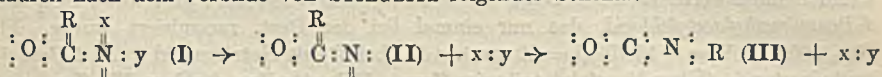


Versuche. Trimethylgallussäuremethylester siedete, viel höher als nach der

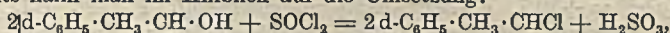


Angabe WILES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2022 [1888]), bei 297—298° (767 mm). Die Darst. des 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigesters konnte wesentlich verbessert werden. Die Ausbeute betrug 30,5 g aus 64 g Trimethylgallussäuremethylester. Die Alkylierung erfolgte mit Na-Äthylat u.  $\text{CH}_3\text{J}$ , u. die Ketonspaltung durch Erwärmen mit 25%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aus 30 g Trimethoxybenzoylessigester wurden 16,5 g 3,4,5-Trimethoxyphenyl-äthylketon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (III) erhalten. Nadeln aus Lg. F. 51—52°. Ll. in k. A., Bzl., Eg. u. warmem Lg. u. PAe. *p*-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$ , rote Nadeln aus A. F. 182 bis 183°. Red. mit amalgam. Zn u. HCl durch 8 Stdn. Kochen zu 3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , Öl. Kp.<sub>11</sub> 143—144°. Aus 27,2 g Keton 8 g. Der F. des Oxydivarins wurde zu 78° gefunden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 268—72. Budapest, Univ.) HARMS.

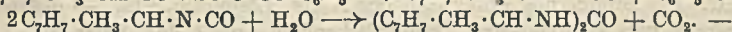
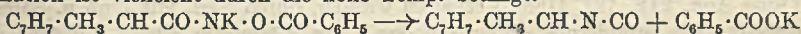
Lauder W. Jones und Everett S. Wallis, Die Beckmannsche Umlagerung beim Vorhandensein optisch-aktiver Radikale. JONES u. HURD (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2422; C. 1922. III. 509; vgl. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1472; C. 1923. III. 1458) geben für die Umlagerung der Halogenamide, Säureazide u. Hydroxamsäuren nach dem Vorbilde von STIEGLITZ folgendes Schema:



Vff. prüfen nun die von ihnen aufgestellte Hypothese an Verbb. mit opt. akt. R. Es können theoret. hierbei 3 Fälle eintreten: entweder racemisiert sich R oder es bleibt akt. u. behält seine Konfiguration, oder es bleibt akt. u. erleidet Waldensche Umkehrung. *d*-Benzylmethylacelazid,  $\text{C}_7\text{H}_7(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ , gibt ein rechtsdrehendes *i*-Cyanat (III). Zur Erklärung kann man annehmen, daß in dem hypothet. Zwischenprod. (II) R vor der Ablösung vom C-Atom schon mit dem N-Atom durch eine Partialvalenz gebunden ist, u. daß somit eine Konfigurationsänderung von R verhindert wird. Andererseits kann man im Hinblick auf die Umsetzung:



während der das asymm. Mol. ein positives Ion ist, annehmen, daß in unserem Falle R während der Wanderung als freies positives Radikal vorhanden ist. *d*-Benzylmethylmethyl-*i*-cyanat gibt mit HCl salzsaures *d*-Benzylmethylmethylamin, mit  $\text{NH}_3$  *d*-Benzylmethylmethylharnstoff u. mit sd. W. s. *d,l*-Dibenzylmethylmethylharnstoff. Das K-Salz des *d*-Benzylmethylmethylhydroxamsäurebenzoylesters zerfällt zum deutlich wahrnehmbaren *i*-Cyanat, das mit sd. W. obigen s. *d,l*-Harnstoff gibt. Die Racemisation ist vielleicht durch die hohe Temp. bedingt.



Versuche. Zur Erzielung eines besseren Ausbeute erfolgt die Darst. von *d,l*-Benzylmethylelessigsäure (IV) in Abänderung der Angaben von CONRAD u. BISCHOFF (LIEBIGS Ann. 204. 177 [1880]) derart, daß zuerst die Methyl-, dann die Benzylgruppe eingeführt wird. Benzylelessigsäureäthylester sd. unter teilweiser Zers. (vgl. EHRlich, LIEBIGS Ann. 187. 13. [1879]; CONRAD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1055. [1878]). *dl*-Benzylmethylelessigsäureäthylester wird durch überschüssiges alkoh. KOH zur Säure IV, F. 36,5°, Kp.<sub>3</sub> 144°, verseift. Die Spaltung in die opt.-akt. Isomeren erfolgt nach KIPPING u. HUNTER (Journ. Chem. Soc. London 83. 1005 [1903]). Aus dem *d*-Chininsalz, F. 120—121°, erhält man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die *d*-Benzylmethylelessigsäure,  $\alpha_D^{20} = +20,10^\circ$ ;  $+20,74^\circ$ ;  $+20,35^\circ$  ( $l = 100$  mm). Die Rückstände der fraktionierten Krystallisation geben unreine *l*-Benzylmethylelessigsäure,  $\alpha_D^{20} = -9,56^\circ$  ( $l = 100$  mm). *d*-Benzylmethylelessigsäuremethylester, aus *d*-Säure in wasserfreiem Methylalkohol u. trockenem HCl bei 0—30°, angenehm riechende farblose Fl.,  $\alpha_D^{20} = +26,75^\circ$  ( $l = 100$  mm). Der analog dargestellte *l*-Benzylmethylelessigsäuremethylester war nicht rein,  $\alpha_D^{20} = -12,66^\circ$ . — *d*-Benzylmethylacetylhydroxamsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . B. aus



d-Benzylmethylessigsäuremethylester u. freiem Hydroxylamin in A. in Ggw. von Natriumäthylat. Die Reindarst. erfolgt über das Cu-Salz, das durch  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt wird. Krystalle (aus Essigester + Lg.). F. 121,5°. Swl. in Lg. u. Bzl., wl. in k. W.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +63,2^\circ$ . Zeigt nach 12 Wochen keine nennenswerte Racemisation. *l*-Benzylmethylethylacetohydroxamsäure war nicht ganz rein. F. 118,5—120°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -31,1^\circ$ . *d,l*-Benzylmethylethylacetohydroxamsäure, F. 124,4°. *d,l*-Benzylmethylethylacetohydroxamsäurebenzylester,  $\text{C}_7\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Krystalle (aus Essigester + Lg.), F. 119 bis 120°. — *d*-Benzylmethylethylacetohydroxamsäurebenzylester, F. 116°; unl. in W.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +54,5^\circ$ . Beim Erwärmen in verd. NaOH erfolgt Umlagerung. — *l*-Benzylmethylethylacetohydroxamsäurebenzylester, F. 114—116°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 25,3^\circ$ . Trocknes K-Salz lagert sich an der Luft in heftiger Rk. um. Ein Überschuß von A. oder alkoh. NaOH hydrolysiert zur Säure. Löst man das K-Salz in W. von 5° u. läßt die Lsg. sich auf 15—20° erwärmen, so erfolgt ebenfalls Umlagerung. Beim Kochen mit W. bildet sich *s*. Dibenzylmethylethylharnstoff. Nadeln (aus Essigester od. Aceton). F. 199°. L. in h. A., unl. in W. *d*- u. *l*-Benzylester geben einen Harnstoff, F. 198—199°, der in A. eine kaum nennenswerte Rotation zeigt. — *d*-Benzylmethylessigsäure gibt mit  $\text{SOCl}_2$  das *d*-Benzylmethylethylchlorid, das nur einmal bei der Dest. racemisiert wurde. Fl. Kp., 105°.  $\alpha_{\text{D}}^{20} = +12,70^\circ$  ( $l = 50$  mm). Gibt bei 5° mit Natriumazid in Ä. *d*-Benzylmethylethylacetazid. (Über 5° erfolgt teilweise Zers.) Unbeständige, farblose Fl. Zers. sich langsam oberhalb 10°. L. in den gewöhnlichen organ. Mitteln.  $\alpha_{\text{D}}^{20} = +36,77^\circ$  ( $l = 50$  mm, bei 5°). Lagert sich in Bzl. um zu *d*-Benzylmethylethyl-*i*-cyanat. Kp., 82°.  $\alpha_{\text{D}}^{20} = +28,75^\circ$  ( $l = 50$  mm);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52,5^\circ$ . Bei der Dest. hinterbleibt ein geringer Rückstand, wahrscheinlich eine polymere Verb. — *d,l*-Benzylmethylethyl-*i*-cyanat, Kp., 78°, entsteht auf analoge Weise. *d,i*-Cyanat gibt mit sd. W. *s*. Dibenzylmethylethylharnstoff, Krystalle. F. 198°, in Methylalkohol keine nennenswerte Rotation. Gibt ferner mit  $\text{NH}_3$  in Bzl. *d*-Benzylmethylethylharnstoff, aus verd. A. F. 136°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10,7^\circ$ . *d,l*-Benzylmethylethylharnstoff, F. 149°. *d,i*-Cyanat gibt mit konz. Salzsäure salzsaures *d*-Benzylmethylethylamin, hygroskop. Krystalle. F. 147°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16,6^\circ$ . — Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzylmethylethylacetazid bei 35° in Bzl. gemessen, sie entsprach einer unimolekularen Rk.;  $K_{35} = 0,01178$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 169—81. Princeton, Univ.) WINK.

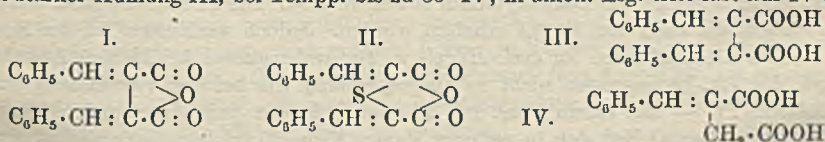
H. W. Underwood, jr. und E. L. Kochmann, Reaktionen der Aminoziämsäureäthylester mit Brom. *o*-, *m*- u. *p*-Aminoziämsäureäthylester werden in 45, 60 u. 52°/oig. Ausbeute aus den entsprechenden Nitroverb., welche nach der Methode von MÜLLER (LIEBIGS Ann. 212. 124. [1882]) erhalten wurden, durch Red. mit Zinn u. Salzsäure dargestellt. Die Bromierung erfolgte in der Kälte, Lösungsm. Chlf. — *o*-Aminoziämsäureäthylester gab 2 Bromderivv. Beim Behandeln von 1 Mol. Ester mit 8 Atomäquivalenten Brom wurde eine dunkelrote M. erhalten, F. 235—239°, deren Analyse für ein Perbromid  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}_7$  sprach. Dieses wurde beim Stehen über Nacht gelb. Nachdem es mehrmals aus Eg. u. dann aus A. umkrystallisiert worden war, schmolz es bei 251—253° u. schien der Analyse zufolge Tetrabrom-*o*-aminoziämsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}_4$ , zu sein. Wenn statt 8 nur 2 Atomäquivalente Brom angewandt wurden, erhielt man dieselbe Verb. Wahrscheinlich sitzen 2 Br-Atome in der Seitenkette u. 2 im Kern, welche Annahme durch eine Fällung mit Silbernitrat erhärtet wurde. — *m*-Aminoziämsäureäthylester bildete ebenfalls 2 Bromderivv., u. zwar je nach den angewandten Brommengen Pentabrom-*m*-aminoziämsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}_5$ , F. 145°, u. Tribrom-*m*-aminoziämsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}_3$ , F. 110°. Die Rkk. dieser Derivv. deuten darauf hin, daß sich in dem einen Fall 2 Br-Atome in der Seitenkette u. 3 im Kern, in dem andern Fall alle 3 im Kern befinden. Wahrscheinlich geht die Substitution im Kern leichter vonstatten als die Anlagerung an die Doppelbindung der Seitenkette. — Wenn *p*-Aminoziämsäureäthylester mit einem Überschuß an Brom behandelt wurde, entstand Tribrom-*p*-aminoziämsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}_3$ , F. 112,5°,



mit nur 1 Br-Atom in der Seitenkette. Man kann sich dies erklären, wenn man annimmt, daß das Brom zuerst in den Ring eintritt u. der dabei gebildete HBr an die ungesätt., aliphath. Bindung addiert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 254—57, Cambridge, Mass. Inst. of Techn.) WINKELMANN.

**Hans Stobbe, Gustav Ljungren und Joachim Freyberg, Eine Parallele zwischen Diphenylfulgid und Dibenalthiodiglykolsäureanhydrid.** Das *Diphenylfulgid* (I) u. das *Dibenalthiodiglykolsäureanhydrid* (II) haben im Gegensatz zu ihren farblosen Dicarbonsäuren eine leuchtend citronengelbe Farbe; I bleibt in Bzl. im Dunklen nach 4 Wochen unverändert, II wird stetig hydratisiert. — Beim Verd. einer gesätt. gelben Eg.-Lsg. von I mit W. auf 70% wird erst nach 14 Tagen ein Krystall der *Diphenylfulgensäure* abgeschieden; gesätt. gelbe Eg.-Lsgg. von II dagegen zeigen bei Verd. mit W. schneller Beginn der Säureabscheidung u. Verschwinden der gelben Lösungs-farbe. I wird also leichter gebildet u. umgekehrt schwerer hydratisiert als II u. der 5-Ring ist hier dem 6-Ring an Beständigkeit wesentlich überlegen. — Die Absorptionskurven für neutrale Lsgg. von I u. II weisen beide sehr charakterist., in gleichen Spektralgebieten liegende Doppelbänder auf (vgl. Original); die von I sind flacher als von II, u. die Maxima von II sind mehr nach den Stellen geringerer Konz. verlegt. — Dem S-Atom in II wird keine wesentliche Bedeutung in opt. Hinsicht zuzuschreiben sein; es fungiert nicht als Chromophor, ist in stark gesätt. Zustände, entfaltet also nur ein geringes Maß von Restaffinitäten. — I u. II lösen sich in Trichloressigsäure mit weit tieferer Farbe als in Chlf. oder anderen neutralen Fl., Zusatz von W. scheidet die gelben Anhydride ab, nicht die leicht dissoziierbaren Trichloracetate. Die Absorptionskurve der Trichloracetatlsg. von I ist in ihrem Gesamtverlauf gegenüber der Kurve der Chlf.-Lsg. stark nach dem Sichtbaren verschoben u. zeigt ein schmales, scharfes Band bei  $1/\lambda = 2600$ , die Kurve der Trichloracetatlsg. von II dagegen zeigt nur eine Andeutung eines Bandes an entsprechender Stelle u. ist weniger stark nach dem Sichtbaren verschoben. Die Halochromie ist also bei I weit ausgeprägter als bei II. — Das Trichloracetat von II ist analog dem Diphenylfulgidtrichloracetat (vgl. STOBBE u. DIETZEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3567; C. 1923. I. 434) zu formulieren. — In II werden die freien Valenzen des S-Atoms durch das in p-Stellung befindliche O-Atom zum größten Teil abgesättigt, so daß dem S-Atom nur eine geringe Restaffinität bleibt. — Aus der im Original wiedergegebenen Kurve der Lichtabsorption der *Diphenylfulgensäure* u. der *Dibenalthiodiglykolsäure* im A. u. in Trichloressigsäure folgt, daß die bei I stark ausgeprägte, bei II eben noch erkennbare Halochromie nach Sprengung des Anhydridrings kaum mehr in die Erscheinung tritt.

**Versuche.** Nach Verss. von **Otto Horn** wurden aus Bernsteinsäureester u. Benzaldehyd unter verschiedenen Bedingungen *Diphenylfulgensäure*, *Dibenzalbernsteinsäure* (III) u.  $\gamma$ -*Phenylitaconsäure* (IV) dargestellt. In äther. Lsg. überwiegt bei starker Kühlung III, bei Temp. bis zu 35° IV; in alkoh. Lsg. tritt fast nur IV auf.



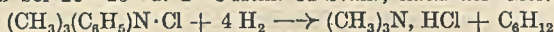
— Am besten erhält man III aus 1 Mol. Benzaldehyd u. Phenylitaconsäureester + 2 Moll. alkoh. Na-Äthylat. — *Dibenalthiodiglykolsäure*, aus 2 Moll. Na-Äthylat + 2 Moll. Benzaldehyd in A. oder Ä. + 1 Mol. Thiodiglykolsäureester; F. 228° (Zers.); in 100 cem sd. Bzl. l. 0,0244 g. — *Dibenalthiodiglykolsäureanhydrid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$  (II), aus der Säure mit sd. Acetylchlorid; citronengelbe Nadeln, aus  $\text{CS}_2$  oder Bzn., F. 110°; II. in Chlf., l. in Eg., A., swl. in PAc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 265—72. Leipzig u. Lund.)

BUSCH.

G. S. Hiers und Roger Adams, Über die Reduktion der *o*-Phenylen-essig-propionsäure und verschiedener aromatischer Amine mit Wasserstoff unter Verwendung von Platinoxyd-Platinschwarz als Katalysator. XII. Mitt. (XI. vgl. TULEY u. ADAMS, S. 1640.) Der durch Schmelzen von reiner Platinchlorwasserstoffsäure mit  $\text{NaNO}_3$  hergestellte Platinoxyd-Platinschwarzkatalysator (vgl. ADAMS u. SHRINER, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2171; C. 1924. I. 281) hat sich dem nach WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1471; C. 1912. II. 249) dargestellten Platinschwarz u. dem nach SKITA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1977. C. 1925. I. 389) bereiteten kolloidalen Pt bei der katalyt. Red. von *o*-Phenylenessigpropionsäure (F. 140—141°) u. verschiedenen aromat. Aminen als überlegen erwiesen. — 10g dieser Säure wurden in 150ccm 95%ig. A. mit 1g Platinoxyd-Platinschwarz bei 50° u. 2—3 Atm. in 51 Min. reduziert unter B. eines Hexahydroprod., das anscheinend aus einem Gemisch von Stereoisomeren der Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  besteht. — In einer Tabelle im Original werden Verss. über die Red. von Aminen (Anilin, *N*-Methylanilin, *N*-Dimethylanilin, Benzylamin) zusammengestellt, bei denen äquivalente Mengen von Pt, entweder als Kolloid (nach SKITA) oder als Schwarz (nach ADAMS) in Anwendung kamen. Bei den Verss. mit kolloidalem Pt werden die Basen als solche, bei den Experimenten mit Platinoxyd-Platinschwarz in Form äquivalenter Mengen ihrer Hydrochloride verwendet; in einer zweiten Tabelle werden Ergebnisse von Verss. über die Red. von Aminen wiedergegeben, bei welchen Platinoxyd-Platinschwarz in weit geringeren Mengen u. unter wechselnden Temp.-Bedingungen verwendet wurde. Unter den innegehaltenen Vers.-Bedingungen war ein geringerer Betrag an Platinoxyd-Platinschwarzkatalysator erforderlich, als sich zwecks Erreichung des gleichen Red.-Betrages bei früheren Verss. mit kolloidalem Pt als notwendig erwiesen hatte. Schon verhältnismäßig geringe Mengen des Platinoxyd-Platinschwarzkatalysators führten die vollständige Red. der Amine, allerdings in viel Zeit, herbei; Vergrößerung der Konz. des Katalysators über einen bestimmten Betrag hinaus führt keine Verkürzung der zur Red. erforderlichen Zeit herbei. — Zur vollständigen Red. der Amine mit kolloidalem Pt muß die Konz. des letzteren hoch sein. — Steigert man die Temp., so ist der der Red. unterliegende Anteil der Substanz beim kolloidalen Pt größer als beim Platinschwarz. — Die Darst. des Platinoxyd-Platinschwarzes direkt in der reagierenden Mischung, die einen Katalysator mit frischer, sauberer Oberfläche ergibt, erklärt wohl die gesteigerte Wirksamkeit. — Das Platinoxyd-Platinschwarz hat gegenüber dem kolloidalen Pt den Vorteil voraus, daß es in der Regel ein einfacheres Verf. bei der Isolierung des Rk.-Prod. zuläßt (nur Abfiltrieren u. Verdampfen des Lösungsm.). — Für katalyt. Redd. mit Platinoxyd-Platinschwarz ist A. das beste Lösungsm. — Aus einer weiteren Tabelle im Original ist der Einfluß zu ersehen, den die relativen Mengen W. u. A. hinsichtlich einer Beschleunigung der Red. ausüben. — Bei der Red. mit Platinoxyd-Platinschwarz ergab sich, daß Monomethylanilin schneller als Anilin u. dieses wieder schneller als Dimethylanilin reduziert wird. Die Prodd. der Red. waren die gleichen, die auch von SKITA erhalten wurden. Jedoch wechselten bei der Red. des Anilins die Ausbeuten an *cyclo*-Hexyl- u. *Dicyclohexylamin* bei kleinen Abänderungen der Rk.-Bedingungen nicht so ausgesprochen, wie bei der Verwendung von kolloidalem Pt. — Bei einem Vers. mit *Monomethylanilin* (mit einer großen Menge Pt, bei hoher Temp.) ließ sich in geringer Menge *Methylcyclohexylamin* nachweisen, alle anderen Verss. lieferten ausschließlich *Methylcyclohexylamin*. — Red. des *Dimethylanilins* ergab nur *Dimethylcyclohexylamin*, des *Benzylamins* nur *Hexahydrobenzylamin*. —  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{NH}_2$ , Kp.<sub>744</sub> 132—133°; Kp.<sub>26</sub> 35—36°. —  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}$ , Kp.<sub>744</sub> 248—250°; Kp.<sub>26</sub> 136—138°. —  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NH}$ , Kp.<sub>748</sub> 145—147°. —  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N}$ , Kp.<sub>748</sub> 159—161°. —  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}$ , Kp.<sub>748</sub> 263—265°; Kp.<sub>26</sub> 140—141°. —  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ , Kp.<sub>748</sub> 161—162°. — *cyclo*-Hexylamin gibt mit W. ein konstant sd. Gemisch, Kp.<sub>748</sub> 94—95°; aus dem Gemisch läßt sich das W. nur durch metall. Na entfernen;



es besteht aus 59,2% cyclo-Hexylamin u. 40,8% W. — *Trimethylphenylammonium-chlorid* läßt sich nur langsam reduzieren; 0,1 Mol. erfordern bei 0,20 g Platinoxid-Platinschwarz bei 20—25° u. 2—3 Atm. 32 Stdn.; nach der Gleichung:



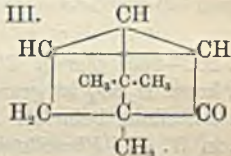
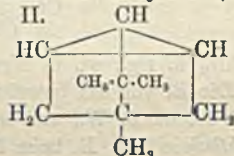
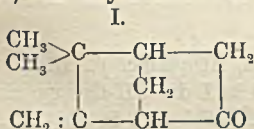
finden sich im Rk.-Prod. *cyclo-Hexan* u. salzsaures *Trimethylamin*. — Während Eisen-(II)-salze eine ungeheure Zunahme der Wirksamkeit des Katalysators bei der Red. von Aldehyden bewirkt u. O den Katalysator bei diesen Verss. reaktiviert, wirken im Gegensatz hierzu Spuren von Ferrosalzen bei der Red. von Aminen als Katalysatorgift u. erniedrigen den Ertrag an reduziertem Prod.; ferner ließ sich hier ein erschöpfter Katalysator durch O nicht wieder beleben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 162—70. Urbana, Illinois.)

BUSCH.

**René Lucas**, *Über das Drehungsvermögen des Camphers*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 45; C. 1925. II. 1657.) Der Campher besteht aus zwei molekularen Formen verschiedenen Dreh- u. Dispersionsvermögens. In Ameisensäure gel. wird die Drehung geringer als in benzol. Lsg. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt der reine rechtsdrehende Campher linksdrehende Lsgg. Diese Umkehr des Sinns der Drehung kann nicht durch B. einer Verb. etwa mit der Enolform des Camphers erklärt werden, da die Drehung sofort nach der Herst. der Lsg. konstant ist. Sulfoderivv. des Camphers bilden sich erst bei erhöhter Temp. (95—100°) u. sind ebenso rechtsdrehend wie der Campher selbst. Auch kann der letztere beim Verdünnen mit W. wiedergewonnen werden. Durch Anwendung von Gemischen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Eg. als Lösungsm. geht die Linksdrehung je nach dem Mischungsverhältnis zurück. Die graph. Aufzeichnung für 2 verschiedene Wellenlängen nach DARMOIS gibt in Übereinstimmung mit der Mischungsregel von BIOT ein Bild, wie es für die Ggw. zweier Modifikationen gefordert wird. Die rechtsdrehende Form ist wahrscheinlich die molekulare Form des kristallisierten Camphers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 378—79.)

ENSZLIN.

**S. Nametkin und Antonina Sabrodina** (i. Orig. Zabrodin), *Über das wahre  $\alpha$ -Camphenon*. Aus dem  $\alpha$ -Nitrocamphen (vgl. LIEBIGS Ann. 441. 181; C. 1925. I. 1182) wurde durch Red. mit frischer  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. nach KONOWALOFF in kleinen Mengen das  $\alpha$ -Camphenon (I.) gewonnen. Der Name *Camphenon* ist dem von ANGELI durch Erwärmen von Diazocampher gewonnenen Prod. schon beigelegt worden, das aber nach den Unterss. von BREDT u. HOLZ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 95. 133; C. 1917. II. 614) von tricycl. Konst. u. als Deriv. des Isocyclens (II.) aufzufassen, daher zweck-

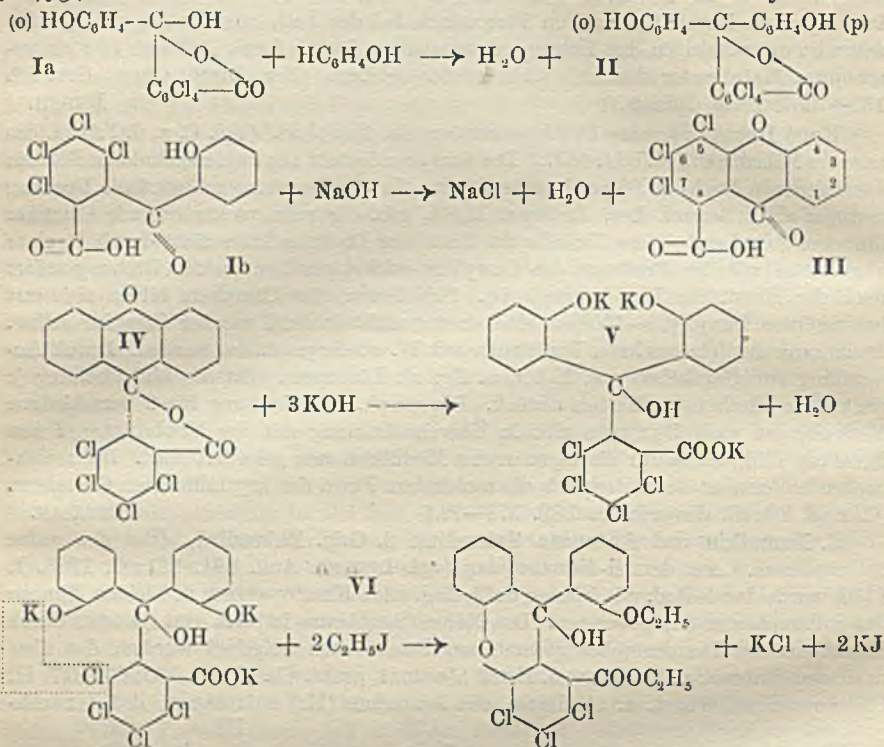


mäßig als *Isocyclenon* (III.) zu bezeichnen ist. —  $\alpha$ -Camphenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  (I.), kristallin., campherartige Substanz, beim Sublimieren zweigartige Krystalle, F. 77—78°, l. in W., auf dessen Oberfläche rotierend, entfärbt  $\text{KMnO}_4$  in Kälte schnell, Lsg. von Br in Chlf. unter Selbsterwärmung. *Oxim*, rechtwinklige Prismen (aus A. + Chlf. bei langsamem Verdunsten), F. 117—118°. *Semicarbazon*, Blättchen (aus A.), F. 205° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 368—69. Moskau, II. Univ.)

SPIEGEL.

**W. R. Orndorff und Theophilus Parsons**, *o-Oxybenzoyl-o-tetrachlorbenzoesäure, i-Phenoltetrachlorphthalein und einige Derivate derselben*. (Vgl. ORNDORFF u. BARETT, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2483; C. 1925. I. 375.) *o-Oxybenzoyl-o-tetrachlorbenzoesäure* (Ib, in Ia als Lacton) wurde nach der Methode von ULLMANN u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2098; C. 1920. I. 528) durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid u. Phenol in Acetylen-tetrachloridlsg. mit  $\text{AlCl}_3$  erhalten. Ausbeute an roher Säure: 82%. Sie wurde

gereinigt durch Lösen in verd. Ammoniaklsg., Ausfällen mit Salzsäure u. Umkrystallisieren aus Eg. F. 210°. Sie hat wahrscheinlich Lactonstruktur (Ia), denn sie ist farblos u. bildet auch ein farbloses *Diacetat*, F. 168°. Letzteres ist sll. in Bzl., ll. in Eg. u. Chlf., l. in A., swl. in Methylalkohol, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit orangegelber Farbe. Durch h. Alkalilsgg. wird es leicht verseift, wobei als Endprod. **III** entsteht. — 5,6,7-Trichlorxanthon-8-carbonsäure (**III**). B. I wurde 1 Stde. lang mit NaOH-Lsg. (30%ig.) erhitzt, das ausfallende Na-Salz mit HCl zers. u. aus A. umkrystallisiert.

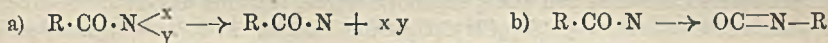


F. 262—265° (Zers.). Zl. in Chlf., h. Eg., wl. in Methyl- u. Äthylalkohol. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist grüngelb. Die B. von **III** beweist, daß in I die OH-Gruppe sich in o-Stellung befindet. *Ba-Salz* ist wl. in W., unl. in A. *Na-Salz*, wl. in 95%ig. A. u. in W. — *i-Phenoltetrachlorphthalein* (**II**). B. beim 24-std. Erhitzen eines Gemisches von I u. Phenol mit Zinnchlorid bei 95—100°. Ausbeute: 74%. Krystalle. F. 293°. L. in Methyl-, Äthylalkohol, Bzl., wl. in Eg., Toluol, Chlf. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist tiefrot, die in konz. Ammoniaklsg. blau, in Alkalien purpurfarben. Der Schmelzpunkt des *Phenoltetrachlorphthaleins*, welcher in der Literatur nicht angegeben ist, wurde bei 307° festgestellt. Von **II** wurden folgende Derivv. hergestellt: *Diacetat*, Nadeln. F. 189°. Ll. in Bzl., Eg., h. Chlf., l. in A., swl. in Methylalkohol; *Dibenzozat*, Krystalle, F. 245°. ll. in Bzl., Aceton, Chlf., h. Xylen, l. in A., wl. in Eg., swl. in Methylalkohol; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist rot, es tritt Verseifung ein, ebenso beim Erhitzen mit verd. Alkalilsgg.; *Dimethylester*, Krystalle, F. 183°, sll. in Bzl., l. in Methyl-, wl. in Äthylalkohol, unl. in Alkalilauge; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist tiefrot. Sowohl **II** wie seine Derivv. sind im festen Zustande farblose Krystalle. Daher ist die Lactonformel berechtigt. Bei der Darst. von **II** entsteht als Nebenprod. *Tetrachlorfluoran* (**IV**), F. 298° (Zers.), das ORNDORFF u. BLACK (Amer. Chem. Journ. 41. 349) schon be-

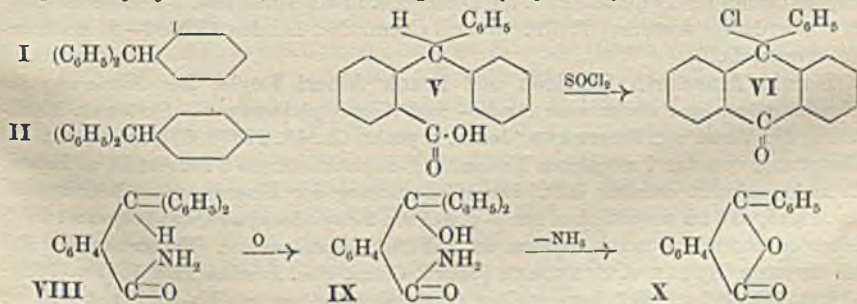


geschrieben haben; die Angabe, daß diese Verb. bei 300° noch nicht schm., ist aber ein Irrtum. O. u. B. fanden, daß IV beim Erhitzen mit Äthyljodid in alkoh. Kali ein Prod. gibt, das 21,72% Cl enthält. Diesem Körper kommt wahrscheinlich die Formel VI zu u. er bildet sich aus dem K-Salz V, welches als Zwischenprod. entsteht, durch Abspaltung von KCl u. KJ. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 283—88. Ithaka, New York, Cornell Univ.) WINKELMANN.

**Lauder W. Jones und Frank Brian Root**, *Die Umlagerung von Hydroxamsäuren, welche mit Triphenylacetylhydroxamsäure isomer sind.* Die Umlagerung, welche durch folgende Gleichungen wiedergegeben wird:



ist eingehend untersucht worden (JONES u. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2432; C. 1922. III. 509. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1472; 47. 174; C. 1923. III. 1458; 1925. I. 1292). JONES u. HURD stellten im Verlauf ihrer Unterss. die Hypothese auf, daß die Rk. b) von der Natur des Radikals *R* abhängt, u. zwar soll sie dann eintreten, wenn *R* als freies Radikal existieren kann. Um diese Annahme zu prüfen, haben Vff. die Umlagerungen von Derivv. der *Triphenylacetylhydroxamsäure* mit den Umlagerungen ähnlicher Derivv. von Hydroxamsäuren verglichen, die sich von *o*- u. *p*-Triphenylmethancarbonsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , ableiten. Denn während der Triphenylrest das typ. Beispiel eines freien Radikals ist, sind die dem Triphenylrest isomeren Radikale I u. II nie frei beobachtet worden. Die Unterss. bestätigten die Annahme, daß die Umlagerung b) eintritt, wenn *R* die Neigung hat, als freies Radikal aufzutreten. — *p*-Benzhydrylbenzoesäure wurde 1. durch Oxydieren der *p*-Tolyldiphenyllessigsäure zu *p*-Carboxyphenyldiphenyllessigsäure u. Erhitzen derselben, 2. durch Red. von *p*-Carboxytriphenylmethan dargestellt. F. 160—161°. Chlorid, F. 88—90°. *p*-Benzhydrylbenzhydroxamsäure,  $\text{p}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}] \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$ . Aus dem Säurechlorid u. freiem Hydroxylamin in Bzl. Blättchen. F. 156—57°. Ll. in Essigester u. Aceton. *p*-Benzhydrylbenzhydroxamsäurebenzozat,  $\text{p}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}] \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Mit Benzoesäureanhydrid oder nach SCHOTTEN-BAUMANN. Das K-Salz,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}] \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{KO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ein weißes Pulver, welches bei 91° verpufft, lagert sich beim Kochen mit W. in s. *Di-p-benzhydrylphenylharnstoff*  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}]_2\text{CO}$  (III), Nadeln, F. 262—263°, u. beim Erhitzen mit A. auf 100° in *p*-Benzhydrylphenylurethan,  $\text{p}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (IV), F. 102—103° um. Das Na-Salz, welches sich bei 109° zers., erleidet dieselben Umlagerungen. Das weiße Ag-Salz wird im Licht dunkel, zers. sich bei 190° u. wird schwarz. — *p*-Benzhydrylbenzhydroxamsäureacetat,  $\text{p}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}] \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHO} \cdot \text{COCH}_3$ , Nadeln, F. 157—158° bildet ein K-Salz, das sich bei 130° zers. u. ein Na-Salz, Zers. bei 140°. Beide Salze lagern sich ebenso wie die entsprechenden Benzoylverb. um. Das Ag-Salz zers. sich bei 200°. — Die Umlagerungsprodd. III u. IV wurden noch auf andere Weise dargestellt: IV entstand aus *p*-Benzhydrylbenzamid, bereitet aus *p*-Benzhydrylbenzoylchlorid u.  $\text{NH}_3$  in Bzl.



oder Ä., Nadeln, F. 149°, durch Einw. von Na-Äthylat u. Brom in alkoh. Lsg. IV wurde in Chlf. gel. u. mit  $\text{PCl}_5$  behandelt. Das dabei entstehende, aber nicht isolierte *p*-Benzhydryl-i-cyanat,  $\text{p}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ , wurde mit *p*-Benzhydrylanilin,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , welches durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Bzl. in Ggw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. darauffolgende Red. der entstandenen Nitroverb. erhalten wurde u. bei 83° schmolz, behandelt, wobei III erhalten wurde. — Beim Behandeln der *o*-Benzhydrylbenzoesäure (V), F. 161°, mit reinem Thionylchlorid entstand 9-Phenyl-9-chloranthron (VI), F. 164°. Das Thionylchlorid wirkte in diesem Falle also chlorierend u. kondensierend. Wenn aber die Säure V in einem Gemisch von Chlf. u.  $\text{CS}_2$  gel. u. dann mit einem Überschuß von  $\text{SOCl}_2$  behandelt wurde, entstand das erwartete *o*-Benzhydrylbenzoesäurechlorid,  $\text{o}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ , Nadeln, F. 85°. — *o*-Benzhydrylbenzhydroxamsäure,  $\text{o}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{NHOH}$ , Nadeln, F. 177—178° (Zers.), l. in den meisten organ. Mitteln. Beim Erhitzen Zers. zu *s*. Di-*o*-benzhhydrylphenylharnstoff,  $[\text{o}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}]_2\text{CO}$  (VII), F. 196°. — *o*-Benzhydrylbenzhydroxamsäurebenzozat,  $\text{o}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NHO}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ , Nadeln, F. 118—120°. Bei 2-std. Kochen des in Kalilauge suspendierten Esters trat Umlagerung in VII ein. Das K-Salz schwärzte sich beim Erhitzen etwa bei 200°, das Ag-Salz bei 210°. VII wurde ferner erhalten durch Einw. von Phosgen auf *o*-Benzhydrylanilin,  $\text{o}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , welches durch Red. von *o*-Amino-triphenylcarbinol in Eg. mit Zn u. darauffolgende Behandlung mit alkoh. HCl u. dann mit Alkali gewonnen wurde u. bei 128° schmolz. — In der *o*-Reihe wurde endlich noch *o*-Benzhydrylbenzamid (VIII), F. 129—130°, hergestellt, das bei der Oxydation über das entsprechende Triphenylcarbinol-Deriv. (IX) Diphenylphthalid (X), F. 114°, gab. — In der *m*-Reihe wurde nur die *m*-Benzhydrylbenzoesäure,  $\text{m}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}]$ , dargestellt, u. zwar nach der Sandmeyerschen Rk. aus *m*-Aminotriphenylmethan,  $\text{m}-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$ , F. 120°. *m*-Benzhydrylbenzoesäure bildet farblose Nadeln. F. 179°. Die Ausbeute war sehr gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 181—95. Princeton, Univ.) WINKELMANN.

Herbert Henry Hodgson und Ernest Kilner, Herstellung von 1-Halogen-2-nitronaphthalinen und 2-Nitronaphthalinen. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 807; C. 1924. II. 37.) 2-Nitro-1-naphthol liefert mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u. wss.  $\text{NH}_3$  im Rohr 6 Stdn. auf 120—130° erhitzt 2-Nitro-1-naphthylamin, aus A. F. 144° neben einer in A. unl. Verb., wahrscheinlich dem 2,2'-Dinitrodinaphthylamin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ . Analog entsteht aus 4-Nitro-1-naphthol bei 140—160° 4-Nitro-1-naphthylamin, aus A. F. 191°. Aceto- $\beta$ -naphthalid (aus  $\beta$ -Naphthylamin u. Eg. + Essigsäureanhydrid) liefert in Eg. bei 8—10° nitriert u. mit HCl verseift 1-Nitro-2-naphthylamin, aus A. F. 122°. 2-Nitro-1-naphthylamin (s. o.) gibt in  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  gel., bei 0° mit  $\text{NaNO}_2$  versetzt u. die Diazolsg. mit CuCl in konz. HCl umgesetzt 1-Chlor-2-nitronaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$ , aus A. F. 76°. Die Verb. gibt mit 2-Nitro-1-naphthol keine Schmelzpunktsdepression. Analog entsteht bei Anwendung von CuBr 1-Brom-2-nitronaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NBr}$ , aus A. F. 97°. Mit KJ wie oben 1-Jod-2-nitronaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NJ}$ , aus A. F. 111°. 1-Nitro-2-naphthylamin liefert diazotiert u. die Diazoverb. in der Hitze zers. 2-Nitronaphthalin, mit Wasserdampf destilliert F. 79°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 7—9. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

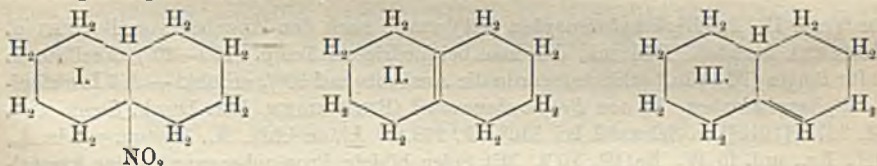
Harold Ainsworth Harrison und Frank Albert Royle, Die Nitrierung der  $\beta$ -Naphthoesäure und einige neue Amino- und Nitronaphthoesäuren. Systemat. Nachprüfung der Verss. von EKSTRAND (Journ. f. prakt. Ch. 42. 273 [1890]) zeigte, daß die Behauptung, von den 7 möglichen Mononitro- $\beta$ -naphthoesäuren 5 hergestellt zu haben, sich nicht aufrecht erhalten läßt. Die Wiederholung der Ekstrandschen Nitrierungsverss. ergab, daß im wesentlichen nur 5- u. 8-Nitro-2-naphthoesäuren, mit insgesamt 95% Ausbeuten entstehen, neben Spuren an 1-Nitro-2-naphthoesäure. Ferner wurden die nach BUTLER, ROYLE u. SCHEDLER (Journ. Chem. Soc. London 123. 1641 u. 1649; C. 1923. III. 767 u. 1317) hergestellten Oxynaphthoesäuren als Na-Salze mit  $\text{NH}_3$  u.



Bisulfit unter Druck umgesetzt u. so eine Reihe neuer Aminonaphthoesäuren hergestellt. Diese konnten durch Umsetzung der entsprechenden Diazoverbb. mit Cu-Pulver u.  $\text{NaNO}_2$  in die Nitronaphthoesäuren übergeführt werden.

**Versuche.** Die entsprechenden Oxynaphthoesäuren werden in wss. Bicarbonat gel., mit  $\text{NH}_3$  ( $d = 0,88$ ) versetzt, bei  $15^\circ$  mit  $\text{SO}_2$  gesätt. u. im Autoklaven 10 Stdn. auf  $200\text{--}210^\circ$  erhitzt. Die resultierenden Aminosäuren entstehen in nahezu theoret. Ausbeute u. sind in A. u. Eg. ll., wl. in Ä., Aceton u. Essigester, swl. in Bzl. *6-Amino-1-naphthoesäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , aus A. F.  $203^\circ$ , *Hydrochlorid*, *Acetylderivat*, aus A. F.  $170$  bis  $172^\circ$ . *7-Amino-1-naphthoesäure*, aus A. F.  $223\text{--}224^\circ$ , *Hydrochlorid*, *Acetylderiv.* aus A. F.  $229\text{--}230^\circ$ . *6-Amino-2-naphthoesäure*, aus verd. A. F.  $225^\circ$ , *Hydrochlorid*, *Acetylderiv.*, aus verd. A. F.  $230\text{--}232^\circ$ . *7-Amino-2-naphthoesäure*, aus A. F.  $245^\circ$ , *Acetylderiv.*, aus verd. A. F.  $200\text{--}201^\circ$  (Zers.). Die Aminosäuren zeigen schöne Fluorescenz, welche für verschiedene Lösungsm. tabellar. zusammengestellt ist. Die so hergestellten Aminonaphthoesäuren liefern in Eg. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Rühren eingetrag, das ausfallende Sulfat in der Suspension mit  $\text{NaNO}_2$  bei  $0^\circ$  diazotiert u. die Diazolsg. in  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. bei Ggw. von Cu-Bronze eingegossen die entsprechenden Nitrosäuren. *6-Nitro-2-naphthoesäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ , aus A. F.  $310^\circ$ , *Äthylester*, aus Essigester F.  $177^\circ$ . *7-Nitro-2-naphthoesäure*, aus A. F.  $262^\circ$ , wl. in Eg., swl. in den übrigen organ. Lösungsm., *Äthylester*, aus A. F.  $131^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 1926. 84—89. Manchester, Univ.) TAUBE.

**S. Nametkin und Olga Madajew-Ssitschew, Über die Nitrierung des Dekalins.** Die Nitrierung erfolgt am besten durch andauerndes Kochen mit  $\text{HNO}_3$  von D. 1,2 am Rückflußkühler. In 6 Stdn. traten ca.  $20\%$  des Dekalins in Rk. Als Hauptprod. wurde wider Erwarten *tertiäres Nitrodekalin* (I., unl. in wss. u. alkoh. KOH) erhalten, das zum *Amin* reduziert u. weiter mit  $\text{HNO}_2$  in das entsprechende *Dekalol* übergeführt wurde. Aus diesem konnten Vff. zum ungesätt. KW-stoff *Octalin* gelangen, der, wenn die Abspaltung n. verlief, die Konst. II. ( $\Delta 9,10$ ) oder III. ( $\Delta 1,9$ ) haben muß. — In

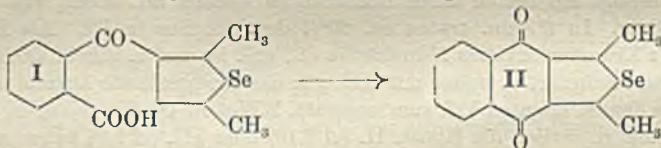


geringerem Grade wurde auch ein *sek. Nitrodekalin* gewonnen, in dem nach den Eigenschaften des daraus hergestellten Ketons  $\text{NO}_2$  in  $\alpha$ -Stellung steht. — Das Ausgangsmaterial, aus techn. Dekalin durch sorgfältige Fraktionierung gewonnen, hatte Kp.  $192\text{--}193^\circ$  (korr.),  $D_{20}^{20}$  0,8870,  $n_D^{20} = 1,4772$ , war nach Vergleich mit den Angaben HÜCKELS also vermutlich *cis-Dekalin* mit geringen Beimengungen von *trans-Dekalin*.

*Tert. Nitro-9-dekalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{NO}_2$ , schweres, farbloses Öl, riecht ähnlich wie Dekalin, aber etwas schärfer, Kp.  $96\text{--}97^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  1,0847,  $n_D^{20} = 1,4944$ . — *Di-tert. Din-9,10-dekalin* (?),  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_2$ , aus dem Rückstand von der Dest. des vorigen, Krystalle (aus Ä.), F.  $164^\circ$  (Zers.). — *Tert. Aminodekalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{NH}_2$ , am besten mit Zn-Staub in Eg., ziemlich dicke, farblose Fl. vom Geruch der aliphat. Amine, Kp.<sub>15</sub>  $98^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,9435,  $n_D^{20} = 1,4932$ . *HCl-Salz*, prismat. Krystalle (aus W.), zwl. in k. W. *Benzoylderiv.*, Nadeln oder Prismen (aus A.), F.  $148\text{--}149^\circ$ . — *Tert. Dekalol-9*, seidenartige Nadeln (aus A.), F.  $65^\circ$ . — *Octalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (II. oder III.?), entsteht in der Hauptmenge, wenn das Prod. aus dem Aminodekalin u.  $\text{HNO}_2$  mit W.-Dampf dest., das Destillat mit Ä. extrahiert u. der Rückstand des Extraktes im Vakuum dest. wird. Kp.<sub>14</sub>  $88\text{--}89^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,9200,  $n_D^{20} = 1,4979$ . Stimmt am besten mit dem von ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2062; C. 1925. I. 380) aus einem Chlordekalin durch alkoh. KOH erhaltenen überein. — *Sek. Nitro-1-dekalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{NO}_2$ , aus alkal. Lsg. bei Abtrennung der tert. Verb. durch  $\text{CO}_2$ , hellgelbes Öl, Kp.<sub>1,4</sub>  $108$  bis

109°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0825, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4978, l. in Alkali. *Pseudonitrol* fl. —  $\alpha$ -Dekalone, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, aus dem vorigen durch KMnO<sub>4</sub>, Kp.<sub>11</sub> 107°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9933, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4881. Die *Semicarbazone* zeigen weit auseinanderliegende FF., von 180—195° (1. Krystallisation aus A.) bis 205—208°, einmal (aus bei Fraktionieren der rohen tert. Nitroverb. auf gefangenem Keton) 228—229°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 370—74. Moskau, II. Univ.) SPIEGEL.

**Marston Taylor Bogert und Carl Norman Andersen**, *Untersuchungen von organischen Seleniumverbindungen*. VI. Brom-, Schwefel- und Quecksilberderivate des 2,4-Diphenylselenophens und Experimente mit einigen verwandten Verbindungen. (V. vgl. BOGERT u. ANDERSEN, Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 217—18; C. 1925. II. 655.) Im Anschluß an die Arbeit von BOGERT u. HERRERA (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 238; C. 1923. III. 774) wurden einige weitere Derivv. des 2,4-Diphenylselenophens dargestellt u. untersucht. — Durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Phosphorpentaselelenid wurde ein Öl erhalten, das dem von FOA (Gazz. chim. ital. 39. II. 527 [1909]) beschriebenen angeblichen *Selenophen* sehr ähnlich war. Die Ausbeute war aber zu gering, um weitere Unterss. anzustellen. — 2,5-Dimethylselenophen (2,5-Selenoxen) wurde nach PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2255 [1885]) aus Acetonylaceton u. P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> bei 180° dargestellt. Wenn man dieses Selenoxen zu einer Suspension von Phthalsäureanhydrid in CS<sub>2</sub> gibt, dann AlCl<sub>3</sub> hinzufügt u. kocht, so bildet sich *Phthaloylselenoxen* (I) in 70%ig. Ausbeute, F. 155,5°, l. in A. u. Ä. Beim Behandeln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt intensive Rotfärbung ein, wahrscheinlich infolge B.



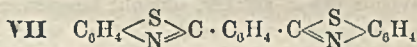
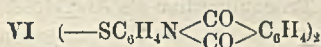
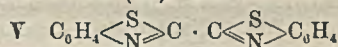
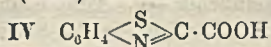
der Verb. II. 2,4-Diphenylselenophen (III) wurde nach den Angaben von BOGERT u. HERRERA bereitet. Dadurch, daß man bei niedrigerer Temp. (235—40°) arbeitete u. dafür länger (20 Stdn.) erhitze, wurde die Ausbeute auf 90% erhöht. — 3,5-Dimethyl-2,4-diphenylthiophen. B. aus Propiophenonanil (REDDELIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2478. [1910]) u. Schwefel bei 240°. F. 163,8°. Ll. in Chlf., Ä., Aceton, wl. in A., Bzl., Eg., unl. in W., NaOH, HCl. Mit Selen bildete Propiophenonanil keine kristallisierte Verb. — *n*-Butyrophenonanil wurde nach der Methode von REDDELIEN dargestellt. Ausbeute 60%. Öl. Kp.<sub>25</sub> 198—202°. Durch 8-std. Erhitzen mit Schwefel auf 200—220° entstand 3,5-Diäthyl-2,4-diphenylthiophen, Blättchen, F. 286°, wl. in *n*-Butylalkohol, Eg., noch weniger l. in Aceton, Ä., Bzl., unl. in W. u. Ä. Ein entsprechendes Selenophen konnte nicht erhalten werden. — Dibrom-2,4-diphenylselenophen. B. aus III (5 g) u. 10 g Brom in Eg., Nadeln, F. 86,7°. Ll. in W., Ä. oder Eg. Ausbeute 80%. Tribrom-2,4-diphenylselenophen (IV). B. aus III (1,5 g) u. 10 g Brom in Eg., Nadeln, F. 126,7°. L. in A., *n*-Butylalkohol, Aceton, Ä., unl. in W. Ausbeute 36%. Zu 0,5 g Na in 100 cem Ä. wurde 1 g der Verb. IV u. 3 g Methyljodid gegeben u. nach 24-std. Stehen bei gewöhnlicher Temp. einige Stdn. gekocht. Dabei bildete sich in 74%ig. Ausbeute ein kristallisiertes Prod., F. 139,8°, welches vielleicht ein Methylderiv. von IV ist. Tetra brom-2,4-diphenylselenophen. B. beim Eintröpfeln von 4 g Brom in eine kochende Lsg. von III (1 g) in 20 cem A. im Sonnenlicht. Feine Nadelchen, F. 176,5°. L. in A., Ä., CCl<sub>4</sub>, unl. in W. Ausbeute 30%. — 2,4-Diphenylselenophentetrasulfonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Se. B. aus III u. Chlorsulfonsäure in PAe. bei 0°. Prismen. F. über 300°. Ll. in W. Geringe Ausbeute. — 5-Chlormercuri-2,4-diphenylselenophen (V), ClHgC<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Se, konnte durch 12-std. kräftiges Rühren bis zu einer Ausbeute von 90% erhalten werden. F. 224°. Durch 1 Std. langes Erhitzen mit Br<sub>2</sub> u. W. am Rückflußkühler wurde IV gebildet. Mit KBr in Acetonlsg. erfolgte



B. von VI u. VII (s. u.) — 5-Brommercuri-2,4-diphenylselenophen (VI),  $\text{BrHgC}_{10}\text{H}_{11}\text{Se}$ . B. aus III (5 g) in 95%ig. A. Durch Behandlung mit Na-Acetat (33%ig. wss. Lsg.) u. Quecksilberbromid. Feine Nadeln. F. 215°. L. in A., Bzl., Toluol, Eg. Ausbeute 50%. Durch Einw. von NaBr entsteht VII in 65%ig. Ausbeute. — 5-Jodmercuri-2,4-diphenylselenophen,  $\text{JHgC}_{10}\text{H}_{11}\text{Se}$ . B. durch 10 Min. langes Erhitzen von VII (s. u.) mit Mercurijodid in Aceton, Krystalle, F. 176°. Ausbeute 30%. — 5-Cyanmercuri-2,4-diphenylselenophen,  $\text{NC}\cdot\text{HgC}_{10}\text{H}_{11}\text{Se}$ . B. aus V (1 Mol.) u. 1 Mol. NaCN in Aceton. Farbloses Pulver, F. 256,4°, Ausbeute 50%. Es konnte auch aus VII u. Mercuricyanid erhalten werden. Beim Kochen mit Bzl., Toluol oder Xylol zerfiel es in III u. Mercuricyanid. — Mercuri-bis-[2,4-diphenylselenophen-5] (VII),  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{HSe}]_2\text{Hg}$ . B. aus V (1 Mol.) mit NaCN (2 Mol.) oder mit KBr oder aus VI mit NaBr, auch aus V u. NaJ, feine Nadelchen, F. 236,7°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 223—31. New York, Columbia Univ.)

WINKELMANN.

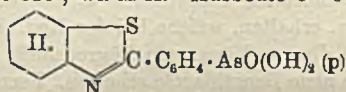
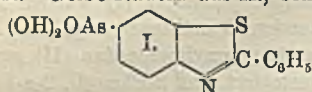
Marston Taylor Bogert und Arthur Stull, Untersuchungen über Thiazole. VIII. Die Kondensation von o-Aminophenylmercaptan und o-Aminophenyldisulfid mit Säurechloriden, Anhydriden und Estern. (VII. vgl. S. 1811.) Durch Einw. von Säurechloriden, Anhydriden u. Estern auf o-Aminophenyldisulfid (I) wurden Acylderivv. erhalten, welche bei der Red. die entsprechenden Benzthiazole ergaben. Auch durch direkte Einw. von Säurechlorid auf Zink-o-aminophenylmercaptan (II) wurden einige neue Benzthiazole erhalten. Ferner wurde konstatiert, daß 2-Phenyl-, 2- $\alpha$ -Furyl- u. 2- $\alpha$ -Thienylbenzthiazole große Ähnlichkeit miteinander haben, die am deutlichsten in ihrem angenehmen, an Teerosen oder Geranien erinnernden Geruch ausgeprägt ist. — Äthyloxanilat-o-disulfid (III),  $(-\text{SC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , bei 5-std. Kochen einer Lsg. von 3,5 g o-Aminophenyldisulfid in 30 g Oxalsäureäthylester, Platten, F. 104° (korr.). Unl. in W., ll. in A. — Oxanilamid-o-disulfid,  $(-\text{SC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CONH}_2)_2$ , aus III in 95%ig. A. u. einem Überschuß von  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Nadeln, F. 240° (Zers.) — Oxanilid-o-disulfid,  $(-\text{SC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , feine Nadeln, F. 229 bis 230° (korr.). Sll. in A. — Benzthiazol-2-carbonsäure (IV). Das Na-Salz entsteht



bei Einw. von Na auf III in alkoh. Lsg. Es ist ll. in W. Die wss. Lsg. gibt beim Ansäuern die Säure, Nadeln, F. 107° (korr.). Beim Schmelzen entweicht  $\text{CO}_2$ , u. es bildet sich ein gelbes Öl, das bei 230° siedet u. den charakterist. Geruch von Benzthiazol zeigt. — Bis-2,2'-benzthiazolyl (Oxalamidothiophenol) (V). Aus Zink-o-aminophenylmercaptan u. Oxalylechlorid (Rückfluß). Nadeln oder Platten, F. 300,5° (unkorr.). Sll. in A., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grügelber Farbe. — Succinanilsäure-o-disulfid  $[-\text{SC}_6\text{H}_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_2$ , aus Bernsteinsäureanhydrid, Nadeln, F. 167—168° (korr.). Ll. in A. u. 10%ig. NaOH, swl. in Chlf. — Glutaranilsäure-o-disulfid,  $[-\text{SC}_6\text{H}_4\cdot\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}]_2$ , aus Glutarsäureanhydrid, Nadeln, F. 155—156° (korr.). — Campheranilsäure-o-disulfid,  $(-\text{SC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ , aus Camphersäureanhydrid. Rhomb. Krystalle, F. 229° (korr.). (Zers.). Ll. in A. u. Chlf., l. in wss. Alkalien, swl. in Bzl. — Maleinanilsäure-o-disulfid,  $(-\text{SC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}:\text{CHCOOH})_2$ , aus Maleinsäureanhydrid. Mikrokristallin. Masse. F. 200—201° (Zers.). Wl. in den meisten organ. Mitteln, ll. in wss. kaust. Alkalien u. h. Nitrobenzol. — o-Phthalimido-phenyl-o-disulfid (VI), aus Phthalsäureanhydrid, F. 219° (korr.). L. in Eg. Beim Erwärmen mit 10%ig. alkoh. Kali löst es sich unter hydrolyt. Spaltung zu Phthalsäure. — 2,2'-[p-Phenyl]-bis-benzthiazol (VII), aus II mit p-Phthalychlorid, Blättchen, F. 263° (korr.), sll. in A. — Brenzschleimanilsäure-o-disulfid  $(-\text{SC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_3\text{O})_2$  (VIII), aus Brenzschleimsäurechlorid (BAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2951; C. 1904. II. 992) u. I, Prismen, F. 160,5° (korr.). Ll. in h. A. — 2- $\alpha$ -Furylbenzthiazol, durch Red.

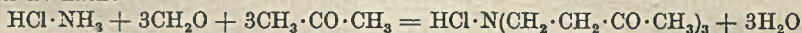
von VIII mit Zinn u. Salzsäure. Ferner bei  $\frac{1}{2}$ -std. Kochen von II mit Brenzschleimsäurechlorid. Krystalle, F.  $105^{\circ}$  (korr.). Ist mit dem schon in der VII. Mitt. beschriebenen 2- $\alpha$ -Furylbenzthiazol (S. 1812) identisch. —  $\alpha$ -Thenoylanilid-*o*-disulfid,  $(-\text{SC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{S})_2$  (IX), aus I u.  $\alpha$ -Thenoylchlorid (JONES u. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2444; C. 1922. III. 509), Nadeln, F.  $154^{\circ}$ . — 2- $\alpha$ -Thienylbenzthiazol, durch Red. von IX mit Zinn u. Salzsäure, oder aus II u.  $\alpha$ -Thenoylchlorid bei  $\frac{1}{2}$ -std. Kochen, Nadeln, F.  $99,5^{\circ}$  (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 248—54. New York, Columbia Univ.) WINKELMANN.

Marston Taylor Bogert und Hugh Blake Corbitt, *Untersuchungen über Thiazole. X. Über die Synthese einiger 2-Phenylbenzthiazolarsinsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Einige sich vom 2-Phenylbenzthiazol ableitende Arsinsäuren u. Derivv. wurden dargestellt. Vorläufige pharmakolog. Verss. mit einigen der neuen Verbb. sind vielversprechend. — 2-Phenylbenzthiazol-6-arsinsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSAs}$  (I). 6-Amino-2-phenylbenzthiazol wird in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel., auf Eis gegossen, diazotiert, Na-Acetat zugesetzt u. in alkal., mit Kupferbronze versetzte K-Arsenitlsg. von  $0^{\circ}$  eingegossen, unter Zusatz weiterer Mengen KOH, nach 2-std. Stehen gekocht, filtriert u. angesäuert. Gelbe Nadeln aus A., schm. nicht bei  $310^{\circ}$ , wl. in A. Ausbeute 5—6%. —



2-Phenylbenzthiazol-*p*-arsinsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSAs}$  (II). Ebenso aus 2-[*p*-Aminophenyl]-benzthiazol, in HCl diazotieren. Hellgelbes Pulver, schm. nicht bei  $302^{\circ}$ . Ausbeute 26%. — Nitroderiv.,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{SAs}$ . Mit  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $40$ — $45^{\circ}$  (15 Min.). Dunkelgelbes, noch etwas II. enthaltendes Pulver.  $\text{NO}_2$  steht wahrscheinlich in 6. — Aminoderiv.,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{SAs}$ . Durch Red. mit  $\text{FeSO}_4$  u. Alkali. Graugrünes Pulver, swl. in W., A. mit grünlicher Fluoreszenz, unl. in Ä., Toluol. Lsg. in verd. Alkali braun mit grünlicher Fluoreszenz, in HCl schwach rosafarbig, darauf mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beim Erhitzen hellgelblicher Nd. Gibt nach Diazotieren mit alkal.  $\beta$ -Naphthollsg. kirschroten Farbstoff. Die Lsg. des Na-Salzes wirkt intravenös etwas stärker, obwohl langsamer, auf Tr. equiperdum als Atoxyl, ebenso etwas toxischer auf weiße Ratten, wirkt aber nicht auf das Nervensystem. — 2-[*p*-Oxyphenyl]-benzthiazolarsinsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NSAs}$ . 2-[*p*-Oxyphenyl]-benzthiazol wird nitriert, die Nitroverb. reduziert u. die Aminoverb. obiger Rk. unterworfen. Schokoladenbraunes Pulver, swl. in A., nicht rein erhalten. Ausbeute ca. 47%. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 768—72. New York, Columbia Univ.) LI.

C. Mannich und K. Ritsert, *Über die Kondensation von Ammoniumchlorid mit Formaldehyd und Aceton*. Bei neuerlicher Unters. der Rk. zwischen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Formaldehyd u. Aceton konnten einige Rk.-Prodd. gefaßt werden, die jedoch den Verlauf der Rk. keineswegs völlig aufklären, da sie nur einen geringen Bruchteil der entstandenen organ. Basen darstellen. Isoliert wurde eine Triketobase der Konst.  $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$ , deren B. nach:



vor sich geht. Ferner konnte ein 1,4-Dimethyl-3-acetotetrahydropyridin isoliert werden, das mit dem aus Methylamin, Formaldehyd u. Aceton entstandenen ident. ist. — 3,5 Mol Aceton, 1,25 Mol 30%ig. Formaldehydlsg. u. 0,5 Mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurden 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der dunklen, stark fluorescierenden Fl. ließen sich 32 g Rohbasen erhalten, deren Hauptfraktion im Vakuum bei  $125$ — $135^{\circ}$  sd. Die Öle verdichten sich schon nach einigen Stdn. Auch frisch dest. gaben sie keine krystallisierende Benzoylverb., Phenylhydrazon, Semicarbazon oder Jodmethylat. Dagegen entstand mit Hydroxylaminhydrochlorid das Trioxim des Tributylon-3-aminchlorhydrats,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$ . Nadelchen aus A. F.  $177$ — $178^{\circ}$ . Aus 4,5 g der Hauptfraktion



1,2 g. *Trioxim des Tributylon-3-amins*,  $C_{12}H_{24}O_3N_4$ , Nadelchen aus absol. A. F. 132°. — Bei Einw. alkoh. HCl auf das Rohbasengemisch wurden nach 3-tägigem Stehen Basen erhalten, die mit Jodmethyl Krystalldrusen des Jodmethylats des 1,4-Dimethyl-3-acetotetrahydropyridins vom F. 173° gaben. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 164—67.)

HARMS.

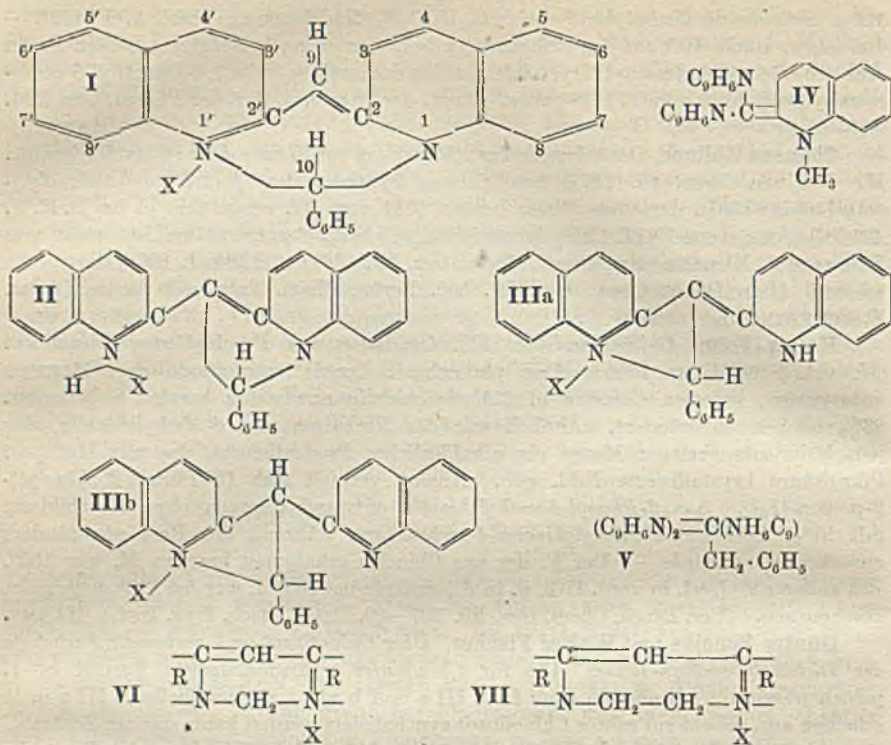
**Clemens Zöllner**, *Bemerkungen zur Abhandlung von Hanns John: Chinolinderivate*. II. Die von JOHN (S. 1572) beschriebene Synthese des  $[\beta-(2\text{-Phenyl-4'-chinolyl-} \alpha\text{-thyl})\text{-amins}]$  ist in derselben Weise bereits 1921 vom Vf. ausgeführt u. im D. R. P. 421087 (Anm. vom 19/11. 1922) beschrieben. *Chinolyl-4-propionsäure* ist zuerst von KOENIGS u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1337; C. 1904. I. 1362) dargestellt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 509. Berlin, Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. SCHERING].)

SPIEGEL.

**Hanns John**, *Chinolinderivate*. III. *Oxydation von Py-alkylierten Chinolinen*. (II. vgl. S. 1572 u. 1655.) Der photochem. Oxydationsmethode von ECKERT unterworfen, lieferten *Chinolin* u. *2-Methylchinolin* nur wenig harzige Substanzen. 83% blieben unverändert. Ähnlich war das Verhalten von *4-Methylchinolin*, das jedoch in sehr geringer Menge ein alkalilösliches Prod. lieferte, das mit  $HgCl_2$  u. Pikrinsäure krystallisierte Ndd. gab. Analog verhielt sich  $[2\text{-Phenyl-4'-chinolyl-} 2\text{-propan-}(1,3)]$ . Aus *2-Phenyl-4-methylchinolin* entstand dagegen ohne Harzbildung mit 27% Ausbeute *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*, während der Rest unverändert zurückerhalten wurde. — Der F. der aus Chinolin erhaltenen braunen M. war 160°. Ein anderer Teil, wl. in verd. HCl, ll. in A., sinterte bei 183° u. war bei 310° noch nicht geschmolzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 387—89. Prag, Dtsch. Hyg. Inst.) HARMS.

**Günter Scheibe und Walter Fischer**, *Über Chinolinrot und verwandte Farbstoffe der Dichinolyl-methan-Reihe*. Die für *Chinolinrot* wahrscheinlichste Formel ist I, jedoch waren von vornherein auch II u. III a und b nicht auszuschließen. III a u. II scheiden aus, sobald ein echtes Chinolinrot synthetisiert werden kann, das am Zentral-C (9) noch ein Radikal trägt. Als Charakteristikum für echtes Chinolinrot ist die starke Fluorescenz anzusehen, die vermutlich auf dem Vorhandensein des Pyrimidinrings beruht. Aus *Trichinolylmethan* entstand durch Kondensation mit *Benzalchlorid* dieser Ring u. die Verb. zeigt fast genau dieselbe Farbe wie Chinolinrot, gelbrote Fluorescenz u. zwei Streifen (545,5 u. 505  $\mu$ ). Säurezusatz, der den dritten Pyridinkern zum  $NH_4$ -Salz macht, bewirkt nur eine geringe Verschiebung der Farbe nach Orangerot ohne die Fluorescenz aufzuheben. Zweifellos liegt ein echter Chinolinrotfarbstoff vor, dessen Formulierung nach III a unmöglich ist. Formel II scheidet auch aus, weil danach die Säure gegenüber Alkali nicht so festgehalten werden könnte, wie es bei Chinolinrot u. den Farbstoffen der Cyaninreihe der Fall ist. — Wird an *Trichinolylmethan* Jodmethyl angelagert u. aus der entstandenen Verb. HJ abgespalten, so erhält man die Farbbase *N-Methylchinolyl-2-dichinolyl-2',2''-methan* (IV), deren Farbe sich kaum von der entsprechenden Verb. des Dichinolylmethans unterscheidet. Benzylchlorid lagert sich an unter teilweiser B. eines gefärbten Salzes. Bei Versuch der HCl-Abspaltung wird aber *Trichinolylmethan* regeneriert. Neben dem gefärbten Prod. entsteht immer in großer Menge die am Zentral-C-Atom benzylierte Verb. V. Sie ist weiß, bildet mit Säuren Salze, aber keinerlei gefärbte Verbb. mehr.

Mit Methyl konnte eine Zentral-C-Alkylierung nicht beobachtet werden, wohl aber mit Amyl. Nach dem Befund am C-Benzyltrichinolylmethan ist auch die Formel III b auszuschließen, da Chinolinrot dann nicht farbig sein könnte. Also bleibt nur I übrig. — Durch Anlagerung von  $CH_3J$  an IV entstehen 2 Farbstoffe der Dichinolylmethanreihe, die keine Fluorescenz, aber die Farbe des Chinolinrots zeigen. Die Verb. mit einem  $CH_3J$  ähnelt in der Alkalibeständigkeit dem ps-i-Cyanin, ist aber in der Farbe nach Rotviolett vertieft. Die beiden Streifen sind in einen breiten (360  $\mu$  ca.) zusammengezogen. Die Verb. mit 2  $CH_3J$  ist in der Farbe kaum von



ps-i-Cyanin zu unterscheiden, hat aber auch nur einen Streifen (ca.  $505 \mu$ ), ist in wss. Lsg. alkalibeständig. In alkoh. Lsg. wird durch Alkali eine luft- u. lichtempfindliche blauviolette Lsg. erzeugt. — Nicht nur Substitution an 9 (I) läßt den Charakter als Chinolinfarbstoff ungestört, sondern auch an 10. Aus *Dichinolylmethan* u. Methyljodid entsteht ein Farbstoff, der in Fluorescenz u. Farbe dem Chinolinrot völlig ähnlich ist ( $566,5$  u.  $525 \mu$ ) (VI). Es liegt also hypsochrome Wrkg. der Phenylgruppe beim Chinolinrot vor. Mit Äthylenbromid entsteht ebenfalls Ringschluß (VII). Der Farbstoff ist gelbrot mit 2 Absorptionsstreifen ( $516,8$  u.  $481,7 \mu$ ) u. prachtvoll grüner Fluorescenz, kann also noch als Chinolinrotfarbstoff gerechnet werden. Die Erweiterung des Ringes hat aber viel größeren Einfluß auf Farbe u. Fluorescenz als Substitution am Pyrimidinring. Das durch verd. Lsgg. hindurchgelassene Licht muß ein Weiß höherer Ordnung sein, da die Lsgg. dem Auge bereits farblos erscheinen, während im Spektroskop noch deutliche Streifen zu erkennen sind.

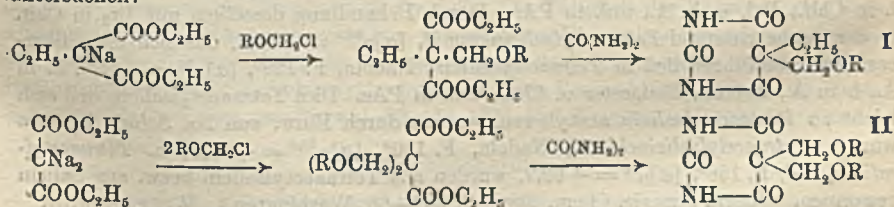
Versuche: *N-Methylchinolylen-2-dichinoly-2',2''-methan*,  $C_{22}H_{21}N_3$ , aus dem Jodmethylat des Trichinolylmethans mit verd. NaOH. Grünglänzende Kryställchen aus Pyridin auf Zusatz von A. F.  $228^\circ$ . Ll. mit gelbroter Farbe in Pyridin u. Bzl. Bas. u. sehr beständig. *Dipikrat*  $C_{41}H_{27}O_{11}N_3$ , rote Nadelchen aus Bzl. Zers.-Punkt  $242^\circ$ . — *Hg-Doppelsalz*:  $C_{22}H_{21}N_3 \cdot 1\frac{1}{2} HgCl_2$ , amorph brauner Nd. Die Darst. der Base durch Anlagern von Dimethylsulfat an Trichinolylmethan gelang nicht, die Anlagerung von  $C_2H_5J$  an letzteres nur durch mehrstd. Erhitzen im W.-Badschießofen zum *Trichinolylmethanjodäthylat*, grünglänzende Nadelchen aus A. auf W.-Zusatz. F.  $168^\circ$ . — *Hg-Doppelsalz des Trichinolylmethans*:  $C_{28}H_{19}N_3 \cdot HgCl_2$ , fast weiße Nadelchen, swl. in h. A. — *Hg-Doppelsalz des symm. Dichinoly-2-methans*,  $C_{19}H_{14}N_2 \cdot HgCl_2$ , schwach rötliche Nadelchen, swl. in h. A. — Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. Kochen



mit überschüssigem Benzylchlorid gab Trichinolylmethan ein *Kondensationsprod.*  $C_{35}H_{21}N_3Cl_2$ , grünglänzende rote Krystalle vom F. 252°, nicht umkrystallisierbar. Mit Alkali wurde stets Trichinolylmethan abgespalten. Konst. unsicher. Aus der Mutterlauge schied sich auf Zusatz von A. *C-Benzyltrichinolylmethan*,  $C_{35}H_{21}N_3$ , ab. Derbe Prismen aus Pyridin auf Zusatz von A. F. 202°. Noch basisch, farblos, l. in verd. Säuren. — *Perchlorat*,  $C_{35}H_{25}O_4N_3Cl$ . Nadelchen. F. 236° (unscharf, bei 200° Rötung). In quantitativer Ausbeute konnte C-Benzyltrichinolylmethan durch Erhitzen von Trichinolylmethan mit Benzyljodid im Einschlußrohr bei 40° erhalten werden. — *Anlagerungsprod. von Jodmethyl an N-Methylchinolylen-2-dichinoly-2',2''-methan*,  $C_{30}H_{24}N_3J$ , durch Kochen gleicher Mole der Komponenten in Bzl. (4 Stdn.). Aufzufassen als ein am Zentral-C-Atom substituiertes ps-i-Cyanin. Ausbeute 40—50%. Violette Krystalle vom F. 213° aus A. auf Zusatz von Ä. L. in Pyridin u. A. mit rotvioletter Farbe. *Verb.*  $C_{31}H_{27}N_3J_2$  durch 2-std. Erhitzen von N-Methylchinolylen-2-dichinoly-2',2''-methan mit überschüssigem  $CH_3J$  im W.-Badschießofen. Rote Nadelchen aus A. F. 208°. L. in A. u. W. mit roter Farbe. Aufzufassen als am Zentral-C substituiertes ps-i-Cyanin, das noch 1 Mol.  $CH_3J$  enthält. *Dipikrat*  $C_{43}H_{31}O_{14}N_9$  (halogenfrei), orangerote Nadelchen vom Zers.-Punkt 253°. — Durch Kochen von Trichinolylmethan mit überschüssigem Benzalchlorid ( $\frac{1}{4}$  Std.) wurde eine *Verb.*  $C_{35}H_{26}N_3Cl_3$  erhalten. Rote Blättchen vom F. 245°. Nicht umkrystallisierbar. Mit Alkali wird der Benzylrest abgespalten. Wird 1 Stde. lang gekocht, so bildet sich ein violetter Krystallbrei. Die ammoniakal. Abkochung der Krystalle gibt mit h. wss. KJ-Lsg. rote Flocken. Nadeln aus Pyridin auf Zusatz von A. *Verb.*  $C_{33}H_{24}N_3J$ . F. über 330°. Die Lsgg. fluorescieren gelbrot. Die *Verb.* ist ein am Zentral-C-Atom substituiertes Chinolinrot. *Jodmethylat*, sehr unbeständig, Farbe etwas mehr nach Orangerot. — *Chinolinrot aus symm. Dichinolylmethan u. Methylenjodid*,  $C_{20}H_{13}N_2J$ . Goldglänzende Krystalle aus Pyridin. F. über 330°. Die *Verb.* enthält an Stelle der Phenylgruppe des Originalchinolinrots ein H-Atom. — Kondensation von *symm. Dichinoly-2-methan* mit Äthylenbromid durch 2—3 Stdn. Erhitzen lieferte eine grünglänzende Krystallmasse, die in verd. HCl + etwas A. zum Teil l. war. Die Lsg. gab mit h. wss. KJ-Lsg. rote Nadelchen der *Verb.*  $C_{21}H_{17}N_2J$ . L. in h. W. mit blaßroter Farbe u. grüner Fluorescenz. F. über 330°. Die grünglänzende Krystallmasse gab nach dem Umkrystallisieren grünschillernde Nadeln vom F. 197 bis 198°; l. mit bordeauxroter Farbe. Bas., bildet 2 Reihen Salze. Aus hochsd. Lösungsmm. wird die *Verb.* in messinggelben Tafeln erhalten, die durch Lösen in Pyridin u. Fälen mit A. wieder grünschillernde Nadeln geben. *Verb.*  $C_{30}H_{24}ON_3Br$  durch Kochen von Trichinolylmethan mit überschüssigem Äthylenbromid. Grünglänzende Prismen aus viel A. F. über 330°. Alkali spaltet Trichinolylmethan ab. Ein kleiner Teil des Br ist mit W. umgesetzt, so daß die *Verb.* etwas OH enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 502—08. Erlangen, Inst. f. angew. Chemie.)

HARMS.

**Arthur J. Hill und De Witt T. Keach**, *Einige Derivate des Diäthylmalonesters und der Barbitursäure*. Vff. haben nach folgendem Schema eine Reihe von 5,5-Disubstitutionsprodd. der Barbitursäure dargestellt, um ihre pharmakolog. Eigenschaften zu untersuchen:



Vom Typus I wurden 6 Verbb. ( $R = \text{Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-}$ , VIII. 1.

Benzyl-), vom Typus II 3 Verbb. ( $R = \text{Methyl-, Äthyl-, Propyl-}$ ) bereitet. Die Chlor-methyläther  $\text{ROCH}_2\text{Cl}$  wurden nach der Methode von HENRY (Bull. Soc. Chim. Belgique [3] 26. 629 [1893]) u. FAVRE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 1095. 879 [1894]) aus dem entsprechenden Alkohol, Formalin u. HCl gewonnen. Von ihnen sind neu: *n*-Butylchlor-methyläther,  $\text{Kp.}_{760} 134^\circ$ , *i*-Butylchlor-methyläther,  $\text{Kp.}_{760} 120\text{--}121^\circ$ , u. Benzyl-chlor-methyläther,  $\text{Kp.}_{40} 125^\circ$ . Diese Chlormethyläther wurden in die äth. Lsg. des Natrium- bzw. Dinatriumdiäthylmalonesters eingetragen, wobei folgende Verbb. resultierten: Äthyl-methoxymethyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{13} 125\text{--}126^\circ$ , Äthyl-äthoxy-methyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{13} 120\text{--}121^\circ$ , Äthyl-propoxymethyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{15} 135\text{--}40^\circ$ , Äthyl-*n*-butoxymethyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{5-8} 133^\circ$ , Äthyl-*i*-butoxymethyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{9-10} 135^\circ$ , Äthyl-benzoyloxymethyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{10-11} 190$  bis  $192^\circ$ , Propoxymethyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{2-3} 107\text{--}108^\circ$ , Bisäthoxymethyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{7-8} 123\text{--}125^\circ$ , Bispropoxymethyl-diäthylmalonester,  $\text{Kp.}_{2-3} 124\text{--}125^\circ$ . Durch Kondensation mit Harnstoff wurden aus diesen substituierten Malonestern folgende Barbitursäurederiv. erhalten: 5,5-Äthyl-methoxymethyl-barbitursäure, F.  $184^\circ$ , 5,5-Äthyl-äthoxymethyl-barbitursäure, F.  $166^\circ$ , 5,5-Äthyl-propoxymethyl-barbitursäure, F.  $174^\circ$ , 5,5-Äthyl-*n*-butoxymethyl-barbitursäure, F.  $135^\circ$ , 5,5-Äthyl-*i*-butoxymethyl-barbitursäure, F.  $177^\circ$ , 5,5-Äthyl-benzoyloxymethyl-barbitursäure, F.  $139\text{--}140^\circ$ , 5,5-Bis-äthoxymethyl-barbitursäure, F.  $201\text{--}203^\circ$ , 5,5-Bispropoxymethyl-barbitursäure, F.  $187^\circ$ , 5-Propoxymethyl-barbitursäure, F.  $163\text{--}165^\circ$ . Durch Kondensation von Äthyl-äthoxymethyl-diäthylmalonester mit Thioharnstoff wurde 5,5-Äthyl-äthoxymethyl-2-thiobarbitursäure, F.  $147^\circ$ , dargestellt, die sich nicht desulfurieren ließ, wie eigentlich erwartet wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 257—62. New Haven, Connecticut. Univ.) Wl.

**Luis A. Bontempi**, Die Absorptionsspektren von Morphinlösungen im Ultraviolett. Lsgg. von Morphin u. Morphinchlorhydrat zeigen im Ultraviolett zwischen 2950 u. 2620 Å eine starke selektive Absorption. Vf. beobachtet, daß bei Zusatz von NaOH einer bestimmten Konz. eine sprunghafte Verschiebung der Absorption nach längeren Wellenlängen stattfindet. Es ergibt sich, daß diese Verschiebung dann stattfindet, wenn die Konz. des Morphinchlorhydrats u. der NaOH äquimolekular sind. Da bei Phenolen ähnliche Beobachtungen gemacht worden sind, wird die OH-Gruppe des C-Atoms 6 nach der Formel von KNORR-HÖRLEIN des Morphins für dieses Verhalten verantwortlich gemacht. Ob hierbei eine Keto-Enol-Umlagerung stattfindet, läßt sich nicht sagen, doch wird irgend eine Änderung der Struktur der durch die Wrkg. der NaOH in Freiheit gesetzten Base letzten Endes die Ursache der beobachteten Verschiebung sein. (Annales Soc. Cientif. Argentina 99. 209—28. 1925. Buenos Aires.) HA.

**Alfons Kunz**, Studien über Salicin. I. Eigenartige Drehung der Halogenetetracetyl-derivate des Salicins. Eine neue Salicinsynthese. Die Tetraacetylsalicinhalogenide zeigen eigentümlicherweise eine opt. Rechtsdrehung, obwohl sie ohne Zweifel  $\beta$ -Glucoside sind. Der Wert der Drehung ist um so höher, je größer das At.-Gew. des Halogens ist. Vf. hofft durch Auffindung der entsprechenden  $\alpha$ -Salicinverbb. diese ungewöhnliche Drehung erklären zu können u. hat zunächst eine neue Synthese des  $\beta$ -Salicins ausgearbeitet:  $\beta$ -o-Kresylglucosid (RYAN, Journ. Chem. Soc. London 75. 1056 [1899]) wurde acetyliert zu Tetraacetyl- $\beta$ -o-kresylglucosid, F.  $141^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -25,4$ , ll. in Ä., l. in Chlf., Bzl. u. h. A., unl. in PAe. Durch Behandlung desselben mit  $\text{Br}_2$  in Chlf. in der Sonne entstand Tetraacetylsalicinbromid,  $[\alpha]_D^{24,5} = +42,7$ , das sich mit Silbercarbonat überführen ließ in Tetraacetylsalicin, Nadeln, F.  $126^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -15,9$ , ll. in Ä., l. in A., Aceton, Essigester u. Chlf., unl. in PAe. Dies Tetraacetylsalicin ließ sich leicht zu Pentaacetylsalicin acetylieren, woraus durch Einw. von Na Salicin bereitet wurde. Tetraacetylsalicinchlorid, Nadeln, F.  $160^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{23,5} = +11,5$ , u. Tetraacetylsalicinjodid, F.  $158^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{24} = +62,7$ , wurden aus Tetraacetylsalicin bzw. aus Salicin gewonnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 262—68. Washington.) WINKELMANN.



## E. Biochemie.

**R. Keller**, *Neue Methoden in der Mikro-Physiko-Chemie*. Es wird auf eine neue Methodik hingewiesen, die der Elektrizitätsladung u. dem Dispersitätsgrad der natürlichen Zellteile nachgeht. Die Berechnung u. das Experiment zeigen, daß es sich in den lebenden Zellen um relative Hochspannungen in der Größenordnung von 500 000 V pro cm handelt. (Biochem. Ztschr. 168. 88—93.) LASCH.

**R. Keller**, *Kataphorese von Stoffen unter physiologischen Bedingungen*. Nach Verss. von **R. Fürth** u. **J. Gicklhorn**. (Vgl. vorst. Ref.) Werden gefärbte oder ungefärbte Verbb. unter den Verhältnissen der lebenden Zellen also unter hoher Spannung u. minimaler Stromstärke zur Wanderung im elektr. Strom gebracht, so läßt sich der Wanderungssinn in wenigen Sekunden feststellen. Es wurden Spannungen bis 800 V u. Chamotte-Elektroden angewendet u. es gelang so, das Verhalten der Farbstoffe im physiolog. Milieu glatt u. sicher zu reproduzieren. Die Sulfosäurefarbstoffe wanderten in Alkali zur Anode, in Säure zur Kathode, Methylenblau in W. rein zur Kathode, in Alkali überwiegend zur Kathode, in Serum rein zur Anode wie im lebenden Tiere. Ebenso stimmte die Wanderung anderer untersuchter Farbstoffe gut mit ihrem Verh. in den pflanzlichen u. tier. elektrophysiol. Testobjekten überein. Nur Kongorot u. Kongorubin bildet bisher eine Ausnahme. (Biochem. Ztschr. 168. 94—97.) LASCH.

**R. Keller** und **J. Gicklhorn**, *Kataphorese von Sauerstoff und Kohlensäure. Positiver Sauerstoff?* (Vgl. vorst. Ref.) Die Atmungsorgane der niederen u. der höheren Tiere sind negativer als das benachbarte Gewebe, besitzen einen großen Reichtum an Reduktionsorten u. sind etwas stärker alkal. als das Nachbargewebe. Es fehlen jedoch nicht charakterist. positive Punkte u. Oxydationsorte in den Atmungsorganen. Anodizität u. Oxydationsorte in den Atmungsorganen fallen immer zusammen. Wie an Kataphoreseverss. festgestellt wurde, werden nascierender  $O_2$  oder  $O_2$  abgebende Verbb. von den negativen Punkten (Kathoden) angezogen,  $CO_2$  von ihnen abgestoßen. (Biochem. Ztschr. 168. 98—105.) LASCH.

**R. Keller** und **J. Gicklhorn**, *Kataphorese von Zuckern unter physiologischen Bedingungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Kataphorese von Glucose u. anderen Zuckerarten in dem von FÜRTH angegebenen App. untersucht. Glucose wandert unter gewöhnlichen Umständen u. unter der Acidität des Säftemilieus zur Anode. Alle untersuchten Zucker lassen sich in saurem Milieu u. noch nicht ganz erforschten Bedingungen auf kathod. Wanderungssinn umladen. Insulin wandert ebenfalls anod. Es wird auf die Verss. von WERTHEIMER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 208. 670; C. 1925. II. 1292) verwiesen u. seine Versuchsanordnung empfohlen. (Biochem. Ztschr. 168. 106—09. Prag, Inst. f. theoret. Physik d. Deutschen Univ.) LASCH.

**A. H. Roffo** und **H. de Giorgi**, *Die elektrische Leitfähigkeit des normalen und neoplastischen Gewebes*. Unterschiede in der Leitfähigkeit von n. u. neoplast. bzw. embryonalem Gewebe führen Vff. auf verschiedenen Gehalt an Na- u. K-Ionen einerseits u. Ca-Ionen andererseits zurück. (Bol. del inst. de med. exp. 1. 256; Ber. ges. Physiol. 32. 465. 1925. Ref. HARTMANN.) OPPENHEIMER.

**Emma Eisenberg**, *Über die Wirkung der pulsierenden Vakuolen bei Infusorien. Beitrag zur Kenntnis der Permeabilität der Zelle*. Die Tätigkeit der Vakuolen von Einzellern erweist sich abhängig von der Ggw. verschiedener Elektrolyte besonders Kationen. Eine Reihe der Kationen bzgl. der Intensität ihrer Beeinflussung läßt sich aufstellen. Zusammenhänge mit der Elektrolytbeeinflussung der Permeabilität. (Trav. de l'inst. M. Nencki 37. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 466. 1925. Ref. KOPÉČ.) OPPENHEIMER.

## E., Pflanzenchemie.

**E. S. Dowding**, *Die örtliche und zeitliche Verteilung des Kaliums in pflanzlichen Geweben*. Best. von K auf mikrochem. Wege mit dem Na-Co-Nitritreagens von



Macallum in den einzelnen Teilen von *Picea canadensis* u. im keimenden Weizenkorn. (Ann. of botany **39**. 459—74; Ber. ges. Physiol. **32**. 529—30. 1925. Edmonton, Canada, Botan. laborat. Ref. BORESCH.) OPPENHEIMER.

**J. Arthur Harris, Clara T. Hoffman und Walter F. Hoffman**, *Der Sulfatgehalt des Blattgewebesafes von ägyptischer und Upland-Baumwolle*. Der Sulfatgehalt der binnenländ. Arten ist höher als der der ägypt. Baumwolle (Pima). (Journ. Agricult. Research. **31**. 653—61. 1925. Minnesota Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**Em. André**, *Beitrag zur Kenntnis der Öle der Chaulmoogragruppe*. (Vgl. S. 1827.) Vi. untersuchte einige der gegen Aussatz verwendeten Öle der Chaulmoogragruppe.

Pflanze	D.	n <sub>D</sub>	α <sub>D</sub>	F. <sup>o</sup>	VZ.
<i>Taraktogenes Kurzii</i> . . .	0,9425 (32°)	—	+48° 00'	33,0—39,0	210,4
<i>Hydnocarpus anthelmintica</i>	0,9447 (29°)	1,4755 (29°)	—58° 10'	26,0—29,0	191,0
"	0,9427 (32°)	1,4742 (29°)	—48° 00'	25,0—26,0	187,3
<i>Hydnocarpus alpina</i> . . .	0,9346 (32°)	1,4764 (29°)	—57° 00'	20,5	201,0
<i>Hydnocarpus wightiana</i> .	0,9330 (32°)	1,4780 (29°)	—61° 40'	28,0—32,0	197,2
<i>Asteriastigma macrocarpa</i>	0,9217 (32°)	1,4725 (25°)	—44° 00'	37,0—39,0	189,4
<i>Oncoba echinata</i> . . . .	0,9286 (32°)	1,4740 (31°)	—56° 10'	40,5—41,5	184,5
<i>Carpotroche brasiliensis</i> .	0,9499 (32°)	1,4755 (31°)	—53° 40'	21,0—23,0	183,7

Die Öle wurden mit Ä. ausgezogen, mit Ausnahme der zweiten Probe *Hydnocarpus anthelmintica* (*Krabaöl*), die durch Auspressen gewonnen wurde. Die α<sub>D</sub>-Werte beziehen sich auf 5°/ig. Lsgg. in Chlf. Das auffallendste Merkmal sämtlicher Öle ist ihre starke Rechtsdrehung, die durch die Ggw. von *Chaulmoogra*- u. *Hydnocarpsäure* allein nicht erklärbar ist, weil auch die fl. aus den Ölen isolierten Glyceride stark nach rechts drehen. Das *Chaulmoograöl* des Handels nähert sich eher dem von *H. anthelmintica* u. *wightiana*, als dem von *Taraktogenes Kurzii*, obwohl die letzte das echte *Chaulmoograöl* erzeugt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1089—91. 1925.) BKM.

**Walter F. Hoffman**, *Ein aus poliertem Reis isolierter alkohollöslicher Eiweißkörper*. Die von OSBORNE, VAN SLYKE, LEAVENWORTH u. VINOGRAD (Journ. Biol. Chem. **22**. 259; C. **1915**. II. 1195) erwähnte in A. I. Eiweißsubstanz des Reises konnte auch unter Verwendung größerer Reismengen u. von 70°/ig. A. nur in geringer Menge gewonnen werden. Sie ähnelt in der Löslichkeit den Prolaminen von Kaffernhirse u. Sorghum, enthält aber nicht die reichliche Menge Amid-N, die als charakterist. für Prolamine angesehen wird. Nach den ersten 2 oder 3 Extraktionen wird kein Eiweiß mehr ausgezogen, Vf. hält es daher für unwahrscheinlich, daß es sich um einen Teil des Reisglutelins handelt. (Journ. Biol. Chem. **66**. 501—04. 1925. St. Paul, Univ. of Minnesota.) SPIEGEL.

**L. Rosenthaler**, *Phytochemische Notizen*. 1. *Mannit in Jalapenknollen*: Die von WIDMANN (Büchners Repert. für die Pharm. **54**. 220 [1835]) herrührende Angabe, daß Jalapenknollen Mannit enthalten, deren Richtigkeit stets bezweifelt wurde, konnte durch Isolierung u. Identifizierung dieser Verb. sicher bestätigt werden. Der Anteil an der Abführwrkg. dürfte indessen sehr gering sein. 2. *Saccharose aus Belladonnawurzel*: Aus dem alkoh. Auszug von *Radix Belladonnae* abgeschiedene Krystalle erwiesen sich nach F., Drehungs- u. Reduktionsvermögen, vor u. nach der Invertierung u. Resorcin-HCl-Rk. als Saccharose. 3. *Über das Blausäureglykosid der Rinde von *Pirus aucuparia* Gaertner* (gemeinsam mit F. Kollé). Mit der Mutterlauge der auf übliche Weise (L. Rosenthaler, Grundzüge d. chem. Pflanzenunters., 2. Aufl., S. 32) aufgearbeiteten 4 kg Stammrinde von *Pirus aucuparia* wurde der enzymolyt. Index nach BOURQUELOT (Journ. Pharm. et Chim. [6] **4**. 481 [1901]. Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **245**. 164 [1907]) zu 560° bestimmt. Diesem Wert kommt am nächsten *Mandelnitrilglykosid* mit 517. Die mit rauchender HCl verseifte Mutterlauge lieferte beim Ausäthern l. Mandelsäure. 4. *Über das Vorkommen eines Blau-*



*säureglykosides in Achillea millefolium L.* Mit 600 g Kraut wurde der enzymolyt. Index bestimmt. Die Drehung in der 2-dm-Röhre sank nach Behandlung mit Emulsin um 0,17°, der Zuwachs an Zucker betrug auf 100 ccm 141,4 mg. Hiernach liegt ein *Benzaldehydcyanhydringlykosid* vor. Der berechnete Wert stimmt mit keinem bekannten überein. Ob ein unbekanntes HCN-Glykosid oder ein Gemisch vorliegt, kann nicht entschieden werden. Im Juni 1922 wurde der HCN-Gehalt zu 3 mg %, Ende Mai 1924 zu 7 mg % u. Mitte Mai 1925 zu 6 mg % bestimmt. 5. *Über das Vorkommen von Blausäure in Chloris petraea.* Das südafrikan. Gras *Chloris petraea* zeigte einen HCN-Gehalt von 2 mg %. Im Destillat konnte *Aceton* nachgewiesen werden. Auch die frische Pflanze dürfte keinen bedeutenden HCN-Gehalt haben, da Fütterungsverss. von THEILER (Pretoria) keine Vergiftung ergaben. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 561—66. 1925. Bern.) HARMS.

W. D. Salmon und Emerson R. Miller, *Der Gehalt an wasserlöslichem Vitamin bei der „Velvet“-Bohne.* Fütterungsverss. mit Tauben u. Ratten zeigen, daß die bei einseitiger Ernährung mit poliertem Reis auftretenden Verfallerscheinungen durch Gaben von 2 g pro Tag erfolgreich bekämpft werden können; höhere Gaben wirkten schädlich. Bohnen, die mit A. extrahiert waren, hatten keine Schutzwirkg. mehr. (Journ. Agricult. Research. 31. 793—99. 1925. Agric. Exp. Stat. Alabama, Polyt. Institute.) TRÉNEL.

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

U. G. Bylsma, *Die Einwirkung subcutan injizierten Hypophysenextraktes auf die Ausscheidung von Wasser und Kochsalz durch die Nieren.* Die Verss. ergaben stets, schon bei Eingabe von 0,003 mg Extrakt pro kg, Beschleunigung der NaCl-Ausscheidung, während die Verhältnisse der W.-Ausscheidung vom Verhältnis NaCl:W. im Körper u. der absol. Menge beider abhängen. (Mededeelingen van het Rijks-Inst. voor pharmaco-therapeutisch Onderzoek. 1925. 55—59. Sep.) SPIEGEL.

Shigeschi Ogawa, *Einfluß des Hungers auf die Adrenalinsekretion und den Adrenalingehalt der Nebenniere.* Die anfänglich unter Hunger gesteigerte Adrenalinsekretion nimmt im weiteren Verlauf einer Hungerperiode ständig ab. Der Adrenalingehalt zuerst unverändert, kann nach 18 Tagen auf  $\frac{1}{3}$  gesunken sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 107. 171—79. Keijo [Japan], Chir. Klin.) OPPENHEIMER.

Pierre Mauriac und A. Gandy, *Über die intratracheale Applikation von Insulin.* Nach intratrachealer Injektion oder Infusion (mit Kanüle) von Insulin tritt beim Vers.-Tier eine Hypoglykämie ein, die derjenigen nach subcutaner Applikation nicht nachsteht, freilich weniger regelmäßig ist. (C. r. soc. de biologie 93. 1524—26. 1925. Bordeaux.) OPPENHEIMER.

Allan Beskow, *Wirkt das Insulin auf die Aktivität des überlebenden Froschherzens ein?* Bzgl. des Arbeitseffektes bei Zufuhr von Glucose ergab sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den isolierten Herzen von n. u. pankreasdiabet. Fröschen. In beiden Fällen hatte Zusatz von Insulin zur Perfusionsfl. keinen Einfluß auf die Aktivität. (Skand. Arch. f. Physiol. 47. 127—45. Upsala, Univ.) SPIEGEL.

Thomas P. Nash jr., *Insulin und Phlorrhizindiabetes.* II. *Mit weiteren Beobachtungen über den Mechanismus des Phlorrhizindiabetes.* Unter Mitarbeit von Ben K. Harned und William B. Wendel. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 58. 453; C. 1924. I. 1959. Vgl. auch NASH u. BENEDICT, Journ. Biol. Chem. 61. 423; C. 1924. II. 2594.) Wenn hungernden, mit Phlorrhizin behandelten Hunden Glucose allein oder mit Insulin zusammen gegeben wurde, traten die folgenden Erscheinungen ein: 1. Verminderung der N-Ausscheidung im Harn um 30—65% mit solcher des Nichteisweiß-N-Gehaltes im Blute. — 2. Geringe oder keine Beeinflussung der Kreatininausscheidung. — 3. Starke Abnahme oder völliges Verschwinden der Ausscheidung von anorgan. Phosphat, meist mit Erniedrigung seiner Konz. im Blute. — 4. Starke Ab-

nahme oder völliges Verschwinden der Ketosis u. Ketonuric. — 5. Ausgesprochene zeitweilige Besserung im phys. Zustande der Tiere, gefolgt von Perioden abnormer Schwäche u. Hinfälligkeit. — 6. Ergiebige Synthese u. Speicherung von Glykogen in Muskeln u. Leber. — Konstante quantitative Differenzen in diesen Effekten zwischen Anwendung von Glucose allein oder zugleich mit Insulin wurden nicht beobachtet, doch betrug die wiedergewonnene Glucose im ersten Falle durchschnittlich 91, im zweiten nur 72,5%. Hier findet möglicherweise Synthese von Fett statt. Die Zunahme des Respirationsquotienten hierbei braucht vorläufig nicht notwendig als Beweis für die Oxydation von Zucker seitens des Phlorrhizinhundes angesehen zu werden. (Journ. Biol. Chem. **66**. 869—900. 1925. Memphis, Univ. of Tennessee Coll. med.)

SPIEGEL.

**Oliver Henry Gaebler und John R. Murlin**, *Der Einfluß des oral und subcutan verabreichten Insulins bei Phlorrhizindiabetes*. Bei unter vollem Einfluß von Phlorrhizin stehenden Hunden verursachte subcutan beigebrachtes Insulin sofort Verringerung der Zuckerausscheidung u. Steigerung des Respirationsquotienten (R. Q.). Schon Eingabe von Glucose ohne Insulin vermindert die N-Ausscheidung (Einsparung von Eiweiß), mit Insulin zusammen aber in stärkerem Grade. Peroral in darmüberzogenen Tabletten in Kombination mit Äpfelsäure, Na-Oleat oder einer HCl freimachenden Aminosäure, auch in Blutsrum gel. gab Insulin zwar positive, aber sehr mäßige Resultate in der Verminderung des Harnzuckers, Steigerung des R. Q. u. Eiweißersparnis, viel geringer als subcutan, besonders bzgl. der Ausscheidung in den nächsten Stdn. Der nach subcutaner Anwendung aus dem Harn verschwindende, nicht wieder erscheinende Zucker wird für die klin. Einheit Insulin zu 0,28 bis 0,48 g gefunden. Es ergaben sich Anzeichen dafür, daß Phlorrhizin Insulin in der Wrkg. behindert, u. hierauf beruht vielleicht zum Teil seine diabeteserzeugende Wrkg. (Journ. Biol. Chem. **66**. 731—81. 1925. Rochester [N. Y.], Univ. of Rochester.)

SPIEGEL.

**Horace A. Shonle und John H. Waldo**, *Die zerstörende Wirkung von Säuren, Alkalien und Enzymen auf Insulin*. Durch  $H_2SO_4$ , NaOH u. Trypsin wurde die Wirksamkeit in dem Grade der fortschreitenden Eiweißhydrolyse geschwächt. (Journ. Biol. Chem. **66**. 467—74. 1925. Indianapolis, LILLY Res. Labb.)

SPIEGEL.

**Sergius Morgulis**, *Blutveränderungen während der Verdauung unter besonderer Berücksichtigung der Harnstoffbildung*. Unter Mitarbeit von **A. C. Edwards**, **Grace Thomas** und **Otakar Barkus**. Es ergab sich während der Resorption von Eiweißverdauungsprodd. bei Ernährung von Hunden mit Fleisch oder Dryco, einer eiweißreichen synthet. Nahrung, Zunahme des Harnstoffs im Aderblut oft früher als solche des Aminosäure-N, besonders wenn der Vers. kurz nach einer Hungerperiode stattfand. Dies wird als Beweis für die vorwiegende Bedeutung der Leber für die B. des Harnstoffs betrachtet, wofür weiter spricht, daß bei entsprechenden Verss. an Hunden mit Eck-scher Fistel die Harnstoffkonz. des Blutes ungewöhnlich niedrig, der Aminosäure-N dagegen völlig n. gefunden wurde. (Journ. Biol. Chem. **66**. 353—65. 1925. Omaha, Univ. of Nebraska.)

SPIEGEL.

**Donald D. van Slyke und Erik Vollmund**, *Untersuchungen über Methämoglobinbildung*. Mittels der von VAN SLYKE (S. 2613) angegebenen Technik wurde die Einw. von Anilin, Nitrobenzol, Ferricyanid u. Nitrit auf Hämoglobin verfolgt. Nitrobenzol lieferte weder bei Einw. auf Blut in vitro noch bei Aufnahme durch Kaninchen, wo es Anämie erzeugte, ein als Methämoglobin identifizierbares Prod., die 3 anderen ergaben mit Methämoglobin darin übereinstimmende Prodd., daß sie  $O_2$  oder CO nicht ohne vorherige Red. mit Hydrosulfit zu binden vermochten. Die Einw. von Anilin erfolgt nur langsam mit einer zuweilen mehrstd. Latenzperiode, u. zur Vollendung sind mehrere Mole von jenem auf 1 Mol Hämoglobin erforderlich; die B. des Methämoglobins erfolgt auch bei nicht lackfarben gemachtem Blut, es müssen also Anilin oder die aus ihm zunächst entstehenden Prodd. die Zellen zu durchdringen vermögen.



Nitrit u. Ferricyanid wirken auf lackfarben gemachtes Blut fast momentan unter B. von Methämoglobin in annähernd molaren Mengen. Nitrit vermag auch die Zellen zu durchdringen, Ferricyanid nicht. (Journ. Biol. Chem. **66**. 415—24. 1925. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

**E. J. Bigwood**, *Die Grenzen der Wasserstoffionenkonzentration im normalen Blut*. Krit. Besprechung der Bestst. von  $p_H$  im Blut. Die elektrometr. muß bei Körpertemp. vorgenommen werden. Die colorimetr. hat eine Fehlerbreite von  $\pm 0,02$ . Die indirekte Methode mit Hilfe der Hasselbachschen Gleichung aus dem Wert der freien u. gebundenen  $CO_2$  ist am wenigsten scharf, in Krankheitsfällen nur mit Einschränkung zu gebrauchen u. hat mit einer Fehlerbreite von  $\pm 0,03$  zu rechnen, wenn  $p_k$  mit 6,12 fixiert wird. Der mittlere  $p_H$ -Wert im Blut schwankt zwischen  $p_H = 7,32$  u. 7,40. (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 868—83. 1925.) OPPENHEIMER.

**E. J. Bigwood**, *Die Regulation des Blut- $p_H$ -Wert in normalen und pathologischen Zuständen*. (Vgl. vorst. Ref.) In der Norm regelmäßiger Parallelismus der Kurve für freie u. der Kurve für gebundene  $CO_2$  u. für  $p_H$ . Charakterist. Veränderung dieser Faktoren u. des entsprechenden Kurvenverlaufs über einen Tag oder längere Perioden bei acidot. oder alkalot. Zuständen. Verss. an Hunden, n. Menschen, Diabetes- u. Epilepsiefällen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 884—92. 1925.) OPPENHEIMER.

**J. Harold Austin, William C. Stadie und Howard W. Robinson**, *Die Beziehung zwischen colorimetrischer Ablesung und wahren  $p_H$  von Serum oder Plasma*. Unter patholog. beim Menschen u. unter n. u. experimentellen Verhältnissen beim Hunde zeigen sich beträchtliche Schwankungen in der Differenz zwischen colorimetr. Ablesung von  $p_H$  des verd. Serums oder Plasmas sowohl bei 20° als auch bei 38° u. dem wahren  $p_H$  von unverd. Serum oder Plasma bei 38°. Die notwendige Korrektur muß daher in jedem Falle bestimmt werden, wofür Vff. einen Weg angeben. (Journ Biol. Chem. **66**. 505—19. 1925. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SPIEGEL.

**Alan R. Moritz**, *Der Zustand des Serumcalciums bei experimenteller Hypo- und Hypercalciämie*. Nach demselben Verf. wie in einer früheren Arbeit (Journ. Biol. Chem. **64**. 81; C. 1925. II. 835) wurden diffundierbares Ca (I) u. kolloides (II) getrennt. Die Verss. wurden an Kaninchen angestellt. Bei den Kontrolltieren fand sich auch nach  $\frac{1}{2}$ -std. Ä.-Anästhesie keine Schwankung des Verhältnisses zwischen I u. II über 13% hinaus. Von 7 Tieren, die im Gefolge von Thyreoparathyreoidektomie Hypocalciämie entwickelten, zeigten 6 verhältnismäßig schnelleren Abfall von I als von II; soweit sie genasen, war Tendenz zur Wiederherst. des ursprünglichen Verhältnisses mit beginnendem Wiederanstieg des Serum-Ca vorhanden. Von Tieren, bei denen durch Nebenschilddrüsenextrakt das Serum-Ca vermehrt wurde, blieb in  $\frac{1}{2}$  der Fälle das Verhältnis I:II unverändert, während in  $\frac{1}{2}$  I relativ schneller stieg. (Journ. Biol. Chem. **66**. 343—51. 1925. Cleveland, Western Reserve Univ.) SPIEGEL.

**O. Birger und H. Rawitsch-Birger**, *Über die Wirkung der Toxine auf die Gefäße eines isolierten Organes*. Beim Durchleiten von Toxinen reagieren die Gefäße des isolierten Kaninchenohres nach den von KRAWKOW für andere Gifte ermittelten Gesetzen. Der Hauptunterschied, auf stärkerer Bindung der Toxine durch das Zellprotoplasma beruhend, zeigt sich am deutlichsten im Ausgangsstadium. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **46**. 183—89. Moskau, Inst. „Elias Metschnikoff“.) SPIEGEL.

**E. Singer**, *Über den Einfluß des Mangans auf die Antikörperbildung bei der experimentellen Fleckfieberinfektion*. Durch Injektion von  $MnCl_2$  konnte bei fleckfieberinfizierten Meerschweinchen die B. von Agglutininen gegen OX 19 herbeigeführt werden. Das Serum so behandelter Tiere erwies sich im Schutzvers. als stärker wirksam als dasjenige von Tieren, die eine Fleckfieberinfektion durchgemacht hatten, aber nicht mit Mn behandelt waren. Die B. der Antikörper bleibt aber auch im günstigsten Falle



schwach. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 46. 288—94. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

**N. R. Blatherwick, Marion Bell, Elsie Hill und M. Louisa Long**, *Die Ausscheidung von Zucker in normalem Harn*. Zusatz von Glucose zu einer Normalkost verursachte vermehrte Ausscheidung von vergärbarem Zucker ohne merkliche Änderung im nichtvergärbaren Anteil, wobei Handelsglucose etwas stärker wirksam erschien als ein reineres Präparat („Exose“ der CORN PRODUCTS REFINING COMPANY), doch blieb jene Zunahme stets gering. Bei verschieden zusammengesetzter Kost ergab sich wachsender %-Satz von unvergärbarem Zucker mit Zunahme der Eiweißzufuhr, die beobachteten täglichen Schwankungen bei gleichbleibender Nahrung lassen aber vorläufig nicht zu dem Schlusse kommen, daß jener Zuckeranteil ausschließlich dem Eiweißstoffwechsel entstamme, wenn dieser auch die Hauptquelle dafür zu sein scheint, während für den vergärbaren Zucker der Kohlenhydratstoffwechsel als solcher angezeigt wird. (Journ. Biol. Chem. 66. 801—10. 1925. Santa Barbara, Cottage Hosp.) SP.

**W. Mestrezat und Y. Garreau**, *Die Sättigung der Körperflüssigkeiten mit Chloriden und ihre Beziehungen zur Geschwindigkeit des Mineralaustauschs und zu den selektiven Eigenschaften der Zellpermeabilität*. Ausführliche Darst. bereits veröffentlichter Verss. (Vgl. C. r. soc. de biologie 92. 1439; C. 1925. II. 663) illustriert durch Wiedergabe von Kurven. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 860—67. 1925. Paris.) OPP.

**Margaret S. Chaney und Katharine Blunt**, *Die Wirkung von Orangensaft auf die Retention von Calcium, Phosphor, Magnesium und Stickstoff und organische Säuren des Harns wachsender Kinder*. Der Orangensaft förderte die Retention von Ca u. P beträchtlich über den eigenen Gehalt an diesen Elementen hinaus, auch, aber in geringerem Grade die Retention von Mg, steigerte ferner die N-Assimilation, auch bei unveränderter N-Zufuhr. Im Harn wurde  $\text{NH}_3$  vermindert, pH u. Gehalt an organ. Säuren vermehrt, letzterer um ca. 7% der zugeführten Citronensäure. Die Kinder nahmen deutlich an Gewicht zu. (Journ. Biol. Chem. 66. 829—45. 1925. Chicago, Univ. of Chicago.) SPIEGEL.

**Erik Essen-Möller**, *Studien über die Einwirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Oxydationsprozesse der Muskulatur*. Das pH-Optimum für die Oxydationsprozesse der Froschmuskulatur wurde nach der Thunbergschen Methylenblaumethode unter colorimet. Best. der  $[\text{H}^+]$  im Medium bei ca. 7,8—7,9 gefunden. (Skand. Arch. f. Physiol. 47. 164—73. Lund, Univ.) SPIEGEL.

**William G. Lennox**, *Eine Untersuchung über die Retention von Harnsäure während des Fastens*. Unter Mitarbeit von **Marie O'Connor**. (Vgl. Journ. Lab. Clin. Medicine 10. 99; C. 1925. II. 1078.) Die bei diesen Verss. beobachteten hohen Werte der Blutharnsäure sind auf verminderte Ausscheidung zurückzuführen, in der die täglichen u. stündlichen Schwankungen fehlten. Obwohl die Harnsäurekonz. im Harn sehr niedrig war, vermochten die Nieren die Harnsäure in n. Maße zu konzentrieren. Bei abnehmendem Harnvol. schien die Harnsäureausscheidung zu wachsen. Die Retention machte sich zuerst im Plasma geltend, ging mit steigender Konz. der Harnsäure in diesem in steigendem Maße in die Zellen über, bei den höheren Konz. bestand anscheinend Gleichgewicht zwischen beiden. Die Zunahme der Konz. in der Gewebsfl. betrug auf dem Höhepunkt 30% von derjenigen im Plasma. Ca. 60% der während des Fastens zurückgehaltenen Harnsäure kamen in der Nachperiode wieder heraus. Von in die Venen injizierter Harnsäure erschien während des Fastens ein geringerer Anteil im Harn als in der Norm. Verfütterung von Fett milderte die Retention nicht, wohl aber von Kohlenhydrat, Schilddrüsenextrakt, Aminosäuren u. Eiweiß. Nach kleinen Nahrungsmengen trat gesteigerte Harnsäureausscheidung ohne Änderung des Nierenschwellenwertes ein, nach Atophan Erniedrigung desselben mit Entziehung von Harnsäure erst aus dem Blute, dann aus den Geweben. — Es scheint danach, daß Änderungen der Harnsäureausscheidung nach verschiedenen purinfreien



Kostmaßen nicht Änderungen in der Produktion, sondern im Gehalte in Blut u. Geweben bedeuten u. daß fettarme Kost für Behandlung der Gicht in Betracht kommt. (Journ. Biol. Chem. 66. 521—72. 1925. Boston, HARVARD med. school; Massachusetts Gen. Hosp.) SPIEGEL.

**Cesare Serono**, *Über den Stoffwechsel der Kohlenhydrate im tierischen Organismus und über den wahrscheinlichen Ursprung der Glykosurien*. Zusammenfassender Bericht über die Unterss., die Vf. über die Einw. von konz. Glycerinextrakten der verschiedenen an der Verdauung beteiligten Organe auf Stärke u. die anderen in Betracht kommenden Kohlenhydrate in den letzten Jahren angestellt hat, u. Folgerungen daraus für den Ablauf des Kohlenhydratstoffwechsels. Über den 2. Teil der Arbeit, die Glykosurien betreffend, ist bereits referiert. (Vgl. Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 25. 315; C. 1926. I. 2016.) (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 24. 253—62. 1925.) SP.

**F. S. Randles und Arthur Knudson**, *Untersuchungen über Cholesterin*. I. *Synthese von Cholesterin im Tierkörper*. Durch Verss. an weißen Ratten mit einer in besonderer Weise bereiteten cholesterinfreien Kost wird die Möglichkeit der Synthese von Cholesterin im Tierkörper erwiesen. Die Entfernung desselben aus vitaminhaltigen Bestandteilen der Nahrung ohne wesentliche Schädigung des Vitamins erfolgte durch Ä. (Journ. Biol. Chem. 66. 459—66. 1925. Albany, Union Univ.) SPIEGEL.

**C. J. Weber, A. P. Briggs und Edward A. Doisy**, *Die Bildung von Milchsäure durch pankreaslose Hunde*. (Vgl. BRIGGS, KOECHIG, DOISY u. WEBER, Journ. Biol. Chem. 58. 721; C. 1924. II. 367.) Nach Entfernung des Pankreas behalten Hunde die Fähigkeit, Milchsäure während Strychninkrämpfen oder beim Laufen zu bilden. Die Vorstufen der Milchsäure werden im Muskel mit bemerkenswerter Hartnäckigkeit festgehalten u. durch Behandlung mit Adrenalin schnell auf niedrige Werte gebracht. (Journ. Biol. Chem. 66. 653—69. 1925. St. Louis, St. Louis Univ. school of med.) SPIEGEL.

**Carl F. Cori**, *Das Schicksal des Zuckers im Tierkörper*. I. *Die Absorptionsgeschwindigkeit von Hexosen und Pentosen aus dem Darmkanal*. Eine gewogene Menge der zu prüfenden Substanz wurde mittels Magensonde an die Ratte verfüttert, nach bestimmter Zeit das Tier getötet u. die in den Gedärmen noch vorhandene Menge der Substanz bestimmt. Die für die Einheit des Körpergewichts u. 1 Stde. berechnete Menge absorbierten Substanz ist der Absorptionskoeffizient. Durch Unterss. an wachsenden Ratten ergab sich Proportionalität zwischen der absorbierenden Oberfläche des Darmes u. dem Körpergewicht. Für Hexosen ergab sich konstante Absorptionsgeschwindigkeit für jede Zuckerart, unabhängig von der absol. Menge u. der Konz. Die Stufenfolge der Absorptionsgeschwindigkeit ist Galaktose > Glucose > Fructose > Mannose > Xylose > Arabinose. Hyperton. Zuckerlsg. wird im Magen durch Abscheidung von W. verd. Dabei verlieren Blut, Leber u. Muskeln kein W., wohl aber die Haut. Nach Glucose trat auch bei 15 g pro kg Körpergewicht kein Zucker im Harn auf, von der absorbierten Galaktose wurden ca. 50% im Harn ausgeschieden. (Journ. Biol. Chem. 66. 691—715. 1925. Buffalo, State Inst. of malignant disease.) SPIEGEL.

**Luigi Tocco-Tocco**, *Über Vergiftung mit Carlina gummifera*. V. Mitt. *Wirkung des Kaliumatractylats auf den kardiovaskulären Apparat und die Muskeln*. (Vgl. Arch. intern. de pharmacodyn. 26. 171 u. 291. 1922; C. 1923. III. 576—77.) *K-Atractylat* erregt in Dosen 1:5—10000 u. lähmt in Dosen 2,5:100 die Funktion des Froschherzens. Ähnliche Ergebnisse an Warmblütern. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 29. 1—10. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 684. 1925. Messina, Istit. die farmacol. e di therap. Ref. JASTROWITZ.) OFFENHEIMER.

**Wendell H. Griffith**, *Benzoylierte Aminosäuren im Tierkörper*. I. *Das Verhalten der Hippursäure im Verlauf ihrer peroralen Verabreichung*. Die Ausscheidung der Hippursäure wurde bis 6 Stdn. nach innerlicher Eingabe bei Kaninchen verfolgt. Sie wurde durch Hippursäuresalz mit Glycin oder glycinreichen Eiweißstoffen er-

hebtlich gesteigert. Dies wird zurückgeführt auf eine vermehrte Synthese aus der durch Hydrolyse der eingeführten Hippursäure im Darm gebildeten Benzoesäure u. dem überschüssigen Glycerin. Aus Dünndarmschlingen, die Na-Benzoeat schnell absorbieren, wurde das Hippurat nur langsam absorbiert. (Journ. Biol. Chem. **66**. 671—81. 1925. Ann Arbor, Univ. of Michigan. St. Louis, St. Louis Univ. school of med.) SPIEGEL.

**Wendell H. Griffith und Powel B. Cappel**, *Benzoylierte Aminosäuren im Tierkörper. II. Die Hydrolyse der Hippursäure im Ernährungskanal des Kaninchens.* (I. vgl. vorst. Ref.) Hippursäure u. Benzoylalanin wurden im Dickdarm des Kaninchens gespalten, wahrscheinlich durch ein intracelluläres Histozyt gewisser Darmmikroorganismen. Benzoyl- $\alpha$ -aminobuttersäure, auf die das Histozyt nicht einwirkt, wurde nicht gespalten. Nach Eingabe dieser Säure konnte keine Hippursäure aus dem Harn isoliert werden, wohl aber nach Benzoylalanin. (Journ. Biol. Chem. **66**. 683—90. 1925. St. Louis, St. Louis Univ. school of med.) SPIEGEL.

**Tamura Shizuaki**, *Über das Verhalten des Chinolins im Tierkörper. I. u. II. Mitt.* Im Hundeharn konnte nach Fütterung von 0,3—0,4 g Chinolin pro die, insgesamt 9,5 g, durch Fällung mit bas. essigsaurem Pb u. NH<sub>3</sub> eine Substanz gewonnen werden, deren Pt- u. Au-Salz einem Methylchinolin entsprachen. Beim Kaninchen stieg nach subkutaner Injektion von 0,2 g Chinolin die Ätherschwefelsäuremenge des Harns (er zeigte Linksdrehung) auf das Dreifache. (Acta scholae med. **6**. 449—58. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 553. 1925. Kyoto, Med. chem. Inst. Ref. SCHULZ.) OPPENHEIMER.

**Giovanni De Candia**, *Der Übertritt von Chininum sulfur. in die Milch und sein Einfluß auf die Gesundheit der Neugeborenen.* Das in die Milch übertretende Chinin — es ist dort bereits 1 Stde. nach Einnahme nachweisbar — hat auf den Säugling bestimmt keine schädliche Wrgk. Andere Behauptungen erklären sich mit dem Umstand, daß das Kind, dem Chinin angeblich geschadet haben soll, schon vorher erkrankt war. (Clin. ostetr. **27**. 153—63; Ber. ges. Physiol. **32**. 678—79. 1925. Siena, Clin. ostetr.-ginecol. Ref. ZUNTZ.) OPPENHEIMER.

**Jerzy Kaulbersz**, *Über den Einfluß einiger Alkaloide auf die Absonderung des Pankreassaftes nach Einführung von Sekretin in die Blutbahn. Atropin hemmt die Fermentsekretion des Pankreas. Physostigmin u. Pilokarpin steigern die Verdauungskraft. Nicotin beeinflusst die Fermentsekretion, hemmt in größeren, steigert in kleinen Dosen die Saftmenge, Adrenalin u. Chinin vermindern sowohl Saft- wie Fermentmenge. Cocain vermindert den Saft u. läßt die Fermente unbeeinflusst.* (Medycyna doświadczalna i społeczna **4**. 59—99; Ber. ges. Physiol. **32**. 683. 1925. Krakau, Inst. f. Physiol. Ref. PARNAS.) OPPENHEIMER.

**J. Holló, J. A. Patai und E. Kolta**, *Über die Wirkung des Morphins auf das Säure-Basengleichgewicht des Menschen.* Unter Morphin (in therapeut. Dosen) kommt es zu einer Erhöhung der alveolaren CO<sub>2</sub>-Spannung u. einer Abnahme des Bicarbonatgehalts des Plasma. Die direkt gemessenen pH-Werte bleiben annähernd konstant, woraus gefolgert wird, daß die Beziehungen der Blut-CO<sub>2</sub>-Spannung zur alveolaren CO<sub>2</sub>-Spannung nicht immer rein physikal. Natur sind u. die Hasselbachsche Gleichung zur Berechnung der Blut-Wasserstoffzahl unter Morphinwrgk. nicht anwendbar ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **107**. 162—70. Budapest, I. med. Klin.) OPP.

**R. Kayser**, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Strychnins auf den Gesichtssinn.* Auf Grund der Verneinung aller früheren Angaben über Wrgk. des Strychnins auf den Gesichtssinn durch SCHLAGINTWEIT (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **95**. 104; C. **1923**. I. 613) unternahm Vf. eine Nachprüfung durch Best. der Reizschwelle für Licht verschiedener Wellenlängen im roten Teil des Spektrums vor u. nach Einnahme einer Strychnindosis mit Hilfe eines „Liminospektroskops“ von GÖTHLIN (Kgl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar **1917**. Nr. 58), das auch hier beschrieben u. abgebildet ist. Aus den Ablesungen ergibt sich mit Sicherheit ein steigender Einfluß



des Strychnins auf das Lichtwahrnehmungsvermögen, bei der benutzten Dosis (5 mg per os) durchschnittlich auf das Doppelte. (Skand. Arch. f. Physiol. 47. 121—26. Upsala, Univ.) SPIEGEL.

**Konrad Zucker**, *Über die Wirkung des Physostigmins bei Erkrankungen des extrapyramidalen Systems.* (Monatsschr. f. Psychiatrie u. Neurol. 58. 11—30; Ber. ges. Physiol. 32. 681. 1925. Rostock-Gehlsheim, Psychiatr. u. Nervenklin. Ref. RIESE.) OP.

**M. Rosenfeld**, *Über die Wirkung des Scopolamins auf die motorischen Systeme des Zentralnervensystems.* (Monatsschr. f. Psychiatrie u. Neurol. 58. 1—10; Ber. ges. Physiol. 32. 681—82. 1925. Rostock-Gehlsheim, Psychiatr. u. Nervenklin. Ref. RIESE.) OPP.

**P. Delmas-Marsalet**, *Einfluß der Mobilisierung und des Scopolamins auf die Haltungsreflexe.* Mit Scopolamin hydrobromicum (2,5 mg pro Tag) lassen sich — auch exakt nachweisbar — die Zustände des Parkinsonismus bessern. (C. r. soc. de biologie 93. 1519—22. 1925. Bordeaux, Service du Prf. SABRAZÈS.) OPPENHEIMER.

**Stig Björkman, Gunnar Wiberg und C. G. Santesson**, *Vergleichende Versuche über die Wirkung von Cocain und d-ψ-Cocain (Psicain).* Auf den Geschmack wirkt das saure d-ψ-Cocainditartrat (Psicain) nahezu nicht, das eben neutralisierte dauernder u. intensiver, wenn auch vielleicht nicht so rasch wie neutrales Cocainhydrochlorid. Stärkere neutralisierte Psicainlsg. (10<sup>0</sup>/oig) wirkt dabei nicht viel stärker als 3<sup>0</sup>/oig., während bei entsprechenden Cocainsalzlsgg. ausgesprochenere Unterschiede hervortreten. Auch die taktile Empfindlichkeit der Zungenschleimhaut schien vom neutralisierten Psicain stärker u. dauernder als von Cocainhydrochlorid herabgesetzt zu werden. — Auf die Pupille waren das von Vff. neutralisierte Psicain u. das Mercksche Psicain-N ohne Einfluß. — Auf das motor. Leistungsvermögen des Froschischidiacus hat saures Psicaintartrat keine selbständige Wrkg., Cocainhydrochlorid (neutral) bedeutend schwächere als die beiden neutralisierten Psicainpräparate, die untereinander ziemlich gleich wirken, noch stärkere das bis zur Trübung alkalisierte Cocainhydrochlorid („Cocainmilch“) u. noch intensivere die ebenso hergestellte „Psicainmilch“. — d-ψ-Cocainnatriumtartrat (Psicain-N) scheint sonach für den therapeut. Gebrauch von Cocainhydrochlorid bestimmte Vorzüge, stärkere u. dauerndere Anästhesierung schon in kleineren Gaben u. wohl auch geringere Giftigkeit zu haben. — Allyl- u. Benzylbenzoyl-egonin (vgl. POULSSON u. WEIDEMANN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 58; C. 1925. I. 2566) kommen an allgemeiner Giftwrkg. dem Cocain etwa gleich bei bedeutend stärkerer lokalanästhesierender Wrkg. (Kaninchencornea). Die Allylverb. wirkt viel schwächer mydriat. als Cocain, erweitert die Gefäße, erhöht nicht den intraokularen Druck, schmerzt örtlich etwas mehr bei der Instillation u. hat sich bei Augenoperationen besser als Cocain bewährt. (Skand. Arch. f. Physiol. 47. 145—63. Stockholm, Karolin. medicochirurg. Inst.) SPIEGEL.

**G. Lüscher**, *Untersuchung über das Verhalten von Trypaflavineiweißverbindungen (Peracrina 303) im Organismus.* Peracrina 303 (Herst. Haco-Gesellschaft A. G., Bern), eine Verb. von Trypaflavin mit besonderen, aus Hefe gewonnenen Eiweißkörpern, hat nach J. WALKER (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene 28. 540 [1924]) gute Erfolge bei Malaria gezeigt. Die vergleichenden Vers. des Vfs. ergaben folgendes: 1. Trypaflavin in Substanz (I) scheint bei höheren Konz. stärker parasitocid auf Ciliaten zu wirken als in Form von Peracrina (II), bei Verdünnungen von  $> \frac{1}{1000}$ -n. umgekehrt. — 2. Bei Kaninchen wirkt II eher weniger giftig als I, bei beiden tritt bis zu einem gewissen Grade Angewöhnung ein. — 3. II bleibt, auch wenn es vorher einem Verdauungsprozeß unterworfen wurde, nach intravenöser Einspritzung bedeutend länger im Blute als I, das nach 15 Min. prakt. aus dem kreisenden Blute verschwunden war. — 4. Für subkutane Injektion lassen sich keine vergleichbaren Resultate erhalten, weil II ein nur in großen Zeiträumen resorbierbares Depot bildet, I viel schneller unter verhältnismäßig langer Ggw. im Serum resorbiert wird. Nekrot. Erscheinungen zeigen Meerschweinchen nach I u. II, Kaninchen nur nach I. — 5. Perorale Einverleibung



ergibt bei Ratten, Kaninchen, Hunden u. Menschen größere Konz. u. langsamere Ausscheidung des Trypaflavins aus dem Blute nach II als nach I. — 6. Das aus dem Blute austretende Trypaflavin verteilt sich bei oraler u. intravenöser Verabreichung zuerst auf die Körpergewebe, konz. sich dann immer mehr auf Milz, Leber, Nieren, Blase, wird schließlich durch den Harn ausgeschieden. Diese Erscheinungen sind bei I u. II prinzipiell gleichartig. — 7. Von dem peroral als I oder II gegebenen Trypaflavin verläßt ca.  $\frac{1}{10}$  den Körper unverändert im Harn, der größte Teil wird sehr wahrscheinlich in heller gefärbte, durch Fluoreszenz nicht mehr bestimmbare Prodd. umgewandelt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 46. 265—87. Lausanne, Univ.) SP.

**Walter A. Jacobs**, *Einige Ausblicke für die Chemotherapie protozoischer und bakterieller Infektionen*. Übersicht. (Medicine 3. 165—93. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 685. 1925. New York, Rockefeller inst. f. med. research. Ref. SCHNITZER.) OPPENHEIMER.

**J. C. Munch** und **E. W. Schwartz**, *Narkotische und Giftwirkung aliphatischer Alkohole auf Kaninchen*. Bei oraler Verabfolgung aliphatischer Alkohole an Kaninchen wurde festgestellt, daß mit wachsendem Mol.-Gew. auch narkot. u. Giftwrkg. größer werden, u. zwar in den meisten Fällen die erstere schneller als die letztere. Es wurden die kleinste narkot. u. die sicher letale Dosis festgestellt für  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, i-Amyl-, sek.-Amyl- u. tert.-Amylalkohol. (J. Lab. and Clin. Med. St. Louis 10. 985; Journ. Franklin Inst. 201. 115.) HARMS.

**Ralph H. Major**, **O. O. Stoland** und **C. R. Buikstra**, *Beobachtungen über die Wirkungen von Leberextrakten bei durch Guanidinverbindungen erzeugter Blutdrucksteigerung*. (Vgl. MAJOR u. STEPHENSON, Bull. Johns Hopkins Hospital 35. 186; C. 1925. I. 2095. MAJOR u. BUIKSTRA, S. 1674.) Die Herabsetzung dieser Blutdrucksteigerung durch Leberextrakt wird in weiteren Verss. bestätigt. Die Wirksamkeit scheint nicht auf Gehalt an Cholin oder Histamin oder Pepton zu beruhen. Die beiden ersten konnten in den Extrakten nicht nachgewiesen werden, auch blieb die Wirksamkeit nach wiederholtem Ausschütteln mit Amylalkohol in alkal. Lsg. wie auch nach Behandlung mit Bleiessig, durch welche Behandlungen Histamin ganz oder größtenteils beseitigt werden müßte, unverändert. Die Ggw. von Pepton ist nach der Bereitungsweise eines Teiles der Extrakte unwahrscheinlich, bei anderen blieb die Wrkg. auch nach Entfernung der zunächst erhaltenen Peptone mit absol. A. erhalten. Auch fehlte bei den Versuchstieren der nach intravenösen Peptoninjektionen zu erwartende Shock. (Bull. Johns Hopkins Hospital 38. 112—23. Kansas City [Kansas], Univ. of Kansas school of med.) SPIEGEL.

**Arthur D. Hirschfelder** und **Charles Cervenka**, *Die Wirkung von Chinidin auf die Leitung im Vorhof und auf die Erregbarkeit im Herzen der Sumpfschildkröte*. Chinidin hemmt die Erregbarkeit stärker als die Reizleitung der Herzvorhöfe. (Dieser experimentell belegte Satz ist für die Theorie der Chinidinwrkg. beim Flimmern von Bedeutung.) (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 311—12; Ber. ges. Physiol. 32. 679. 1925. Minneapolis, Dep. of pharmacol., univ. of Minnesota. Ref. ROTHBERGER.) OP.

**Fr. Warmoes**, *Die Gifte des lokalen oder metasympathischen Nervensystems des Darmes*. Betrachtung der Giftwrkg. von Adrenalin, Atropin, Eserin, Nicotin,  $\text{BaCl}_2$ , Cocain u. der elektr. Reizung veranlaßt Vf., ein besonderes, lokales = „metasympath.“ Nervensystem des Darms u. anderer Organe anzunehmen, weil die Erscheinungen, besonders nach gleichzeitiger Einw. verschiedener Gifte nicht in Einklang zu bringen sind mit der Annahme einer Wrkg. der Gifte auf sympath. bzw. parasymph. Nervenenden. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 30. 171—227; Ber. ges. Physiol. 32. 681. 1925. Ref. WACHHOLDER.) OPPENHEIMER.

**L. Lendle**, *Untersuchungen über den pharmakodynamischen Grenzwert des Curarin*. Grenzwert für die Nervenendigungen von Rana temporaria von Curarin (BOEHM) =  $5 \cdot 10^{-7}$ . (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 107. 155—61. Kiel, pharmakol. Inst.) OPP.



**A. P. Dustin**, *Die differenzierten Empfindlichkeiten gegenüber Giften, die den Zellkern zerstören, bei der weißen Maus*. Besprechung der histolog. Veränderungen, die *Trypflavin* an der n. u. Tumor tragenden Maus verursacht. (C. r. soc. de biologie **93**. 1535 bis 37. 1925. Brüssel.)  
OPPENHEIMER.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**A. Schamelhout**, *Löslichkeitsverhältnisse einiger Medikamente*. Vf. gibt die Zahlen der im Amerikanischen Arzneibuch X behandelten Arzneistoffe an. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 65—68. 83—85. 99—103.)  
ROJAHN.

**J. Bodnár und Johann Ferenczy**, *Über die Zersetzlichkeit des Atropinsulfats*. Aus Kahlbaumschem Atropinsulfat gewonnenes *Goldsalz* schmolz nicht bei 135—137°, sondern schon bei 124°, ein aus Atropinsulfat „Chinoin“ erhaltenes bei 127°. Daß die Differenz nicht auf Unreinheit des Atropins zurückzuführen war, konnte bewiesen werden; sie konnte also nur von einer Zers. des Sulfats herrühren. Bei der Hydrolyse des Atropins mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u.  $\text{HCl}$  entstehen Tropin u. Tropasäure. Ersteres konnte nur indirekt nachgewiesen werden durch Änderung des Pt-Gehaltes der Pt-Salze der aus der mit  $\text{NH}_3$  versetzten u. ausgeätherten Lsg. erhaltenen Basen. Das aus ungekochter Atropinsulfatlsg. isolierte Atropin gab ein Salz mit 19,20% Pt (Theorie 19,07%). Dagegen war der Pt-Gehalt der aus eine Stde. im sd. Wasserbad erhitzten Atropinsulfatlsg. erhaltenen Salze 20,43 bzw. 20,99%. Da der Pt-Gehalt des Tropinplatinsalzes 28,43% beträgt, ist zu schließen, daß das aus den gekochten Lsgg. isolierte Atropin *Tropin* enthält. Ferner wurden die nach dem Ausschütteln des Atropins verbleibenden Lsgg. mit  $\text{HCl}$  angesäuert u. nochmals ausgeäthert. Die Ausschüttelung der gekochten Lsgg. ließ nach dem Verdunsten des Ä. einen Rückstand, der mit *Tropasäure* keine F.-Depression gab. Damit ist die Zers. wss. Atropinsulfatlsgg. beim Kochen in Tropin u. Tropasäure erwiesen. Gehalt an freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  änderte das Ergebnis auch zahlenmäßig nicht. Atropinnitrat, -chlorid u. -phosphat zeigten dagegen beim Kochen ihrer Lsg. keinerlei Hydrolyseerscheinungen. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 566—70. 1925. Debrecen, Budapest, Szeged, Univv.)  
HARMS.

**W. Unger**, *Radix Belladonnae und Radix Sambuci Ebuli*. Im Hinblick auf eine kürzlich vorgekommene Verwechslung der beiden äußerlich sehr ähnlichen Drogen werden für beide Rhizome an Hand von Querschnittabbildungen detaillierte Beschreibungen gegeben. Ferner sind Abb. zweier Belladonnarhizome von knolligem u. gestrecktem Charakter u. von Sambucusrhizom beigelegt. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 606—11. 1925. Würzburg.)  
HARMS.

**L. Herboth**, *Über den Einfluß der Natronlauge auf die Adsorption von arseniger Säure durch Eisenzucker*. Die Adsorption von  $\text{As}_2\text{O}_3$  durch Eisenzucker wird durch  $\text{NaOH}$  stark beeinflusst. Da mit zunehmendem Alter der Präparate die Adsorptionsfähigkeit sich einer unteren Grenze nähert, dürfte die B. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft zur Erklärung dienen. Durchleiten von  $\text{CO}_2$  durch frische Eisenzuckerlsgg. setzte die Adsorptionsfähigkeit von 19,8% (auf Fe berechnet) nach 1 Stde. auf 17,09 u. nach 12 Stdn. auf 15,7% herab. Auch Zusatz von  $\text{HCl}$  zur teilweisen Bindung der im handelsüblichen Eisenzucker enthaltenen Natronlauge menge verringerte deutlich die Adsorptionsfähigkeit. Diese ist für abgelagerten Eisenzucker am größten, wenn der vom Arzneibuch gestattete  $\text{NaOH}$ -Gehalt (0,75%) um 0,5% überschritten wird. An dieser Stelle liegt der Sättigungswert bei der Adsorption von  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Aus den graph. dargestellten Verss. kann man schließen, daß die Na-Salze der arsenigen Säure besser adsorbiert werden, als die Säure selbst. Die Alkalimengen, die zur B. von Mono- u. Dinatriumarsenit führen, machen sich durch einen Knick in der Adsorptionskurve bemerkbar. War der ursprüngliche Wert für die in % auf Fe berechnete  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Adsorption 12,57, so stieg dieser nach Zusatz von ca. 0,53%  $\text{NaOH}$  (auf Eisenzucker berechnet)



auf ca. 27%. Diese NaOH-Menge reichte zur B. von  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$  aus. — Die Versuchsanordnung war die von MANNICH u. ROJAHN (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 262. 238; C. 1924. II. 1232) gewählte. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 181—86. Göttingen, Univ.) HARMS.

**Conrad Stich**, *Steriles natives Hühnereiweiß in Ampullen*. Die Technik der Entnahme von sterilem Hühnereiweiß, das neuerdings von PAYR, Leipzig, versuchsweise ordiniert wird, aus frischem Hühnerei wird beschrieben. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 625—26. 1925. Leipzig.) HARMS.

**R. Guyot**, *Durch Mikroben verursachte Veränderung von glukosehaltigen Serumampullen (Buttersäuregärung)*. Serumampullen mit 4,7% Glucose, die 20 Minuten im Autoklaven bei 105° sterilisiert waren, zeigten nach 1½ Monaten flockige Trübungen. Beim Öffnen erfolgte heftige Gasentw. ( $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$ ). In der Fl. war einwandfrei *Buttersäure* nachzuweisen. Die Zers. war durch den *Bacillus amylobacter* hervorgerufen. Da dieser anaerob ist, muß man annehmen, daß eine aerobe Schimmelpilzart den  $\text{O}_2$  verzehrt hat, bevor sich die Bacillussporen entwickeln konnten. In einigen anderen Ampullen war nur der Schimmelpilz aufzufinden. Diese zeigten weder Säurebildung, noch Gasentw. — Es empfiehlt sich, glukosehaltiges Serum bei 115° im Autoklaven zu sterilisieren. (Bull. soc. pharm. Bordeaux 63. 47—50. 1925.) HARMS.

**R. Guyot**, *Schwefelwasserstoffgärung eines Calciumhypophosphitsirups*. Die Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$  aus obigem Sirup dürfte auf einen  $\text{CaSO}_4$ -Gehalt des Calciumhypophosphits zurückzuführen sein. Da sich dieses nicht völlig löste, wurde etwas freie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugesetzt. Nachdem Bakterien  $\text{CaSO}_4$  zu  $\text{CaS}$  reduziert hatten, wurde durch die Säure  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt. (Bull. soc. pharm. Bordeaux 63. 50—53. 1925.) HARMS.

**S. Rabow**, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1925 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel*. *Gitapurin*, weißes Pulver, W. l., mit den wirksamen Bestandteilen der Digitalisblätter. Intravenös injizierbar. — *Glandescol* (STICHELBERGER u. Co. A. G., Basel), Pepsin-Pankreaspräparat. Bei dyspeptischen u. diarrhoischen Erkrankungen. — *Halkajod* (Vertriebsgesellschaft f. Quellsalzprodukte, Bad Sulza [Thür.]), Speisesalz aus Solquelle von Bad Sulza. 0,5 KJ auf 100 kg NaCl zur Behandlung u. Verhütung des Kropfes. — *Histoplast* (LABOSCHIN A. G., Berlin NW), Salbenmull auf Zn-Kautschukpflaster mit einer Staphylokokkenvakzine. Bei Furunkulose, Hordeolum, Chlazeon. — *Hormokutan*, früher *Hormokulin* (Hageda A. G., Berlin NW 21), Extrakte der Hypophyse, des Thymus u. Ovariums in Salbengrundlage. Einreibung gegen Rachitis. — *Hypertherman* (Sächs. Seruminstitut A. G., Dresden A.), Injektion zur Proteinkörpertherapie der Fettleibigkeit. — *Icterosan* (Chem. Fabrik vorm. E. SCHERING, Berlin N 39), Ampullen mit 10% Atophan u. 0,16%  $\beta$ -Eucaïn. Bei Icterus-, Leber- u. Gallenleiden. — *Idramint* (J. D. RIEDEL A. G., Berlin-Britz), Paraform-Mundtabletten. Bei Entzündung der Mund- u. Rachenhöhle. — *Introcid* („Nibrag“-Werk, Weschow bei Calau [N.-L.]), Cerium-Jodverb. zur intramuskulären u. intravenösen Injektion bei malignen Neubildungen, Puerperalsepsis usw. — *Irritren-Tabletten* (Chem. Fabrik Promonta, G. m. b. H., Hamburg 26), Yatren, S, Si, Ammon-phosphor. zur Reiztherapie. Bei chronisch-rheumatischen Muskel- u. Gelenkerkrankungen. — *Isatose* (KARL ENGELHARD, Fabrik pharmaz. Präparate, Frankfurt a. M.), Bouillonwürfel mit je 1 g Bromsalz. — *Jodcalcium-Diuretin* (KNOLL u. Co., Ludwigshafen a. Rh.), Tabletten mit 0,5 Ca-Diuretin u. 0,1 KJ. Bei Asthma, Angina pectoris. — *Jodgorgon* (W. KATHE A. G., Halle a. S.), Schilddrüsensubstanz. Bei Mixödem. — *Lactinium* (Byk-Guldenwerke, Chem. Fabrik A. G., Berlin NW 7), neutrales Al-Lactat in haltbarer fester Form; Adstringens u. Desinfiziens, wie essigsäure Tonerde. — *Linifect* (Dr. LABOSCHIN A. G., Berlin NW 21), Leinsamen mit Milchwuckerhülle, Abführmittel. — *Livonal*, 20%ig. alkoh. Lsg. von Benzylbenzoat. Bei Dysmenorrhoe u. Asthma. — *Neo-*



*Livonal* (Dr. NEUMANN u. Co., Chem. Fabrik Adlershof). — *Ludarin* (A. WOELM A. G., Fabrik chem.-pharm. Präparate, Spangenberg), Tabletten mit Veronal 0,3, Neuronal 0,3, Eukodal 0,008. Schlafmittel. — *Lunital* (Hygica-Apotheke, Breslau), Tabletten mit Aponal, Dial, Phenacetin u. Baldrianextrakt. Sedativum u. Hypnoticum. — *Magnocid* (Chem. Fabrik E. MERCK), basisches Mg-Hypochlorit. W. unl., zur Wundbehandlung u. Händedesinfektion. In Tabletten u. Pastenform. — *Mercutin* (Chem. Fabrik vorm. E. SCHERING, Berlin), Mischung von Hg u. Talkum. Bei Lues u. zur Läusebehandlung. — *Neo-Bornyval* (J. D. RIEDEL A. G., Berlin), neuerdings an Stelle von Bornyval = Borneol-i-Valeriansäureester. Sedativum. — *Neo-Livonal* siehe Livonal. — *Neuracen* (W. KATHE, A. G., Halle a. S.), Hefepreparat in Tabletten, bei Stoffwechselkrankheiten, Anämie, Skrofulose usw. — *Nitroscleran* (TOSSE u. Co., Chem. Fabrik, Hamburg 22), NaCl 6, NaNO<sub>2</sub> 20, Na-Phosphat 3,6, K-Phosphat 2, W. ad 1000. Bei Hypertonie, Sklerose des Gefäßsystems zur Herabsetzung des Blutdrucks. — *Normacid* (Chem. Fabrik Dr. JACOB u. Co., Wiesenburg i. Sa.), Tabletten mit Na sulfur., Na bicarbon., Na phosphoric. Bei Magenbeschwerden, Superacidität u. Verstopfung, Ulcus ventriculi u. duodeni. — *Novogosan* (ELERT u. Co., G. m. b. H., Berlin SW 61), Gelatine kapseln mit Kawa-Kawa (20%), gel. in Anethol u. Terpenen. Antigonorrhoeicum. — *Ocenta* (Chem. Fabrik Promonta, Hamburg 26), Hypophysenextrakt nebst Eiweiß, Kalk, P u. Fe. Lactagum. — *Orinol* (Orinol Gesellschaft m. b. H., Bonn), kolloidales Cu-Silicat mit 0,1% Cu. In Lsg. u. Salben, äußerlich anzuwenden gegen Katarrh der Luftwege, Schnupfen usw. — *Oxan* (Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER u. Co., Leverkusen a. Rh.), Aspirinschnupfpulver. — *Oxykur* (WAGEMANN, Bückeburg), Tabletten mit Na-Silicat u. CaCl<sub>2</sub>. Anthelminthicum. — *Phlogetan* (C. A. F. KAHLBAUM, Berlin-Adlershof), 10%ig. Lsg. von Eiweißspaltprodd. Zur unspezifischen Reizkörpertherapie bei Tabes, Paralyse, Lues, Tuberkulose. — *Präphyson* (Chem. Fabrik PASSEK u. WOLF, G. m. b. H., Hamburg 26), Präparat aus der Pars ant. der Hypophysis cerebri. Gegen Fallsucht, Dystrophia adiposo-genitalis, Infantismus. — *Röntyum* (C. A. F. KAHLBAUM, Berlin-Adlershof), Ba-Kontrastmittel für die Durchleuchtung des Magendarmkanals. — *Ruscinol* (Hirschapotheke, Frankfurt a. M.), alkoh. Auszug von Ol. Rusci. Bei Hautkrankheiten. — *Salyrgan* (Farbenfabriken vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING, Höchst a. M.), 10%ig. sterile Lsg. einer Hg-Verb. des salicylamido-essigsäuren Na. Antilueticum u. Diureticum. — *Sanocrysin*, Na-Salz der Aurithioschwefelsäure Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Na<sub>3</sub>, gegen Tuberkulose. — *Santal* (Medipharma G. m. b. H., Berlin, Rosenthalerstr. 61), Santal-Methylenblaukapseln. Gegen Gonorrhoe, Cystitis, Pyelitis. — *Septajod* (Chem. Fabrik Dr. JOACHIM WIERNIK, Berlin), J-Lsg. mit angeblich 10-fachem Gehalt an J-Salzen. Bei sept. Puerperalkrankheiten, Encephalitis lethargica. — *Somnolin* (Chem. Fabrik JOH. A. WÜLFING, Berlin), Kombination von Chloralhydrat mit Acetyl-p-Amidophenol. Beruhigungs- u. Schlafmittel bei Schmerzen (Ischias, Migräne). — *Spiroid* (Farbenfabriken vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING, Höchst a. M.), identisch mit Stovarsol, Oxymethylaminophenylarsensäure. Bei Syphilis, auch als Prophylacticum, Trypanosomiasis usw. — *Subtonin* (Sanabo-Chinoin-Fabrik, Wien), Kombination von Kalk u. Hormonen zur Herabsetzung des Blutdruckes. — *Thermulsin* (Embrocatio, Fabrik pharm. Präp. G. m. b. H., Wilmersdorf), Ol. terebinthin. an Gallerte gebunden. Zu Einreibungen. — *Thiosept* (Tiroler Ölwerke - G. m. b. H., Reuth i. Tirol), aus Tiroler Ölschiefer gewonnenes S-haltiges Prod. Bei Fluor albus. — *Ulcusin* (Fabr. pharm. Präp. KARL ENGELHARD, Frankfurt a. M.), Kapseln mit kolloid. Ag-Salz 0,05, Extr. Belladon. 0,015 u. Na phosphor. Bei Ulcus ventriculi. — *Vistosan* (Troponwerke DINKLAGE u. Co., Köln-Mülheim), Milchproteinpräparat zur unspezif. Reiztherapie für Augen.

heilkunde. I. enthält je Ampulle 0,0006 Strychnin, bei Bindehautentzündung. Cornea, Nerv. optic. usw. II. mit Zusatz von 0,0035 Strychnin-kakodylic. Bei Iritis, Glaskörpertrübung, Sehnervenatrophie usw. (Chem.-Ztg. 50. 127—28. 137—38. 149 bis 150.) ROJAHN.

**A. Schamelhout**, *Die Wachspasten, Salben und Pomaden des amerikanischen Arzneibuches X. Vf.* bespricht die Zus. obiger Zubereitungen. (Journ. Pharm. de Belgique 8. 115—17.) ROJAHN.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, *Adsorptionsverbindung aus Paraffinkohlenwasserstoffen und Getreidemehl*. Die Rohstoffe werden unter Zusatz von W. erwärmt u. die Mischungen bei mäßiger Hitze getrocknet. Die therapeut. Verwendung der Paraffinkohlenwasserstoffe wird durch das Verf. wesentlich erleichtert. (Schwz. P. 107 093 vom 20/9. 1923, ausg. 16/10. 1924.) KÜHLING.

**Ludwig Lange**, Göttingen, *Herstellung eines äußerst feinen Metallpulvers aus Metallegierungen zur Amalgambereitung, besonders für zahnärztliche Zwecke*, dad. gek., daß die dünnen, gemäß Patent 369 356 aus der Legierung hergestellten Folien nochmals zum Zwecke der Vergrößerung der Oberfläche u. zur Verringerung der Tiefe der einzelnen Metallteilchen zu einem feinen Pulver zermahlen werden. — Die Legierungen erhärten sehr schnell. (D. R. P. 424 751 Kl. 30 h vom 3/8. 1924, ausg. 29/1. 1926. Zus. zu D. R. P. 369 356; C. 1923. II. 888.) KÜHLING.

**Georg Simon's Chemische Fabrik & Exportgeschäft**, Berlin, *Herstellung von Präparaten für Inhalationszwecke*, dad. gek., daß man geeignete Rinden mit organ. Lösungsmm. auslaugt, das Lösungsm. verdampft, den Rückstand mit Aceton aufnimmt u. aus der filtrierten Lsg. das Aceton durch Abdest. entfernt. — Das Verf. dient z. B. zum Ausziehen von Eichenrinde mittels A. (D. R. P. 424 749 Kl. 30 h vom 21/5. 1924, ausg. 29/1. 1926.) KÜHLING.

**H. Grevé**, Langelsheim a. Harz, *Diagnostikum für bösartige Geschwülste und andere Krankheiten u. dgl.*, bestehend aus einem Gemisch von zweckmäßig in einem Lösungsm., wie A., gel. gesätt. höheren Fettsäuren mit einer Kochsalzlsg. — Das Serum des an bösartigen Geschwülsten u. dgl. Erkrankten gibt mit dem Mittel eine Ausflockung feiner bis größerer Teilchen. (D. R. P. 424 845 Kl. 30 h vom 30/8. 1924, ausg. 2/2. 1926.) KÜHLING.

**Stephan Döring**, Frankfurt a. M., *Träger für Sondernähr- und Heilmittel*. Die Nähr- oder Heilmittel werden in einem Stoff verteilt oder in diesem aufgesaugt, der im Verdauungskanal nicht verändert wird. Geeignete Stoffe sind Kleie, Holzkörner, Kugeln aus Filtermasse, Holzkohle, Zement u. dgl. Das Verf. bietet den Vorteil, daß die Nähr- u. Heilmittel allmählich aufgenommen werden. (Schwz. P. 111 663 vom 19/10. 1923, ausg. 1/9. 1925. D. Prior. 20/10. 1922.) KÜHLING.

**Allan Kilpatrick**, übert. von: **John H. Harrington**, Quebec, Kanada, *Desinfektionsmittel*, bestehend aus mit geglühtem  $\text{CaSO}_4$  gemischtem u. zu Tafelchen geformtem  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ . (Can. P. 249 929 vom 11/5. 1923, ausg. 19/5. 1925.) KÜHLING.

**Elias Auerbach**, Montreal, Kanada, *Desinfektionsmittel*, bestehend aus  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , kleinen Mengen Eucalyptusöl, Farbstoff u. W. (Can. P. 251 041 vom 18/11. 1924, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Henri Dackweiler**, *Die Rolle des Wassers in der analytischen Chemie. Neue Anschauungen über die Hydrolyse*. Vf. bespricht die neueren Anschauungen über die elektrolyt. Dissoziation u. die Hydrolyse. (Journ. Pharm. de Belgique 8. 33—37.) ROJ.

**I. M. Kolthoff**, *Die Reaktion von neutralem und destilliertem Wasser*. (Biochem. Ztschr. 168. 110—21. — C. 1926. I. 2023.) LASCH.



**G. Giemsa**, *Über ein bewährtes, mit Dampf von etwa 120° beheiztes Wasserbad*. Vf. beschreibt ein in den Laboratorien des tropenhygien. Instituts Hamburg verwendetes Wasserbad, das von einem zentralen Kessel mittels einer Heizschlange geheizt wird (Herst.: F. u. M. LAUTENSCHLÄGER, Berlin N 39, Chausseestr. 92). Es kann auch als Heißluftbad verwendet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 283. Hamburg.) JUNG.

**Geo. F. Taylor**, *Ein kleines Widerstandsthermometer*. Vf. beschreibt ein Thermometer, bei dem ein Pb-Draht von 1,5 cm Länge u.  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Durchmesser in einem  $4 \cdot 10^{-5}$  mm dicken Glasröhrchen angeordnet ist; Draht + Glasröhrchen sind in Letternmetall eingebettet, derart, daß letzteres mit dem einen Drahtende Kontakt macht. Über die Herst. des feinen Metalldrahtes vgl. TAYLOR (Physical Review [2] 23. 655; C. 1924. II. 818.) Für den Ausdehnungskoeffizienten von Letternmetall (Pb 85%, Sb 12%, Sn 3%) wurde gefunden, daß er 0,864 desjenigen von Pb zwischen 0—100° ist, oder  $25,23 \cdot 10^{-6}$  pro Grad. Von dem oben beschriebenen Widerstandsthermometer lassen sich eine ganze Reihe unter sich gleiche herstellen u. zwar mit einem derartigen Widerstand, daß 1 Ohm mit 1° äquivalent ist. (Physical Review [2] 26. 841—50. 1925. Washington, Bureau of Plant Ind.) K. WOLF.

**Heinrich Menzel und Franz Krüger**, *Notizen zur Methodik elektrometrischer  $p_H$ -Bestimmungen*. Einige Bemerkungen über Meßdraht u. Capillarelektrometer, wie sie beim Kompensationsverf. verwandt werden, u. Beschreibung eines kleinen Elektrodengefäßes für geringe Lösungsmengen (1,5 ccm), zwecks Anwendung als Ersatz von Tauchelektroden, welche zur Verfolgung der  $p_H$ -Änderung eines gerührten Bades während elektrolyt. Prozesse, nicht geeignet sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 93—97. Dresden, Techn. Hochsch.) ULMANN.

**Carl Hesse**, *Zeitgemäße Zentrifugal-Luftpumpe für direkten elektrischen Antrieb*. Die Luftpumpe hat ein beiderseits offenes Schaufelrad u. besitzt keine Ventile u. Siebier. (Chem.-Ztg. 50. 157. Chemnitz.) JUNG.

**G. W. C. Kaye**, *Eine verbesserte Ganzmetall-Quecksilber-Vakuumpumpe*. Genaue Beschreibung der Pumpe an Hand einer Skizze. Angabe der Wirkungsweise u. Wirksamkeit. Sehr eingehend wird ein Mikrometer-Nadelventil beschrieben, das zur genauen Regulierung des Vakuums dienen soll. (Philos. Magazine [7] 1. 349 bis 353.) HAASE.

**Guy Barr**, *Das Luftblasenviscosimeter*. Die Messung der Viscosität mit Hilfe des Luftblasen-Viscosimeters besteht in der Messung der Geschwindigkeit, mit der eine Luftblase von bestimmter Größe in einem senkrechten Rohr von bestimmtem Durchmesser aufsteigt. Aus zahlreichen Verss. an W. u. Glycerin, sowie an einer Reihe verschieden schwerer Öle, wurde festgestellt, daß diese Art von Viscosimeter sich nur zur vergleichsmäßigen Best. gleichartiger Substanzen eignet, da das Aufsteigen in hohem Maße von der Oberflächenspannung abhängig ist. (Philos. Magazine [7] 1. 395—405.) HAASE.

**A. Mittasch und E. Kuss**, *Vorsicht beim Arbeiten mit Kältebädern*. Im Anschluß an die Mitteilung von BILTZ (S. 981) beschreiben Vff. zwei ähnliche Fälle, bei denen Äthylen u. Eisencarbonyl durch Springen des Kondensationsgefäßes mit fl. Luft in Berührung kamen. In vielen Fällen sind gekühlte Al-Blöcke (vgl. STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 751; C. 1920. IV. 157) zu empfehlen. Die Verwendung mit fl. Luft gekühlter akt. Kohle zur Herst. von Vakuum ist nicht unbedenklich; Vff. schlagen akt.  $\text{SiO}_2$  vor. Zur Herst. von Badfl. bewährte sich ein Cu-Becher, der in ein Metalldewar-gefäß eingehängt war. (Chem.-Ztg. 50. 125. Ludwigshafen-Oppau.) JUNG.

**Camille Matignon und G. Marchal**, *Radioaktive Messungen*. Vff. beschreiben die in der Radioaktivität hauptsächlich üblichen Meßmethoden, und zwar behandeln sie die Ionisationsmethoden, die auf die Wrkg. der von den zu untersuchenden radioakt. Substanzen ausgesandten  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Strahlen u. der von diesen Stoffen entwickelten Emanation beruhen. Bei der Beschreibung der Emanationsmessungen werden auch

die gebräuchlichsten Verff. angegeben, radioakt. Mineralien in Lsgg. zu bringen, die die Emanation gut abgeben und so genaue Messungen ermöglichen. (Chimie et Industrie 14. 503—10. 1925.) PHILIPP.

**François Béhounek**, *Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der in der Atmosphäre enthaltenen Radiumemanation.* (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 77; C. 1923. III. 108.) Vf. beschreibt an Hand einer Skizze die zur Radonbest. erforderliche Vorrichtung. Hierbei wird die große Löslichkeit der Radiumemanation in  $\text{CS}_2$  bei tiefen Temp. benutzt. Die Absorption erfolgt bei  $-80^\circ$  (Gemisch von fester  $\text{CO}_2 + \text{Ä.}$ ). Die prakt. ausgeführten Messungen zeigen, daß die Methode Resultate mit 3% Genauigkeit liefert. Der Verbrauch an  $\text{CS}_2$  ist gering, da bei  $-80^\circ$  nur wenig verdampft. Die Extraktion erfordert nicht mehr als 8 Min. Eine Erneuerung der festen  $\text{CO}_2$  während der ganzen Zirkulationsdauer ist nicht erforderlich. Der App. arbeitet automat. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 397—400. 1925.) K. WOLF.

**Jasper B. O'Sullivan**, *Die Anwendung der Chinhydronelektrode auf die Messung der pH-Werte in Lösungen, die Kupfer- und andere divalente Ionen enthalten.* Die Chinhydronelektrode kann in vielen Fällen angewandt werden, in denen die übliche  $\text{H}_2$ -Elektrode wegen ihrer großen Reduktionswrkg. versagt. Die Anwendung beschränkt sich nicht auf Cu-Salze, sondern diese Elektrode ist auch bei neutralen oder schwach sauren Salzlsgg. solcher Metalle wie Sn, Pb u. Ni anwendbar. So ist das Potential einer Pb-Elektrode in einer  $1/10$ -n. Lsg. an Pb-Ionen u.  $1/1000$ -n. an  $\text{H}_2$ -Ionen  $-0,149$  V, bei einer  $\text{H}_2$ -Elektrode  $-0,174$  Volt. Auch die Chinhydronelektrode ist in ihrem Anwendungsbereich durch ihre Reduktionswrkg. beschränkt. So kann sie auch nicht in schwach sauren Hg-, Ag- u. Au-Lsgg. verwandt werden, die ein normales Elektrodenpotential von mehr als 0,7 V haben. (Trans. Faraday Soc. 21. 319—25. 1925. Sir John Cass Techn. Inst.) WILKE.

**A. C. Andersen** und **B. Norman Jensen**, *Zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl.* Die Fehlerquellen bei der Best. des  $\text{N}_2$  nach KJELDAHL werden untersucht u. zuverlässige Arbeitsvorschriften gegeben. Die meisten Fehlerquellen liegen in dem Zerstörungsprozeß der organ. Substanz, die übrigen in der Dest. des gebildeten  $\text{NH}_3$ . — 1. Dest. u. Titration. Das als Kontaksubstanz benutzte Hg wird zweckmäßig mit  $\text{Na}_2\text{S}$  abgeschieden; um ein Überdest. von S-Verbb. zu vermeiden, wird bei Beginn des Siedens  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. zugegeben. Der Dest.-Kolben soll ein 1 l Jenaer Rundkolben mit flachem Boden sein u. auf einer mit kreisrundem Ausschnitt versehenen Asbestplatte direkt erhitzt werden. Der Kolbeninhalt soll ca. 350 ccm betragen, 125—135 ccm davon sind überzudestillieren, wofür meist 8 Min. genügen. Die zum Titrieren benutzte Natronlauge muß kohlenensäure- u. nitritfrei sein. — 2. Zur Zerstörung der organ. Substanz werden am besten auf 20 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 1 g krystallisiertes  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  u. 0,75 g  $\text{HgSO}_4$  verwendet. Das Kochen ist 2—4 Stdn. fortzusetzen, nachdem die Fl. klar geworden ist. Wenn die zu untersuchenden Körper größere Mengen Chlorid enthalten, setzt man  $\text{HgSO}_4$  erst nach Entfernung der HCl durch Kochen zu. Zur Vermeidung von Siedeverzug beim Kochen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird in besonderer Weise präparierter Graphit zugesetzt. — Verss. über die Vollständigkeit der  $\text{NH}_3$ -B. wurden an einer Reihe organ. Körper vorgenommen. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 427—48. Kopenhagen, Landwirtschaftl. Vers.-Station.) R. SCH.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Marcel Lemire**, *Analyse trockner Natriumhydrosulfite.* Die durch Red. mittels Zn u. mittels  $\text{HCOOH}$  erhaltenen Prodd. sind miteinander ihrem Gehalt u. der Beständigkeit beim Liegen an der Luft u. in wss. Lsg. nach verglichen. Die Analyse mittels  $\text{CuSO}_4$ , Indigo,  $\text{J}_2$  u. Ferriyankalium wird besprochen. Die beiden letztgenannten sind die genauesten. Die Analyse mittels Ferrioyankalium ist dazu einfach



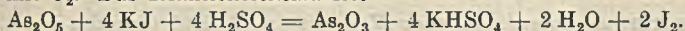
u. rasch, die mittels  $J_2$  eignet sich besonders für Formaldehydhydrosulfite. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 248—49. 281—82.) SÜVERN.

**Cyrus H. Fiske und Yellapragada Subbarow**, *Die colorimetrische Bestimmung des Phosphors*. Kritik der Methode von BELL u. DOISY u. der Modifikationen von BRIGGS (Journ. Biol. Chem. 53. 13; C. 1922. IV. 739). Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn als Reduktionsmittel statt Hydrochinon 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure benutzt wird. Genaue Beschreibung des Verf. u. der anzuwendenden Lsgg. Vorschriften für Best. des anorgan. Phosphats in Harn u. Blut, wie auch des Gesamtphosphats u. Bemerkungen für andere Anwendungen werden gegeben. (Journ. Biol. Chem. 66. 375—400. 1925. Boston, HARVARD med. school.) SPIEGEL.

**Gunner Jörgensen**, *Die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat*. (Analyst 51. 61—72. — C. 1925. II. 1074.) RÜHLE.

**K. Zwirnagl**, *Beiträge zur Kenntnis und Verwertung der Bettendorfschen Reaktion*. Die günstigsten Bedingungen für das Zustandekommen der Bettendorfschen Rk. sind konz. salzsaure Lsg., Überschuß von  $SnCl_2$  u. Erwärmen, was Vf. durch zahlreiche Verss. belegt. Die Rk. wird auch erhalten beim Lösen von  $H_3AsO_4$  in  $HCl$  u. Zugabe von  $SnCl_2$ , nur tritt sie hier etwas langsamer ein. Für die bei äquivalenten Substanzmengen entwickelte Wärmemenge findet Vf. 42 000 cal., welcher Wert bei Verdünnung abnimmt. — Der bei der Fällung des As aus einer Lsg. von  $As_2O_3$  in reiner  $HCl$  erhaltene Nd. stellt ein schwarzes, schweres Pulver dar, l. in  $HNO_3$  u. beim Erwärmen in konz.  $H_2SO_4$ . Analyse ergab 98,18% As u. 1,85% Sn. An Luft oxydiert sich die *AsSn-Verb.* bis zu 24% Gewichtszunahme, mkr. sind danach kleine Oktaeder ( $As_2O_3$ ) u. amorphes Pulver unterscheidbar. Analyse ergab 79,48%  $As_2O_3$ , 19,13% As u. 11,45% Sn. — Der bei Fällung des As aus roher techn.  $HCl$  erhaltene Nd. zeigte die Zus. von 94,34% As, 2,25% Sn u. 3,23% Se; nach Oxydation an der Luft (Gewichtszunahme ca. 15%) 53,65%  $As_2O_3$ , 41,40% As, 2,00% Sn u. 2,86% Se. — Die Unters. von mit  $SnCl_2$  behandelter As-haltiger  $HCl$  erwies ihre Reinheit u. Benutzbarkeit für forens. Zwecke. — Quantitativ ist die Bettendorfsche Rk. zur Trennung von As u. Sb in stark salzsaurer Lsg. anwendbar, Ggw. von Se, Au u. Hg stören natürlich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 41—52. Preßburg u. Saubersdorf, Lab. der Dynamit Nobel A.-G.) ULMANN.

**B. Ormont**, *Die jodometrische Bestimmung der Arsensäure*. Anstatt das durch die oxydierende Wrkg. der Arsensäure aus  $HJ$  ausgeschiedene  $J_2$  mit Thiosulfat zu titrieren (vgl. ROSENTHALER, Ztschr. f. anal. Ch. 45. 596 [1906]), entfernt Vf. das  $J_2$  durch Erwärmen u. Durchleiten eines aus Oxalsäure u.  $H_2SO_4$  entwickelten Gasstromes von  $CO$  u.  $CO_2$  durch die Lsg. u. bestimmt das entstandene  $As_2O_3$  durch Titration mit  $J_2$ . Das Reaktionsschema ist:



Durch Entfernung des  $J_2$  wird die Umkehrbarkeit der Rk. ausgeschlossen, während dies bei dem gebräuchlichen Verf. bei unzureichender Säurekonz. nicht der Fall ist. Die günstigste  $H_2SO_4$ -Konz. ist 15—20%, bei der fast völlige Entfärbung der Lsg. durch den Gasstrom in 20—30 Min. erreicht wird, wenn die Temp. 85—95° beträgt. Bei höherer Säurekonz. wird  $AsJ_3$ , beim Sieden  $J_2$  ausgeschieden. Ebenso ist ein Überschuß an  $KJ$  zu vermeiden, wegen der Oxydationsmöglichkeit durch die  $H_2SO_4$ , wodurch das Austreiben des  $J_2$  mehr Zeit erfordern würde. Da die völlige Entfernung des  $J_2$  durch den Gasstrom nicht erreicht wird, gibt man zuletzt aus einer Burette etwas  $1/20$ — $1/30$ -n.  $Na_2SO_3$ -Lsg. zu. Nach völliger Entfärbung werden 1 bis 2 Tropfen Phenolphthalein u. soviel gesätt.  $NaOH$ -Lsg. zugegeben, daß schwache rosa Färbung eintritt, worauf mit 1—2 Tropfen  $H_2SO_4$  (1:3) wieder entfärbt wird. Zu der abgekühlten Lsg. wird  $NaHCO_3$ -Lsg. gegeben u. die arsenige Säure mit  $J_2$  titriert. — An Stelle von  $H_2SO_4$  kann auch  $HCl$  benutzt werden, am besten soviel, daß die Fl. beständig 10—12% enthält. — Die Methode gestattet die Best. von Ar-

senit- u. Arsenation nebeneinander, indem zunächst in einem Teil der Lsg. das Arsenat in Arsenit übergeführt u. das Gesamt-Arsenit durch Titration bestimmt, während in einem anderen Teil der Lsg. das anfänglich vorhandene Arsenit direkt titriert wird. — Dieses Titrationsprinzip ist fast für alle Bestst. brauchbar, die nach dem Schema:  $O + 2 HJ = H_2O + J_2$  verlaufen. (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 417—26. Kiew, Polytechn. Inst.) R. SCHMIDT.

**Ludwig Moser** und **Franz Hanika**, *Die Absorption von Kohlenoxyd durch Lösungen von Kupfer-(I)-chlorid*. Die Absorption von CO durch CuCl wurde in HCl- u.  $NH_3$ -Lsgg. bei 20° untersucht. Die beiden Systeme: CuCl-HCl- $H_2O$  u. CuCl- $NH_3$ - $H_2O$  wurden mit Hilfe des Roozeboomschen Dreiecks graph. dargestellt u. durch die erhaltenen Absorptionskurven die für die Absorption des CO günstigste Zus. der Lsgg. ermittelt. Für die HCl-Lsg. ist das Optimum in Gewichtsteilen: 16—18 CuCl, 24—27 HCl (D. 1,19) 55—60  $H_2O$  u. 0,2—0,3 g  $SnCl_2$ ; der Zusatz von  $SnCl_2$  wirkt beschleunigend. — Die Unters. des Systems CuCl- $NH_3$ - $H_2O$  ergab dessen Überlegenheit über die HCl-Lsg. Während zur Absorption von 30 ccm CO in HCl-Lsg. 16 Gew.-Teile CuCl nötig sind, erfordert die ammoniakal. Lsg. nur 11 Gew.-Teile. Die günstigste Zus. der Lsg. ist in Gew.-Teilen: 11—12 CuCl, 13—14  $NH_3$  u. 74—76  $H_2O$ . (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 448—56. Wien, Techn. Hochschule.) R. SCHMIDT.

**P. Schuffan**, *Bestimmung von Kohlenoxyd in Wasserstoff*. Man kann CO in  $O_2$ -freiem  $H_2$  bis zu einem Gehalt von 10% durch Messen der Kontraktion beim Überleiten über einen auf 200—300° erhitzten Ni- $Al_2O_3$ -Katalysator rascher u. mit dreifacher Genauigkeit bestimmen, als mit den üblichen Verff. Vf. beschreibt die Herst. des Katalysators. Bei höheren Tempp. oder höheren CO-Gehalten tritt störende B. von  $CO_2$  ein. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 276—78. Hölriegelskreuth b. München.) JUNG.

**L. Le Boucher**, *Über die quantitative Bestimmung des Kaliums als Kobaltinitrit*. Die quantitative Best. des Kaliums als Kobaltinitrit ist von verschiedenen Autoren als zweifelhaft hingestellt worden. Vf. prüft auf Grund eigener Erfahrungen die Bedingungen, unter denen eine absol. sichere Best. des K nach dieser Methode möglich ist. Von großer Wichtigkeit ist eine tropfenweise Zugabe des Reagens u. ein intensives Rühren der gesamten Flüssigkeitsmenge. Nach dem Ausfällen wird im Goochtiiegel filtriert u. mit W., das mit Essigsäure angesäuert ist, gewaschen. Mit 95° warmem A. u. schließlich im Ofen bei 100—110° wird getrocknet. Der Fehler der Best. ist kleiner als 1%. Die Analyse des Nd. ergibt eine Zus. gemäß der Formel  $NaK_2Co(NO_2)_6 \cdot H_2O$ , falls er unter den vom Autor fixierten Bedingungen gefällt ist. Die Methode kann direkt zur Trennung des K vom Na verwandt werden, wenn dieses die K-Konz. nicht um mehr als das 15-fache übersteigt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **23**. 540—50. 1925. Sevilla.) HANTKE.

**R. Guérin**, *Analyse des Handels-Magnesiums*. Bericht über das von der „Commission de standardisation des métaux et alliages légers“ angenommene Unters.-Verf. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 34—40.) JUNG.

**A. Lassieur**, *Über das Mitreißen des Magnesiums durch das Aluminium*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 117; C. **1925**. II. 2010.) Die Trennung des Al vom Mg geht ohne Schwierigkeiten quantitativ ohne einen Überschuß an Ammonsalzen, wenn nur dafür gesorgt wird, daß der Überschuß an  $NH_4OH$  nicht zu stark wird. Am besten wird in einer Lsg. der  $pH = 7$ , entsprechend dem Blauumschlag von Bromthymolblau gearbeitet. Wird ein Überschuß an  $NH_4OH$  zum Fälln des Al verwandt, so muß Ammonsalz in beträchtlichen Mengen zugesetzt werden (10 g  $NH_4NO_3$ ). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 384—86.) ENSZLIN.

**E. Dittler**, *Zur Ermittlung des Chroms in Chromeisenstein*. Ein Vergleich der Titration mit Permanganat u. der mit Thiosulfat an 19 Chromitproben (Analysen ausgeführt mit **K. Benesch**; Tabelle im Original) ergab, daß der mit der alten Freseniuschen Zahl 0,3109 multiplizierte Fe-Titer die beste Übereinstimmung gibt. Für die



Analyse von *Chromeisengstein* ist mit dem theoret. Faktor 0,3105 oder mit 0,3109 zu arbeiten, wenn der Gehalt an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nicht mehr als 60—65% beträgt. In völliger Übereinstimmung damit ist eine Äußerung von FRANKE, Wien. Für Schiedsanalysen ist ausschließlich das jodometr. Verf. zu empfehlen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 279. Wien, Univ.) JUNG.

#### Organische Substanzen.

**G. Chabot**, *Volumetrische Bestimmung des Äthylalkohols*. Vf. oxydiert mit *Bichromat-Schwefelsäure* bei 80° u. titriert den nicht verbrauchten Überschuß an  $\text{CrO}_3$  jodometr. Es werden Vorschriften zur Bereitung der Reagentien u. Maßflüssigkeiten gegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst im Augenblick des Beginns einer Best. zur wss. Lsg. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu geben. Für verschiedene alkoh. Fl. (Biere u. dgl.) sind Beispiele gegeben, wie man prakt. in den einzelnen Fällen zu verfahren hat. Die Resultate sind durchweg sehr befriedigend. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 328—37. 1925. Gent, Gärungs-Institut.) HORST.

**Clive Newcomb**, *Die Bestimmung von Alkohol und Äthylchlorid in Chloroform*. Vf. erörtert die Entfernung einiger Verunreinigungen aus Chlf. Alle Verss. wurden bei 27°, der Temp. des Laboratoriums, ausgeführt. W. entfernt man durch Behandeln des Chlf. mit trockenem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , A. durch Waschen mit W., wodurch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  nur zum Teil entfernt wird. Zur Best. der D. des Chlf. wurde die Westphalsche Wage benutzt; der Grad der Änderungen der D. mit der Temp. u. dem Wassergehalte wird festgestellt. Der Unterschied der D. vor u. nach dem Waschen des Chlf. gibt ein Maß für den Gehalt an A. u. der Unterschied der D. zwischen dem gewaschenen Chlf. u. reinem, mit W. gesätt. Chlf. ein Maß für den Gehalt an  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Aceton wurde in keinem der untersuchten Chlf. des Handels gefunden. Entfernen läßt es sich, wenn vorhanden, auch durch Waschen mit W., aber nicht so schnell wie A. Äthylcarbonat wird durch Waschen nicht entfernt, ebenso wenig  $\text{CCl}_4$ . Die Einw. des Gehaltes an A. u. an  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  auf die D. des Chlf. wird festgestellt. Das ganze  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  wird unter gewissen Bedingungen durch Kochen des Chlf. mit KOH entfernt. Die D. reinen, trockenen Chlf. ist bei 0° nach THORPE (Journ. Soc. Chem. Ind. 1880. 196) 1,52637 u. nach TIMMERMANNS (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 365; C. 1922. II. 725) 1,52635. Daraus berechnet sich nach THORPE (l. c.) die D.<sup>27</sup> zu 1,4752 u. für feuchtes Chlf. D.<sup>27</sup> zu 1,4747; diesen Wert benutzt Vf. für Chlf., feucht bei 27°. An einem Beispiele zeigt Vf. die prakt. Anwendung des Verf. (Analyst 51. 19—30. Madras.) RÜHLE.

**F. Mach** und **F. Sindlinger**, *Die Bestimmung des Nicotins nach Ulex*. Vff. decken als Fehlerquellen bei der Best. des Nicotins nach ULEX (Chem.-Ztg. 35. 121. [1911]) auf: 1. Die Ungenauigkeit der Titration großer Voll., insbesondere bei Anwendung von Lackmus, 2. Nicotinverluste, 3. die Mitbest. von  $\text{NH}_3$ , das teils ursprünglich vorhanden und teils bei der Dest. des Nicotins entsteht. Sie raten zu grundsätzlicher Ablehnung dieses Verf. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 369—84. 1926.) HEIM.

**L. van Itallie** und **A. J. Steenhauer**, *Mikrochemische Reaktionen zur Erkennung von p-Oxyphenyläthylamin (Tyramin) und β-Imidazolyläthylamin (Histamin)*. Es werden folgende Rkk. angegeben. Für Tyramin: Mit Pikrinsäure schwachgelbe Nadeln u. Prismen, mit Platinchlorid schwach gelbe Prismen u. Platten. Beim Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}$  u. nachher Platinchlorid entstehen große, braun-violette Prismen, die zu Sternen vereint sind. Mit K-Wismutjodid u. wenig HCl entstehen große, gerade auslöschende Prismen von rot-oranger Farbe. Phosphorwolframsäure gibt anfänglich Tropfen, die allmählich in blumenkohlartige Warzen u. schließlich in rautenförmige Platten übergehen. Für Histamin folgende Rkk.: Mit Pikrinsäure schwach gelbe, zu Büscheln verzweigte Nadeln. Mit Platinchlorid gelbe, schief auslöschende Prismen. Mit NaJ u. Platinchlorid braunschwarze Prismen, die einzeln

auftreten. Mit Silicowolframsäure weißer Nd., der sich nach einiger Zeit in Prismen u. Ranken verwandelt. (Mikrochemie 3. 65—67. 1925. Leiden, Univ.) LASCH.

**Oscar L. Brady und Gladys V. Elsmie**, *Die Anwendung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Reagenz auf Aldehyde und Ketone*. Wie bereits bekannt, liefert das 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Aldehyden u. Ketonen gut kristallisierende u. leicht zu reinigende Ndd. u. ist nach Ansicht der Vff. trotz seiner etwas langsamen Einw. u. geringen Löslichkeit in kaltem A. in vielen Fällen anderen Reagentien zur Abscheidung u. Charakterisierung von Aldehyden u. Ketonen überlegen. Zur Bereitung des Reagens werden 50 g 2,4-Dinitrochlorbenzol in 750 ccm h. A. gel. u. 100 ccm 50%ig. Hydrazinhydrat in kleinen Anteilen hinzugefügt. Unter heftiger Rk. scheidet sich sofort das 2,4-Dinitrophenylhydrazin ab, wird nach dem Abkühlen mit k. A. u. W. gewaschen, an der Luft getrocknet u. aus viel A. umkristallisiert. Zur Anwendung gelangt die Base entweder in alkoh. Lsg., wobei auf ihre relativ geringe Löslichkeit in diesem Lösungsm. Rücksicht zu nehmen ist, oder, falls die betreffenden Aldehyde u. Ketone wasserlöslich sind, als Chlorhydrat in 2-n. HCl. Die Abscheidung der Hydrazone erfolgt in wss. Lsg. sofort, in alkoh. nach 1-std. Kochen unter Rückfluß beim Abkühlen. Man reinigt durch Umkristallisieren aus A. Außer den schon bekannten Verb. führen die Vff. folgende neue an: *n*-Propylaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_9H_{10}O_4N_4$ , rötliche Nadeln, F. 155°. — *n*-Butylaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_{10}H_{12}O_4N_4$ , blaßorange Tafeln, F. 122°. — *i*-Butylaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_{10}H_{12}O_4N_4$ , orange Nadeln, F. 182°. — *i*-Valeraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_{11}H_{14}O_4N_4$ , orangerote Nadeln, F. 123°. — *n*-Capronaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_{12}H_{16}O_4N_4$ , orangegelbe Nadeln, F. 104°. — *n*-Heptylaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{18}O_4N_4$ , blaßorange Nadeln, F. 106°. — *n*-Nonylaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_{15}H_{22}O_4N_4$ , hellgelbe Tafeln, F. 96°. — Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_{10}H_{12}O_4N_4$ , orange Nadeln, F. 115°. (Analyst 51. 77—78. Univ. Coll., London.) GRUNERT.

**René Dubrisay**, *Anwendung der Capillarmessungen auf die Untersuchung von Fettsäuregemischen*. (Vgl. Bull. Soc. chim. de France [4] 37. 996; C. 1925. II. 2250.) Ist die Grenzflächenspannung an der Trennungsfläche Bzn. / alk. Lsg. des Fettsäuregemisches einmal als Funktion der Zus. des Gemisches bestimmt, so kann man nun von der Grenzflächenspannung des zu untersuchenden Gemisches auf seine Zus. schließen. Beispiel für Gemische der Stearin- u. Myristinsäure. Während das 50%ig. Gemisch der beiden Säuren sonst ähnliche Eigenschaften hat, wie die Palmitinsäure, sind die Grenzflächenspannungen des Gemisches u. der Palmitinsäure ganz verschieden (0,64 bzw. 0,07 in willkürlichen Einheiten). Auf demselben Wege wird gezeigt, daß Daturinsäure,  $C_{17}H_{34}O_2$ , kein Gemisch der Palmitin- u. Stearinsäure darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1060—62. 1925.) BIKERMAN.

**W. H. Dore**, *Die Zusammensetzung des Pektins: eine vorläufige Mitteilung über die Bestimmung der Galakturonsäure in Pektin*. (Vgl. EHRlich, Chem.-Ztg. 41. 197; C. 1917. I. 854.) Vf. benutzte die Eigenschaft der Galakturonsäure, beim Kochen mit HCl in Furfurol u.  $CO_2$  zu zerfallen, zu ihrer quantitativen Best. im Pektin, indem er eine Modifikation der Lefèvre-Tollensschen Methode zur Ermittlung des gebildeten  $CO_2$  anwandte. Der Gehalt an Galakturonsäureanhydrid schwankte bei den 5 verschiedenen Pektinproben, welche untersucht wurden, zwischen 39,66 u. 61,26%. Es wurde ferner versucht, diese Werte durch Best. des aus der Galakturonsäure entstandenen Furfurols zu kontrollieren. Dies konnte nicht ohne weiteres ausgeführt werden, da die im Pektin vorhandene Arabinose mit HCl ebenfalls Furfurol liefert. Nachdem die Arabinose durch Extrahieren mit 70%ig. A. entfernt worden war, wurde die aus dem Rückstand entstehende Furfurolmenge bestimmt. Die Resultate zeigten jedoch zu den ersten keine einfache Beziehung. Vf. versucht hierfür in Anlehnung an die von NANJII, PATON u. LING (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 253; C. 1925. II. 394) vorgeschlagene Sechs-



ring-Strukturformel der Pektinkörper eine Erklärung zu geben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 232—36. Berkeley, Kalifornien, Univ.) WINKELMANN.

**G. Denigès**, *Krystallisationsanreize in der Mikrochemie und ihre Anwendung zur Erkennung gewisser Zucker und mehrwertiger Alkohole*. Das Verf. greift zurück auf Verss. BOURQUELOTS (Soc. mycologique de France 7. 208 [1891]), der die im Champignonsaft enthaltene Trehalose auf einem Präparierglas zur Krystallisation brachte, das vorher leicht mit einem Trehalosekrystall bestrichen war. — Bei sehr kleinen Substanzmengen ist es nötig, durch ein Tröpfchen Lösungsm. die durch Reibung oder Impfung erhaltenen, sehr unübersichtlichen Rohkrystalle zum Teil in Lsg. zu bringen. Nach dem Verdunsten dieses Lösungsm. werden sehr deutliche Krystalle erhalten. Bewährt haben sich für Zucker u. mehrwertige Alkohole Aceton, Eg. u. besonders ein Gemisch zu gleichen Teilen. — Für die Gewinnung der zur Impfung dienenden Mikrokrystalle gibt der Vf. eine detaillierte Anleitung. Substanzmengen von 0,1—0,2 mg lassen sich, in einem Wassertropfen von 3—4 mm  $\phi$  gel. u. bis zur glasigen Konsistenz eingedunstet, nach Impfen mit dem gleichen Mikrokrystall u. zweimaliger Behandlung mit Lösungsm. sehr schön krystallisiert erhalten. Die schönsten Krystalle gaben: *Sorbose*, *Fructose*, *Glucose* (letztere beiden zuletzt mit reinem Eg. behandelt), *Trehalose*, *Saccharose*, *Lactose*, *Erythrit*, *Perseil*, *Sorbit*, *Inosit* u. *Quercit*. Da absol. Isomorphie verschiedener Verbb. prakt. ausgeschlossen ist, bietet die Mikrokrystallerzeugung ein sehr sicheres Mittel zur Identifizierung minimalster Substanzmengen. (Bull. soc. pharm. Bordeaux 63. 3—10. 1925.) HARMS.

**Lauri Paloheimo**, *Die Verwendung der Säurehydrolyse zur Ligninbestimmung*. Vf. deckt durch genaue Unterss. eine Anzahl Fehlerquellen bei der Ligninbest. durch Säurehydrolyse auf. Die bisher gefundenen Zahlen waren durchweg zu hoch. Bei kürzerer Hydrolysenzeit tritt beim Verd. mit W. eine Kohlehydratfällung ein, bei längerer Hydrolysendauer koagulieren beim Verd. humusartige Substanzen, weshalb Vf. vor dem Verd. filtriert. Auch durch Adsorption von Kondensationsprodd. an die Ligninkorpuskeln können Fehler eintreten. Ferner kann schwer hydrolysierbares Protein dem Ligninrest beigemischt sein, was durch N-Best. festgelegt u. in Abzug gebracht werden muß. — So ergab eine Probe *Fichtenholz* 30% Ligninrest, nach Korrektur 25; *Kleeheu* früher 25%, nach Korrektur 7%; *Roggenstroh* früher 20, jetzt 3%. (Biochem. Ztschr. 165. 463—64. 1925. Helsingfors, Inst. f. Haustierlehre d. Univ.) LASCH.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Ernst Mislowitzer** und **Werner Schaefer**, *Die Elektrotitration in physiologischen Flüssigkeiten*. II. Mitt. *Die Bestimmung von Eisen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 159. 77. 80; C. 1925. II. 843.) Es werden Unterss. über die elektrometr. Best. von Eisen in einer Ferro-Ferrisalzlg. mitgeteilt, wobei die Menge Ferroeisen mit Hilfe eines Oxydationsmittels (Bromat), die Menge Ferrieisen mit Hilfe eines Reduktionsmittels (Titantrichlorid) elektrometr. titriert wird. Der Potentialsprung ist jedesmal der Indicator für die Beendigung der Rk. Die Titration zerfällt in 3 Vorgänge. Zunächst wird durch Zugabe einer überschüssigen Menge Titantrichlorid alles Ferrieisen zu Ferroeisen reduziert, wobei die äquivalente Menge  $\text{TiCl}_3$  in  $\text{TiCl}_4$  übergeht. Dann wird durch Zufügen von Bromat zunächst das überschüssige  $\text{TiCl}_3$  u. im Anschluß daran das zweiwertige Fe oxydiert. Auf diese Weise läßt sich die Summe des ursprünglich vorhandenen Ferro- u. Ferrieisens titrieren. — Eisen-Serummischungen werden am besten mit Zusatz von  $\text{NH}_3$  verascht u. dann auf dieselbe Weise titriert. Ebenso werden Bestst. von Fe im Blut ausgeführt. (Biochem. Ztschr. 168. 203—16.) LASCH.

**Ernst Mislowitzer**, *Die Elektrotitration in physiologischen Flüssigkeiten*. III. Mitt. *Eine neue Zuckerbestimmungsmethode*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine neue Methode der Zuckerbest. mitgeteilt, die auf die elektrometr. Best. von Ferroeisen hinausläuft. Die *Glucose* wird in einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  u. zitronensaurem Na oxydiert. Das

gebildete  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird durch Ferrieisen in salzsaurer Lsg. direkt — ohne Isolierung — oxydiert. Schließlich wird das entstandene Ferroeisen mit Hilfe von Bromat unter Verwendung des Potentialsprungs als Indicator titriert. Die Methode ist als Mikron-Halbmikromethode ausgearbeitet. (Biochem. Ztschr. **168**. 217—26. Berlin, Patholog. Inst. d. Univ. Charité.)

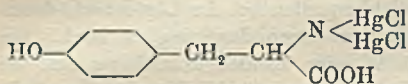
LASCH.

**L. van Itallie und A. Harmsma**, *Auffindung und Bestimmung kleiner Mengen von Morphin in Gemischen*. Die Abscheidung des Morphins muß je nach den im betreffenden Gemisch noch vorhandenen Bestandteilen in geeigneter Weise erfolgen, wofür einige Beispiele gegeben werden. Für die Best. fanden Vff. am geeignetsten die Red. von Jodsäure u. Beurteilung der dabei auftretenden Färbung, die durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  verstärkt wird. Es wird folgendes Verf. empfohlen: Zu 10 cem wss. neutraler oder schwach saurer Morphinls. werden 5 cem 5%ig. wss. Jodsäurels. gegeben, nach 3 Min. mit ebenso behandelten u. ebenso lange stehenden Lsgg. bekannten Gehaltes verglichen. (Mededeelingen van het Rijks-Inst. voor pharmacotherapeutisch Onderzoek. **1925**. 52—54. Sep.)

SPIEGEL.

**M. Bridel und C. Charaux**, *Biochemische Bestimmungsmethode für hydrolysable Glykoside in Pflanzen durch die Rhamnodiastase*. Hinweis auf die Brauchbarkeit der Rhamnodiastase für die Aufdeckung von Glukosiden in den verschiedensten Pflanzengattungen u. teilen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1167—68. 1925.) OPP.

**Milton T. Hanke**, *Die quantitative Bestimmung von Tyrosin und Histidin im Eiweiß. Eine Methode zur Bestimmung von Tyramin in eiweißhaltigen Mischungen*. Wenn Tyrosin mit Hg-Acetat unter geeigneten Bedingungen gekocht u. die entstandene



klare Lsg. mit NaCl behandelt wird, entsteht eine Verb. von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N} \cdot \text{Cl}_2\text{Hg}_2$ , der Vf. nach Bildungsart u. Verh. nebenst. Konst. zuschreibt. In dieser Form

kann Tyrosin mehr oder weniger vollständig von den anderen bei der Eiweißhydrolyse gebildeten Aminosäuren getrennt werden. Der Nd. kann in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder 20%ig. HCl gel., durch  $\text{H}_2\text{S}$  vom Hg befreit u. der Tyrosingehalt der Lsg. dann nach HANKE u. KOESSLER (Journ. Biol. Chem. **50**. 235. 271; C. **1922**. II. 609) bestimmt werden. Von den in kleinen Mengen mitgefällten anderen Aminosäuren würde nur Histidin diese Best. beeinflussen. Dieses wird deshalb zuvor mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gefällt u. nach Zerlegung der Ag-Verb. mit HCl in gleicher Weise bestimmt. Tyramin gibt mit Hg-Acetat einen ähnlichen Nd. wie Tyrosin. Es wird ein Verf. angegeben, zunächst Tyramin u. Histamin zusammen aus den Hydrolyseprodd. zu gewinnen, dann nach Fällung des Histamins als Ag-Salz das Tyramin als Hg-Verb. zu fällen u. zu bestimmen. (Journ. Biol. Chem. **66**. 475—88. 1925. Chicago, OTHO S. A. SPRAGUE Mem. Inst.; Univ. of Chicago.)

SPIEGEL.

**Milton T. Hanke**, *Der Histidin- und Tyrosingehalt einer Anzahl von Eiweißstoffen*. Unters. mittels der an anderer Stelle (vgl. vorst. Ref.) angegebenen Methode. Es wurden im Mittel folgende %-Gehalte an Histidin (Tyrosin) gefunden: *Gelatine* 0,53 (0,25), *Casein* 2,61 (4,5), *krystallin. Eieralbumin* 2,3 (2,35), *Kürbissamenglobulin* 2,26 (3,05), *Gliadin* 2,1 (2,35), *Hordein* 0,98 (2,43), *Zein* 1,25 (3,66), *Secalin* 1,23 (1,37), *Sativin* 0,74 (1,56), *Sorghumin* 0,51 (2,3), *Fibrin* vom Schaf 2,18 (3,3), vom Schwein 2,27 (3,45), vom Rind 2,05 (3,5). (Journ. Biol. Chem. **66**. 489—93. 1925. Chicago, OTHO S. A. SPRAGUE Mem. Inst.; Univ. of Chicago.)

SPIEGEL.

**M. Javillier, P. Baude und Simonne Lévy-Lajeunesse**, *Über die physiologische Bestimmung des A-Faktors*. Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß der Gehalt irgendeiner Substanz an Vitamin A am besten, u. auch, wie in den Einzelheiten ausgeführt, bis zu einem gewissen Grad quantitativ erkannt werden kann, wenn das Vers.-Tier (Testobjekt) in einem bestimmten Zustand der Avitaminose sich befindet. Die Tiere sind vitaminfrei zu ernähren, bis 10% des Maximalgewichts verloren



gegangen ist, dann erhalten sie in variierten Mengenverhältnissen die Substanz, in der Vitamin A vermutet bzw. deren Gehalt an Faktor A zu bestimmen ist; die Gewichtskurve gibt dann die nötigen Anhaltspunkte. Es wird an Hand der Verss. eine „Einheit“ für die Menge des Faktors A vorgeschlagen. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 831—41. 1925. Inst. des rech. agronomiques.) OPPENHEIMER.

**Donald D. van Slyke**, *Die Bestimmung von Gasen im Blut und in anderen Lösungen durch Vakuumextraktion und manometrische Messung. III. Gasometrische Bestimmung von Methämoglobin.* (II. vgl. HARINGTON u. VAN SLYKE, Journ. Biol. Chem. 61. 575; C. 1924. II. 2606.) Vf. benutzte das CO-Verf. von NICLOUX u. FONTÈS (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 728; C. 1925. I. 396) unter Verwendung der Apparatur von VAN SLYKE u. NEILL. Statt CO konnte ohne merklichen Fehler das New Yorker Leuchtgas, ca.  $\frac{1}{3}$  CO enthaltend, benutzt werden. (Journ. Biol. Chem. 66. 409—14. 1925. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

**Anton R. Rose und Fred Schattner**, *Die Verhinderung der Glykolyse in Blutproben.* FNa verhindert einige Tage die Glykolyse. Gleichzeitiger Zusatz von Trichloräthylen, Monochlor- oder Monobrombenzol, die allein nichts nützen, hemmen die Glykolyse etwa 10 Tage lang. Verminderung des Zuckers um 0,01% in den ersten 3 Tagen läßt sich auf keine Weise verhindern. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 363—64. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 582. 1925. Ref. SCHMITZ. Newark, N. J., Laborat. Prudential Insurance Co.) OPPENHEIMER.

**B. Pohorecka-Lelesz**, *Mikrobestimmung des Harnstoffs in 0,1 ccm Blut.* Zers. des Harnstoffs in den Untersuchungsfl. mit Urease u. Trocknung in einem Spezialapp. (nähere Angaben mit Zeichnung im Original). Die Spuren  $\text{NH}_3\text{-N}$  werden auf jodometr. Wege (vgl. vorst. Ref.) bestimmt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1085—88. 1925. Poznan, Lab. chim. physiol.) OPPENHEIMER.

**R. C. Corley und W. Denis**, *Die Bestimmung von Calcium in Geweben, Faeces und Milch.* Die Besonderheit der hier angegebenen Verf. besteht darin, daß der Aufschluß des Materials durch Erhitzen mit verd. NaOH unter Druck erfolgt. Bei Geweben werden 10 g fein zerriebenes Material u. 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf 180° 2 Stdn. erhitzt, von Faeces 1 g, von Kuhmilch 1 ccm u. von Frauenmilch 5 ccm mit 50 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH 1 Stde. auf 160°. Auch für Knochen kann das Verf. dienen. (Journ. Biol. Chem. 66. 601—17. 1925. New Orleans, Tulane Univ.) SPIEGEL.

**Henri Wunschendorff**, *Das Enteiweißen organischer Flüssigkeiten mit Eisen.* Modifikation der Methode von MICHAELIS (Biochem. Ztschr. 59. 166. [1914]). Nach scharfem Zentrifugieren werden 2 ccm der organ. Fl. (Serum, Plasma, Spinalfl.) abgenommen u. mit 20 ccm W. versetzt. Tropfenweise wird aus einer Bürette 15 ccm kolloidales Eisenhydrat (1:5) unter ständigem Schütteln zugelassen. In Ggw. von Hämoglobin kommt 0,1 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  fein gepulvert hinzu.  $\frac{1}{4}$  Stde. wird stehen gelassen. Durch ein kleines Filter wird filtriert, wobei die ersten Filtrate 4—5-mal zurückgeschüttet werden, bis sie farblos sind. 18 ccm werden dann in einem Kjeldahlkolben mit  $\text{CuSO}_4$  usw. wie üblich weiterbehandelt u.  $\text{NH}_3$  bestimmt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 768—77. 1925. Alger. Lab. de Chim. biol.) OPPENHEIMER.

**Henri Wunschendorff**, *Indirekte Bestimmung der Proteine im Liquor cerebrospinalis und in andern eiweißhaltigen Flüssigkeiten nach Enteiweißung durch Eisen.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit der üblichen, in Einzelheiten die kleinere Menge des Ausgangsmaterials berücksichtigend, N-Best. (KJELDAHL) wird 1. der Gesamt-N festgestellt, 2. im Filtrat des nach obiger Methode enteiweißten Materials der Nicht-Eiweiß-N. Wenn Harnstoff mit einer der bekannten Methoden bestimmt wurde, läßt sich (wie durch die Differenz 1 u. 2 die Eiweißmenge) durch Abzug von Harnstoff-N von Nicht-eiweiß-N auch der Rest-N berechnen. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 778—84. 1925. Alger. Lab. de chim. biol.) OPPENHEIMER.

**Irvine McQuarrie** und **A. T. Shohl**, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des  $p_H$  der Rückenmarksflüssigkeit*. Bei dem Verf. wird der Verlust von  $CO_2$  verhindert u. die colorimetr. Best. bei  $38^\circ$  vorgenommen. Unter diesen Kautelen ergab sich für n. Rückenmarksfl. gleicher  $p_H$ -Wert wie für n. Blut,  $7,35-7,40 \pm 0,02$ . (Journ. Biol. Chem. **66**. 367—74. 1925. New Haven, YALE Univ. school of med.) SPIEGEL.

**Paul Fleury** und **Edmond Guinnebault**, *Die Ausscheidung der Phenyläthylbarbitursäure*. Nach längere Zeit fortgesetzter Phenyläthylbarbitursäureeinnahme läßt sich die Substanz im Harn nachweisen, doch bleibt die renale Ausscheidung stets hinter der Einnahme zurück. Methodik: Fällung des Harns mit neutralem Pb-Acetat; nach Ä.-Ausschüttelung wird die Gesamtmenge der Phenyläthylbarbitursäure durch  $HgSO_4$  gefällt. Die Menge kann durch Differenzbest. des unl. gemachten Hg oder durch Behandlung des Nd. mit  $H_2S$  oder durch Zn in Ggw. von HCl u. Ä.-Ausschüttelung der wss. Phase bestimmt werden. (C. r. soc. de biologie **93**. 1508—10. 1925.) OPP.

**I. M. Kolthoff**, *Die Klärung von zuckerhaltigem Harn mit Kohle*. Es wird die Adsorption von Glucose an 8 verschiedenen Kohlesorten unter wechselnden Bedingungen untersucht u. gefunden, daß dieselbe sehr bedeutend sein kann. Wenn jedoch eine Fl. außerdem sehr stark adsorbierbare, gefärbte Substanzen enthält, so kann man die Lsgg. prakt. vollständig mit Kohle entfärben, ohne daß ein Zuckerverlust auftritt, weil die Glucose von der Oberfläche verdrängt wird. Dies wird bei Entfärbung von Harn mit Kohle angewendet. Wenn man nicht mehr Kohle hinzufügt als zur Entfärbung eben nötig ist, so bleibt die Glucose quantitativ im Filtrat. (Biochem. Ztschr. **168**. 122—27. Utrecht, Reichsuniv.) LASCH.

**Ryo Tsukasaki**, *Ein Mikroverfahren zur Bestimmung der Milchsäure in Blut, Harn und Milch*. (Einschließlich eines Mikroextraktionsapparates für Flüssigkeiten.) Verf. soll sich von älteren Methoden (MEYERHOF, EMBDEN, HIRSCH-KAUFMANN) nicht unterscheiden. (Tohoku journ. of exp. med. **5**. 429—37; Ber. ges. Physiol. **32**. 583. 1925. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

**C. S. Robinson**, *Die Anwendung der Chinhydronelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Faeces*. Die Chinhydronelektrode wurde für diesen Zweck ebenso zuverlässig wie die  $H_2$ -Elektrode u. weit bequemer befunden. (Journ. Biol. Chem. **66**. 811—12. 1925. East Lansing, Michigan Agric. Exp. Station.) SPIEGEL.

**Brandino**, *Die Gefrierpunktsbestimmung der Organe, benutzt zur gerichtlichen Diagnose: Tod durch Trunkenheit*. Die Zunahme der molaren Konz. der Organe, besonders des Gehirns, nach dem Tode infolge A.-Wrkg., die sich von den Konz.-Änderungen in n. Fällen unterscheidet, läßt mit Sicherheit noch 120 Stdn. nach dem Tode, auch wenn nur 3 g A. pro kg verabreicht wurden, die Diagnose auf A.-Wrkg. stellen (Kaninchenverss.). (Arch. di scienze biol. **7**. 210. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 673. 1925. Ref. LAQUER. Sassari, Istit. di mat. med.) OPPENHEIMER.

**Emil Lenk**, *Quantitative Bestimmung wasserlöslicher Exkrete von Wassertieren*. Mit Hilfe der Best. des elektr. Leitvermögens kann man den Gang der zeitlich ausgeschiedenen Prodd. bei Wassertieren verfolgen. Als Versuchstiere wurden Pfrillen (*Plioxinus laevis*) verwendet. — Gefütterte Fische scheiden erst viel, dann immer weniger Substanzen aus, wobei eine quantitative Best. ausgeschlossen ist. Die Ausscheidung beginnt etwa 2 Stdn. nach der Fütterung. Die Verss. wurden bei  $10^\circ$ ,  $18^\circ$  u.  $25^\circ$  durchgeführt. Je höher die Temp., desto reger ist der Stoffwechsel, doch stimmt die RGT-Regel nicht. Es handelt sich um reine, physikal. verlaufende Diffusionsvorgänge. Der Temp.-Koeffizient schwankt zwischen 1—1,4 u. ist bei höherer Temp. etwas höher als bei niedrigerer. (Biochem. Ztschr. **168**. 61—68. Biolog. Station Lunz, Niederösterreich.) LASCH.

**Carl R. Fellers** und **Ray W. Clough**, *Indol- und Skatolbestimmungen in Bakterienkulturen*. Nährböden (mit W. verd.) werden der W.-Dampfdest. unterworfen. Destillat mit Ä. ausgeschüttelt, nachdem vorher mit konz. HCl angesäuert wurde; der



Ä.-Extrakt mit NaOH, dann mit HCl gewaschen. Ä. wird verdampft u. die wss. Lsg. auf Indol (mit Dimethylaminobenzaldehyd) u. Skatol (mit Dimethylanilin) geprüft. (Journ. of bacteriol. 10. 105—33. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 646—47. 1925. Ref. BREGMANN. Washington, Nat. canners assoc. Seattle.) OPPENHEIMER.

**A. Kircher** und **F. v. Ruppert**, *Zu dem Aufsatz von Dr. Alfred Hirsch* (vgl. HIRSCH, S. 190): *Über ein wertvolles Reagens zur Erkennung nicht einwandfreien Neosalvarsans*. Vff. zeigen durch eine Reihe von Verss., daß *Strontiuran* zum Nachweis von nicht einwandfreiem anoxydiertem *Neosalvarsan* unbrauchbar ist u. daher als Reagens abzulehnen sei. (Pharm. Ztg. 71. 264—65. 1925. Höchst a. M.) ROJAHN.

**Clément Genot**, *Einige Versuche zur Identifizierung des Hedonals*. Vf. bespricht Löslichkeitsverhältnisse, Eigenschaften, Anwendung, Krystallbilder aus verschiedenen Lösungsm. u. die chem. Rkk. des Hedonals. (Journ. Pharm. de Belgique 8. 131 bis 35.) ROJAHN.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Ununterbrochene Filtration von leichten Destillaten*. Beschreibung u. Abbildung eines App. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 113.) ENSZLIN.

**Leo Stein**, *Baumwollfiltertücher und ihre Anwendung, Theorie und Praxis*. (Chem.-Ztg. 50. 97—98. 110. 125—27. — C. 1926. I. 1245.) JUNG.

—, *Herstellung und Anwendung eines neuen mineralischen Adsorptionsmittels*. Es wird die Herst. u. Reinigung des nicht näher beschriebenen Adsorbens „*Fillrol*“ beschrieben, welches sich mit Vorteil zur Entfärbung von mineralischen, animalischen u. pflanzlichen Ölen verwenden läßt. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 99 bis 101.) ENSZLIN.

**Rudolf Koetschau**, *Über neuere Fortschritte der Adsorptionstechnik*. Angabe techn. wichtiger Werte für das *Silicagel* der Maschinenfabrik FR. HERMANN G. m. b. H.:  $H_2O$ -Gehalt 3—4%. Korngröße 1—2 mm. Schüttgewicht bei 2 mm Korngröße  $\sim 0,4$  kg/Ltr. Spez. Wärme 0,25. Wärmebedarf zur Regenerierung 160000 WE für 100 kg Gel. Ferner beschreibt Vf. Gewinnung u. Eigenschaften der *Terrana-Bleicherden* der Sirius-Werke A.-G. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 210—13. 1926.) HEIMANN.

**Air Reduction Co., Inc.**, New York, übert. von: **Claude C. van Nuys**, Cranford und **Walter Wilkinson**, Jersey City, *Trennung von Gasgemischen*. Man komprimiert, kühlt u. läßt die Gasgemische teilweise expandieren. Die expandierten Gase werden bei einem höheren als dem anfänglich verwendeten Druck verflüssigt u. die erhaltenen Fl. rektifiziert. (A. P. 1 571 461 vom 24/6. 1921, ausg. 2/2. 1926.) KAUSCH.

**Adolf Steinbrückner**, *Maschinenbau-Anstalt und Dampfkesselfabrik, Akt.-Ges. Darmstadt vorm. Venuleth & Ellenberger und Göhrig & Leuchs*, Darmstadt, *Dichtungen für Trommelöfen* mittels eines in einem Steg geführten Dichtungsringes, dad. gek., daß der Dichtungsring aus mehreren Ringscheiben besteht, die sich bei schlingender Bewegung der Trommel stufenartig verschieben u. dadurch eine dauernde Abdichtung bewirken. (D. R. P. 424 448 K. 82a vom 6/4. 1924, aus. 25/1. 1926.) OE.

**Norman Edward Siderfin**, **William Vivian Shannan** und **The Gas Light & Coke Company**, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von kleinen, nicht aneinander haftenden Krystallen aus Lösungen*. (E. P. 211 556 vom 18/11. 1922, ausg. 20/3. 1924. — C. 1924. II. 7072 [F. P. 573016]. 1926. I. 1250 [D. R. P. 422320].) SCH.

**A. Schmalenbach**, Essen, *Destillieren*. Um zwei Bestandteile eines Flüssigkeitsgemisches (Bzl. u. W.) voneinander zu trennen, werden die durch Dest. der Fl. im hohen Vakuum getrennt erhaltenen Dämpfe kondensiert u. das Destillat nochmals

dest. u. rektifiziert in einem niedrigerem Vakuum. (E. P. 244 736 vom 23/11. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. 22/12. 1924.) KAUSCH.

**Clarence V. Steinhart**, Westfield, N. J., *Masse mit niedrigem Erstarrungspunkt*, bestehend aus einem Erdalkalichlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), einem Alkalisalz (Borax) u. Glycerin. (Can. P. 250 258 vom 8/5. 1924, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

**Ernest Joseph Lush**, London, *Metallkatalysatoren in Pulverform*. (N. P. 39 853 vom 6/8. 1923, ausg. 6/10. 1924. E. Priorr. 20/10. 1922 u. 9/2. 1923. — C. 1924. II. 1380 [Technical Research Works Ltd. u. E. J. LUSH].) KAUSCH.

**Ammonia Casale S. A.**, Rom, *Katalysatoren für die Ammoniaksynthese*. (N. P. 39 516 vom 21/6. 1922, ausg. 18/8. 1924. — C. 1925. I. 1002 [Oc. P. 97 665].) KÜHLING.

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

**Louis Desvergnès**, *Analyse von ligurischem Tongeschirr aus dem alten gallischen „oppidum vindalium“ (Vauluse)*. Vf. teilt die Analyse von 2 ligur. Tongeschirren mit. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 40—41.) JUNG.

**W. K. Lewis** und **A. H. Radasch**, *Messung des Wirkungsgrades eines Ofens*. Berechnung der Wirkung eines Kalkofens aus der Zus. der Kohle u. den Analysen der Gase. Es ist daraus zu ersehen, daß das System ELDRED-DOUGHERHY mit wiederholter Zirkulation der Abgase nicht durch geringeren Kohlenverbrauch, sondern durch die bessere Qualität u. die größere Gleichmäßigkeit des gebrannten Kalkes vorteilhafter arbeitet. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 76—78. New York, State School of Ceramics.) ENSZLIN.

**G. Agde** und **P. Assmann**, *Beiträge zur Kenntnis der Herstellung von hydraulischen Bindemitteln aus Kupferschlacken*. Vff. beschreiben Verss. zur Herst. von Zement aus den Schlacken der Aufarbeitung von Altkupferlegierungen. Durch einen oxydierenden Sinterungsbrand gelingt die Herst. eines *Erzementes*. Es lassen sich Prodd. gewinnen mit Festigkeiten über der Norm, die zum Teil schon nach 3 Tagen erreicht sind (Übersichtstabelle über 43 Prodd. im Original). Das  $\text{CuO}$  wirkt nicht nachteilig. Die Phosphate können auf die Festigkeit nachteilig wirken, wenn ihr Gehalt  $0,6\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  im fertigen Zement übersteigt. Portlandzement mit mehr als  $0,6\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  zeigt Treiberscheinungen im Gegensatz zu *Erzement*. Durch Zusatz von  $3\%$  Gips läßt sich der Beginn des Abbindens hinausschieben, die gesamte Abbindezeit aber verkürzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 271—76. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

**F. Strumpf**, *Betriebsmethode zur schnellen Bestimmung von Kieselsäure und Kalk im Rohmehl des Hochofenzementes*. Bei der Best. von  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{CaO}$  im Zementrohmehl werden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vor der Fällung des Ca mit Ammoniumoxalat nicht entfernt, sondern in essigsaurer Lsg. in Phosphate übergeführt. Die Fällung von Ca als Oxalat geschieht ebenfalls in essigsaurer Lsg. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 278—79. Bremen.) JU.

**Travers** und **de Goloubinoff**, *Beitrag zur Untersuchung der Silicasteine. Dilatometrische Analyse. Prüfung des Rohstoffes*. (Fortsetzung von S. 2040.) Zur Best. der Bestandteile von Silicasteinen wird das dilatometr. Verf. angewendet, das es ermöglicht, die amorphe Kieselsäure zum Ausdruck zu bringen. Dann werden die sich auf den Rohstoff beziehenden Verss. besprochen: bei der chem. Unters. sind vor allem die Flußmittel festzustellen, nämlich die Alkalien u. Eisenoxyd, während man mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes die Verunreinigungen im Rohstoff beobachten kann. Eine unregelmäßige Verteilung bedingt eine zweckdienliche Vermahlung des Gesteines im Verlauf des Fabrikationsvorganges. Eine der wichtigsten Unterrss. ist die der Dilatation; doch wird an Stelle der Messung des Wachsens nach dem Brennen entsprechend dem Vorschlag von WERNICKE eine dilatometr. Analyse der Bestandteile nach dem Brennen für geeigneter gehalten. (Rev. de Métallurgie 23. 100 bis 117.) KALPERS.



**Chemische Werke vorm. Auergesellschaft m. b. H., Kommanditges., Berlin**, übert. von: **Fritz Sommer**, Berlin-Charlottenburg, und **Max Groth**, Berlin-Oranienburg, *Emaillen und Glasuren*. (A. P. 1564 907 vom 17/5. 1923, ausg. 8/12. 1925. — C. 1924. I. 2630 [D. R. P. 392 213].) KÜHLING.

**Abrasive Co.** übert. von: **Clarence J. Brockbank**, Philadelphia, V. St. A., *Schleifmittel*.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltende Erze, vorzugsweise Bauxit, werden unter Zusatz von Kohlenmengen, welche die zur Red. des vorhandenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  u.  $\text{SiO}_2$  erforderlichen übersteigen, von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  u. gegebenenfalls Abfalleisen geschmolzen. Das erschmolzene Erzeugnis wird gemahlen, gesiebt u. magnet. geschieden. Das Schleifmittel enthält weniger metall. Beimengungen als die ohne Mitverwendung von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  erschmolzenen u. ist deshalb bröcklicher als diese. (A. P. 1568 873 vom 17/9. 1920, ausg. 5/1. 1926.) KÜHLING.

**Eugene Charles Buck**, New York, *Gegen Flußsäure u. dgl. beständige Gläser*. Die Gläser enthalten im wesentlichen  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{CaO}$  oder  $\text{MgO}$ ; die Menge des  $\text{CaO}$  bezw.  $\text{MgO}$  ist wesentlich größer als die des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Erzeugnisse werden durch Zusammenschmelzen von  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{AlPO}_4$  u. gegebenenfalls  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{HPO}_3$  erhalten. Vorhandene  $\text{SiO}_2$  wird durch Zusatz von Fluoriden, wie  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  oder Kryolith oder durch überschüssige  $\text{HPO}_3$  unschädlich gemacht. (A. P. 1570 202 vom 26/2. 1924, ausg. 19/1. 1926.) KÜHLING.

**Westinghouse Lamp Co.**, übert. von: **James Bryant Whitmore** und **John Ebling Ferguson**, Bloomfield, V. St. A., *Überziehen von Glas*. (Can. P. 249 151 vom 4/6. 1924, ausg. 28/4. 1925. — C. 1926. I. 766.) KÜHLING.

**Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston**, Frankreich, *Quarzglas*. (F. P. 30 057 vom 23/1. 1925, ausg. 26/1. 1926. A. Prior. 25/1. 1924. — C. 1925. I. 2510 [E. P. 228 191].) KÜHLING.

**Ohio Brass Co.**, Mansfield, übert. von: **Arthur O. Austin**, Barberton, V. St. A., *Keramische Erzeugnisse*. Bei der Herst. von aus Ton u. Füllstoffen, wie Feldspat, Kreide u. dgl. bestehenden MM. werden die Füllstoffe durch trockenes Absieben, der Ton nach Aufschlemmen mittels W. u. Sieben o. dgl. der Mischung von größeren Teilchen befreit. Hierauf werden die Erzeugnisse sorgfältig gemischt u. in üblicher Weise verarbeitet. Das Verf. ist besonders von Wichtigkeit, wenn es sich um die Herst. von elektr. Isolatoren für hohe Spannungen handelt, deren Wirksamkeit durch ungleichmäßige Zus. beeinträchtigt wird. (A. P. 1569 251 vom 1/3. 1923, ausg. 12/1. 1926.) KÜHLING.

**Evans Lime Putty Co.**, Kansas City, Miss., übert. von: **David A. Evans**, Kansas City, *Löschen von Kalk*. Man läßt die gelöschte Kalkmasse, die überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, absitzen, bis das W. die ganze M. vollkommen gesätt., worauf man das W. vom Boden der M. aus abzieht. (A. P. 1566 587 vom 1/12. 1924, ausg. 22/12. 1925.) KAUSCH.

**K. P. Billner**, Stockholm, *Bindemittel*. Portland- oder anderer Zement wird mit geringen Mengen (0,3—2%) gepulvertem Al oder Zn oder einer Mischung von beiden u. gegebenenfalls  $\text{CaO}$  vermengt. (E. P. 244 963 vom 11/3. 1925, ausg. 21/1. 1926.) KÜHLING.

**O. Simon**, Berlin-Lankwitz, *Wasserdichter Zement und Mörtel*. Die wasserdicht zu machenden Stoffe werden vor, während oder nach dem Mahlen mit einem feiner als Portlandzement gemahlenen Stoff, z. B. Asche, bituminösem Gestein, Gips, Kieselgur, Kohle oder Pyrolusit vermischt. Die Wrkg. wird verstärkt durch Mitverwendung von Alkalien,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , Säuren, bituminösen Stoffen, Zellstoffablauge oder mittels durchgeleiteter elektrischer Ströme. (E. P. 244 603 vom 22/1. 1925, ausg. 14/1. 1925.) KÜHLING.

**W. J. S. Dufton**, **T. Obank**, **W. J. Obank** und **L. S. Obank** (in Firma: **Dufbank Tile Co.**), Bradford, *Zementmischungen*. Gegebenenfalls Füllmittel, wie

Magnesit, Glaspulver, Sand o. dgl. enthaltender Zement wird mit Casein, Albumin oder Protein, mit Ton, Ölen, Fetten u. dgl., welche Fettsäuren, besonders *Sebacinsäure* enthalten, u. gegebenenfalls Schwefel gemischt. (E. P. 244973 vom 27/3. 1925, ausg. 21/1. 1926.) KÜHLING.

**James Thomas**, Montrose, V. St. A., *Künstliche Steine*. Breiige, gegebenenfalls gefärbte Mischungen von „Keenes Zement“ u. W. werden in eine Form gegossen, mittels trockenen gefärbten Zementes Aderungen erzeugt u. der M. durch Einführung von stückenförmigen Zement ein gesteinsartiges Aussehen gegeben. Mehrere solcher Schichten werden übereinander angeordnet. (A. P. 1 570 538 vom 24/3. 1925, ausg. 19/1. 1926.) KÜHLING.

**Andrew Knutson**, Saskatoon, V. St. A., *Kunststeine*. Die Kunststeine werden erzeugt aus MgO, Asbestpulver, Asche, W. u. MgCl<sub>2</sub>. (Can. P. 252 084 vom 16/5. 1925, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

**Société d'Étude des Agglomérés**, Paris, übert. von: **Frédéric Charles Fridtjof Le Coultre**, *Feuerfeste Massen*. (A. P. 1 565 472 vom 9/10. 1924, ausg. 15/12. 1925. — C. 1925. I. 888.) KÜHLING.

**Metal & Thermit Corp.**, Chrome, übert. von: **Simon J. Lubowsky**, Jersey City, V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände*. (A. P. 1 567 445 vom 18/12. 1922, ausg. 29/12. 1925. — C. 1925. I. 1788 [F. P. 576 489].) KÜHLING.

**Celite Co.**, Los Angeles, übert. von: **Webb T. Irvin**, Lompoc, V. St. A., *Wärmeschutzmassen*. Kieselgur, ein Erdalkali, besonders CaO u. Asbest, werden unter Zuführung von W. u. Dampf gut gemischt, geformt, gepreßt u. getrocknet. (A. P. 1 569 755 vom 24/12. 1924, ausg. 12/1. 1926.) KÜHLING.

**Chicago Crucible Co.**, übert. von: **Adolph F. Hottinger**, Chicago, V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände*. Hitzebeständige Stoffe werden mit l. Silicaten gemischt, die Mischungen geformt, durch Erhitzen entwässert, mit weiteren Mengen l. Silicats bestrichen u. bis zum Schmelzen des letzteren erhitzt, wobei sich eine Glasur bildet. (Can. P. 247 522 vom 12/5. 1923, ausg. 10/3. 1925.) KÜHLING.

**Corning Glass Works**, übert. von: **Jesse T. Littleton**, Corning, V. St. A., *Feuerfeste Erzeugnisse*. Ein in der Hitze nicht zersetzlicher u. nicht flüchtiger Stoff wird geschmolzen, die geschmolzene M. geformt u. mit ungeschmolzenem gekörntem Stoff von ungefähr gleicher Zus. gemischt. (Can. P. 247 523 vom 26/5. 1924, ausg. 10/3. 1925.) KÜHLING.

**Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges.**, Berlin, *Feuerfeste Massen*. Reines ZrO<sub>2</sub> wird mit bis zu 5% eines Erdalkalioxydes gemischt u. die Mischung entweder unmittelbar bei Temp. von 1800—2000° gebrannt oder zunächst bei etwa 1300° gesintert u. dann bei höherer Temp. gebrannt. (E. P. 245 101 vom 16/12. 1925. Auszug veröff. 17/2. 1926. Prior. 24/12. 1924.) KÜHLING.

**George Sylvin Loy**, Seine, Frankreich, *Feuerfeste Stoffe*. Man vermischt pulverisierte Kohlenasche mit einer etwa 30% Al enthaltenden Tonerde; das Pulver wird dann mit Ton vermischt, geformt u. gebrannt. (F. P. 598 387 vom 2/9. 1924, ausg. 15/12. 1925.) FRANZ.

**J. W. Hand** und **F. H. Ebner**, London, *Fußböden*. Über einer aus Holzmehl u. MgO bestehenden Schicht wird eine dünne Schicht angeordnet, welche aus Ton, MgO u. MgCl<sub>2</sub>-Lsg. besteht. (E. P. 244 556 vom 23/10. 1924, ausg. 14/1. 1926.) KÜHL.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**E. Blanck** und **F. Alten**, Über „*Surophosphat*“ oder „*Dasadünger*“. In den Gefäßverss. der Vff. war das Düngemittel ohne jede Wrkg. (Journ. f. Landw. 74. 39—49.) TRÉNEL.

**E. Blanck** und **A. Hahne**, *Untersuchungen und Versuche mit Kalksalpeter der Badischen Anilin- und Sodafabrik*. Bzgl. der N-Wrkg. erwies sich der Kalksalpeter



dem  $\text{NaNO}_3$  gleichwertig, bzgl. seiner Wrkg. auf die Verschlechterung der Bodenstruktur ist er letzterem vorzuziehen. (Journ. f. Landw. 74. 51—64.) TRÉNEL.

**Ch. Brioux und J. Pien**, Vergleich der befruchtenden Wirkung von verschiedenen Stickstoffarten, welche in den neuen harnstoffartigen Stickstoffdüngern, den Derivaten des Cyanamids, vorkommen. 400 g Pflanzenerde wurden mit 0,33 g  $\text{N}_2$  in verschiedenen Formen versetzt. Nach 50 Tagen betrug der Gehalt an  $\text{N}_2$  als Nitrat: ohne Düngung 0,071 g, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,257 g, mit Guanylharnstoffsulfat 0,065 g, mit Dicyandiamid 0,006 g. Außerdem wurden Versuchskulturen mit Mais u. weißem Senf mit den verschiedenen Düngern angepflanzt, aus denen sich ebenfalls der geringe Wert des als Dicyandiamid u. Guanylharnstoff gebundenen  $\text{N}_2$  ergibt. Es werden aufgenommen von  $\text{NaNO}_3$  70,3%, von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  68%, von Cyanamid 64,6%, von Harnstoff 63,1%, von Phosphat + Harnstoffnitrat 64,0%, von Guanylharnstoffsulfat 13,2%, u. von Dicyandiamid 6% des zur Düngung verwandten  $\text{N}_2$ . Es muß also bei der Herst. der Düngemittel aus Cyanamid darauf gesehen werden, daß diese Stoffe sich nicht bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 410—12.) ENSZLIN.

**Walther Herzog**, Die neuere Entwicklung der Schädlingsbekämpfung mittels Blausäure. Vf. beschreibt die Vergasung mit „Zyklon B“ der „Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung“, Kieselgur mit  $\text{HCN}$  u. Chlorameisensäureestern als Warnungstoff getränkt. (Österr. Chem.-Ztg. 29. 27—28. Wien.) JUNG.

**Alex Wendler**, Charlottenburg, Erhöhung des Bodenertrages an Pflanzen und Früchten, dad. gek., daß der Boden mit wetterbeständigem, wasserdichtem Bodenbelag, wie Papierbahnen oder Papierflächen u. ähnlichem, bedeckt wird, die Stromleiter enthalten. — Durch die Leiter wird Strom geführt. Die gemeinschaftliche Anwendung der Elektrizität u. des Bedeckens des Bodens mit die Verdunstung des W. verhindernden Belägen soll die Erträge beträchtlich steigern. (D. R. P. 424 767 Kl. 45 I vom 23/4. 1925, ausg. 2/2. 1926.) KÜHLING.

**Rudolf Maag**, Dielsdorf, Schweiz, Pflanzenschutzmittel. Pasten von Bleiarсениат werden mit Seife, Casein, Sulfitzellstoffpech u. dgl. vermischt. Die Zusätze verhindern die Entmischung der beim Verdünnen mit W. entstehenden Aufschwemmungen. (Schwz. P. 106 494 vom 12/10. 1923, ausg. 1/9. 1924.) KÜHLING.

**Hugo Wertheim**, Wien, Bakterielle Schädlingsvertilgungsmittel mit erhöhter Wirksamkeit. Den Mitteln, z. B. Nährlsgg. von Mäuse- oder Rattentyphusbakterien werden pulverförmige, aber scharfkantige Füllmittel, z. B. Kieselgur, beigemischt, welche die inneren Schleimhäute der (tier.) Schädlinge beschädigen. (Oe. P. 100 223 vom 17/4. 1924, ausg. 25/6. 1925.) KÜHLING.

**Barberis & Segliè**, Turin, Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, besonders Phylloxera. Gegebenenfalls in üblicher Weise von Phenolen befreites schweres Teeröl wird mit Schwefel u. Seifen, vorzugsweise Schmierseifen vermischt. Das Mittel wird in wss. Suspension oder im Gemenge mit inerten festen Stoffen u. Düngemitteln benutzt. (Schwz. P. 106 489 vom 20/7. 1923, ausg. 16/8. 1924, F. P. 568 994 vom 24/7. 1923, ausg. 4/4. 1924. Ital. Prior. 5/8. 1922, Schwz. P. 106 490 vom 20/7. 1923, ausg. 16/8. 1924 u. F. P. 568 995 vom 24/7. 1923, ausg. 4/4. 1924. It. Prior. 12/10. 1922.) KÜHLING.

**Rudolf Maag**, Dielsdorf, Schweiz, Ungeziefervertilgung. p-Dichlorbenzol wird in den zu entwesenden Räumen verstäubt. (Schwz. P. 106 493 vom 12/10. 1923, ausg. 16/8. 1924.) KÜHLING.

**Rudolf Maag**, Dielsdorf, Schweiz, Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen.  $\text{CS}_2$  wird mittels Petrolseifen oder Lsgg. der Alkaliseifen der Sulfosäuren vegetabil. Öle, besonders des Rizinusöls, in Emulsion gebracht. Zweckmäßig wird den Lsgg. noch Phenol, p-Dichlorbenzol u. dgl. zugesetzt. (Schwz. P. 106 495 vom 12/10. 1923, ausg. 1/9. 1924.) KÜHLING.

**Walter Ilisch**, Quakenbrück, Prov. Hannover, *Bekämpfung von Pflanzenschädlingen*. Den zu schützenden Pflanzen werden durch die Wurzeln l. Bestandteile anderer Pflanzen zugeführt, welche von den zu bekämpfenden Schädlingen nicht befallen werden. Geeignet sind Säfte oder Auszüge der Tomate, des Rhabarbers, Tabak, von Papaver, Digitalis, Delphinium usw. Den Fll. können geeignete Chemikalien zugesetzt werden. (Schwz. P. 109 831 vom 26/3. 1924, ausg. 16/4. 1925. D. Prior. 4/4. 1923.) KÜHLING.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Anton Apold** und **Hans Fleissner**, *Über das Rösten und Brennen von Erzen, Kalkstein u. dergl.* Das beschriebene Verf. beruht darauf, daß das Rösten oder Brennen durch Überleiten von h. Gasen ausgeführt wird. (Chem.-Ztg. 50. 156—57.) JUNG.

**A. M'Cance**, *Reaktionsgleichgewichte bei der Eisengewinnung*. Es werden die Gleichgewichte bei der Red. durch CO besprochen, u. die Kurven wiedergegeben, die das Gleichgewicht zwischen Fe u. Kohlenstoffoxyden veranschaulichen:  $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$  und unter  $503^\circ \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ . Weiter wird die Red. durch  $\text{H}_2$  behandelt:  $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$  u. unter  $503^\circ \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ , die Dissoziation der Eisenoxyde:  $\frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{3}{2}\text{Fe} + \text{O}_2$ ;  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6\text{FeO} + \text{O}_2$ , die Red. der Eisenoxyde durch C:  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ ,  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ ,  $2\text{FeO} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$  (das entstandene Gasgemisch erreicht bei  $710^\circ$  den Druck von 1 at) u. entsprechend  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} = 3\text{Fe} + 3\text{CO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ . Einen breiteren Raum nimmt die Desoxydation von fl. Stahl ein. Zuerst wird unabhängig von ROSENHAIN u. HANSON die Löslichkeit von Eisenoxyd in festem Fe bei etwa  $1200^\circ$  u. dementsprechend auch in fl. Fe bewiesen. Fe, das mit FeO bei  $1500^\circ$  gesättigt ist, u. dem soviel Mn zugesetzt wird, daß 0,5% Mn in der Mischung bleibt, wird bis zu 81,7% desoxydiert. Es ist nicht möglich, durch größeren Zusatz von Mn sämtliches FeO restlos zu entfernen. Ähnlich wird die reduzierende Wrkg. des Si behandelt. Dann wird die theoret. ermittelte relative Desoxydationswrkg. von Mn u. Si mit den prakt. Ergebnissen verglichen u. die rund 5-fache Mn-Menge im Vergleich zur 1-fachen Si-Menge einwandfrei festgelegt. Aber auch durch Si-Zusatz ist es nicht möglich, den restlichen  $\text{O}_2$ -Gehalt von 0,04—0,05% des oxydierten Fe noch weiter zu erniedrigen. Am wirksamsten ist Al, es braucht nur in geringen Mengen zugesetzt zu werden, um große Wrkgg. zu erzeugen. Eine Zahl für relative Desoxydationswrkg. kann nicht genau angegeben werden, die Wrkg. ist bei  $1600^\circ$  etwa  $1000^\circ$  stärker als bei Mn. — Der Einfluß der Desoxydationsmittel auf Gase wurde auch einer Unters. unterzogen. Es kann angenommen werden, daß Al, Si u. Mn bei Temp. der Stahlgewinnung  $\text{CO}_2$  reduzieren, aber nur Al reduziert CO merkbar. Si u. Mn reduzieren nur einen sehr kleinen Teil dieses im Fe gelösten Gases u. dieser geringe Betrag wird mit steigender Temp. noch kleiner. Entsprechend der geringen Konz. der Gase geht die Rk. langsam vor sich u. gebraucht längere Zeit bis zur Vollendung. Es sind Gründe zur Annahme vorhanden, daß  $\text{CO}_2$  bedeutend weniger l. im Fe als CO ist u. daß  $\text{CO}_2$  letzten Endes die Ursache der Blasen im Fe ist. Zum Schluß wird die Red. von  $\text{SiO}_2$  in den sauren Schlacken u. die B. der Einschlüsse besprochen. (Trans. Faraday Soc. 21. 176 bis 201. 1925.)

WILKE.

**Peter M. Macnair**, *Schlackenreaktionen*. Es werden die Rkk. zwischen Schlacke u. Futter in dieser Arbeit behandelt. Die dabei angegebene Viscosität der Schlacken ist nicht das Ergebnis genauester Unterss., sondern soll nur einen ungefähren Anhalt geben. Im sauren Prozeß absorbiert die Schlacke  $\text{SiO}_2$  oder ändert sich ähnlich in der Zus. durch Red. von FeO. Bei einem Gehalt von 60%  $\text{SiO}_2$  ist die Schlacke bei den üblichen Ofentemp. sehr viscos, u. zwar wird sie bei über 40%  $\text{SiO}_2$ , wenn sie Fe-haltig ist, stärker viscos als der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt steigt. Dadurch wird die Schlacke reaktionsträge. Wird Fe-Erz in diesem Falle zugesetzt, so geht FeO in die Schlacke,



vermindert den SiO<sub>2</sub>-Gehalt durch Verdünnung, die Schlacke wird dünnfl., die Rkk. beginnen von neuem bis sie wieder zum Stillstand kommen. Beim sauren Siemens-Martin-Prozeß hat bei dickfl. Schlacken von rund 58—62% SiO<sub>2</sub> der Gehalt an CaO, FeO u. MnO keinen Einfluß mehr. Im bas. Prozeß wird die Schlacke inakt, bei etwa 60% CaO, 40% SiO<sub>2</sub>, wenig FeO u. bei 1600°, während bei steigenden Beträgen von FeO u. MnO der SiO<sub>2</sub>-Gehalt sich verringert. Mit höherem SiO<sub>2</sub>-Gehalt wird die Schlacke wieder fl. u. greift das Futter an, bei niedrigerem Gehalt neigen feste CaO-Teilchen dazu, auf der Oberfläche zu schwimmen. Die Bedingungen für gute Bindung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der bas. Schlacke sind bei geringem FeO- u. MnO-Gehalt (weniger als 3%) ungefähr 40% SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; dieser Grenzbetrag füllt mit steigendem Gehalt an den flüssigeren Basen. (Trans. Faraday Soc. 21. 243—48. 1925. Univ. Coll., Swansea.)

WILKE.

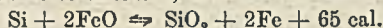
**W. J. Rees**, *Die Mikrountersuchung der bei der Stahlgewinnung benutzten feuerfesten Materialien*. Einige Beispiele zur Unters. solcher Materialien werden gegeben (z. B. Unterscheidung von Quarz, Tridymit von Kristobalit). (Trans. Faraday Soc. 21. 293—96. 1925.)

WILKE.

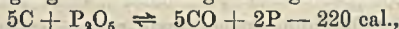
**J. H. Whiteley**, *Die Funktion von Ferrioxyd in sauren und basischen Schlacken von Siemens-Martin-Öfen*. Der Ausdruck Ferrioxyd ist nicht als bestimmtes Prod. gedacht, denn das bei 1350° magnet. werdende Oxyd (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ist mit einbegriffen. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirkt als Sauerstoffüberträger, u. zwar im bas. Prozeß stärker als im sauren, was wohl auf den höheren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt zurückzuführen ist. Außerdem besteht eine bestimmte Beziehung zwischen dem Gehalt der beiden Säuren SiO<sub>2</sub> u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. dem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was an einem Diagramm Mol.-% SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gezeigt wird. Der Betrag der Oxydation durch das Gas steigt also mit der Basizität der Schlacke, so daß es z. B. mit einer hochbas. Schlacke möglich sein müßte, eine hoch C-haltige Charge ohne Anwendung von Erzen oder Hammerschlag fertig zu entkohlen. Dabei darf allerdings nicht übersehen werden, daß sich eine Verb. zwischen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. CaO bilden kann, entsprechend dem vorhandenen freien CaO. (Trans. Faraday Soc. 21. 249—54. 1925.)

WILKE.

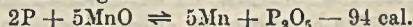
**T. P. Colclough**, *Eine Untersuchung der Reaktionen beim basischen Siemens-Martin-Ofen*. Si ist das erste Element, das im bas. Ofen oxydiert wird:



Es steigt als SiO<sub>2</sub> empor u. verbindet sich mit den bas. Oxyden zu einem Monosilicat. Red. tritt bei den üblichen Temp. nicht ein. — Die Rk.  $\text{C} + \text{FeO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Fe} - 36 \text{ cal}$  ist endotherm u. geht meistens restlos von links nach rechts. Die Oxydation des P geht nach  $2\text{P} + 5\text{FeO} \rightleftharpoons \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Fe} + 37 \text{ cal}$ . Das gebildete P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist aber unter den herrschenden Bedingungen unbeständig u. reagiert nach:



außerdem kann der Kalk ebenfalls reagieren nach  $4\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 = 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Unter bestimmten Umständen greift der P auch das MnO der Schlacke an:



Die Oxydation von C u. P hängt also in erster Linie von der Basizität der Schlacke ab. — Die Verteilung des Mn zwischen Metall u. Schlacke ist noch ein ungelöstes Problem. Es finden folgende Rkk. statt:  $\text{Mn} + \text{FeO} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe} + 26 \text{ cal.}$ , außerdem  $\text{C} + \text{MnO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Mn} - 63 \text{ cal}$  u. die oben erwähnte Rk. mit P, in beiden letzten Rkk. ist die Basizität der Schlacke wiederum wesentlich. Zum Schluß werden Unterlagen gegeben für die Parallelität zwischen der Mn-Verteilung u. der Entschwefelung, weiter die Bedingungen für die Entfernung des S besprochen u. auf die Möglichkeit der B. einer Verb. von Kalk u. Ferrioxyd-Calciumferrit bei bestimmten Schlacken hingewiesen. (Trans. Faraday Soc. 21. 202—23. 1925.)

WIL.

**E. F. Northrup**, *Induktionserwärmung*. Übersicht über dieses Gebiet einschließl. VIII. 1.



lich des S. 1026 beschriebenen Hochfrequenzinduktionsofens. (Journ. Franklin Inst. 201. 221—44. Ajax Electrothermic Corp.) WILKE.

**Frank T. Sisco**, *Die chemischen Reaktionen im basischen elektrischen Verfahren*. (Trans. Faraday Soc. 21. 224—39. 1925. — C. 1926. I. 1880.) WILKE.

**John Bright Ferguson**, *Gleichgewichte in Ferrooxyd-Systemen*. Theoret. Betrachtungen u. Vergleiche der Ergebnisse des bisherigen Schrifttums. (Trans. Faraday Soc. 21. 240—42. 1925. Univ. Toronto.) WILKE.

**B. Bogitch**, *Über die Legierungen Eisen-Eisensulfid*. Kein Gemisch von in Abwesenheit fremder Stoffe geschmolzenem Fe-FeS gibt Veranlassung zur B. von 2 fl. Phasen. Erfolgt die Schmelzung in Anwesenheit gewisser Körper in veränderlichen Anteilen, so erhält man entweder sehr verschiedenartige Metalle oder doppelte Lagen. Im letzten Fall ist die Rolle des C besonders bemerkenswert, da er eine Versetzung des S in dessen Legierungen mit dem Fe hervorruft. O bewirkt in Fe-FeS-Gemischen Seigerungen, ebenso Cu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 217—19.) KALPERS.

**Francis W. Rowe**, *Ermüdungsfehler im Stahl*. Zuerst werden einige der allgemeinen Probleme der Ermüdungserscheinungen mit Beispielen besprochen, besonders hinsichtlich der Zugverstärkungen an scharfen Querschnittänderungen einschließlich der Wrkg. der Oberflächenrisse u. auch hinsichtlich des Mangels der Beziehungen zwischen der Dauerfestigkeit des Stahls u. seiner hauptsächlichsten mechan. Eigenschaften. Dann werden einige interessante Beispiele typ. Ermüdungserscheinungen beschrieben u. gleichzeitig die falsche metallurg. Behandlung oder die Konstruktionsfehler erläutert. (Metal Ind. [London] 28. 133—35. 157—59. 185—86.) WILKE.

**R. A. Hadfield**, *Physikalische Chemie bei der Stahlherstellung*. Nach einer kurzen Zusammenfassung des bisher Geleisteten stellt Vf. einige Hauptprobleme fest, die allgemeines Interesse haben: 1. Unters. des Gleichgewichts in der Schlacke, das der Schlüssel zu den Rkk. im Fe ist. 2. Ursache der Schlackeneinschlüsse im Fe u. Mittel zu ihrer Beseitigung. 3. Rk. zwischen dem geschmolzenen Metall u. dem feuerfesten Material der Öfen u. die Bedingungen des Eindringens der Oxyde. 4. Unters. der physikal. Eigenschaften der Schlacken bei hohen Temp., Viscosität, Flüssigkeit, Oberflächenspannung. 5. Unters. der Art des Ingotabkühlens, die Aufschluß über die Entmischung u. die physikal. Eigenschaften der Segregate geben würde. (Trans. Faraday Soc. 21. 172—75. 1925.) WILKE.

**Léon Guillet**, *Über die Eigenschaften gewisser behandelter Nickel-Chromstähle*. Unter gewissen Bedingungen werden verschiedene Sonderstähle bei der therm. Behandlung sehr spröde, während die anderen mechan. Eigenschaften ziemlich konstant bleiben. Diese Erscheinungen wurden an Stählen untersucht, die aus 0,26% C, 3,76% Ni, 0,67% Cr, 0,54% Mn, 0,11% Si, 0,037% S u. 0,021 %P bestanden. In dem einen Falle fand die Abkühlung nach einem ersten Anlassen langsam mit nachfolgendem wiederholten Anlassen u. schnellerer Abkühlung statt, im anderen Falle erfolgten die Abkühlungsarten umgekehrt. Es wurde festgestellt, daß der Stahl nach der 2. Behandlungsart spröder geworden ist. Diese Sprödigkeit verliert sich wieder bei 200°. Das Mikrogefüge zeigt in beiden Fällen keine Veränderung, ebenso geben die Dilatationsverss. u. die Thermoelektrizität keine Auskunft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 249—51.) KALPERS.

**Albert Portevin** und **Francois Le Chatelier**, *Über einige physikalische Eigenschaften der Ultraleichtlegierungen von Magnesium*. Zweck der vorgenommenen Unterss. war die Best. der D., Ausdehnbarkeit u. des elektr. Widerstandes von Ultraleichtlegierungen des Mg unter Zusatz von Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Si, Zn. Unter Berücksichtigung der festgestellten mechan. Eigenschaften erscheinen am bemerkenswertesten von den binären Legierungen die Mg-Ni- u. Mg-Cu-Legierungen, von den ternären die Mg-Al-Ni- u. Mg-Al-Cu-Legierungen, die die beste D., Elastizität, Härte, Wärme-



leitfähigkeit u. die für gewisse Verwendungszwecke notwendige Ausdehnbarkeit (z. B. für Motorkolben) vereinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 382—84.) KALPERS.

**Robert J. Anderson**, *Schmelzen zweiten Aluminiums und Aluminiumlegierungen. III. Zusammensetzung und Bewertung von hoch aluminiumhaltigem Abfall.* (II. vgl. Metal Ind. [New York] 23. 10; C. 1925. I. 1907.) Große Unsicherheit herrscht über die chem. Zus. der Gekrätze vom Al u. den Al-Legierungen. Eine typ. Analyse des Gekrätzes einer Al-Legierung (Nr. 12 Legierung), die durch übliches Schmelzen erhalten wird, ist wie folgt: 14,23% SiO<sub>2</sub>, 4,47% CuO, 13,43% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 64,70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 3,04 ZnO. Das Material war zuerst gesiebt worden, um alle Metalle zu entfernen. Die Probenahme u. der Schmelzvers. mit der Probe, zwecks Feststellung des Wertes des Gekrätzes, wird beschrieben. Der Schmelzvers. wird sowohl im Betrieb wie auch im Laboratorium ausgeführt u. das gewonnene Metall analysiert. So kann man oft z. B. 56% wiedergewinnbares Metall feststellen, in dem kein Fe, 12% Cu, 40% Zn u. 47% Al enthalten sind. Bohrspäne werden in gleicher Weise untersucht. Ein typ. Resultat hierfür ist: 3% Öl, 6% Schmutz, 88% Metall, davon 3% magnet. Fe, 0,9% Fe, 8,4% Cu, 0,4% Zn u. 90,3% Al. Zum Schluß wird eine Berechnung des Preises aus den Ergebnissen einer solchen Schmelzanalyse gegeben. (Metal Ind. [New York] 24. 63—65.) WILKE.

**E. D. Campbell**, *Eine Untersuchung der Beziehung des remanenten Magnetismus zum spezifischen Widerstand einiger reiner Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* Das Anwachsen des spezif. Widerstandes ist stets der Carbidkonz. proportional. Der magnet. Widerstand steigt langsamer als der spezif. bis zu der eutektoiden Konz. an, aber schneller in den übereutektoiden Stücken. Diese Änderung im magnet. Widerstand zeigt an, daß man freien Ferrit haben muß, um den Widerstand niedrig zu halten. Die innere magnetomotor. Spannung steigt schnell mit wachsendem Carbidgehalt bis zu einem Maximum bei rund 0,60%, nachdem findet nur noch geringes oder kein weiteres Anwachsen mit steigendem Carbidgehalt statt. Kein anderer im Fe gelöster Bestandteil scheint eine so starke magnetomotor. Spannung zu haben wie die gel. Carbide. (Trans. Faraday Soc. 21. 338—48. 1925. Univ. Michigan.) WILKE.

**Francis F. Lucas**, *Metallographie mit starker Vergrößerung. Einige neueste Fortschritte in der Photomikrographie und der metallurgischen Untersuchung.* Nach einer Einführung in die Metallographie mit starker Vergrößerung werden an Hand zahlreicher Mikrophotographien mit 3230-facher Vergrößerung einige Unterss. besprochen. 0,5% C enthaltendes Fe, gewalzt u. normalisiert, wurde mit dem einen Ende auf hohe Temp. erhitzt, während das andere auf Raumtemp. blieb, dann wurde das Ganze in einer Eis- u. Salzwasserlsg. abgeschreckt. Der Längsschnitt wurde zuerst mit einer 5%ig. alkohol. Pikrinsäurelsg. geätzt, die Ferrit, aber nicht Eisencarbid angreift. Der ganze Schliff wurde vom harten zum weichen Ende hin untersucht u. in Zwischenräumen fotografiert, so daß man hier ein Bild der stattgefundenen Härtung bekommt. Am harten Ende besteht die Grundmasse aus Austenit u. Martensit. Längs einiger Martensitnadeln haben sich dunkle Troostitstreifen gebildet, im Innern einiger Troostitflächen ist ein weißer Bestandteil zu sehen, Ferrit. Der Troostit vermehrt sich dann u. umgibt teilweise größere Flächen der Austenit- u. Martensitgrundmasse. Der freie Ferrit im Innern des Troostits wird größer. Der Troostit vermehrt sich dann immer weiter, wird aber körniger, nimmt dann ab u. zeigt große Flächen von freiem Ferrit, um dann fast zu verschwinden. Der übrig gebliebene Troostit erscheint nun leicht gestreift u. kleine schwarze Punkte sind auf den Austenit- u. Martensitflächen (Ferritbildung) zu sehen, die sich stark vermehren, sich verlängern, u. schließlich ist auf diesen Flächen lamellarer Perlit. Der restliche Troostit, der vollständig gestreift ist, orientiert sich nach den benachbarten Körnern. Dann wird der knotenförmige Troostit u. die Kaltarbeit u. Rekristallisation behandelt. (Journ. Franklin Inst. 201. 177—216. Bell Telephone Lab., New York City.) WILKE.



—, *Das Schmieden mit dem Fallhammer bei den Nichteisen-Legierungen*. I. Aluminiumlegierungen. II. Kupfer und Messing. Beim Duraluminium, Y-Legierung, Cu u. den hauptsächlichsten warm bearbeiteten Messingsorten wird dies Schmieden in seinen Einzelheiten beschrieben. (Metal Ind. [London] 28. 149—52. 197—99.) WIL.

**Alexander L. Feild**, *Physikalisch-chemische Erscheinungen von der Schmelze bis zum Ingot*. Es wird beschrieben: die Kinetik der Oxydation im Metallbad (C, Mn, Si, P u. S), die chem. Wrkg. der Ofengase, das Gleichgewicht  $\text{Mn} + \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$  in der Metallphase, das Gleichgewicht  $\text{C} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}$  im Metallbad, die Beziehung zwischen der tatsächlichen Verteilung des Eisenoxys zwischen Schlacke u. Metall u. der theoret. Gleichgewichtsverteilung, die desoxydierende Wrkg. der Fe-Mn-Zusätze, die Rkk. des Fe, das nur mit Fe-Mn desoxydiert worden war, nach dem Guß, die Gießpfannenrkk. des mit Si desoxydierten Fe u. die relative Desoxydation u. Reinigung von Mn u. Si. Auf die reichhaltige Arbeit u. die umfangreiche Aussprache über diesen Gegenstand sei hiermit besonders hingewiesen. (Trans. Faraday Soc. 21. 255—92. 1925. New York.) WILKE.

**H. E. Haring**, *Chromierung von Druckplatten*. (Metal Ind. (New York) 24. 68—69. — C. 1926. I. 485.) WILKE.

**Emil Bruce Pratt**, East Cleveland, V. St. A., *Reduktion von Metalloxyden*. Metalloxyde oder Metalloxyde enthaltende MM., vornehmlich oxydische Eisenerze, werden mit KW-stoffen gemischt, in feuerfesten Röhren bis zur unter Kohlebildung verlaufenden Zersetzung der KW-stoffe erhitzt u. dann in einen elektr. geheizten Tiegel übergeführt. (Can. P. 250 234 vom 12/6. 1924, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

**Thomas James Taplin jr. und Metals Production, Ltd.**, London, *Auslaugen von Kupfererzen*. Die Kupfererzschlämme werden erst vom Sand befreit u. dann in eine große Menge ammoniakal. Lösungsfl. unter Belüftung gebracht. Die resultierende Lauge wird zum Auslaugen des Sandes benutzt. (E. P. 213 343 vom 1/1. 1923, ausg. 24/4 1924.) KAUSCH.

**E. G. Bek**, Pforzheim, *Überzüge von Edelmetallen auf unedlen Metallen*. Die zu überziehenden Metalle werden sorgfältig gereinigt, gegebenenfalls auf elektrolyt. Wege durch Tauchen oder Verreiben mit einer dünnen Schicht eines oder mehrerer anderer Metalle überzogen, dann als Kathode bei der Elektrolyse von Edelmetallsgg., vorzugsweise Cyanidlgg., verwendet u. die hierbei gewonnenen Erzeugnisse einer Hitzebehandlung unterzogen. (E. P. 244 487 vom 11/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. 11/12. 1924.) KÜHLING.

**Vladimir A. Samelson**, New York, übert. von: **Adolph Abele**, Berlin, *Löten von Gußeisen*. Die zu verlötenden Flächen werden mit durch Red. von Eisenverbb. mittels  $\text{H}_2$  gewonnenem reinen Fe, Borax,  $\text{MnO}_2$  u.  $\text{HgO}$  bedeckt u. dann geschmolzenes Cu darauf gebracht. (Can. P. 251 323 vom 9/6. 1924, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

**F. Rathjen**, Hamburg und **M. Ragg**, Wentorf, Holstein, *Rostschützende Farben*. Bleioxyde, wie  $\text{PbO}$  oder  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , Bleiweiß u. ähnliche Bleiverbb. werden mit organ. Stoffen „von bas. oder indifferenter Natur“, wie Vaseline, Paraffin, Ceresin, Schmieröl, Anthracenöl, Kohlenwasserstofföle, Phenole u. dgl. unter Luftabschluß auf etwa 300° erhitzt. Flüchtige KW-stoffe, Leucht- oder Wassergas, können über die erhitzten Bleiverbb. geleitet werden. Die Erzeugnisse werden mit Bindemitteln u. gegebenenfalls Kupfer- oder Arsenverbb. gemischt. (E. P. 244 481 vom 11/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. 11/12. 1924.) KÜHLING.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**J. Bocquet**, *Gefahren der Trockenreinigung (Benzinwäsche)*. Angaben über Explosions- u. Feuerverhütung, Verwendung besonderer Seifen, Entfernung von Luft aus den Waschmaschinen, Handhabung u. Aufbewahrung des Bzn., Einrichtung



der Arbeitsräume, allgemeine Verhaltensmaßregeln, Löschen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 278—79. 309—10. 341.) SÜVERN.

**Wa.**, *Wie werden farbige Seiden gebleicht?* Das Arbeiten mit  $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$  u.  $SO_2$  ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 67.) SÜVERN.

**Jos. Pokorny**, *Reduktionskraft von Natriumhydrosulfit in alkoholischer Lösung.* Beim Bleichen von Tussahseide, welches näher beschrieben ist, ist die Mitverwendung von W. wesentlich. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 288.) SÜVERN.

—, *Die Verwendung von Natriumperborat zum Bleichen, in der chemischen Bleiche und beim Entfernen von Flecken.* Wegen seiner Verwendbarkeit für tier. u. für pflanzliche Fasern, seiner leichten Handhabung, seiner Luft- u. Lichtbeständigkeit wird  $NaBO_3$  als das ideale Bleichmittel bezeichnet. Die verschiedenen Handelsformen, das Bleichen mit Dampf, Erzielung von Vollweiß, die Verwendung bei der chem. Bleiche werden besprochen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 216—17. 249—50. Nach Wäscher-Zentralblatt 1924. 420. 431.) SÜVERN.

**J. Merriitt Matthews**, *Wichtigkeit der Benzinseife in der Kleiderfärberei und der Trockenreinigung.* Angaben über die Brandgefahr bei der Verwendung von Bzn., die dielektr. Eigenschaften des Bzn., die kolloidale Natur von Bzn.-Seifenlsgg. u. die Herst. der zur Verhinderung von Funkenbildung verwendeten Mg-Bzn.-Seife. (Color Trade Journal and Textile Chemist 1924. 79; Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 244—46.) SÜVERN.

**P. Montavon**, *Über einige mit Metallsalzen erzielte Farbtöne.* (Vgl. Rev. gén. des Matières colorantes etc. 11. 253.) Angaben über Manganbister, Preußischblau u. durch Überfärben von Preußischblau mit Chromgelb erzielbares Grün. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 230—31.) SÜVERN.

**L. Eymer**, *Beschleunigungsreaktionen, die in der Textilindustrie angewendet werden.* Als „Réactions par entrainement“ bezeichnet Vf. z. B. die Erleichterung der Oxydation von Anilin durch Zusatz von z. B. p-Phenylendiamin, den Zusatz von Anilinchlorhydrat im Chromierungsbad für unvergrünliches Anilinschwarz oder die Indigoätze mit  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$  u. Oxalsäure. Nach einer Beobachtung von E. SCHLUMBERGER aus dem Jahre 1871 wirkt  $HNO_3$  kaum auf Rosanilin u. seine Salze, zerstört aber Indigotin. Es gelang aber nicht, auf einem mit Indigo u. Fuchsin gefärbten Stoff durch  $HNO_3$  Rosaätzen zu erzielen, die Färbung wurde nicht verändert. Aufbringen von Fe- oder Cu-Feile, von  $FeSO_4$  oder  $SnCl_2$  brachte die Ätzung zustande. Bringt man zwei verschieden oxydierbare Stoffe mit  $HNO_3$  zusammen bei einer Temp. u. unter Bedingungen, daß bei getrennter Behandlung der Stoffe der eine oxydiert würde, der andere nicht, so hängt der Reaktionsverlauf von dem Mengenverhältnis der Stoffe ab. Auf eine Beschleunigungsreaktion läuft auch der Zusatz von  $FeSO_4$  zu Appreturen hinaus, wo die Oxydation der Farbe auf dem Gewebe durch  $HNO_3$  bewirkt wird, ferner die Behandlung mit  $Na_2SO_3$  bei der Oxydation von S-Farbstoffen. SCHEURER hat ferner festgestellt, daß leicht verseifbare Fette die Verseifung schwerer verseifbarer beschleunigen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 325. 352—53.) SÜVERN.

—, *Echtheitsversuche mit Wollfärbungen.* Vier verschieden scharfe Waschechtheitsprüfungen u. ihnen entsprechende Farbstoffe werden angegeben. (American Dyestuff Reporter 1925. 228; Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 307—08. 340.) SÜ.

**Leslie Ewart Morris**, *Mehltau auf Baumwollwaren. Das Wachsen von Schimmelpilzen auf Schlichte- und Appreturmitteln.* Die wichtigsten Schlichte- u. Appreturmittel wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, Pilzwachstum zu begünstigen. 7 verschiedene auf Baumwolle wachsende Pilze wurden auf Stärke u. Agar gezogen, ihr Wachstum auf den Schlichte- u. Appreturmitteln geprüft u. festgestellt, wann Sporenbildung eintrat. Am schnellsten wachsen die Pilze auf Weizen-, Reis- u. Cassavamehl, auf Dextrinen tritt nach einiger Zeit ein langsames Wachstum ein. In der

Mitte stehen Weizen- u. Maisstärke, Traganth u. l. Stärke. Am wenigsten neigen zu Pilzwucherungen Tapiocamehl (Cassavastärke), Sago u. Mehl. Mit NaOH-Lsg. behandeltes Mehl läßt Pilze nicht mehr wachsen. Das bessere Wachsen auf Mehlen als auf Stärken wird ihrem Zucker- u. N-Gehalt zugeschrieben. (Journ. Textile Inst. 17. T 1—22.) SÜVERN.

**Leslie Ewart Morris**, *Mehltau auf Baumwollware. Das Wachstum von Schimmelpilzen auf angerührter Weizenstärke.* Acht verschiedene Schimmelpilze wurden auf harter u. weicher Stärke, die verschieden lange mit W. angesetzt war, gezogen. Fermentieren setzt die Möglichkeit, Pilzwucherungen zu entwickeln, herab, die verschiedenen Pilze verhalten sich aber ganz verschieden. Längeres Stehenlassen der genetzten Stärke hemmt mehr u. mehr das Wachstum von *Fusarium* u. *Cladosporium*, beeinflusst aber das von *Aspergillus* u. *Penicillium* nicht. Diese besonderen Unterschiede zeigen sich auch, wenn unter Zus. von 6%  $\text{ZnCl}_2$  gearbeitet wird, *Aspergillus flavus* wird aber weniger beeinflusst als *Cladosporium*. Neutralisieren mit NaOH erhöht die Angreifbarkeit, die von der Zeitdauer unabhängig ist, ebenso wirkt Auswaschen von Säure, die Wrkg. des  $\text{ZnCl}_2$ -Zusatzes wird durch Waschen aufgehoben. (Journ. Textile Inst. 17. T 23—37.) SÜVERN.

**Jos. Pokorny**, *Resorcin im Druck.* Nach Besprechung der bekannten Anwendungsformen von Resorcin wird darauf hingewiesen, daß Baumwolle, die mit einer Lsg. von 1 Teil Resorcin in 1 Teil W. einige Stdn. behandelt ist, sich gegenüber direkten Farbstoffen, Tanninen, Naphtholen usw. wie Baumwolle verhält, die mit konz. NaOH-Lsg. behandelt ist. Beim Auflösen von Resorcin in W. tritt erhebliche Herabsetzung der Temp. ein. Behandelt man Baumwolle, die mit direkten Farbstoffen gefärbt ist, mit einer 6%ig. Resorcinlg. u. überdruckt mit Hydrosulfit-Formaldehydätzfarben, so sind diese Farben viel tiefer. Ebenso wirkt Vorbehandlung mit Rotöl. Ätzfarben mit bas. Farbstoffen werden besonders seifenecht, wenn man das geätzte Gewebe breit durch Brechweinstein, W., eine Lsg. von 20 g Tannin im Liter, Brechweinstein, 10 g im Liter, W., Seife usw. gehen läßt. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 224.) SÜVERN.

**L. G. Lawrie**, *Neue Verbesserungen in der Färberei der Acetatseide.* Das Färben mit den eine  $\omega$ -Sulfosäure enthaltenden Ionaminen, mit Bisulfitverbb., mit COOH-haltigen,  $\text{SO}_3\text{H}$ -freien Farbstoffen, auch solchen der Aminoanthrachinonreihe, u. mit unl. Farbstoffen, die durch Ricinusölsulfosäure u. a. m. in kolloidale Verteilung gebracht sind, ist beschrieben. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 227—28. 260—61.) SÜVERN.

—, *Die Farbstoffindustrie in Italien und neue Verfahren zur Herstellung einiger Zwischenprodukte.* Nach Angabe der in Italien hergestellten Farbstoffe wird die synthet. Herst. von HCl, die katalyt. Red. von H-Säure mittels  $\text{H}_2$ , die katalyt. Herst. von p-Aminophenol u. die Herst. von Benzidin durch Red. von Nitrobenzol mittels elektrolyt. Na-Amalgams beschrieben. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 296—98. 363—65.) SÜVERN.

**Walther Herzog**, *Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation in der Industrie synthetischer Farbstoffe sowie in der Färberei (1918—1925).* Die Verwendung von p-Toluolsulfochlorid, -amid u. -säure wird hauptsächlich an Hand der Patentliteratur besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 36—38. Wien.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe.* **Xylenchblau FF** von SANDOZ ist ein neuer Wollfarbstoff, der sich auch zum Nüancieren von Cr-Farbstoffen sowie zum Färben von Halbwolle u. für Seide eignet. — Ein neuer S-Farbstoff der British Dyestuffs Corporation Ltd. ist **Thionolkorin 2 R**, seine Egalisierfähigkeit u. die leichte Verwendbarkeit neben anderen Farbstoffen wird hervorgehoben. — **Diphenylchloringelb P** von GEIGY wird wie direkte Farbstoffe angewendet, zieht gut auf Viscoseseide, beim Färben von Halbwolle wird die Wolle weniger gefärbt, beim Färben von Halbseide



im schwach alkal. Seifenbade bleibt die Seide weiß. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 367.) SÜVERN.

**J. R. Geigy**, *Neue Farbstoffe*. Die *Selacyl*farben eignen sich zum Färben von Acetatseide in gemischten Geweben sowie zur Erzielung zwei- u. mehrfarbiger Effekte. *Novazolblau B* u. *Novazolviolett B* dienen zum Färben von Wolle, Seide u. Halbseide. Vorschriften für das Färben u. Drucken. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1926. 335—36.) SÜVERN.

**L. Eymery**, *Einwirkung von Chromsäure auf Indigo*. Das rasche Ätzen von Indigo durch  $\text{CrO}_3$  in Ggw. von Oxalsäure beruht darauf, daß Oxalsäure bisher die einzige organ. Säure ist, die in der Kälte energ.  $\text{CrO}_3$  reduziert unter intermediärer B. von Chromchromat u.  $\text{O}_3$ . (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 225—26.) SÜVERN.

**Flemming**, *Echte Färbungen mit Beizenfarbstoffen auf Wolle*. Das Reinigen der Wolle, das Färben mit Cr-Entwicklungsfarbstoffen nach den hauptsächlich in Betracht kommenden Verff. u. mit den Neolanfarbstoffen ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 48—50.) SÜVERN.

**Richardson Co.**, Lockland, Ohio, übert. von: **Harry C. Fisher**, Cincinnati, Ohio, *Färben von Mineralstoffen*. Man überzieht ein körniges Mineral mit entwässertem, gefärbtem Silicat, indem man Mineralkörner u. trockenen Farbstoff zusammenmischt, W. u. Silicat unter Umrühren zusetzt u. schließlich die M. entwässert. (A. P. 1 572 425 vom 27/7. 1925, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Commonwealth White Lead and Paints Proprietary, Ltd.**, Melbourne, übert. von: **George Freeman Lloyd**, Brighton und **Frederick Harper Campbell**, Melbourne, *Bleiweiß*. 112 Teile  $\text{PbO}$  werden mit 10—16 Teilen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt in Ggw. einer kleinen Menge einer anderen Säure u. etwas W. Das entstehende bas.  $\text{PbSO}_4$ , welches 60—70,5%  $\text{Pb(OH)}_2$  enthält, wird mittels einer Aufschwemmung von 12 Teilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 24 Teilen  $\text{NaHCO}_3$  in 12 Teilen W. in bas.  $\text{PbCO}_3$  mit einem Gehalt von 25—35%  $\text{Pb(OH)}_2$  verwandelt. (Can. P. 252 373 vom 8/8. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KÜ.

**Frederick William Atack**, Manchester, England, *Schwefelfarbstoffe*. Kurzes Ref. nach E. P. 196993; C. 1923. IV. 331. Nachzutragen ist folgendes: Z. B. werden das *Indophenol* aus *Carbazol* u. *p-Nitrosophenol*, *n-Butylalkohol*,  $\text{Na}_2\text{S}$  (60% ig) u. gepulverter S langsam auf 100° angeheizt u. dann 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man verd. mit W., entfernt den Butylalkohol durch Dest. u. filtriert den *Schwefelfarbstoff* ab. Er färbt Baumwolle aus der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Küpe in wasch-, licht- u. chlorechten blauen Tönen. Der *n-Butylalkohol* läßt sich ganz oder teilweise durch *Pyridin* als Lösungsm. für die Alkalipolysulfide ersetzen. Auch andere organ. Verbb. als Indophenole liefern nach dem Verf. *S-haltige Verbb.*, soweit sie bei dem Kp. des *n-Butylalkohols* (116,8°) sulfidierbar sind. (A. P. 1 571 181 vom 22/1. 1923, ausg. 2/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**M. E. Barnes**, *Ein Überblick über die Terpentindustrie im Hinblick auf larvenschädliche Substanzen*. *Holzterpentin* (destillierend bei 150—180°), *Kiefernöl* (170—225°) u. *Terpentinöl* wurden auf ihre Fähigkeit Larven zu schädigen untersucht. Das erste Prod. ist wenig wirksam, das letzte ist das Beste, aber auch Teuerste, obwohl alle Prodd. aus *Pinus palustris* hergestellt wurden. (Americ. journ. of hyg. 5. 309—14; Ber. ges. Physiol. 32. 685. 1925. Baltimore, Dep. of med. zool. school of hyg. a public health. John Hopkins univ. Ref. KIPPING.) OFFENHEIMER.

**Maurice Deschiens**, *Über Flugzeugschutzüberzüge*. (Chimie et Industrie 14. 18—27. — C. 1926. I. 505.) REINER.

**Max Oppenheimer**, *Gelatinierung und Eisblumenbildung von Holzöl*. Durch Patent oder Patentanmeldungen geschützte Vorschläge zur Verhinderung des Gela-

tinierens des Holzöls, zur Verflüssigung festgewordenen Holzöls u. zur Erzielung glänzend u. glatt auf trocknender Firnisse aus Holzöl werden besprochen. (Farbe u. Lack 1926. 28—29.)

SÜVERN.

**Carleton Ellis**, übert. von: **Joseph R. Kuhn**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Kresolharzes*. Ein Gemisch von *m*-u. *p*-Kresol in einem indifferenten organ. Verdünnungsmittel wird mit  $S_2Cl_2$  behandelt, durch das Reaktionsgemisch bei Temp. bis zu  $150^\circ$  h. Luft geblasen, das gereinigte Harz in einem alkoh. Lösungsm. gel. u. mit etwas  $H_3PO_4$  versetzt. — Man löst z. B. *m*,*p*-Kresol in Toluol, u. gibt allmählich die  $1\frac{1}{2}$ -fache Gewichtsmenge des Kresols an  $S_2Cl_2$  hinzu. Nachdem die HCl-Entw. beendet ist, wird durch die auf  $150^\circ$  erhitzte Lsg.  $\frac{1}{2}$  Stde. Luft geblasen, wobei der Rest der HCl u. das Toluol entfernt wird. Das Harz wird in denaturiertem A. mit dunkelbrauner Farbe leicht gel. Durch Zugabe von etwas sirupöser  $H_3PO_4$  geht die Farbe der Lsg. in hellgelb über. Die alkoh. Lsg. des selbst gegen rauchende  $H_2SO_4$  beständigen Harzes dient zur Herst. säurebeständiger Überzüge, z. B. auf Holz. Sie läßt sich mit Farbstoffen aller Art färben. (A. P. 1564 002 vom 12/1. 1922, ausg. 1/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, übert. von: **Willy O. Herrmann, Hans Deutsch und Wolfram Haehnel**, München, *Veredelung synthetischer und natürlicher Harze*. (Can. P. 249 338 vom 3/8. 1923, ausg. 5/5. 1925. — C. 1924. II. 1137.)

SCHOTTLÄNDER.

**Isoline Goldschmidt und Oskar Neuss**, Berlin-Charlottenburg, *Plastische Massen aus Harnstoff und Formaldehyd*. (Oe. P. 101 458 vom 17/8. 1923, ausg. 10/11. 1925. D. Prior. 17/8. 1922. — C. 1925. I. 1455 [E. P. 202 651].)

SCHOTTL.

**A. Eichengrün**, Berlin-Charlottenburg, *Lösungsmittel für organische Stoffe*. Zum Lösen von Fetten, Ölen, Mineralölen, Kautschuk, Harzen, Kunstharzen, Fettsäuren oder ihren Verbb., bituminösen Stoffen, Alkaloiden, Celluloseestern verwendet man Methylenchlorid für sich oder in Mischung mit anderen Lösungs- oder Nichtlösungsmm.; man löst z. B. acetonlösliches Celluloseacetat mit oder ohne Zusatz von chloroformlöslichem Celluloseacetat in der Kälte mit Methylenchlorid, mit oder ohne Zusatz eines anderen Lösungsm. oder eines Celluloseacetat nicht lösenden Stoffes; Methylenchlorid kann zum Extrahieren von Fetten oder Alkaloiden, zur Herst. von Lacken, Klebmitteln, zur Entfernung von Flecken aus Geweben usw. verwendet werden. (E. P. 243 030 vom 17/11. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 17/11. 1924.)

FRANZ.

**A. Eichengrün**, Berlin-Charlottenburg, *Celluloseacetalacke*. Man löst acetonlösliches Celluloseacetat oder eine Mischung von acetonlöslichem u. chloroformlöslichem Celluloseacetat in der Kälte in Methylenchlorid u.  $CH_3OH$  oder seinen Homologen; anstelle von  $CH_3OH$  kann man auch Aceton, Ameisen- oder Essigsäureester, Bzl., Äthylenchlorid verwenden, der Lsg. können Füllstoffe, Weichhaltungsmittel usw. zugesetzt werden; die Lsgg. dienen zum Überziehen von Geweben oder festen Gegenständen. (E. P. 243 031 vom 17/11. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 17/11. 1924.)

FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Lacke*. Lsgg. von Celluloseacetat in Chlorhydrinen, wie Äthylenchlorhydrin, Monochlorhydrin, allein oder in Mischung mit W. oder anderen Lösungsmm. für Celluloseacetat, wie Aceton, werden durch Zusatz geringer Mengen organischer Basen haltbar gemacht; man verwendet z. B. Harnstoff, aliphatische Aminosäuren oder ihre Ester oder Derivv., Anilin, Pyridin, Chinolin. (E. P. 243 722 vom 23/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 26/11. 1924.)

FRANZ.

**Mechanical Rubber Co.**, New York, V. St. A., *Kautschuklacke*. Man verwendet einen Kautschuklack, der zu einer Hartkautschukschicht eintrocknet; man löst z. B.



Rohkautschuk in einem hochsd. Lösungsm., wie Solventnaphtha, Xylol, Naphthalin, setzt die zur Erzeugung von Hartkautschuk erforderliche Menge von 15–32% S zu u. erhitzt die Mischung mit oder ohne Zusatz eines Vulkanisationsbeschleunigers auf 160–170°. (E. P. 243 966 vom 8/4. 1925, ausg. 31/12. 1925.) FRANZ.

**Wladimir Plinatus**, Schweiz, *Überzugsmassen zum Überziehen von Gegenständen aus Celluloseestern, Kunstleder, Metallen, Holz, Papier usw.* Man löst Nitrocellulose, Celluloseacetat usw. in einem flüchtigen Lösungsm. unter Zusatz von Estern mehrwertiger Alkohole, die erhaltene Lsg. liefert widerstandsfähige Überzüge. (F. P. 581 653 vom 14/8. 1923, ausg. 3/12. 1924.) FRANZ.

**Wladimir Plinatus**, Schweiz, *Lacke und Imprägniermittel aus Cellulosederivaten.* Man vermischt Cellulosenitrat oder -acetat mit den Estern mehrwertiger Alkohole, der Phenolester der Naphthensäuren usw. u. pulverförmigen Massen, wie Kork, Asbest, u. verdünnt mit flüchtigen Lösungsm., je nach den angewandten Mengenverhältnissen erhält man elast., kautschukähnliche bis glasharte Überzüge; die Massen dienen zum Überziehen von Holz, Metallen, Papier, Geweben, Kunstleder, Beton, Kunststeinen usw. (F. P. 28581 vom 14/8. 1923, ausg. 11/3. 1925. Zusatz zu F. P. 581 653; vorst. Ref.) FRZ.

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

—, *Die Zuckerrübe in Nordafrika und besonders in Marokko.* Es werden die Möglichkeiten der Zucht der Zuckerrübe in Marokko eingehend erörtert. Es scheint danach, daß die marokkan. Landwirtschaft noch nicht auf dem vervollkommenen Stande angelangt ist, den die Rübenzucht darstellt u. erfordert, sondern daß sie dahin erst allmählich gelangen wird, in dem Maße, wie die ihr zur Verfügung stehenden Mittel wachsen. (Bull. soc. encour. industrie nationale 1925. 745–89.) RÜHLE.

**Wohryzek**, *Auf dem Wege zur spodiumlosen Weißzucker-Erzeugung und Raffination.* Antwort an Berthold Block. (Vgl. S. 517.) Auseinandersetzung mit BLOCK (l. c.) über dessen Kritik. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1342–43. 1925. Dioseg.) RÜHLE.

**J. Dedek**, *Das Beurteilen von Enisfärbungskohlen.* Vf. erörtert die Wirtschaftlichkeit der Anwendung von Carboraffin u. Norit, wie sie sich aus Verss., die nach dem Gleichleistungsverf. angestellt sind, ergibt. Danach ist die Noritarbeit bedeutend wirtschaftlicher als die Carboraffinarbeit. (Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 76–78. Prag.) RÜ.

**Freda Hoffmann**, *Über die Farbzunahme von Erstproduktfüllmassen während der Verkochung.* Die Farbmessungen bezogen sich auf die Farbzunahme der Füllmasse im Vergleich zum Dicksaft; sie geschahen im Polarisationsphotometer mit zweifachem Blaufilter, die Schichtdicke der absorbierenden Flüssigkeitssäule war 1 cm; gemessen wurden die Extinktionskoeffizienten für 16 Dicksäfte, 16 Füllmassen u. 11 Abläufe. Im Mittel betrug die Verfärbung von Erstprodukt-Füllmassen während der Verkochung 47%, bezogen auf die ursprüngliche Färbung des eingezogenen Dicksaftes. Unter den Bedingungen der Verss. entsprach 1° Stammer dem Extinktionskoeffizienten  $\alpha = 0,058$ . (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 91–98.) RÜHLE.

**L. A. Wills**, *Zehn Jahre Zuckerraffination in den Vereinigten Staaten.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 53–59. New York [N. Y.]. — C. 1926. I. 2152.) RÜHLE.

**Schecker**, *Das Verhalten der Raffinose bei den Krystallisierungsvorgängen des Betriebes.* Die Unterss. MEHRLES (Vgl. S. 518) werden als unrichtig zurückgewiesen. (Dtsch. Zuckerind. 50. 1413. 1925. Stettin.) RÜHLE.

**Berthold Block**, *Schönen und Blauen von Zucker in der Schleuder.* In Ergänzung seiner früheren Arbeit (vgl. S. 518) teilt Vf. mit, daß das Sum-azine in einer Menge von nur 28 g auf 1 Tonne Zucker gebraucht wird; es ist kein reines Blau, sondern ein Gemisch von Farben (Angabe der Sugar Manufacturers Supply Co., Ltd., London), das am besten in dem Krystallkoher verwendet wird. Bonbonfabriken verlangen, daß der Zucker bei etwa 160° ohne Verfärbung schm.; bei ungebläutem Zucker ist dies leicht erreichbar, dagegen soll sich mit Indanthren oder Sum-azine gebläut

Zucker schon bei viel niedrigeren Temp. verfärben, so daß daraus eine gute Bonbonmasse nicht herstellbar ist. Ultramarin soll sich in dieser Beziehung wesentlich besser verhalten. (Dtsch. Zuckerind. 50. 1414. 1925.) RÜHLE.

G. Bruhns, *Das Abgleichungs- oder Differenzverfahren zur Vereinfachung von Berechnungen.* (Vgl. Chem.-Ztg. 49. 528; C. 1925. II. 957.) Erläuterung des Verf. an einigen Beispielen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 78—79. Charlottenburg.) RÜHLE.

Leonhard Pink, Berlin, *Herstellen von genießbarem Zucker aus Holz*, dad. gek., daß man den mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vermischten Holzbrei mit Cl-Gas sättigt u. nach gründlichem Auswaschen in an sich bekannter Weise mit verd. Säure verzuckert. — Die Ausbeute an Zucker wird erhöht. (D. R. P. 425 023 Kl. 89i vom 7/6. 1922, ausg. 11/2. 1926.) OELKER.

Home and Colonial Investments Ltd., London, übert. von: Ineo de Vecchis, Rom, *Behandlung von Zuckerrüben zwecks Zuckergewinnung.* (A. P. 1562 151 vom 5/12. 1923, ausg. 17/11. 1925. — C. 1924. I. 2644.) OELKER.

Joseph James Ragg, Lautoka, *Herstellung von weißem Zucker.* Zur Klärung u. Reinigung des Zuckersirups wird diesem zunächst Kalkwasser bzw. gepulverter Kalk zugesetzt u., nach erfolgter Klärung, unter Rühren mit Tierkohle behandelt. (E. P. 219 194 vom 5/8. 1923, ausg. 14/8. 1924.) MAI.

Dr. J. Perl & Co. Kommandit-Gesellschaft, Deutschland, *Durch basische Salze nicht fällbare Stärkeemulsionen.* (F. P. 599 908 vom 26/11. 1924, ausg. 25/1. 1926. — C. 1925. I. 1821 [W. LEONHARDT].) FRANZ.

## XV. Gärungsgewerbe.

H. Lübrig, *Alkoholschwund in Branntweinen.* In offenen Porzellanschalen fiel der Alkoholgehalt in 6 Tagen von 33,50 auf 17,98 Vol.-%, derselbe Branntwein, 3 l in einer 3,5-l-Flasche in 2 Tagen auf nur 33,45 Vol.-%, eine andere Probe in offener 3-l-Flasche in 6 Tagen von 36,07 auf 36,03 Vol.-%. Für Faßlagerung sind Angaben von KRÄMER (Brennerei-Ztg.) wegen der Nichtberücksichtigung des Extraktes wertlos. Der tatsächlich eintretende Schwund ist von verschiedenen Umständen abhängig. Eine nachträgliche Entmischung ist für Branntwein in Glasgefäßen wegen der Diffusion auszuschließen; bei ungenügender Mischung verläuft die nachträgliche Diffusion aber sehr langsam, Beispiel in einem 2 m hohen Faß nach Lagerung von 7 Wochen, oben, mitten, unten 40,70—37,70—36,33 Vol.-% A. Bei Vorliegen besonderer Verhältnisse (nicht spundvolle Fässer, Temperaturschwankungen) können bei langem Lagern in großen Fässern (nicht z. B. in Ausschankflaschen) Verschiedenheiten beobachtet werden, so in einem 250-l-Faß mit reichlich 20 l Schwund nach 2 $\frac{1}{2}$  Jahr oben 40,44, mitten 40,35, unten 40,06 Vol.-%. — Bei der direkten Best. des A. findet Vf. etwa 0,10—0,15% A. weniger als nach der indirekten. (Pharm. Zentralhalle 67. 49—55. Sührig, Breslau, Stadt. Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

Fred M. Maynard, *Kohlensäure — das natürliche Erhaltungsmittel des Bieres.* Es wird der Wert der CO<sub>2</sub> für die Beschaffenheit des Bieres u. die Maßnahmen, die beim Brauvorgange dieser Bedeutung Rechnung tragen sollen, erörtert. (Brewers Journ. 62. 37—38.) RÜHLE.

F. Levallois, *Die Weintannine.* Vf. erörtert die Verwendung des Tannins in der Kellerwirtschaft, die verschiedenen hierfür angebotenen u. gekauften Tannine u. Tanninzubereitungen u. deren Unters. u. Beurteilung an Hand des Schrifttums u. eigener Erfahrungen. Von den Verf. zur Unters. der verschiedenen Tannine u. tanninhaltigen Zubereitungen wird das offizielle Schüttelverf. des internationalen Vereins der Lederchemiker empfohlen. (Ann. des Falsifications 19. 15—28.) RÜHLE.

E. Hugues und Pujol, *Die Wirkung der Sonnenbestrahlung auf die Reifung der Weintraube und auf die Zusammensetzung des Weines.* Starke Bestrahlung hemmt die



Reifung oder verhindert sie durch Eintrocknen ganz. Solche übermäßig bestrahlte Trauben hatten zu Beginn der Lese einen geringeren Grad der Reife erreicht als weniger bestrahlte Trauben; jene waren weniger reich an Zucker, enthielten aber viel mehr Säure als diese. Dementsprechend enthielten die aus stark bestrahlten Trauben erhaltenen Weine einen geringeren Gehalt an A. u. einen höheren Gehalt an freier Säure u. an freier Weinsäure. (Ann. des Falsifications 19. 40—43. l'Hérault.) RÜ.

**J. L. Chelle**, *Normales Vorkommen von Salicyl- und Benzoesäure im Wein*. Der Vf. gibt eine Übersicht über die Literatur zur Frage der Weinverfälschung mit Salicyl- u. Benzoesäure u. zu den früheren Unterss. über ein n. V. von Salicylsäure im Wein. Da ein Rundschreiben des (französ.) Landwirtschaftsministers empfiehlt, schon bei der Wahrscheinlichkeit eines Konservierungszusatzes auf eine Fälschung zu schließen, untersucht er nochmals garantiert reine Bordeauxweine nach der Methode von DENIGÈS (katalyt. Oxydation von Benzoesäure zu Salicylsäure) auf Benzoesäure u. findet, daß jeder der untersuchten Weine *Salicylsäure* in Mengen von 0,6—2,5 mg/l enthält. Zur colorimetr. Gehaltsbest. wurden Benzoesäurelsgg. verwendet, die analog mit  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert waren. Ist  $G$  die Gesamtfärbung, so läßt sich diese zerlegen in  $G = S + B$ , wobei  $S$  die von natürlich vorkommender u.  $B$  die von durch Oxydation von Benzoesäure erhaltener Salicylsäure herrührende Färbung bezeichnet.

Der Vf. glaubt erst dann eine Fälschung durch Zusatz von *Benzoesäure* mit Sicherheit behaupten zu können, wenn  $G$  größer ist als die mit Naturwein + 20 mg Benzoesäure/Liter erhaltene Färbung. Die Unters. auf Salicylsäure ( $S$ ) u. Benzoesäure + Salicylsäure ( $G$ ) soll mit 200 cem angestellt werden. Die Oxydation der Benzoesäure ist sehr unvollständig. Aus 1—4 mg Benzoesäure in 5 cem W. konnten nur Mengen von 0,02—0,09 mg Salicylsäure mit Bzl. ausgeschüttelt werden, entsprechend 2—2,5% Ausbeute. Die Methode von BLAREZ (Identifizierung der Benzoesäure durch die Form der aus dem Ätherauszug erhaltenen Krystalle) war ganz unzuverlässig. — Für die Unters. auf *Salicylsäure* nach BLAREZ wurde von 20 cem Wein ausgegangen, die nach Zusatz von HCl mit Bzl. ausgeschüttelt wurden. Zeigte die wss. Ausschüttelung des Benzols mit  $\text{FeCl}_3$  Rosa- oder Violettfärbung, so war mit Sicherheit auf *Zusatz* von Salicylsäure zu schließen, da Naturweine nach dieser Methode nie einen Salicylsäuregehalt erkennen ließen. Zur colorimetr. Gehaltsbest. wurden die Musterlsgg. (Weine mit 1—10 mg Salicylsäure/Liter) um den Verteilungskoeffizienten zu berücksichtigen, genau wie oben behandelt u. erst dann verglichen. — Der Vf. nimmt für den Ursprung der normalerweise im Wein enthaltenen Benzoesäure u. Salicylsäure die Zers. von Phenylalanin bzw. Tyrosin oder die Hydrolyse von Glucosiden an. (Bull. soc. pharm. Bordeaux 63. 14—37. 1925.)

HARMS.

**Eduard Jacobsen**, *Alkoholfreie Getränke*. Alkoholfreier Wein darf nur aus Wein selbst durch Alkoholentzug bereitet werden. Einige prakt. Angaben, auch für alkoholfreie Schaumweine u. Liköre. (Konserven-Ind. 13. 85—86.)

GROSZFELD.

**Th. Röttgen**, *Vom Essigstiche der Mostobstgetränke*. Die Ursachen des Essigstiches werden ausführlich besprochen. Vff. empfehlen die Entfernung der den Essigstich begleitenden unangenehmen Gerüche durch Behandlung mit *Eponit*, wodurch bis zu einem gewissen Grade eine Wiederherstellung der Getränke möglich ist. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 66. 94—95. Stuttgart, städt. chem. Unters.-Amt.)

HESSE.

**Staiger**, *Phosphorsäurebestimmung in der Hefe*. Man schließt 3 g Hefe im Kjeldahlkolben mit 10 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 10 cem konz.  $\text{HNO}_3$  auf, verd. auf 200 cem mit W., stumpft 50 cem der Lsg. mit NaOH ab, gibt 20 cem  $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$ -Lsg. (340 g zu 1 l) u. 10 cem  $\text{HNO}_3$  (D. 1,153) zu u. erhitzt zum Sieden. Gleichzeitig erhitzt man 45 cem  $\text{NH}_4$ -Molybdatlsg. (120 g zu 4 l) zum Sieden u. gibt unter ständigem Umrühren in dünnem Strahle zu der Phosphatlsg. Man läßt  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen, dekantiert die überstehende Fl. durch ein Filter ab, was man mit 50 cem h. Waschfl. (200 g  $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$  u. 160 cem  $\text{HNO}_3$  zu 4 l gel.) wiederholt. Den Nd. löst man in etwa 10 cem 8%ig.  $\text{NH}_3$ ,

gibt 20 cem NH<sub>4</sub>·NO<sub>3</sub>-Lsg., 30 cem W. u. 1 cem NH<sub>4</sub>-Molybdatslg. zu, erhitzt zum Sieden u. fällt mit 20 cem h. HNO<sub>3</sub> (D. 1,153). Der Nd. ist ganz rein. Man filtriert ihn nach 10 Minuten im Goochtiiegel ab; er enthält auf 1 Mol. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 24 Moleküle MoO<sub>3</sub>. Den Tiegel wäscht man mit reinem Aceton, trocknet im Vakuumexsiccator (100 bis 200 mm) u. wägt nach 30 Minuten. (Brennereiztg. 43. 17. Berlin, Inst. f. Gärungsgew.)

RÜHLE.

**X. Rocques**, *Die Bestimmung des Alkoholgehaltes*. Vf. erörtert die Anwendung des Alkoholometers u. dabei häufig gemachte Fehler. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 10—12.)

RÜHLE.

**Fonzes-Diacon**, *Unterscheidung anormal kleiner Weine von gewässerten Weinen*. (Vgl. S. 1893.) Das Verf. beruht auf der Festlegung des Verhältnisses zwischen Kalium einerseits u. dem Gehalt an Weinsäure, an nichtflüchtigen Säuren + A. sowie an flüchtigen Säuren andererseits. (Ann. des Falsifications 18. 606—07. 1925.)

SPLITTGERBER.

**Nikolaus Moskovits**, Budapest, *Aceton u. dgl. durch Vergärung*. Den Maischen werden außer den Aceton u. dgl. bildenden Kleinlebewesen, z. B. Bacillus macerans, Reduktionsmittel, z. B. Hydrosulfite, Thiosulfate oder Sulfite zugesetzt. Letztere wirken besonders günstig, weil sie nicht nur die Acetonbildung begünstigen, sondern auch die der Rk. schädlichen Einflüsse lähmen. (Oe. P. 100 444 vom 6/3. 1922, ausg. 10/7. 1925. Ung. Prior. 11/3. 1921.)

KÜHLING.

**Fleischmann Co.**, New York City, übert. von: **Erwin Klein**, Vöslau b. Wien, *Hefe*. Zur Herst. von Bäckerhefe züchtet man Hefe in einer Nährlg. unter Lüftung in der Weise, daß man eine sog. „forcierte“ Hefe erhält. Diese kräftigt man durch Zuführung von Nährstoffen, welche leichter assimilierbar sind als diejenigen, welche während der Forcierung zugeführt wurden und hört mit der Zuführung dieser Nährsubstanzen auf, wenn die Hefe die Eigenschaften einer guten Bäckerhefe zeigt. (Can. P. 250 753 vom 20/11. 1923, ausg. 16/6. 1925.)

OELKER.

**Soc. Ricard, Allenet & Cie.**, Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, *Entwässern von Alkohol*. (E. P. 210 761 vom 22/1. 1924, ausg. 26/3. 24. Belg. Prior. 3/2. 1923. — C. 1924. II. 405.)

OELKER.

**Max Hamburg**, Lichtenegg b. Wels (Oberösterreich), *Herstellung von Obstweinen, welche in Geruch und Geschmack Traubenweinen ähnlich sind*. Die in beliebiger Weise erhaltenen Obst- oder Beerensäfte werden durch Abdest. im luftverdünnten Raum von den flüchtigen Aromastoffen zum größten Teile befreit und dann in bekannter Weise mit Weinhefe vergoren. (Oe. P. 97 133 vom 5/7. 1923, ausg. 10/6. 1924.) OE.

**Walter Vogl und Orville Adalbert Dafert-Stensel-Timmer**, Wien, *Melioration und Trinkbarmachung von säurestichigen Weinen bezw. Obstweinen mit Ausnahme von solchen mit Essigstich, gek. dad., daß die zu behandelnden säurestichigen Fll. mit solchen in W. bezw. Wein oder Obstwein unl. Metalloxyden, Metalloxydverb. oder deren Gemischen behandelt werden, welche die Fähigkeit haben, die zu entfernenden Säuren in unl. Form zurückzuhalten*. (Oe. P. 97 134 vom 10/8. 1923, ausg. 10/6. 1924.)

OELKER.

**Rudolf Lehmann**, Wiesbaden, *Herstellung von Getränken aus Zucker*, dad. gek., daß man Monosaccharide in konz. Lsg. bei verhältnismäßig niedriger Temp. (etwa 70°) einer gelinden Einw. von Alkali unter Vermeidung einer Karamelbildung aussetzt, die entsprechend verd. Lsg. mit einer für Genußzwecke geeigneten Säure, z. B. Milchsäure, ansäuert, eine geringe Menge eines geeigneten Fruchtsaftes oder Weines hinzusetzt und die Mischung entweder einer Gärung überläßt oder sie in bekannter Weise mit CO<sub>2</sub> imprägniert. (D. R. P. 424 824 Kl. 53k vom 22/6. 1922, ausg. 4/2. 1926.) OE.



## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**Ed. Lasausse**, *Das Ausziehen der jungen eingemachten Erbsen*. Die in Büchsen eingemachten grünen jungen, noch unreifen Erbsen (petits pois de conserve) können durch Unterschiebung älterer oder reifer Erbsen verfälscht werden. Vf. hat deshalb versucht, wie MUTTELET (Ann. des Falsifications 18. 5; C. 1925. I. 2120 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 317; C. 1925. II. 98), in der chem. Zus. Anhaltspunkte für die Beurteilung des Alters der Erbsen zu finden, die er in rohem Zustande oder nach ausreichender Lagerung in eingemachtem Zustande (3 Monate bis 1 Jahr) durch Sieben in Anteile gleichen mittleren Durchmessers scheidet, deren jeder Anteil für sich untersucht wurde. Es zeigte sich zunächst bei rohen jungen Erbsen, daß enge Beziehungen zwischen dem Durchmesser u. der chem. Zus. nicht bestehen. Junge Erbsen aus denselben Schoten, also verschiedener Größe, zeigten sehr nahe übereinstimmende Beziehungen zwischen dem trocknen Extrakte einerseits u. dem Gesamt-N u. dem gesamten Stärkegehalte in % andererseits; dagegen zeigten junge Erbsen derselben Siebung, aber verschiedener Herkunft verschiedene Verhältnisse Stärke zu trockenem Extrakte u. Stärke zu Saccharose. Bei eingemachten jungen Erbsen (auf 1 kg rohe Erbsen, zweimal gesiebt,  $\frac{1}{2}$  kg Salzlake u. Erhitzen in geschlossener Büchse auf 112°) bezieht Vf. die Ergebnisse der Best. des trocknen Extrakts, der Stärke u. des Gesamt-N auf 100 Stück Erbsen (1 Jahr in Büchse gelagert); es fand sich dann, daß diese Ergebnisse für jede Siebung (Sieb Nr. 24, 26 u. 29) etwas schwankten, aber nicht in den Bereich einer anderen Siebung übergriffen; es handelt sich hierbei allerdings um Erbsen desselben Jahrgangs u. derselben Gegend. Die Ergebnisse werden im einzelnen in Tabellen zusammengefaßt gegeben u. die Verf. der Unters. kurz besprochen. (Ann. des Falsifications 19. 28—40. Nantes.) RÜHLE.

**Wm. A. Rooker**, *Die industrielle Herstellung von Pektinsirupen und gepulverten Pektinen*. Teil V. (IV. vgl. Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. 5. Heft 4. Dez. 1925.) Im vorhergehenden Teile (IV. l. c.) wurde das Ausziehen des Pektins aus Apfeltrestern eingehend erörtert; im vorliegenden Teile wird die weitere Verarbeitung der Pektinlsg. zu Sirup u. trockenem Pektin besprochen; sie wird zunächst vorgeklärt durch Zentrifugieren u. abgekühlt. Zur Hydrolyse der Stärke u. von Protein (die trockenen Trester enthalten noch 3—5,5% Protein u. 12—20% Stärke) wird die Pektinlsg. dann mit einem geeigneten Enzyme — empfohlen wird das Protoczym von JACQUES WOLF u. Co., Passaic, New Jersey, das akt. Enzym gewisser Pilze, besonders von *Aspergillus oryzae* — behandelt, wozu 20—60 Min. bei 47,8 bis 48,9° erforderlich sind. Dann muß erhitzt werden auf etwa 76,7° um das Enzym zu zerstören, weil es sonst bei der Konz. der Lsg. das Pektin selbst anzugreifen vermag. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. 5. 14—16. Hood River [Oreg.].) RÜ.

**Wm. A. Rooker**, *Die Bewertung von Pektinrohstoffen*. Die Annahme, daß je höher der Pektin Gehalt sei um so geeigneter das Rohmaterial zur Gewinnung des Pektins sei, ist nicht richtig, denn es kommt hierbei nicht nur auf die Menge, sondern auch auf die Güte des Pektins an. Vf. gibt ein Verf. als Einheitsverf., das im einzelnen Falle in geeigneter Weise dem jeweiligen Rohstoffe angepaßt werden soll. Apfeltrester sind geeigneter als Rohstoff für die Pektindarst., da Apfelschalen u. Apfelkerngehäuse weniger Pektin enthalten als die Trester von denselben Äpfeln. Apfeltrester sollten im Mittel 8—16% W. enthalten. Zur Best. des Wassergehaltes empfiehlt Vf. einen Feuchtigkeitsprüfer von MOJONNIER u. Trocknen von 1,5 bis 2 g der Probe während 5 Min. bei 57,2°. Auch ein Prüfer nach BROWN DUVEL ist brauchbar, bei dem 50 g der Probe zum Abtreiben des W. zu nehmen sind. Außerdem kann der Gehalt an W. auch durch Trocknen von 5—7,5 g bei 102—103° während 5 Stdn. bestimmt werden. Zur Best. der Gelierbarkeit werden zunächst die schädlichen in k. W. l. Pektine durch Auslaugen von 400 g Trestern in einem



gewöhnlichen kon. Perkolator entfernt. Darauf übergießt man die ausgelaugten Trester mit 3 l 0,2%ig. Milchsäurelsg., wägt das Ganze, erhitzt in 20–25 Min. auf 96,1° u. beläßt dabei 60 Min., indem man jede 10 Min. das verdunstete W. durch sd. W. bis zum Anfangsgewicht ergänzt. Dann preßt man in einer geeigneten Fruchtpresse ab, läßt den Saft abkühlen u. seiht durch Baumwolle. Der Säuregehalt des Saftes wird durch Titration bestimmt. Zur Best. der Gelierbarkeit werden je 100 g des Saftes mit 70, 80, 90, 100, 120, 130 u. 262,5 g Rohrzucker vermischt, wozu Vf. Al-Pfannen verwendet. Zum Vergleiche werden 50 g eines Vergleichseinheits-sirups mit 150 g W. u. 262,5 g Rohrzucker gemischt. Als Vergleichssirup wählt Vf. einen Sirup, von dem 100 g eine Gallerte mit 525 g Zucker bilden; die erhaltene Gallerte wiegt 866,2 g u. hat einen Säuregehalt entsprechend 0,25% Milchsäure. Die in den 8 Al-Pfannen enthaltenen Gemische werden durch Zugabe von Milchsäure auf einen Säuregehalt von genau 0,25% Milchsäure gebracht. Der Inhalt der Pfannen wird dann unter beständigem Umrühren soweit eingengt, daß auf je 100 g Zucker 165 g Gallerte kommen. Ist das eingetreten, so gießt man die h. M. in Geliertgläser, die man 24 Stdn. stehen läßt. Die dann gebildete Gallerte wird auf ihre mechan. Eigenschaften, die ihre Güte bedingen, geprüft. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. 5. 22–25. Hood River [Oregon].) RÜHLE.

**E. B. Forbes, J. August Fries und W. W. Braman**, *Der „Rein-Nährwert“ von Luzerneheu und Mehl*. Grob geschnittenes Luzerneheu hatte denselben Nährwert wie feingemahlenes Luzernemehl; die Verdaulichkeit des letzteren war um 2,2% geringer. (Journ. Agricult. Research. 31. 987–95. 1925. Pennsylvania State Coll.) TRÉNEL.

**C. F. Muttelet**, *Fortschritt zur Unterscheidung von Konserven aus aufgefrischten, getrockneten Erbsen und Konserven aus grünen Erbsen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 317; C. 1925. II. 98.) Vf. hat Konserven verschiedener Art untersucht u. festgestellt, daß die Verhältnisse Stärke zu Zucker, Stärke zu Cellulose u. in W. unl. N<sub>2</sub> zu l. N<sub>2</sub> wichtige Unterscheidungsmerkmale für Konserven aus frischen, grünen u. getrockneten, aufgefrischten Erbsen liefern. Das Verhältnis Stärke zu Zucker ist im ersten Fall 4,1–6,3, im zweiten 9,5–12,8, das von Stärke zu Cellulose einmal 3,5–5,1, im anderen Fall 7,2–8,2 u. das Verhältnis von unl. N<sub>2</sub> zu l. N<sub>2</sub> bei den grünen Erbsen 2,5–4,8 u. bei den aufgefrischten 9,4–10,6. Außerdem ist der Gehalt an Cellulose verschieden. Er beträgt bei grünen Erbsen 10,5–14,5% u. bei den anderen 7,2–8,1% jeweils auf Trockensubstanz berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 238–40.) ENSZ.

**W. L. Davies**, *Untersuchungen über Fischmehle. II. Schwankungen des wasserlöslichen Stickstoffs und des Gehaltes an wasserlöslichem Phosphor, die bei verschiedenen Verfahren der Behandlung und Lagerung vor sich gehen*. (I. vgl. S. 1621.) Proben von 5 Arten Fischmehl wurden aufbewahrt 1. während 7 Monaten in Papierbeuteln, in offenen Gefäßen u. in trockenem, w. Zustande u. 2. während 3 Wochen in feuchtem Zustande bei gewöhnlicher Temp. u. in der Wärme. Es wurden wss. Auszüge (50 g Mehl auf 350 ccm W.) der Mehle hergestellt u. untersucht auf Anfangsacidität, in W. l. N-Verbb., titrierbare Säureradikale u. Aminogruppen in alkoh. Lsgg., die aus diesen wss. Auszügen erhalten wurden, flüchtige Basen in alkoh. Auszügen u. l. Phosphate in den wss. Auszügen. Bei der kurzen feuchten Behandlung vermehrte sich die Acidität, ebenso infolge des Schimmelwachstums bei langer Lagerung. Die Zunahme des in W. l. N schwankte mit der Behandlung u. der Mehlsorte; kurze feuchte Lagerung war im allgemeinen mit einer Zunahme an l. N verbunden, die lange Lagerung verursachte im allgemeinen Abnahme des in W. l. N (bei 3 Mehlen 6–40% des ursprünglich vorhandenen Gehaltes). In einigen Fällen war fast der ganze in W. l. N auch in A. l. Bei w. trockner Lagerung trat eine Desaminierung der in W. l. Verbb. aller Mehle ein. Feuchte Lagerung vermehrte den Gehalt an flüchtigen Basen im in W. l. Anteile; bei den andern Behandlungsarten verminderte sich der Gehalt an flüchtigen, in die Luft entweichenden Basen um 1–3,6% des Gesamt-N des Mehles. Die Zunahme des



Gehaltes an l. P bei jeder Behandlung war ganz unregelmäßig, sie stand in keinem Verhältnisse mit der Anfangsacidität; w. trockene Behandlung hatte die größte Wrkg., während die andern Arten der Lagerung nur geringe Änderungen verursachten. Schimmelpilzwachstum verursachte Abnahme an l. Phosphat u. Zunahme der Anfangsacidität, hatte aber keine Wrkg. auf den Gehalt an flüchtigen Basen des wss. Auszuges. Bei feuchter Lagerung wurden alle Mehle ungesund; bei Lagerung in Beuteln wurden fetthaltige Mehle ranzig. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 25—29.) RÜHLE.

**Alfred Schneck**, *Beschreibung einiger türkischer Käse*. Die Zus. zweier Käse war (‰):

	Surke oder Djibné Nahme	Djibné Chadra 1. 2.
W. . . . .	15,0	14,6 13,8
Fettgehalt bezogen auf Trockensubstanz . . . . .	47,7	36,9 34,8
Aschengehalt bezogen auf Trockensubstanz . . . . .	11,9	15,1 11,5
CaO, bezogen auf Asche . . . . .	11,5	16,8 23,2

Die 3 Proben waren bereits stark ausgetrocknet u. hart geworden. Die Bereitungsweise, die eingehend angegeben wird, geht darauf aus, den Bruch möglichst unzerstört zu erhalten, also die Reifung nach Möglichkeit zu verhindern. Es zeigt sich dies an den geringen Mengen in W. l. N-haltiger Stoffe der beiden Käsearten, die gefunden wurden zu (‰):

	Djibné Nahme	Djibné Chadra
Gesamt-N . . . . .	4,82	4,65
in W. l. N, bezogen auf Gesamt-N . . . . .	6,64	12,91
mit P-W-Säure nicht fällbarer N, bezogen auf in W. l. N . . . . .	46,87	43,33
Ammoniak-N, bezogen auf in W. l. N . . . . .	31,25	13,32

(Milchwirtschaftl. Zentralblatt 55. 17—20. Halle a. S.)

RÜHLE.

**J. W. Stevens**, *Die Bedeutung von Lackmus, Bromkresolpurpur und Janusgrün für die Untersuchung der Knöllchenorganismen in Milchkulturen*. Vf. verfolgt die Rk.-Veränderungen, die in Milchkulturen von verschiedenen Leguminosenknöllchen eintreten. Am geeignetsten erwies sich Lackmus, um die Kulturen an ihrer Rk. zu charakterisieren. (Journ. Agricult. Research 31. 997—1000. 1925. Univ. of Wisconsin.)

TRÉNEL.

**P. Borinski**, *Ein neues Reagens zum Nachweis der Peroxydase in der Milch*. Vf. gibt die Herst. eines Peroxydasenreagens aus Guajakharz an, das durch Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sofort brauchbar u. für prakt. Zwecke lang genug haltbar ist. Es eignet sich auch zum Nachweis von Blut; der Zusatz von altem Terpentinöl erübrigt sich. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 281—83. Berlin.)

JUNG.

**Kellogg Company**, Battle Creek, Michigan, übert. von: **John Leonhard Kellogg**, Battle Creek, Michigan, *Nährmittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man Kleie mit Dampf unter Druck kocht u. der M. während des Kochens geeignete Gewürze zusetzt. (A. P. 1 569 861 vom 28/11. 1922, ausg. 19/1. 1926.)

OELKER.

**Richard Fanto und Max Daniek**, Wien, *Vitaminhaltiges Kindermehl*, welches dadurch erhalten wird, daß in bekannter Weise bereitetes Kindermehl mit trockenen Vitaminstoffen oder solche enthaltenden Siccumextrakten vermengt wird, oder daß das Kindermehl mit aus geeigneten Pflanzenteilen gewonnenen vitaminhaltigen Säften befeuchtet und dann vorsichtig getrocknet wird. (Oe. P. 99 688 vom 22/11. 1923, ausg. 10/4. 1925.)

OELKER.

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

**Walter Obst**, *Flüssige Seifen*. Beschreibung der Herst. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 89—90.) JUNG.

**G. Knigge**, *Abietinsäure aus Kiefernöl*. Vf. stellte *Abietinsäure* aus „Pflanzenfettsäure H“, schwed. Harzöl, durch Absaugen der Krystalle u. Umkrystallisieren dar. Nach einem Vers. eignet sich die abfiltrierte techn. *Abietinsäure* zur Seifenherst. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 88—89. Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

**G. I. Finch und A. Karim**, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Seifenkochen*. Eine Probe des Reaktionsgemisches wird soweit auf ein bekanntes Vol. mit W. verd., daß in der Lsg. etwa 2—3% der Probe vorhanden sind; dann sättigt man einen gewissen Teil (25 ccm) der Lsg. mit festem neutralem NaCl, das Seife u. Fett ausfällt, während freies Alkali, soweit es mit dem Nd. nicht niedergelassen worden ist, in Lsg. bleibt. Man titriert dann mit Säure u. Phenolphthalein als Indicator, gibt nahe am Endpunkte Leichtpetroleum zu, wodurch das niedergelassene freie Alkali in Freiheit gesetzt wird, u. titriert zu Ende. Einen andern Teil der Lsg. titriert man mit Säure u. Methylorange als Indicator u. erhält das Gesamtalkali. Der Unterschied gibt das gebundene Alkali u. damit, da von früheren Analysen her die zum Verseifen erforderliche Menge Alkali bekannt ist, den Umfang der in der vorliegenden Probe eingetretenen Verseifung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 35—36. London.) RÜHLE.

**H. Kreis**, *Ein neuer Wasserbestimmungsapparat*. Vf. bringt die Abbildung eines noch etwas einfacheren App. als der von NORMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 380; C. 1925. II. 365) angegebene (Herst.: E. KELLER, Basel) u. empfiehlt die Verwendung von *Toluol*. BESSON (Chem.-Ztg. 41. 346; C. 1917. I. 1045) nennt Vf. irrtümlich als denjenigen, der Xylol vorgeschlagen hat (vgl. KREIS, Chem.-Ztg. 32. 1042; C. 1908. II. 1831). (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 33—34. Basel.) JUNG.

**F. F. Shelley**, *Der Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl*. Ist heutzutage nach POWELL (vgl. S. 266) mit der Ggw. von *Stearinsäure* in Olivenöl zu rechnen, so ist dies ein weiterer Grund für das Auftreten von Ndd. oberhalb 16 oder 17° bei der von LÜERS abgeänderten Bellierschen Probe. (Vgl. auch RICHMOND, POWELL u. CAULKIN, Analyst 50. 285; C. 1925. II. 1500.) (Analyst 50. 498.) RÜHLE.

**G. D. Elsdon und Percy Smith**, *Die Bestimmung von Palmkernfett und Butterfett in Margarine*. Die früheren Bestst. von Cocosfett u. Butterfett in Margarine (Analyst 50. 53; C. 1925. I. 2265) sind auf *Palmkernfett* ausgedehnt worden. Die Ergebnisse werden gegeben. (Analyst 51. 72—76.) RÜHLE.

**Karl Friedrich Wilhelm**, Stralsund, *Entfernung von Fettsäuren, Harzen, Bitterstoffen und Schleimstoffen aus Ölen und Fetten*, dad. gek., daß die Öle oder Fette mit einem Fettsäure-, aber nicht Neutralöl lösenden, mit W. mischbaren Stoff, wie z. B. A., unter Zusatz von NH<sub>3</sub> behandelt werden. — Beim Stehenlassen der Mischung tritt eine glatte Trennung des Neutralöls von der Mischlg. ein, aus welcher eine fast reine Fettsäure durch Dest. gewonnen werden kann. (D. R. P. 425 124 Kl. 23a vom 25/12. 1923, ausg. 10/2. 1926.) OELKER.

**Laval Separator Co.**, New York, übert. von: **Cyrus H. Hapgood**, Nutley, N. J., und **George F. Mayno**, East Orange, N. J., *Reinigen von vegetabilischen Ölen*. (Can. P. 251 504 vom 28/6. 1924, ausg. 7/7. 1925. — C. 1925. II. 1906.) OELKER.

**Naamlooze Vennootschap „Anton Jurgens Vereenigde Fabrieken“**, Oss, Holland, *Reinigung und Geruchlosmachung von Ölen und Fetten*, 1. dad. gek., daß bei der bekannten Behandlung mit Wasserdampf oder indifferenten Gasen (ausgenommen H<sub>2</sub>), gegebenenfalls auch im Vakuum, gleichzeitig pulverförmige Oxyde, bas. Carbonate



oder Silicate der Schwermetalle, allenfalls auch fein verteiltes Fe oder Bleicherden als Zusatzstoffe verwendet werden. — 2. dad. gek., daß man die genannten Stoffe in bekannter Weise auf einen indifferenten Träger niederschlägt. (Oe. P. 96 154 vom 7/4. 1921, ausg. 25/2. 1924.) OELKER.

**Camillo Melhardt**, Tutzing, Oberbayern, *Destillation von Ölen, flüssigen Fetten, Kohlenwasserstoffgemengen o. dgl.* Die Öle etc., welche zum Teil aus auch ohne Temperaturerhöhung flüchtig verdenden Körpern bestehen, werden zwecks Abkürzung der Destillationsdauer und schärfster Trennung von den anderen Bestandteilen bis zur Erschöpfung durch W. oder diesen gleichkommende schwache Salzlsgg., die zwischen porösen Körpern in heftigem Sieden gehalten werden, hindurchgedrückt. — Ein zu langes Verweilen des Destillationsgutes im Destillationsgefäß wird vermieden. (D. R. P. 424 678 Kl. 23b vom 18/1. 1925, ausg. 11/2. 1926.) OELKER.

**N. V. Sallandsche Vloerzeil- & Linoleumfabriek**, Wijke, Holland, *Oxydieren von Leinöl.* (Holl. P. 13 885 vom 28/4. 1922, ausg. 16/11. 1925. — C. 1926. I. 1734 [P. W. H. J. V. DE WAEL Schwz. P. 101617].) FRANZ.

**Gerhard Piorkowski**, Berlin, *Herstellung einer desinfizierenden Seife.* Einer hochprozentigen festen oder salbenartigen Spiritusseife werden sauerstoffabgebende Stoffe, wie Persulfate, Perborate, Alkaliperoxyde, Magnesiumperoxyd usw. zugesetzt. — Die Seife soll in erster Linie zur völligen Keimfreimachung der Hände dienen. (D. R. P. 425 178 Kl. 23e vom 11/5. 1924, ausg. 12/2. 1926.) OELKER.

**Grigori Petrow**, Moskau, *Trennen oxydierter von nichtoxydierten Fettsäuren.* Man löst die Mischungen dieser Säuren in A. oder CH<sub>3</sub>OH u. extrahiert die Lsgg. mit organ. Lösungsmm. (Bzn., aromat. KW-stoffe, wie Bzl., Toluol, Xylol, Terpentin usw.), in denen die nichtoxydierten Fettsäuren l., die oxydierten unl. sind. (E. P. 212 990 vom 20/12. 1922, ausg. 17/4. 1924.) KAUSCH.

**Vapo Products Co., Inc.**, übert. von: **Carl T. Wiese**, Sand Point, Idaho, *Reinigungsmittel für gefärbte Gewebe usw.*, bestehend aus einer Seifenbase (19 Pfd. verseiftes Baumwollsamöl u. 2½ Gallonen W.), einer Sassafras- u. Seifenrindenlsg. (1 Pfd. Sassafras, 8 Unzen Seifenrinde u. 2½ Gallonen W.), Bleicherde, 1 Quart W., Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Natriumsalicylat (gel. in 1 Quart W.) u. 5 Pfd. Borax. (A. P. 1 571 829 vom 9/10. 1922, ausg. 2/2. 1926.) KAUSCH.

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

**Eduard Herzinger**, *Das Mercerisieren der Baumwollstücke.* Das Arbeiten mit NaOH-Lsg. von 25—30° B. unter rollendem Druck auf der Krabbmaschine ist geschildert. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 64—65.) SÜVERN.

**A. Le Moine**, *Die Bedingungen, unter denen sich Gespinnstfasern von selbst entzünden können.* In sachgemäß behandelter Baumwolle kann nicht so viel oxydierbares Öl vorkommen, daß eine Selbstentzündung eintreten kann, auch eine Funkenbildung durch Hertzsehe Wellen u. die Metallteile der Ballenumschnürungen kann eine Entzündung von Baumwolle nicht bewirken. Verss. von HENRY über diesen Punkt werden mitgeteilt. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 222. 252—54. Nach Bull. Soc. Ind. de Rouen.) SÜVERN.

**Alexander Robert Urquhart** und **Alexander Mitchell Williams**, *Die Feuchtigkeitsverhältnisse von Baumwolle. Wasserabsorption von Baumwollen verschiedener Herkunft.* (Vgl. S. 1735.) Die Abweichungen in der Hygroskopizität verschiedener Rohbaumwollen, die frühere Bearbeiter beobachtet haben, treten nicht mehr so stark auf, wenn durch Kochen mit W. eine teilweise Reinigung vorgenommen wird. Es ist wahrscheinlich, daß die reinen Cellulosen verschiedener Baumwollen nur wenig von-

einander abweichen. Das Entfernen von Nichtcellulosen ist von einer Herabsetzung der Hygroskopizität begleitet, weitere Herabsetzung der Hygroskopizität zeigt das gefärbte Gut, sie kann nicht durch die Aufnahme nichthygroskopischer Stoffe durch die Baumwollfaser erklärt werden. (Journ. Textile Inst. 17. T. 38—45.) SÜVERN.

**K. Stephan**, *Die Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier*. Vf. pflichtet der Meinung ALBRECHTS (S. 1902) bei, daß die vorgeschlagenen Verff. zu teuer sind. Ein Bedürfnis der Verarbeitung von Altpapier auf Zeitungspapier liegt jedoch vor. Eine vom Vf. hergestellte tiefschwarze beständige Farbe, die mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ausgebleicht werden kann, ermöglicht die Aufarbeitung mit geringen Unkosten. (Chem.-Ztg. 50. 137. Charlottenburg.) JUNG.

**K. Stephan**, *Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier*. Ein Nacharbeiten des von BERL u. PFANNMÜLLER (vgl. S. 271) vorgeschlagenen Verf. führte zu keinem befriedigenden Resultat. Das Verf. ist nicht rentabel. Nach dem Verf. des Vfs. (vorst. Ref.) wird mit einer Farbe aus Braunstein u. organ. Farben, die mit  $\text{SO}_2$  entfärbt werden kann, gedruckt. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 269—70. Charlottenburg.) JUNG.

**Eugene C. Bingham, Guy F. Rolland und Guido E. Hilbert**, *Sulfitcelluloseablauge als Schutzkolloid*. Gereinigte Sulfitcelluloseablauge hat vermöge ihres Gehaltes an Saponinen eine stark oberflächenspannungsniedrigende Wrkg., weshalb sie die Seife da, wo diese aus chem. Gründen nicht angewendet werden kann, zu ersetzen vermag. Sie ist vieler Anwendungsmöglichkeiten fähig; so in der Ton-, Graphit- u. Linoleumindustrie, ferner als Schmiermittel wegen ihrer hohen Adhäsion für viele Stoffe. (Ind. and Engin. Chem. 17. 952—53. 1925.) RIESS.

**Compagnie Générale des Industries Textiles und E. C. Duhamel**, Roubaix, *Reinigen von Faserstoffen*. Bei der Verwendung von Wollwaschlaugen zum Reinigen von Rohwolle setzt man der Fl. fäulnisverhindernde Stoffe, wie Thymol, Chlf. oder KCN zu. (E. P. 240 499 vom 8/9. 1924, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 7/9. 1923.) FRANZ.

**Ernst Löwenstein**, Wien, *Verfahren, um Stoffe aller Art ungezieferwidrig zu machen*. Man bestreicht oder trinkt die Stoffe mit Lsgg. von Chinin, dessen Salzen oder Derivv. (Oe. P. 99 430 vom 22/12. 1923, ausg. 10/3. 1925.) FRANZ.

**Compagnie Générale des Industries Textiles und E. C. Duhamel**, Roubaix, Frankreich, *Waschen von Faserstoffen*. Vom Wollfett gereinigte Wolle wird mit gereinigter Wollwaschlauge von 4° Bé behandelt, hierdurch wird die Weichheit, Festigkeit u. Elastizität der Wollfaser erhöht; die bei der Reinigung von Wolle gewonnene Wollschweißblauge wird durch eine zweistufige Schleuder gereinigt. (E. P. 240 477 vom 8/9. 1924, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 7/9. 1923.) FRANZ.

**Compagnie Générale des Industries Textiles und E. C. Duhamel**, Roubaix, Frankreich, *Waschen von Faserstoffen*. Rohwolle wird zuerst mit Wollwaschlauge von 4° Bé u. dann mit einem Seifenbad behandelt. (E. P. 240 482 vom 8/9. 1924, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 7/9. 1923.) FRANZ.

**Millard Brandt**, Tamaqua, Pa., *Wasser- und feuersicheres Papier*. Man behandelt das Papier mit geeigneten Salzen, z. B. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , um es feuerfest zu machen, u. überzieht es dann mit einer wasserundurchlässigen Schicht, z. B. Kautschuk. (Can. P. 251 843 vom 24/1. 1925, ausg. 21/7. 1925.) OELKER.

**West Virginia Pulp and Paper Company**, New York, übert. von **Viggo Drewsen**, Larchmont, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Sulfitablaugen*. — Man konz. die Fl. im Vakuum bis zu einem Wassergehalt von etwa 50%, setzt 25—75% gepulverten Kalk hinzu und unterwirft das Prod. der trockenen Dest. in Ggw. von überhitztem Wasserdampf, wobei Aceton, Methylalkohol u. andere flüchtige Stoffe erhalten werden.



Der Retortenrückstand wird dann verascht, aus der CaS und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthaltenden Asche das letztere ausgelaugt, der Rückstand mit CO<sub>2</sub> enthaltenden Ofengasen behandelt, wodurch das CaS in CaCO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S übergeführt wird, letzteres zu SO<sub>2</sub> verbrannt u. diese zur Umwandlung des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> verwendet, das zur Herst. neuer Kochlauge benutzt wird. Aus dem zurückbleibenden CaCO<sub>3</sub> wird durch Brennen CaO erzeugt, der ebenfalls wieder in dem Prozeß Verwendung finden kann. (Can. P. 252 010 vom 11/6. 1923, ausg. 21/7. 1925.) OELKER.

**Walter Marcus**, Wien, *Dauerwäsche*. Die aus Celluloid oder dergl. bestehende Dauerwäsche wird an den Stellen, die durch Biegen usw. besonders in Anspruch genommen werden, mit einer Weichmachungsfl. behandelt, die an der Oberfläche wieder ausgewaschen wird, so daß das Weichmachungsmittel nur innerlich wirksam bleibt. (Oe. P. 96 271 vom 23/5. 1921, ausg. 10/3. 1924.) FRANZ.

**Henry Dreyfus**, London, übert. von: **Charles Wilfred Palmer** und **William Whitehead**, Spondon bei Derby, *Kunstseidefäden*. (Can. P. 252 227 vom 6/2. 1923, ausg. 28/7. 1925. — C. 1924. II. 1297.) KAUSCH.

**Henry James Hands**, Chiswick, Middlesex, *Nitrocelluloseschichten, -filme usw.* Schichten oder Filme von Cellulose aus Viscose, Kupferoxydammoniakcelluloselsgg., ZnCl<sub>2</sub>-Lsg., organ. Cellulosederivv. werden auf beiden Seiten mit einer dünnen Nitrocelluloseschicht überzogen. (E. P. 243 032 vom 17/5. 1924, ausg. 27/12. 1925.) FRANZ.

**G. Schicht**, Aussig a. E., und **A. Eisenstein**, Schreckenstein b. Aussig, *Linoleum*. Man vermischt die Rohstoffe in solchen Mengenverhältnissen miteinander, daß das erhaltene Gemisch gerade noch pulverförmig ist; das Gemisch wird dann nach den üblichen Verff. oxydiert, wobei man die Temp. über 70°, jedoch unterhalb der Verkohlungstemp. hält, die frei werdende Wärme kann zum Oxydieren von frischem Leinöl verwendet oder durch Zusatz von Korkmehl herabgesetzt werden. Man erhitzt z. B. Ölfirnis mit Harz u. vermischt diese Mischung in einer Mischvorr. mit Holzmehl u. einer Mineralfarbe bei etwa 150°; sobald die Rk. einsetzt, wird das Erhitzen unterbrochen u. neue Mengen von dem Ölharzgemisch zugesetzt, schließlich wird der Rest des Ölharzgemisches, des Holzmehles u. der Mineralfarbe zugesetzt. (E. P. 242 832 vom 3/2. 1925, ausg. 10/12. 1925.) FRANZ.

**Rudolf Schwartz**, Wien, *Herstellung von Kunsthorn und ähnlichen Massen*. Man verwendet hierzu in W. l. Blutmehl; es wird mit W. zu einer Paste angerührt, heiß gepreßt u. in der Presse erkalten gelassen, hierauf wird mit CH<sub>2</sub>O nachbehandelt u. getrocknet. (Oe. P. 95 806 vom 23/11. 1921, ausg. 25/1. 1924.) FRANZ.

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

**C. H. S. Tupholme**, *Verkohlung von Seetalgen*. Die Algen werden lufttrocken in horizontalen Retorten bei 600° verkocht. Es entsteht dabei 40% Kohle mit einem Aschengehalt von 64,26%. Dieser Aschengehalt wiederum enthält 71,92% l. Salze mit einem Gehalt von 2—2,5% NaJ u. 23,8—24,2% KCl. Außerdem entstehen Gase, welche anfangs viel CO<sub>2</sub> enthalten. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt sinkt nach etwa 30 Min. beträchtlich. Die dann entstehenden Gase können weiter verbrannt werden. Der gebildete Teer ist eine schwarze, viscose Fl., hat die D.<sub>15</sub> 1,048. Bei seiner Dest. gehen bei 200° 14% (D.<sub>15</sub> 0,885), zwischen 200° u. 250° 20,9% (D.<sub>15</sub> 0,954), zwischen 250° u. 300° 16% (D.<sub>15</sub> 0,978), zwischen 300° u. 315° 12,8% über, während 35,5% Pech zurückbleiben. Mit NaOH können 12,2% u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 11,2% ausgezogen werden. Zur Heizung der Retorten können außer dem Gas auch die nach der Extraktion der l. Stoffe verbleibende Kohle u. der Teer verwandt werden. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 81—82. London.) ENSZLIN.

**Gustav Keppeler** und **Jürgen Schmidt**, *Über die Ölkreide bei Heide i. Holstein*. Ein Vers., das Öl aus der Heider Ölkreide durch Auflösen der Kreide in HCl zu isolieren, schlug infolge mangelhafter Benetzbarkeit fehl. Mit Bzl. wurden 80% des

Gehaltes als schwarzes hochviscoses u. stark ungesätt. Öl gewonnen. Das durch Schwelen mit bis zu 89% Ausbeute erhaltliche grüne Öl mit rotbrauner Fluoreszenz ist hingegen nur wenig viscos u. enthält nur 50–60% ungesätt. Anteile. Der Benzingerhalt der Schwelöle beläuft sich auf 2–6% (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 220–24.) HEIMANN.

**N. Zelinsky**, *Künstliche Naphtha aus Balchasch-Sapropeliten. Beitrag zur Hypothese über die organische Entstehung des Erdöls*. Vf. untersuchte den „Elaterit“ vom Balchasch-Distrikt, den er als einen Sapropelit von pflanzlicher Herkunft u. ohne direkte Beziehung zu Naphtha erkannte. Es ist eine trockene elast. M. von charakterist. Wachs- u. Talggeruch mit einem Gehalt von 96% an organ. Substanz. Bei 110° entweichen 1,8% W., es bleiben bei der Verbrennung 4% Asche. Die organ. Substanz enthält 73,76% C, 10,91% H, 1,03% S, 0,56% N, Spuren P u. 13,74% O. Mit Lösungsmm. konnten bis zu 42,1% organ. Substanz extrahiert werden, in der über 40% freie Säure und, einschließlich der gebundenen, 60% Gesamtsäure, auf Stearinsäure umgerechnet, enthalten waren. Bei der trockenen Dest. des Sapropelits entstanden aus 4930 g Rohmaterial 2810 g (57%) eines fl. Kondensats (Teer) einschließlich des enthaltenen u. entstandenen W. Der Teer war beweglich u. von intensiv granatroter Farbe u. spezif. Gew. 0,82. Daneben blieben 1190 g = 24% fester Rückstand, aus dem durch nochmalige Dest. noch 307 g = 6,2% Teer sich erzielen ließen. Dabei verblieben 795 g = 16% Koks.

Aus den (nach Abzug von 562 g pyrogenet. H<sub>2</sub>O verbleibenden) 2248 g Teer der primären Zers. wurde durch Dest. u. Raffination eine Ausbeute von 383 g oder 12,6% bis 150° sd. Bzn.-KW-stoffe = 7,8% des Sapropelits u. 1228 g = 54,6% schwererer, dem Petroleum entsprechender KW-stoffe (Kp.<sub>760</sub> 150°–Kp.<sub>20</sub> 200°) = 26% des Sapropelits erzielt. Aus den Ölen der sekundären Zers. wurden noch so viel schwere KW-stoffe gewonnen, daß die gesamte Petroleumfraktion sich auf 60% belief. Das leichte Bzn. bestand überwiegend aus gesätt. KW-stoffen der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, die Petroleumfraktionen, deren höchste Anteile zu festen Paraffinen erstarrten, zeigten eine Zusammensetzung entsprechend C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. (Brennstoffchemie **6**. 365–69. 1925.) BÜRNSTEIN.

**International Coal Products Corporation**, New York, *Herstellung von Brennstoff*. Zwecks Erzeugung von dichtem u. festem Koks aus Kohlen mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, wird nicht backende Kohle, die reich ist an flüchtigen Bestandteilen, mit einem aus einer ebensolchen nicht backenden Kohle u. Weichpech bestehenden Zuschlag, dessen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen etwa 11–20% des Gewichtes der ganzen M. beträgt, gemischt, brikettiert u. verkocht. (Oe. P. **96 138** vom 16/6. 1920, ausg. 25/2. 1924. A. Prior. 18/2. 1918.) OELKER.

**Rudolf Tormin**, Düsseldorf, *Herstellen eines stückigen oder geformten Brennstoffes aus Koks*. — Koksgrus wird zerkleinert, durch Erhitzen getrocknet, dann mit Teer oder einem anderen geeigneten Bindemittel innig gemischt u. schließlich in beliebiger Weise geformt oder zu Stücken zusammengeballt. Dem trockenen Koks können Braunkohle oder feinkörniger Grudekoks, oder beide zugemischt werden. (D. R. P. **424 982** Kl. 10b vom 19/10. 1924, ausg. 8/2. 1926.) OELKER.

**L. G. Wilkening**, Biebrich a. Rh., *Behandlung von Torf o. dgl.* Torf, Marschboden o. dgl., bezw. Mischungen derartiger Stoffe werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von borsäuren oder phosphorsäuren Salzen mit der verd. wss. Lsg. eines Alkali- oder Ammoniumhalogenids, z. B. LiCl, getränkt u. dann ausgepreßt. Die Behandlung verleiht dem Torf usw. wasserabweisende Eigenschaften u. macht ihn feuersicher. (E. P. **244 716** vom 2/10. 1925, Auszug, veröff. 10/2. 1926. Prior. 17/12. 1924.) KÜHLING.



**British Thomson-Houston Co., Ltd.**, London, übert. von: **Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston**, Paris, *Imprägnieren von Schiefer*. Schiefer wird zur Entfernung der Feuchtigkeit einem Vakuum unterworfen u. dann mit Leinöl, Firnis, Harzen, Chlorderiv. des Naphthalins oder dergl. imprägniert; die Imprägnierungsmittel werden dann durch Oxydation, Polymerisation, Trocknen usw. in den festen Zustand übergeführt; der so behandelte Schiefer soll als *elektrisches Isoliermittel* dienen. (E. P. 243 709 vom 16/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 29/11. 1924.) FRANZ.

**Maschinenfabrik Oerlikon**, Oerlikon, Schweiz, *Konservierung des Öles in Ölkesseln elektrischer Apparate*. 1. dad. gek., daß das Öl mit „oktaedrischem“ Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) in Berührung gebracht wird. — 2. dad. gek., daß Faserstoffe mit h. gesättigter Boraxlsg. getränkt, getrocknet u. im elektr. App. angebracht werden. — Im Öl gebildete Säuren werden neutralisiert, ohne daß das Öl selbst angegriffen wird, wie dies z. B. bei Zusatz von Alkalien u. Ätzalkalien der Fall ist. (D. R. P. 425 051 Kl. 23c vom 6/5. 1924, ausg. 11/2. 1926. Schweiz. Prior. 14/4. 1924.) OELKER.

**Merco Nordstrom Valve Company**, übert. von: **Sven Johan Nordstrom**, San Francisco, Calif., *Schmiermittel*, welches aus 32% harter Seife, 52% weicher Seife, 4% Graphit u. 12% Glycerin besteht. Das Schmiermittel ist in Gasolin unl. (Can. P. 251 988 vom 11/6. 1924, ausg. 21/7. 1925.) OELKER.

**August Baumann**, Coburg, *Trocknen von Hölzern*. Die Hölzer werden der Einw. feuchtwarmer Luft ausgesetzt, der flüchtige Stoffe beigemischt sind. Diese flüchtigen Stoffe sollen in die Poren des Holzes eindringen, die im Holz vorhandenen Eiweißstoffe zum Gerinnen bringen u. diese sollen die Gerbstoffe, Harze u. Salze des Holzes einschließen. Gleichzeitig wird die Feuchtigkeit des Holzes ausgetrieben. Die Erzeugnisse sollen den naturtrockenen Hölzern gleichen. (Schwz. P. 111 171 vom 18/8. 1924, ausg. 1/8. 1925.) KÜHLING.

**Carl Fischer**, Berlin, *Ausschleifen von stark porösen Hölzern vor dem Beizen*, dad. gek., daß die Holzflächen mit einer kombinierten Bürste, bei der Borsten u. Metallfeindrahtborsten abwechselnd in der Längsrichtung reihenweise eingesetzt sind, bearbeitet werden. — Die bisher schwer zu beizenden Poren der Hölzer, besonders Eichenhölzer, werden geöffnet u. die Holzstruktur geklärt u. gehoben. (D. R. P. 424 470 Kl. 38h vom 24/2. 1925, ausg. 23/1. 1926.) KÜHLING.

**Anton Braun**, Wien, *Herstellung von Zedernholzersatz*. Weichhölzer, wie Holz der Erle, Linde u. Fichte, werden 6—10 Stdn. unter 5—6 Atm. Druck der Einw. von Naßdampf ausgesetzt u. dann  $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. mit überhitztem Dampf von 200—250° behandelt. (Oe. P. 99 213 vom 28/4. 1924, ausg. 10/2. 1925.) KÜHLING.

**Gebr. Himmelsbach A.-G.**, Freiburg i. B., *Konservierung von Hölzern nach dem Eintauchverfahren*. Beim Kyanisieren werden die Laugen auf mehr als 40° erwärmt u. zwangsläufig durch die zur Aufnahme des Holzes bestimmten Tröge geleitet. Das Verf. verläuft rascher als das mit nicht erwärmter ruhender Lauge arbeitende u. kann auch im Winter ausgeübt werden. (Schwz. P. 112 049 vom 22/1. 1925, ausg. 1/10. 1925 u. F. P. 592 932 vom 5/2. 1925, ausg. 12/8. 1925. D. Prior. 11/10. 1924.) KÜHL.

**Carl Schmittutz**, Bad Kissingen, *Verfahren zum Imprägnieren lebender Bäume*. Man bohrt den Baumstamm an einigen Stellen an, kappt die Baumkrone oder die Zweige u. führt unter so hohem Druck in die Bohrungen die Imprägnierfl. oder die Farbstofflsg. ein, daß der natürliche Saft des Baumes völlig ausgetrieben u. durch die fremde Fl. ersetzt wird. — Der Saft tritt hierbei an den Zweigenden in Form eines feinen Strahls aus. Der anzuwendende Druck richtet sich je nach der Dicke des Baumstammes. Innerhalb  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. ist die Imprägnierung völlig durchgeführt. Das Verf. gestattet die Gewinnung wertvoller Säfte, wie von Gummi-, Fichten-, Eucalyptus- oder Birkenbäumen. Besonders wertvoll ist es für die Gewinnung von Kaut-

*schukmilch*, da es das restlose Austreiben des Saftes vor dem Fällen der Gummibäume ermöglicht. (A. P. 1564 141 vom 11/10. 1924, ausg. 1/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Andreas Zwenig**, Mallnitz (Kärnten), *Herstellung von Bügelkohlenziegeln* aus Holzkohlengries unter Beimengung von  $\text{KNO}_3$  u. Zement, dad. gek., daß zu 100 Gewichtsteilen Hartkohlengries, 1,5 Gewichtsteile  $\text{KNO}_3$ , 12—14 Gewichtsteile Portlandzement, 9 Gewichtsteile Sand u. 19 Gewichtsteile W. zugesetzt werden, worauf nach Durchmischung die M. in an sich bekannter Weise zu Ziegeln gepreßt u. getrocknet wird. (Oe. P. 96 984 vom 23./1. 1923, ausg. 26/5. 1924.) OELKER.

**Fuel Development Corporation**, Wilmington, Del., übert. von: **Grant Hammond**, New Haven, Connecticut, *Brennstoff*, insbesondere für Verbrennungskraftmaschinen, welcher aus Petroleum, einem leicht entzündlichem KW-stoff, Aceton, Butylalkohol u. Glycerin besteht. (A. P. 1570 059 vom 17/6. 1922, ausg. 19/1. 1926.) OELKER.

**Fuel Development Corporation**, Wilmington, Del., übert. von: **Grant Hammond**, New Haven, Connecticut, *Brennstoff* für Explosionsmotoren u. dgl., welcher aus 40—50 Teilen Petroleum, 50—60 Teilen Gasolin, 1—4 Teilen Butylalkohol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) u. 3—12 Teilen Bzl. besteht. (A. P. 1570 060 vom 3/5. 1923, ausg. 19/1. 1926.) OE.

**General Motors Research Corp.**, übert. von: **Dayton-Wright Co.**, übert. von: **Thomas Midgley, jr.**, Dayton, Ohio, *Motortreibmittel*. (Can. P. 251 325 vom 23/6. 1919, ausg. 30/6. 1925. — C. 1924. II. 2108.) OELKER.

**Siemens & Halske A.-G.**, Siemensstadt, übert. von: **Max Moeller**, Berlin, *Analyse von Abgasen*. (A. P. 1562 243 vom 22/11. 1924, ausg. 17/11. 1925. — C. 1925. I. 2458.) KÜHLING.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**W. D. Bancroft**, *Kolloidchemie in der Gerberei*. Entschiedene Stellungnahme gegen die von PROCTER, von WILSON u. von BOGUE vertretene Ansicht, daß sich bestimmte chem. Verbb. zwischen Gerbstoff u. Haut bilden. Besonderer Hinweis auf färber. Vorgänge, bei welchen — mit Ausnahme der „Diazotierung der Wolle“ — man niemals von chem. Verbb. zwischen Farbstoff u. Faser sprechen könne. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 565—73. 1925.) GERNGROSS.

**Leopold Pollak**, *Neue Gerbmateriale und Hilfsstoffe für die Lederindustrie*. Besprechung von Zus. u. Wrkg. von *Anti-oxydul*, *Pellastol C* u. *N* der Farb- u. Gerbstoffwerke C. FLESCII jr., Frankfurt a. M. Sie enthalten im wesentlichen sulfurierte Öle, die Pellastole außerdem Mineralöle. (Gerber 51. 213—14. 1925.) GERNGROSS.

**Arthur W. Thomas und Stuart W. Foster**, *Der zerstörende und erhaltende Effekt von Neutralsalzen auf Hautsubstanz*. Die hydrolyt. Wrkg. von verschiedenen konz. Neutralsalzlsgg. ordnet sich in die Reihe:  $\text{NaBr} > \text{CaCl}_2 > \text{LiCl} > \text{NaJ} = \text{MgCl}_2 > \text{KCl} = \text{NaCl} > \text{H}_2\text{O} > \text{MgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Danach sind  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{MgCl}_2$ , die im Handels-NaCl enthalten sind, stark lösend, Mg u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  am besten konservierend. Es wird erwogen, das gebräuchliche NaCl durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Einsalzmittel zu ersetzen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1162—64. 1925. New York, Columbia Univ.) GERNGROSS.

**K. H. Gustavson**, *Die Einwirkung von Natriumchlorid auf die Wasserstoffionenkonzentration und Stabilität gegen Alkali von Chromchloriden*. Zugabe kleiner Mengen NaCl erniedrigt die  $[\text{H}^+]$ , während größere Mengen sie stark erhöhen; dies um so deutlicher, je verdünnter u. je basischer die Brühe ist. Die Ausflockungszahl u. Ausflockungsbasisizität werden durch NaCl-Zusatz beträchtlich vermindert, besonders bei verd. u. stark bas. Brühen. Die anfängliche Erniedrigung der  $[\text{H}^+]$  u. Ausflockungszahl durch NaCl wird durch die Stabilisierung von Cl in der koordinativen Sphäre erklärt, während die spätere Erhöhung der  $[\text{H}^+]$  auf die Hydratation des NaCl u. die dadurch verursachte Konz.-Erhöhung zurückgeführt wird. (Ind. and Engin. Chem. 17. 945 bis 952. 1925.) RIESS.



**K. H. Gustavson**, *Aufnahme der Bestandteile der Chrombrühen aus hochkonzentrierten Chromlösungen durch Hautsubstanz*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. dehnt seine Untersuchungen auf Brühen mit mehr als 100 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro Liter aus. Bei allen Brühen fällt die Cr-Aufnahme mit steigender Konz. Die 50% bas. Brühe zeigt drei Maxima der Cr-Aufnahme bei 17–20, 140 u. 193 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro Liter, die Vf. aus der Wrkg. 1-, 2- u. 3-wertiger Cr-Kationen erklärt. Bei den beiden letzteren Konz. hat die Aciditätskurve der Cr-Kollagenverb. Minima. Die Ergebnisse werden durch das Zusammenwirken von chem. Rk. u. Niederschlagsbildung entgegengesetzt geladener Cr-Komplexe u. Protein erklärt. (Ind. and Engin. Chem. 17. 823–26. 1925.) **RIESS.**

**Ivanovič Berestovoj und Liboslav Mäsner**, *Die Extraktion des Chrom aus Chromleder durch Seignettesalz*. (Gerber 52. 23–25. — C. 1926. I. 1091.) **GERNGROSS.**

**Gust. Klemp**, *Grundzüge der Technologie des Leders*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Ledersorten u. vergleicht deren chem. u. physikal. Eigenschaften miteinander. Schließlich werden verschiedene Gerbtheorien besprochen. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan 2. 262–64. 1925.) **RIESS.**

**Spingbok**, *Die Fabrikation von Futterledern*. Mitteilung von Verff. u. Rezepten. (Le Cuir Technique 17. 336–38. 354. 1925.) **GERNGROSS.**

**John Arthur Wilson und Guido Daub**, *Aspergillus niger, ein gewöhnlicher Schimmel, der auf dem Leder schwarze Flecken erzeugt*. Vf. beschreibt Wesen u. Wachstum des Aspergillus niger in Reinkultur. Er wächst in saurer Lsg. u. besonders gut auf Cr-Leder. Alkali hindert das Wachstum. Zur Bekämpfung kann Chlor dienen, das schon in wss. Lsg. von 1:50 000 in 10 Min. alle Sporen tötet; HgCl<sub>2</sub> u. Formol sind viel weniger wirksam. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 400–05. 1925.) **RIESS.**

**G. R. A. Short**, *Quebrachorinde*. Zusammenstellung vorwiegend botan. Literatur. (Pharmaceutical Journ. 116. 103–04.) **GERNGROSS.**

**Leopold Pollak**, *Über die Verwendung synthetischer Gerbstoffe*. Es ist besonders auf Kalkfreiheit der Blößen Wert zu legen. Als bestes Präparat wird Gerbstoff F (B A S F) bezeichnet. (Gerber 52. 1–3.) **GERNGROSS.**

**Raymond Dru**, *Ein modernes, sehr nützliches, unter dem Pseudonym „Der synthetische Gerbstoff“ bekanntes Produkt*. Es werden die großen Vorteile der synthet. Gerbstoffe für die Fixierung der Schwellung, für die Vorgerbung u. Beschleunigung der nachfolgenden Gerbung, für Erzielung eines feinen Narbens, für die Peptisation „des Unlöslichen“, die Verbesserung der Farbe des Leders, die Unterdrückung der Fermentation der Brühen geschildert. Die künstlichen Gerbstoffe haben sich nach manchem Kampf einen unverlierbaren Platz in der internationalen Gerberei erworben. Genannt werden für Deutschland: Neradol, Ordoval; für England: Syntan, Maxyntan; für Belgien: Calnel B u. P u. BB; für Frankreich: Diatan fest u. fl., ferner Clarex; für U. S. A.: Sorbanol u. Leukanol. Von synthet. Gerbstoffen in Kombination mit Mineralgerbstoffen werden Corinal u. Eskoextrakt, Clarex C u. Diatan C erwähnt. (Le Cuir Technique 17. 348–51. 1925.) **GERNGROSS.**

**Douglas Mc Candlish, Leeds, und William Rearden Atkin, Heckmondwike, England**, *Verfahren zum Weichen, Enthaaren und Beizen von Häuten und Fellen*. Man behandelt die Häute oder Felle mit einer wss. Lsg. von autolyasierter Hefe, mit oder ohne Zusatz von Aktivatoren, wie NH<sub>4</sub>-Salzen u. Säuren, wie HCO<sub>2</sub>H, oder Alkalisalzen, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. — Zum Weichen trockener Häute bringt man diese in ein Bad, enthaltend eine Lsg. von autolyasierter Hefe u. wss. HCO<sub>2</sub>H, bezw. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. beläßt sie 24–48 Stdn. in dem Bade. — Zum Enthaaren verwendet man eine wss. Lsg. von autolyasierter Hefe u. NaHCO<sub>3</sub>. — Zum Beizen bringt man die in üblicher Weise geäscherten Häute, nach Entfernung der Haare, Auswaschen u. gegebenenfalls Neutralisieren, in eine wss. Lsg. von autolyasierter Hefe. (A. P. 1 570 383

vom 22/7. 1925, ausg. 19/1. 1926. **E. P. 235 678** vom 10/4. 1924, ausg. 16/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Giachino Carlo Precerutti Taparelli**, Turin, Italien, *Herstellung radioaktiver Felle, Häute, Leder oder Pelze*. Man unterwirft die Felle, Häute usw. während der Gerbung der Emanation radioakt. Stoffe in offenen Gefäßen oder geschlossenen Räumen, oder mischt die radioakt. Stoffe mit vegetabil. oder mineral. Gerbmitteln u. gerbt hiermit. — Ebenso kann man die radioakt. Stoffe mit Farbstoffen vermischen u. verwendet diese Mischungen zum Färben von Leder oder Pelzen. (**Can. P. 250 285** vom 6/6. 1923, ausg. 2/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Rohm & Haas Company**, Delaware, übert. von: **John Breedis**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von in kaltem Wasser leicht löslichen Gerbstoffpräparaten*. Man behandelt in W. wl. oder unl. vegetabil. Gerbstoffe in Ggw. von Alkali mit Sulfitecelluloseablauge u. säuert das Reaktionsprod. an. — Z. B. wird *Marrikinogummi* in der gleichen Gewichtsmenge 25%ig. NaOH gel., die Lsg. mit neutralisierter Sulfitecelluloseablauge (25%ig.) versetzt u. auf 85° erhitzt. Nach 2—3 Stdn. hat das Gemisch eine gleichmäßige Beschaffenheit u. andere Färbung angenommen u. wird hierauf mit einer geringen Menge konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach angesäuert. Das in k. W. ll. Prod. besitzt eine gute Gerbwirkg. (**A. P. 1 563 010** vom 23/2. 1924, ausg. 24/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Albert Schmidt**, Paris, *Gerbmittel durch Chlorierung von Sulfitecelluloseablauge*. (**A. P. 1 567 395** vom 30/3. 1922, ausg. 29/12. 1925. — **C. 1922. IV. 978** [F. P. 533 884].) SCHOTTLÄNDER.

**Robeson Process Company**, New York, übert. von: **Thomas Blackadder**, Great Neck Estates, New York, V. St. A., *Herstellung von Gerbmitteln*. Rohe, Ca u. Mg enthaltende Sulfitecelluloseablauge wird mit mehr Ca(OH)<sub>2</sub> als zur Neutralisation der Ablauge erforderlich ist, zweckmäßig bei mäßig erhöhten Temp., versetzt, der ausgefallene Nd. entfernt u. das Filtrat mit der für die Ausfällung des gel. Ca(OH)<sub>2</sub> berechneten Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oxalsäure behandelt. — Die rohe Sulfitecelluloseablauge wird z. B. auf 70—80° erhitzt u. mit einem Überschuß an aus MgO-freiem CaO in Form von Kalkmilch versetzt. Der sich schnell u. dicht absetzende Nd. wird abfiltriert, das klare Filtrat im Vakuum bis zur D. 1,25 = 29° Bé konz., abgekühlt u. mit der berechneten Menge 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weiter behandelt. Nach Abfiltrieren des CaSO<sub>4</sub> enthält die Ca(OH)<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-freie Fl., D. 1,1707 = 21,1° Bé, 36,11% feste Bestandteile, von denen 22,49% Gerbstoffcharakter haben. Der beim Eindampfen erhaltliche feste Rückstand ist in W. l. Die Acidität der Lsg., berechnet als CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, ist 6,36%. Durch Einblasen von Luft läßt sich die CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H entfernen u. durch Einleiten der austretenden Luft in Kalkmilch wieder gewinnen. Der Gesamtaschengehalt beträgt nur 1%. (**A. P. 1 571 873** vom 10/6. 1924, ausg. 2/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Charles Wesley Nance**, London, *Gerbverfahren*. Die zu gerbenden Häute u. die Gerbstofflsg. werden in einen Autoclav gebracht, dieser sehr stark entlüftet u. unter zeitweiligem Zuleiten geringer Mengen sauerstofffreier Luft (zwecks Bewegung des Gefäßinhalts) auf etwa 40° erhitzt. Dann wird durch stärkeres Erhitzen Druck erzeugt. Durch Anwendung mehrerer Druckgefäße wird das Verf. zu einem stetig durchführbaren. (**E. P. 223 621** vom 27/4. 1923, ausg. 20/11. 1924.) KÜHLING.

**Egon Strager**, Wien, *Lederartige Stoffe aus Häuten*. Wie bei den bekannten Verff. wird die Intercellularsubstanz von den Hautfasern getrennt, aber nicht verworfen, sondern durch ein geeignetes Reduktionsverf. wieder gewonnen u., gegebenenfalls unter gleichzeitiger Beifügung von Nachbehandlungsmitteln, zur erneuten Umhüllung der Hautfasern benutzt u. der gewonnene Brei mit Gerbmitteln behandelt. (**Oe. P. 101 017** vom 22/9. 1924, ausg. 25/9. 1925.) KÜHLING.