

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 10.

8. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Sir James Dewar*. Nachruf für den am 20.9. 1842 geb., am 27. 3. 1923 gest. Forscher. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 13—23.) LESZYNSKI.

F. Reiche, Otto Lummer. Nachruf auf den am 5. Juli 1925 verstorbenen Physiker. (Physikal. Ztschr. 27. 459—67.) ENSZLIN.

E. Sucharda, *Über die wissenschaftliche Tätigkeit von St. Niementowski* †. Nachruf. (Roczniki Chemji 5. 405—18. 1925.) SCHÖNFELD.

Richard Lorenz, W. Fraenkel und Marianne Ganz, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß*. 5. *Über das Gleichgewicht von Zinn und Blei mit Zinnchlorür und Bleichlorid*. (4. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 285; C. 1924. II. 2314.) Untersucht wurde nach der Schüttelmethode des erstgenannten Vf. bei 500—600° das Gleichgewicht $\text{Sn} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SnCl}_2$. Durch die sehr große Zahl von Punkten, die als Ergebnisse der zahlreichen Verss. erhalten u. in ein Koordinatensystem (Abszissen: Atom-% Pb in der Metallphase, Ordinaten: Mol.-% PbCl_2 in der Salzphase) eingetragen wurden, wird eine glatte Kurve gelegt, für deren einzelne Punkte man bei Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes Werte für die „Konstante“ erhält, die einen deutlichen Gang zeigen derart, daß sie mit steigendem Gehalt an PbCl_2 erst ab- u. dann wieder zunimmt. Die Kurve, die man nach dem idealen Massenwirkungsgesetz (LORENZ u. MANNHEIM, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 343; C. 1926. I. 3381) erhält, ist von anderer Form als die durch die experimentell gefundenen Punkte gelegte, wenn auch gewisse Analogien vorhanden sind. Zusatz von KCl zum PbCl_2 bewirkt eine Verschiebung des angegebenen Gleichgewichtes von rechts nach links, die aber bereits beim Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol. KCl auf 1 Mol. PbCl_2 ihren Endwert erreicht hat. Geht man von äquivalenten Mengen Sn u. PbCl_2 aus, so rückt die Verschiebung des Äquivalenzpunktes, d. h. des Gleichgewichtes, welches erreicht wird, wenn 1 Mol. PbCl_2 mit 1 Mol. Sn geschüttelt wird, in die Mitte des Koordinatensystems; sowohl in der Metall- als in der Salzphase sind dann gleiche Molenmengen vorhanden, u. die Metalle sind somit ungefähr gleich edel geworden. NaCl bewirkt eine weniger starke Verschiebung des Gleichgewichtes. Beim Schütteln von Sb u. Bi mit PbCl_2 wurde keines der beiden Metalle in der Salzphase gefunden. Innerhalb der analyt.-chem. Genauigkeitsgrenzen existieren somit die Gleichgewichte Sb- PbCl_2 u. Bi- PbCl_2 nicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 281—88. Frankfurt a. M., Univ.) BÖTTGER.

G. Tammann, *Über chemische Reaktionen in Gemengen fester Stoffe bei erhöhter Temperatur*. Vf. gibt eine Übersicht über die von ihm u. seinen Mitarbeitern sowie von HEDVALL ausgeführten Arbeiten über chem. Rkk. im festen Zustande (vgl. TAMMANN, WESTERHOLD, GARRE, KALSING u. KORDES, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 21; C. 1926. I. 807, HEDVALL u. HEUBERGER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 49; C. 1924. II. 164.) (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 869—75. Göttingen.) LESZ.

E. Briner, J. Boner und A. Rothen, *Über die Bildung des Stickoxydes bei hohen Temperaturen*. Vff. geben zunächst ein Verf. zur genaueren Best. kleiner Mengen NO an, die bei hohen Temp. aus den Elementen gebildet werden, u. weisen nach, daß ein Parallelismus zwischen der katalyt. Beschleunigung der Entstehung von NO durch gewisse Stoffe (SiO_2 , ThO_2 , CaO, SrO, BaO) u. ihrem Emissionsvermögen für Elektronen besteht. Die möglichen Gründe für diesen Parallelismus werden diskutiert.

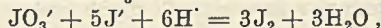
Der 2. Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung der Gleichgewichtskonz. des Vorgangs $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ bei hohen Temp. Es wird ausgeführt, daß die Messungen von NERNST u. seinen Mitarbeitern (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 45. 117, 122; C. 1905. II. 12) wegen des Vorhandenseins mehrerer Fehlerquellen unrichtig sind. Bei Vermeidung dieser Fehler erhält man für die Gleichgewichtskonz. des NO bei $1607 \pm 5^\circ$ Zahlen, deren Mittelwert $0,81\% \pm 0,05$ ist. Die Nernstschen Werte sind somit im Sinne einer Erhöhung zu verbessern, die bis zu 100% betragen kann. Die zur Berechnung der Gleichgewichtskonz. anzuwendende Formel lautet:

$$\log [NO]^2/[N_2] \cdot [O_2] = -9452/T + 1,63.$$

(Helv. chim. Acta 9. 634—48. Genf, Univ.)

BÖTTGER.

E. Abel und F. Stadler, *Revision der Kinetik der HJO_3 - HJ -Reaktion*. Vff. prüfen die Kinetik der Rk. zwischen HJO_3 u. HJ nach der Bruttogleichung:



die von DUSHMAN (Journ. Physical Chem. 8. 453 [1904]) zuerst ermittelt worden war, nach. Die Rk. wurde einerseits in dauernd mit J_2 gesätt., andererseits dauernd durch Ausschütteln mit Bzl. von J_2 befreiten Lsgg. verfolgt. Dadurch ließen sich sowohl die Jodat-Jodid-Rk. von der Jodat-Trijodid-Rk. trennen, als auch die Rechnung bedeutend vereinfachen. Unter den Versuchsbedingungen ist die Rk. bei jeweils konstantem Elektrolytgehalt pentamolekular. Sie wurde in H_2SO_4 bezw. in HJ u. in Essigsäure-Acetat-Pufferlsgg. untersucht. Die Geschwindigkeit der Rk. nimmt mit wachsendem SO_4'' -Gehalt stark ab, während sie in Essigsäure-Acetatlsgg. zunächst nahezu konstant bleibt, um dann mit steigendem Acetatgehalt stark anzusteigen. Diese Verschiedenartigkeit der Rk.-Geschwindigkeit ist in Übereinstimmung mit der Brönstedtschen Theorie in erster Linie eine Folge des Elektrolyteinflusses auf das die $[H']$ bestimmende vorgelagerte $CH_3COOH \rightleftharpoons H' + CH_3 \cdot COO'$ -Gleichgewicht; erst bei hohem Elektrolytgehalt überwiegen spezif. Elektrolytwirkgg. diesen Einfluß. (Ztschr. f. physik. Ch. 122. 49—80. Wien, Techn. Hochschule)

RAECKE.

J. Zawidzki und T. Witkowski, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit der Alkalicyanide in wässrigen Lösungen*. Vff. haben die Verseifung der Alkalicyanide in wss. Lsg. bei 100 — 120° studiert u. sind zu folgenden Ergebnissen gelangt. Das Zeitgesetz dieser Rk. in verd. Lsgg. ($0,125$ — $1,0$ -molar) wird durch die Geschwindigkeitsgleichung monomolekularer Prozesse: $d x/d t = k(a - x)$ ausgedrückt. Geschwindigkeitskonstanten $k \cdot 10^5$ bei 100 , 110 u. 120° : $LiCN$: 169, 352, 756. $NaCN$: 139, 310, 654. KCN : 135, 305, 629. $RbCN$: 119, 276, 599. $CsCN$: 121, 251, 611. — Temperaturkoeffizienten t : für 100 — 110° , $LiCN$ 1,80, $NaCN$ 2,22, KCN 2,26, $RbCN$ 2,28, $CsCN$ 2,07. 2. für 100 — 120° : $LiCN$ 2,12, $NaCN$ 2,17, KCN 2,16, $RbCN$ 2,22, $CsCN$ 2,25. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Cyanide nimmt also mit steigendem At.-Gew. des Kations ab. Zwischen dem Dissoziationsgrad α (für $0,25$ -molare Lsgg.) der Alkalihydroxyde u. der Geschwindigkeitskonstanten k der Verseifung der entsprechenden Cyanide ergab sich die Beziehung, daß das Prod. $\alpha^3 \sqrt{k}$ eine konstante Größe darstellt. Aus alledem würde folgen, daß der Verseifung nicht die Alkalicyanide selber, sondern die hydrolyt. abgespaltene freie HCN unterliegt. Das Zeitgesetz dieses Prozesses wäre dann: $d x/d t = k \cdot (a - x)/x$, was aber nicht der Fall ist. (Roczniki Chemji 5. 515—28. 1925. Warschau, Polyt. Lab. f. anorg. Chem.)

SCHÖNFELD.

H. Freundlich und H. Kroepelin, *Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen*. IV. (III. vgl. FREUNDLICH u. NEUMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 87. 69; C. 1914. I. 1739.) Vff. bestimmen die Kinetik des Ringchlusses von Bromäthylamin zu Dimethyleniminbromhydrat in alkal. Lsg. an reinem β -Bromäthylaminbromhydrat (F. 173,5^o, korr.). Die Geschwindigkeit der Ringbildung wurde an der Zunahme der Bromionenkonz. verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung weichen nicht wesentlich von früheren, mit unreineren Präparaten er-

zielten Werten ab. Ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbb. in neutraler Lsg. konnte nicht beobachtet werden; Nebenrkk. des Imins sind die Ursache für dieses unregelmäßige Verh. In Wasser-Methanolgemischen verschiedener Zus. ist die Geschwindigkeit des Ringschlusses vom Bromäthylamin stets durch eine Gleichung erster Ordnung ausdrückbar; die Konstanten nehmen mit steigendem Gehalt an Methanol ab. Vf. vergleichen dann die Ringschlußkonstanten des β -Bromäthylamins, γ -Brompropylamins, δ -Brombutylamins, ϵ -Bromamylamins u. des ζ -Bromhexylamins u. finden, daß das γ -Brompropylamin am langsamsten, das δ -Brombutylamin am raschesten reagiert. Das Verhältnis der Konstanten ist etwa 1:100000. Die Basizität des Bromäthylamins wurde bei 20° zu etwa $3 \cdot 10^{-7}$ bestimmt. Die Kinetik der B. von Taurin aus Dimethylenimin u. H_2SO_3 konnte nicht verfolgt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 122. 39—48. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.)

RAECKE.

Lise Meitner, *Einige Bemerkungen zur Isotopie der Elemente*. Zwischen At.-Gew., Stabilität (Lebensdauer) des Atoms u. der Art seiner Umwandlung stellt Vf. folgende einfache empir. Beziehung auf: Ist das stabilste Element einer Isotopenreihe, d. h. das Element mit der größten Lebensdauer, dasjenige mit dem höchsten At.-Gew., so zerfallen alle Glieder der Reihe unter α -Strahlensendung. Besitzt das stabilste Element dagegen das kleinste vorkommende At.-Gew., so erfolgt die Umwandlung unter β -Strahlenemission. Naturgemäß muß dann, wenn das stabilste Element ein mittleres At.-Gew. aufweist, der Zerfall der schwereren Isotopen unter Abspaltung eines β -Teilchens, der der leichteren unter Abspaltung eines α -Teilchens vor sich gehen. Diese Beziehung liefert eine Erklärung dafür, warum in den verschiedenen Isotopenreihen nur α - oder nur β - oder schließlich beide Arten von Umwandlungen auftreten. Eine Anzahl von Beispielen bestätigen obige Regel. Eine Ausnahme bilden die Poloniumisotope. Po, das das kleinste At.-Gew. (210) der Reihe besitzt, ist zugleich das stabilste bekannte Prod., trotzdem sind alle seine Isotopen, deren At.-Gew. bis zu 218 betragen, α -Strahler. Zum Schluß geht Vf. noch auf die Stabilität von isobaren Atomen (mit gleichem At.-Gew. aber verschiedener Kernladungszahl) ein. Bei diesen ist stets das mittlere Atom instabiler als das vorangehende. (Naturwissenschaften 14. 719—20. Berlin-Dahlem.)

JOSEPHY.

Fritz Ephraim und Oscar Schütz, *Über die Volumverhältnisse bei Kobaltiakten*. Vf. haben die DD. einer großen Anzahl von Kobaltiakten bei 25° bestimmt, daraus deren Molekularvol. berechnet, es von der Summe der Atomvoll. der in den Verbb. enthaltenen Elemente subtrahiert u. daraus die prozent. Kontraktion berechnet, die bei der Entstehung der Verbb. aus den Elementen eintritt. Wie bei den Ammoniakaten der Halogenide zweiwertiger Metalle ist auch hier die Natur des Anions maßgebend derart, daß alle Chloride prozentual gleich stark kontrahiert sind, ebenso alle Bromide u. alle Jodide, die ersteren am stärksten, die letzteren am wenigsten stark. Den Daten für die Kobaltiake sind noch einige ältere für Cr- u. Ir-Ammoniakate beigefügt. Der Ersatz von Co durch diese beiden Metalle macht keinen wesentlichen Unterschied, ebensowenig wie der von Cl durch Br, J oder NO_2 im Kerne. Ferner ist der Ersatz von einem oder zwei NH_3 durch H_2O , Cl, Br, J oder NO_2 , außer bei einigen Dinitroverbb. nahezu ohne Einfluß. Die Kontraktion der mit Krystallwasser krystallisierenden Salze ist gleich derjenigen der krystallwasserfreien; entfernt man aber das Krystallwasser durch Trocknen, so ergibt sich aus der D. des Rückstandes eine ganz andere Kontraktion. Die Kontraktion der Kobaltiake $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Me^I$, in denen $Me^I = K, NH_4, Rb$ oder Cs ist, erweist sich als fast gleichartig, ebenso diejenige einer Anzahl von Doppelhalogeniden von Kobaltiakten mit Hg, Pb u. Cd. Die absoluten Raumänderungen beim Übergang von einem Kobaltiak zum anderen oder vom Chlorid zum Bromid oder Jodid sind sehr unregelmäßig, so daß die Koppische Regel aus den

früher (Helv. chim. Acta 2. 273; C. 1919. III, 551) angegebenen Gründen versagt. (Helv. chim. Acta 9. 626—31. Bonn, Univ.) BÖTTGER.

W. Ewald, *Untersuchungen über Verfestigungserscheinungen am Steinsalz*. Die Festigkeit des Salzes von Wieliczka betrug 1192 g/qmm ($\pm 1,2\%$ Fehler), während die des Stassfurter Salzes stark schwankte (1400—1800 g/qmm). Zu den folgenden Verss. wurde nur ersteres verwandt. Die Festigkeit wird durch Schleifen u. Polieren um $4,2\%$ erhöht. Wird ein Prisma nur geschliffen, so zeigt es noch eine größere Festigkeit, Polieren setzt dieselbe wieder um 13% herab. Anrauchen eines polierten Stücks hat keinen Einfluß. Poliert man die Seitenflächen eines Prismas u. läßt die Zug- u. Druckflächen nur geschliffen, so ist die Festigkeit um 9% höher als wenn alle Seiten poliert sind. Eine Vorbelastung während 24—30 Stdn. mit 80% der Bruchlast bedingt keine Erhöhung der Festigkeit (PETERS u. POLANYI). Pressen bei $750\text{—}800^\circ$ im Schraubstock parallel den Würfelflächen erhöht die Festigkeit stark. Auch haben schwach gefärbte Stücke bereits erhöhte Festigkeit (1900 g/qmm). Öfteres Biegen erniedrigt die Festigkeit. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 352—55. Berlin.) ENSZLIN.

G. I. Taylor und **W. S. Farren**, *Die Verzerrung von Aluminiumkristallen bei Kompression*. I. Die durch Kompression hervorgerufene Verzerrung von ca. 2,5 mm dicken, aus Al-Einkristallstäben von 1,4 cm Durchmesser geschnittenen Scheiben wird untersucht u. von derselben Natur gefunden wie die Verzerrung bei Dehnung von Al-Einkristallstäben (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 28; C. 1925. II. 1922). Es tritt also derjenige Gleitungsvorgang auf, für den die Komponente der scherenden Beanspruchung in der Scherungsrichtung am größten ist, unabhängig davon, ob die Beanspruchung senkrecht zur Gleitebene eine Dehnung oder eine Kompression ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 529—51.) LESZYNSKI.

Paul Gaubert, *Die Veränderungen des Krystallhabitus*. Der Einfluß der Wachstumsgeschwindigkeit u. der Anwesenheit von Fremdstoffen auf die Ausbildung der Krystallformen wird besprochen. Im Anschluß daran wird die Veränderung des Habitus durch Mischkrystallbildung u. durch B. von festen Legg. u. die neueren Theorien behandelt. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 37. 357—66.) ENSZLIN.

Harris Marshall Chadwell, *Die Viscositäten einiger wässeriger Lösungen organischer Substanzen und die Polymerisation von Wasser*. (Vgl. RICHARDS u. CHADWELL, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2283; C. 1926. I. 295.) Die Viscositäten werden mit dem modifizierten Ostwaldschen Viscosimeter (vgl. WASHBURN u. WILLIAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 739 [1913]), das aus Pyrexglas anstatt aus Quarz war, bei 25° gemessen. Die DD. wurden mit dem Ostwaldschen Pyknometer bestimmt. Untersucht wurden die folgenden Lsgg.: *Methylacetat* in *W.*, *W.* in *Methylacetat*, *Äthylacetat* in *W.*, *W.* in *Äthylacetat*, *A.* in *W.*, eine gesätt. Lsg. von *W.* in *Bzl.* u. *Methylacetat* in *Äthylacetat*. Die Viscositäten der reinen Lösungsm. stimmen mit denen von anderen Forschern angegebenen ganz gut überein. Die Ergebnisse an den Lsgg. zeigen, daß die wss. Lsgg. der organ. Substanzen eine größere Viscosität besitzen als reines *W.*, trotzdem die Viscositäten der reinen gel. Fl. kleiner sind als die des *W.* Die von der Depolymerisation des *W.* herrührende Abnahme der Viscosität wird also durch andere Ursachen mehr als ausgeglichen, besonders durch die Polymerisation der gel. Stoffe. Ein Parallelismus zwischen der Kontraktion beim Lösen u. der Zunahme der Viscosität tritt bei diesen Lsgg. deutlich in Erscheinung. Die Befunde werden auch mit Hilfe der inneren Drucke erklärt. — Nach der jetzigen Auffassung von Lsgg. sollte sich das System Methylacetat-Äthylacetat fast ideal verhalten. Vf. prüft nun an Hand der gemessenen Viscositäten, welche der Formeln 1. $\eta^{1/2} = x\eta_1^{1/2} + (1-x)\eta_2^{1/2}$ u. 2. $1/\eta = x/\eta_1 + (1-x)/\eta_2$ die experimentellen Ergebnisse am besten wiedergibt. Die 1. Formel, die von KENDALL u. WRIGHT (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1776; C. 1921. I. 701) angewandt worden ist, liefert innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegende Werte. Die Abweichungen von der 2. Formel (vgl. BINGHAM, SCHLE-

SINGER u. COLEMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 27; C. 1916. I. 916) sind etwas größer. Eine endgültige Entscheidung wird vom Vf. nicht getroffen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1912—25. Tufts Coll., Massachusetts.) JOSEPHY.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Milan W. Garrett, *Transmutationsversuche*. Vf. berichtet über viele vergebliche Verss. Hg in Au zu verwandeln. Die elektr. Bedingungen bei den Verss. mit dem Quecksilberunterbrecher gleichen denen von MIETHE in jeder Hinsicht. Es wurde bei den Verss. keine Spur von Au gefunden. Das zu den Verss. benutzte Hg war zweimal unterhalb 200° mit einer Geschwindigkeit von 100 g/Stde. dest. worden. Das so destillierte Hg erwies sich als Au-frei. Ferner hat Vf. noch vergeblich versucht, In aus Sn nach einer ähnlichen Methode herzustellen u. Sc aus Ti durch Elektronenbombardement in einer Röntgenröhre zu gewinnen. Verss., Pb in Tl u. Hg zu verwandeln, sind noch im Gange. (Nature **118**. 84. Oxford, Clarendon Labor.) JOS.

Léon Brillouin, *Die neue Atommechanik*. Zusammenfassender Bericht über die neuere Atommechanik von HEISENBERG-BORN-JORDAN einerseits, u. DIRAC andererseits. Es ist bereits eine Reihe von Arbeiten mit berücksichtigt, die an die Resultate der genannten Vff. anknüpfen. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 135—60.) STEI.

H. Mark, *Die chemisch-krystallographischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt*. Referat über die IV. u. V. Mitteilung von V. M. GOLDSCHMIDT über: Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente (vgl. Norske Videnskaps-Akademi i. Oslo I. Mat.-naturw. Klasse 1925. No. 5. No. 7; C. 1925. II. 448. 1127). (Naturwissenschaften **14**. 629—31. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

A. E. H. Tutton, *Die Alkaliperchlorate und ein neues Prinzip hinsichtlich der Ausmessung von Elementarkörpern*. Messungen der opt. Achsenwinkel, der molekularen u. spezif. Refraktionen u. Dispersionen ergeben für $KClO_4$, $CsClO_4$ u. $RbClO_4$ eine regelmäßige Progression, während die Refraktionsindices nahezu gleich sind. Refraktionsindex u. spezif. Refraktion des NH_4ClO_4 sind größer, entsprechend dem größeren Achsenwinkel. Die molekulare Refraktion des NH_4ClO_4 ist nahe gleich der des $RbClO_4$. Vf. zeigt, daß in einer isomorphen Reihe, in der für ein Glied durch Röntgenunterss. die Raumgruppe u. die Dimensionen des Elementarkörpers bekannt sind, aus opt. Messungen die Dimensionen der Elementarkörper der übrigen Glieder errechnet werden können. Im vorliegenden Falle ergibt sich aus den Röntgenmessungen am Baryt für:

$$KClO_4: \quad a = 8,85, \quad b = 5,67, \quad c = 7,26 \text{ \AA.-E.},$$

$$RbClO_4: \quad a = 9,28, \quad b = 5,83, \quad c = 7,51 \text{ \AA.-E.},$$

$$CsClO_4: \quad a = 9,84, \quad b = 6,03, \quad c = 7,81 \text{ \AA.-E.}$$

$$\text{u. für } NH_4ClO_4: \quad a = 9,22, \quad b = 5,82, \quad c = 7,45 \text{ \AA.-E.}$$

(Proc. Royal Soc. London Serie A **111**. 462—91.)

LESZYNSKI.

Jean-Jacques Trillat, *X-Strahlen und organische Verbindungen mit langen Ketten. Spektrographische Untersuchungen über ihre Struktur und ihre Orientierungen*. Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 280. 843. 1329. 1485. 1838. **181**. 504. vgl. C. 1925. I. 1940. II. 518. 1654. 1507. 1926. I. 813. Nachzutragen ist: Bei der Erzeugung orientierter Überzüge von Fettsäuren auf dem Glas soll das Glas trocken oder mit Alkali befeuchtet sein, die Krystallisation der Fettsäure langsam erfolgen. — Auf Glimmer u. Gips (bas. Mineralien) findet die Orientierung ebenso wie auf dem Glas statt, auf dem Quarz (saures Mineral) ist sie nur sehr unvollkommen. — Die Netzebenenabstände als Funktion der Kohlenstoffzahl liegen für Fettsäuren mit gerader u. mit ungerader Kohlenstoffzahl auf zwei Geraden, die sich zwischen Valerian- u. Önanthensäure schneiden; bei höheren Homologen ist der Abstand bei Säuren mit gerader C-Zahl geringer (der F. höher) als bei denen mit ungerader C-Zahl. (Ann. de Physique [10] **6**. 5—101. Paris, Privatlab. von M. DE BROGLIE.) BIKERMAN.

J. A. Prins und **D. Coster**, *Röntgenstrahlenreflexionen höherer Ordnung bei Fettsäuren*. Es gelingt den Vff. bei *Palmitin-*, *Stearin-* u. *Laurinsäure* Röntgenstrahlenreflexionen sehr hoher Ordnung zu erhalten. Die Intensitätsverteilung wird durch ein einfaches Modell für das Streuungsvermögen des Mol. veranschaulicht. 2 Moll. werden Ende an Ende in entgegengesetzter Richtung aneinander gesetzt. Auf Grund dieses Modells wird eine Formel zur Berechnung der Intensität der Reflexionen der verschiedenen Ordnungen aufgestellt. Bei der Palmitinsäure trat deutlich die Reflexion von 34. Ordnung auf, während andere höher als 28. Ordnung nicht beobachtet werden konnten. Bei der Laurinsäure war die 26. Ordnung deutlich sichtbar, während die anderen über 21. Ordnung fehlten. Vff. schließen daraus auf eine von den CH₂-Gruppen herrührende Periodizität in der Streuung, denn der Wert 1,045 Å ergibt sich als mittlere Entfernung zwischen 2 benachbarten CH₂-Gruppen u. das doppelte Mol. der Palmitinsäure hat ungefähr 34-mal diese Entfernung, das doppelte Mol. der Laurinsäure ungefähr 26 mal. (*Nature* **118**. 83—84. Groningen, Univ.) JOSEPHY.

Franz Rother, *Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen*. *Vorl. Mitt.* Das Losreißen von Metallteilchen beim Übergang des Stroms bei sehr kleinen Elektrodenabständen (0,005—0,02 mm) wurde durch weitgehende Entgasung der Elektroden im Vakuum stark reduziert. Es wurde der Aeonaceffekt von LILIEFELD untersucht, welcher zum erstenmal in reiner Form erhalten werden konnte. Derselbe stellt mit großer Sicherheit einen Elektroneneffekt dar. (*Physikal. Ztschr.* **27**. 471 bis 72. Leipzig, Physikal. Inst.d. Univ.) ENSZLIN.

Giorgio Valle, *Die diskontinuierlichen Entladungen*. Zusammenfassender Bericht (*Physikal. Ztschr.* **27**. 473—504.) ENSZLIN.

W. M. Young, *Beweglichkeit der Ionen bei der Corona-Entladung*. Vf. mißt direkt die Beweglichkeit der bei der Coronaentladung erzeugten Ionen. Die untersuchten Gase, O₂, N₂ u. CO₂ werden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch die zylinderförmige Coronaröhre u. unmittelbar anschließend in die ebenfalls zylinderförmigen Meßkammern geleitet. Die Röhre war kurz, so daß mit annähernd gleichaltrigen Ionen gerechnet werden konnte. Maxima in den Kurven für die Abhängigkeit des Ionenstroms in den Meßkammern vom Röhrenpotential zeigen Gruppen von Ionen mit bestimmter Beweglichkeit an. Alle drei untersuchten Gase weisen eine ganze Reihe solcher Gruppen auf. Der höchste gefundene Wert (für N₂) war 0,716 cm/sec. pro Volt/cm. Fast alle Werte liegen unter 10⁻², bis hinunter zu 10⁻⁵. (*Physical Review* [2] **28**. 129—41. Dep. of Physics, Univ. of Illinois.) LESZYNSKI.

A. M. Tyndall und **L. R. Phillips**, *Die Beweglichkeit von Ionen in Luft*. III. *Luft, die Dämpfe organischer Substanzen enthält*. (II. vgl. *Proc. Royal Soc. London. Serie A.* **110**. 358; *C.* **1926**. I. 2878.) Nach der in den früheren Abhandlungen beschriebenen Methode untersuchen Vff. die relative Beweglichkeit durch α -Strahlen erzeugter Ionen in Luft, die *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-Propyl-*, *n-Butyl-*, *n-Amyl-* oder *n-Octylalkohol*, *Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *n-Propyljodid*, *Isoamylalkohol*, *n-Octan*, *Diisoamyldecan* oder ein *Amylalkohol-W.-Gemisch* in wechselnden Konz. bis zur Sättigung enthält. Aus den Kurven für die Beweglichkeit der negativen Ionen in Abhängigkeit von der Konz. der verschiedenen Alkohole ist ein bei niedrigen Konz. steiler Abfall der Beweglichkeit ersichtlich, der mit der Gliednummer der Alkohole steigt. Auch für die positiven Ionen steigt die Beweglichkeitsverminderung in der gleichen Reihenfolge, hier ist jedoch der Abfall bei niedrigen Konz. weniger steil. Die Kurven für die Beeinflussung der negativen Ionenbeweglichkeit durch Chlf. u. Tetrachlorkohlenstoff zeigen einen den Alkoholkurven ähnlichen Verlauf, während hier bei den annähernd gleich verlaufenden positiven Kurven der steilere Abfall bei niedrigen Konz. völlig fehlt. Für Propyljodid, Isoamylalkohol, Octan u. Decan liegen nur Einzelmessungen in gesätt. Luft vor. Eine Erklärung der Verss. erscheint nur nach der Anhäufungstheorie (cluster theory) möglich, insbesondere scheinen sich die Verss. mit dem Amyl-

alkohol-W.-Gemisch nur durch Verdrängung der Alkoholmolekeln aus den Anhäufungen durch W.-Molekeln erklären zu lassen. Die Beweglichkeit der Ionen wird bestimmt durch den Anhäufungskoeffizienten, der von den permanenten u. induzierten elektr. Momenten der Molekeln abhängt, u. durch den effektiven Durchmesser der Anhäufungen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 577—91.) LESZYNSKI.

I. Jocelyn Patton und **L. J. Waldbauer**, *Die Radioaktivität der Alkalimetalle*. Unter ausführlicher Berücksichtigung der einschlägigen Literatur werden die das Thema betreffenden Beobachtungen gegeben u. die folgenden als sichergestellt anzusehenden Tatsachen mitgeteilt. Li u. Na zeigen keinerlei Radioaktivität. K u. Rb entsenden verschiedenartige β -Strahlen. Von keinem Alkalimetall werden nachweisbare α -Teilchen entsandt. Eine Anzahl noch zu beantwortender Fragen wird zusammengestellt. (Chem. Rev. 3. 81—93. Montreal [Canada], Mc Hill Univ. u. Bethlehem [Pa.], Lehigh Univ.) BÖTTGER.

Oliver Free, *Untersuchung des Zirkoniums in Coloradopechblende*. Bei einer Unters. der Coloradopechblende stellt Vf. einen kleinen Wert des Verhältnisses Pb/U fest, was auf ein maximales Alter von 2 Millionen Jahren schließen läßt. Dies spricht für eine relative neuere B. des Minerals im Gegensatz zu den für andere amerikan. U-Erze festgestellten Ergebnissen. Vf. weist nach, daß, wie bereits von HILLEBRAND (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 40. 384 [1890]; 42. 390 [1891]) vermutet, Zr, hingegen kein Th oder seltene Erden sich in dem Mineral befinden. Die chem. u. radioakt. Analyse ergeben 78,9% U_3O_8 , 5,25% ZrO_2 sowie SiO_2 , Pyrite u. W. als hauptsächliche Bestandteile, Pb, Ti u. V in Spuren. Ein Vergleich der D. größerer Mengen aus diesem Mineral gewonnenen Zr-Oxyds mit derjenigen des aus blauem siames. Zirkon gewonnenen ZrO_2 , das reich an Hf sein soll u. mit der eines käuflichen ZrO_2 -Präparates ergibt für alle diese Proben ähnliche, zu geringe DD. u. daher geringen Hf-Gehalt. Die Spektren der Präparate sind ebenfalls ähnlich u. lassen auf keine Unterschiede im Hf-Gehalt schließen. In denen des Pechblendepreparates treten auch deutlich die Sc-Linien auf. (Philos. Magazine [7] 1. 950—60. Oxford, Univ.-Museum.) FRANKENBURGER.

E. O. Hulburt, *Die Strahlungsmechanik freier Elektronen*. Vf. teilt ausführliche theoret. Berechnungen mit, die den Unterschied zwischen der klass. u. der Quantentheorie in bezug auf den Einfluß der Strahlung auf freie Elektronen deutlich vor Augen führen. (Journ. Franklin Inst. 202. 51—60.) HAASE.

D. C. Rose, *Die Streuung der α -Teilchen unter kleinen Winkeln*. Vf. mißt die Streuung von α -Teilchen an Au unter Winkeln von 1,2—8°. Aus den erhaltenen Kurven folgt die Umkehrung des Abstoßungsgesetzes schon für Abstände von 0,4— $1,7 \cdot 10^{-10}$ cm, das entspricht etwa dem $2\frac{1}{2}$ -fachen Radius der K-Schale. Eine meßbare Ionisierung der K-Schale wurde nicht gefunden. Die Genauigkeit der Verss. erlaubte nicht, eine Schirmwrkg. der K-Schale festzustellen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 677—90. Kingston, Canada, Queen's Univ.) LESZYNSKI.

Pierre Auger, *Die beim Zusammenstoß entstehenden β -Strahlen (δ -Strahlen)*. Bei der durch α -Strahlen hervorgerufenen Ionisierung werden den getroffenen Molekülen Elektronen entrissen, die selbst solche Geschwindigkeiten haben, daß sie ihrerseits ionisieren. Vf. untersucht an der α -Strahlung von Po u. RaC' die Bahnen solcher beim Stoß entstehenden langsamen β -Strahlen (δ -Strahlen), indem er sie mit der Wilsonschen Nebelmethode sichtbar macht. Die Unterss. sind in H_2 -Gas ausgeführt. Aus der Geschwindigkeit, Richtung u. Zahl der ausgesandten Elektronen schließt Vf. daß für die Prozesse des Zusammenstoßes u. der Ionisierung die Gesetze der klass. Mechanik gültig sind. Aus den Messungen wird ferner die Avogadrosche Zahl N berechnet. Die Photographien der sichtbar gemachten Bahnen sind in Reproduktion beigefügt. (Journ. de Physique et le Radium [6] 7. 65—68.) STEINER.

Kurt Peters und **Peter Schlumbohm**, *Beseitigung des Lenardfensters auf dem Wege von Kathodenstrahlen*. (Vgl. COOLIDGE, Science 62. 441; C. 1926. I. 1762.) Mit

Hilfe folgender Versuchsanordnung gelang es den Vff., das störende Metallfenster auf dem Wege der Kathodenstrahlen zu entfernen: Eine Vakuumröhre wird in Richtung der zu erwartenden Corpuscularstrahlen mit einer Öffnung versehen. Durch ein hier angeschmolzenes Aggregat von hintereinander geschalteten Kammern, die mit Pumpen in Verb. stehen, u. die untereinander mit kleinen Öffnungen verbunden sind, wird erreicht, daß die in die erste Kammer eintretende Außenluft auf ihrem Wege zur Vakuumröhrenöffnung vollständig abgesaugt wird. So entsteht auf einer sehr kurzen, geradlinigen Strecke ein Druckübergang von entladungsfreiem Hochvakuum bis zu 760 mm. Zeichnung u. Einzelheiten der App. im Original. Vff. glauben, daß sie mit ihrer Anordnung bei Anwendung der entsprechenden elektr. Energie ein Austreten von Corpuscularstrahlen — u. zwar sowohl Kathoden-, als auch Kanalstrahlen — in das 760 mm-Gebiet ohne weiteres erreichen können. (Naturwissenschaften 14. 718—19. Berlin, Univ.)

JOSEPHY.

H. Kallmann und H. Mark, *Über die anomale Dispersion im Gebiet der Röntgenstrahlen*. Vff. betrachten die Dispersion im Gebiet der Röntgenstrahlen, indem sie das Verh. des Atoms durch eine Reihe in bezug auf ihre Eigenfrequenzen kontinuierlich verteilter klass. Oscillatoren ersetzen. Auf diese Weise wird der Unterschied im Verh. des Brechungsindex gegenüber der gewöhnlichen Dispersionstheorie deutlich. Es wird eine Formel für $\delta = 1 - \mu$ (μ = Brechungsindex der Röntgenstrahlen) abgeleitet, die in der Nähe einer Absorptionskante besser mit den Beobachtungen übereinstimmt als die gewöhnliche Dispersionsgleichung. (Naturwissenschaften 14. 648—50. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.)

JOSEPHY.

Holweck, *Spektrometrie der K-Serie leichter Elemente. K-Unstetigkeit des Fluors*. Das der K-Linie entsprechende Ionisationspotential des F (Knick an der Kurve „Ionisation — beschleunigende Potentialdifferenz“ im gasförmigen BF_3) liegt bei 684,2 Volt. Dieser u. die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 53. 779; C. 1926. I. 1766. 3300) gefundenen (für Ne, N, B u. O) Werte fallen genau auf die Moseleysche K-Kurve. Diese Methode der Best. von charakterist. Linien ist nicht weniger genau, als die Methode der Röntgenogramme. Die Angaben von FOOTE u. MOHLER (Origin of Spectra, S. 195) stimmen mit Vf. Ergebnissen nicht überein (namentlich bei O u. N) u. sollen falsch sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 48—51.)

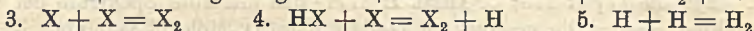
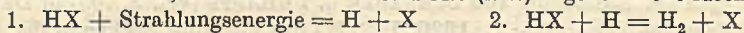
BIKERMAN.

Richard C. Tolman und Richard M. Badger, *Neuartiger Beweis für das Korrespondenzprinzip, begründet auf der Voraussage der absoluten Intensitäten von Spektrallinien*. (Physical Review [2] 27. 383—96. — C. 1926. II. 1242.)

LESZYNSKI.

Harold C. Tingey und Roscoe H. Gerke, *Die ultravioletten Absorptionsspektren und die photochemische Zersetzung von gasförmigem Bromwasserstoff und Jodwasserstoff*. Vff. wollen mit Hilfe der ultravioletten Absorptionsspektren zwischen den beiden Zersetzungsmechanismen der Halogenwasserstoffe von WARBUBG, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1916. 314. 1918. 300; C. 1916. I. 962. 1918. II. 511) u. von STERN u. VOLMER, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 275; C. 1920. III. 298) entscheiden. Im ersten Fall muß das Absorptionsspektrum kontinuierlich sein, im 2. Fall muß es ein Bandenspektrum sein. Als Strahlungsquelle dient das kontinuierliche Spektrum einer Wasserstoffentladungsröhre. Spektrograph, Absorptionsröhren, Darst. u. Reinigung der Halogenwasserstoffe u. das Füllen der Absorptionsröhren sind im Original beschrieben. Die Absorptionsspektren von HBr u. HJ wurden bei Zimmertemp., 25, 250 u. 400° bei verschiedenen Drucken aufgenommen. Die Spektren sind kontinuierlich, weder Linien noch Banden konnten gefunden werden. Das Absorptionsgebiet reicht vom kurzen Ultraviolett (2000 Å) bis zu einer bestimmten Grenzwellenlänge. Diese Absorptionsgrenze liegt für HBr bei 2640 Å für HJ bei 3320 Å. — Vff. versuchen noch das Emissionsspektrum von HBr im Ultraviolett durch eine elektr. Entladung u. durch akt. Stickstoff anzuregen. Die auftretenden Banden lagen außerhalb der Absorptionsgrenzen des HBr u. können diesem Gas nicht zugeschrieben werden.

Auch die Vers., während der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht photoelektr. Leitfähigkeit in HBr nachzuweisen, schlugen fehl. — An Hand ihrer Ergebnisse erörtern Vff. dann die für die Zers. der Halogenwasserstoffe vorgeschlagenen Mechanismen u. kommen zu dem Schluß, daß nur der von WARBURG (l. c.) angenommene Mechanismus



allen Beobachtungen entspricht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1838—50. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.)

JOSEPHY.

Hermann Schüler, *Über elektrische Anregung von Metaldämpfen im Kingschen Widerstandsofen*. Es wird eine Methode beschrieben, die es ermöglicht, im Kingschen Widerstandsofen bei guter Evakuierung die Dämpfe schwer schmelzbarer Metalle bei elektr. Anregung zu beobachten. Die erhaltenen Spektren haben den Charakter von Bogenspektren, sind sehr intensiv u., da keine nennenswerten äußeren elektr. Felder vorhanden sind, von großer Schärfe. Bei Einbau einer besonderen, dem Prinzip der Elektronenstoßanregung von FRANCK u. HERTZ entsprechenden Anordnung können auch die Anregungsenergien der einzelnen Linien untersucht werden. (Ztschr. f. Physik 37. 728—31. Lab. d. EINSTEIN-Stiftung.)

KRÜGER.

W. F. Meggers und **C. C. Kiess**, *Struktur der Spektren der Elemente der zweiten langen Periode*. Vff. geben, zum Teil ergänzt durch eigene Vers., eine eingehende Übersicht über das vorliegende spektroskop. Material in bezug auf die Bogen u. Funkenspektren der Elemente von Rb (36) bis Pd (46). In einer anschließenden Diskussion wird die Gültigkeit verschiedener spektroskop. Gesetze, wie Intervallregel u. Landésche Aufspaltungsformel erörtert. Zum Schluß ist der spektroskop. Charakter der Bogen u. s. Funkenspektren der Elemente K (19) bis Ga (31) u. Rb (37) bis In (49) durch Angabe der Multiplizität u. des Grundterms in zwei Tabellen dargestellt, die sehr deutlich die Gültigkeit des spektroskop. Verschiebungssatzes erkennen lassen. (Journ. Opt Soc. America 12. 417—47.)

STEINER.

Léon Bloch, **Eugène Bloch** und **Georges Déjardin**, *Die Funkenspektren von Neon*. Mit Hilfe der Methode der oszillierenden Entladung in einem elektrodlosen Rohr gelingt es Vff., die Funkenspektren 1. (Ne^{II}) u. 2. Ordnung (Ne^{III}) von Ne herzustellen. Das Spektrum von Ne^{II} enthält eine sehr große Anzahl von Linien u. ist frei von jedem Bogenspektrum. Das Spektrum von Ne^{III} ist schwierig zu beobachten u. tritt nur bei niederen Drucken auf; es liegt im Ultraviolett, die stärksten u. charakteristischsten Linien in der Gegend von 2600 Å. Beide Spektren sind mit der Intensität der Linien in Tabellen zusammengestellt. (Journ. de Physique et le Radium [6] 7. 129—34.)

STEINER.

R. C. Johnson, *Energieniveaus des Kohlenoxydmoleküls*. Das ganze Schema der Niveaus des CO-Mol. kann nach der Auffassung von BIRGE (Nature 117. 300; C. 1926. I. 2876) gedeutet werden. Das Grundniveau ist 1 S. Das Ausgangsniveau der 4. positiven u. der Ängströmbande ist 1 P bzw. 2 S. Das Anfangsniveau der Cameronbanden ist das Triplet 1 $p_{1,2,3}$ u. das der 3. positiven Bande ist 1 s, das neue Niveau von DUFFENDACK u. FOX (vgl. S. 1117) ist wahrscheinlich 2 $p_{1,2,3}$. Alle Niveaus entsprechen denen im Mg-Atom. (Nature 118. 50. Belfast, Queen's Univ.) JOS.

Joseph W. Ellis, *Das Molekülspektrum von Kohlendioxyd*. (Vgl. Physical Review 26. 469; C. 1926. I. 1107.) Vf. erklärt das Auftreten der 2,73 μ u. der schwächeren 2,02 μ Bande im Absorptionsspektrum des CO₂ durch Kombinationen der Frequenzen der beiden stärksten Banden (14,66 μ u. 4,25 μ). Den 4 Absorptionsbanden entsprechende Emissionsbanden wurden im Spektrum der Bunsenflamme gefunden. In jedem Fall sind die berechneten Kombinationsfrequenzen etwas größer als die beobachteten. Beim Übergang von Absorption zu Emission nimmt die Frequenz der Bande bei den längsten Wellenlängen zu, während bei der 4,25 μ -Bande eine entgegengesetzte

Änderung eintritt. Dieses deutet auf einen verschiedenen Ursprung der beiden Frequenzen im Mol. (Nature **118**. 82—83. Los Angeles [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

A. Eucken, *Zur Frage nach der Gestalt der Kohlendäuremolekel*. Vf. führt aus, daß entgegen der Auffassung von SCHAEFER u. PHILIPPS (vgl. S. 703) u. DENNISON (Philos. Magazine [7] 1. 195; C. 1926. I. 2171) das ultrarote Spektrum der CO_2 mit der Annahme einer völlig gestreckten Gestalt der CO_2 -Molekel vereinbar ist. Dabei ist die Bande bei $4,25 \mu$ als kürzeste Grundwellenlänge, die Bande $2,72 \mu$ als Summationston anzusehen; bei der Wahl der Bande $4,25 \mu$ als erste Grundschwingung ergibt sich für die Abtrennungsarbeit der beiden O-Atome ein mit den therm. Daten bedeutend besser übereinstimmender Wert als bei der Wahl der Bande $2,72 \mu$. Die Deutung der Mannigfaltigkeit der tatsächlich vorhandenen Banden im Sinne der gestreckten Molekel gelingt befriedigend, wenn man beachtet, daß die Schwingungen nicht streng harmon. sind u. man daher bei der B. der Oberschwingungen u. Kombinationsschwingungen zu der einfachen Formel $\nu = \sum \nu_x (m_x - n_x)$ noch quadrat. Zusatzglieder nimmt; einige Banden werden als Differenzschwingungen aufgefaßt. Das Verhältnis der empir. bestimmten Werte der Grundschwingungen ν_1 u. ν_2 kommt dem geforderten Verhältnis $\sqrt{M_{CO_2}/M_C} = 1,91$ sehr nahe. — Für die gestreckte Gestalt der gasförmigen CO_2 spricht auch die Molwärme C_v u. die röntgenograph. festgestellte gestreckte Gestalt im festen Zustand. Die vorliegenden Messungen der DE. schließen den Wert Null des elektr. Moments nicht aus. (Ztschr. f. Physik **37**. 714—21. Breslau.) KRÜGER.

O. W. Richardson, *Struktur im sekundären Wasserstoffspektrum*. IV. (III. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **109**. 35; C. 1926. I. 837.) Vf. diskutiert Linien des ersten Entladungstyps nach einer Aufnahme von MACLENNAN bei -252° , die zum System der Fulcherbanden gehören. Die Quantenstruktur der Banden ist noch nicht völlig bestimmt. Die Anregung geschieht durch Vereinigung einer H_2^+ -Molekel mit einem Elektron. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 714—53.) LESZYNSKI.

A. H. Pfund, *Intensitäten und Reflexionsvermögen im Lymangebiet des Wasserstoffspektrums*. Vf. bestimmt das Verhältnis der Gesamtintensität J_L der Lymanserie ($1216—912 \text{ \AA}$) zur Summe der Intensitäten J_S aller übrigen Wasserstoffserien (BALMER, PASCHEN, BRACKETT) u. findet für J_L/J_S den Wert 8,8. Dieser Wert ist, wie aus den Vers.-Bedingungen folgt, als untere Grenze zu betrachten. Ferner wird das Reflexionsvermögen von verschiedenen Materialien (Glas, Quarz, Au, Pb, Ag, Se, Te) im Lymangebiet gemessen. Das beste Reflexionsvermögen zeigt kristallin. Quarz. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 467—72.) STEINER.

Francis G. Slack, *Die Dauer der durch Stöße von 10,2 Volt-Elektronen in Wasserstoff angeregten Strahlung*. Vf. mißt nach der Methode von WEBB (Physical Review [2] **24**. 113; C. 1924. II. 2005) in Röhren mit 4 Elektroden den Abfall der Strahlung von Wasserstoff, der durch einfache Stöße von 10,2 V-Elektroden angeregt ist, sich also im 2 P-Zustand befindet u. nur die 1. Linie der Lyman-Serie ($\lambda = 1216$) emittiert. Es wird in Röhren von verschiedenen Dimensionen bei Drucken von 0,075 bis 0,25 mm gearbeitet. Die Resultate stimmen mit den Werten überein, die man erhält, wenn man vom Augenblick des Stoßes an mit einem exponentialen Abfall ($k = 0,83 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$) rechnet. Daraus ergibt sich für die Dauer der Strahlung $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$, während die klass. Theorie bei Annahme eines linearen Oscillators zu einem Wert von $7 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$ führt. Falls mit einer photoelektr. Verzögerung zu rechnen ist, wird der gemessene Wert zu einem Maximum. — Vorläufige Messungen ergeben für die Dauer der durch 11,9 Volt-Elektronen angeregten Strahlung einen Wert nicht unter $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$. (Physical Review [2] **28**. 1—12. Phoenix Physical Lab., Columbia Univ.) LESZYNSKI.

Ralph A. Sawyer und **Norman C. Beese**, *Neue Terme in den Spektren von Zink und Quecksilber*. (Vgl. Nature **116**. 936; C. 1926. I. 1939.) Vff. klassifizieren die beiden

früher im Zn-Spektrum gefundenen diffusen Linien jetzt näher, es ist λ 2086,72 bezw. 2070,11, ν 47906,7 bezw. 48291,2, $2p_2 - 2D''$ bezw. $2p_1 - 2D''$. $2D'' = -5028 \text{ cm}^{-1}$. Das Hg-Spektrum wird zwischen λ 2100 u. 1500 photographiert. Als pp' -Gruppe von Hg I wird folgende Gruppe klassifiziert: λ 2002,7, ν 49933 $2p_2 - 2p_1'$; λ 1900,1, ν 52629, $2p_1 - 2p_0'$; λ 1832,6, ν 54576, $2p_1 - 2p_1'$; λ 1774,9, ν 56341, $2p_0 - 2p_1'$; $2p_1' = -9802 \text{ cm}^{-1}$. Die Anregungspotentiale der 4 Linien sind 6,18; 6,51; 6,75 bezw. 6,97 V. Das 1. Paar der Hauptserie von Hg II ist λ 1987,2, ν 50312, $1s - 2p_1$; λ 1662,6, ν 60146, $1s - 2p_2$. Zwischen dem Spektrum von Hg u. denen von Zn u. Cd besteht große Analogie. Die Werte der Terme im Spektrum von Hg II werden berechnet: $1s = 156300$, $2p_1 = 106000$, $2p_2 = 96200$. (Science 64. 44—46. Ann Arbor [Mich.], Univ.)

JOSEPHY.

Lord Rayleigh, *Das kontinuierliche Spektrum des Quecksilberdampfes in Beziehung zur Resonanzlinie 2536,52*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 262; C. 1925. II. 884.) Die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums des Hg-Dampfes, die nahe der Resonanzlinie 2536,52 liegt, läßt sich nicht aus Aufnahmen bestimmen, die neben dem kontinuierlichen Spektrum auch die Resonanzlinie enthalten, da auf solchen Aufnahmen infolge des Intensitätsunterschiedes die Resonanzlinie stets überexponiert ist. Bei Fluoreszenzanregung des Dampfes durch Al-Funken (vgl. VAN DER LINGEN u. WOOD, Astroph. Journ. 54. 149; C. 1922. I. 1225) wird das kontinuierliche Spektrum ohne Resonanzlinie aufgenommen, wobei diese u. die Bande bei 2540 dunkel auf dem hellen Grunde des kontinuierlichen Spektrums auftreten. Auf diese Weise wird als Grenze 2535,9 Å.-E. gefunden. Bei niedrigeren Drucken treten bei diesen Aufnahmen, wie aus den Reproduktionen ersichtlich ist, ebenso wie bei elektr. Entladungen, sowohl 2536,52 wie auch 2540 in der Emission auf. Bei Verwendung des Cd-Funkens als Lichtquelle ist nach der Methode von WOOD (Philos. Magazine 18. 240; C. 1909. II. 580) das kontinuierliche Spektrum auch in der Absorption zu erhalten. Hier ergibt sich aus den Aufnahmen des Vi.s als Grenze 2535,5 Å.-E. Die Diskrepanz läßt sich aus den Versuchsbedingungen deuten, so daß der Emissionswert 2535,9 Å.-E. als der richtige Wert anzusehen ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 456 bis 61.)

LESZYNSKI.

E. Hulthén und **R. V. Zumstein**, *Die Absorptionsspektren einiger Hydride im Ultraviolett*. Vff. erhitzen Metalle in Kohlenstoffgefäßen auf 1700° u. beobachten die durch Einleiten von H_2 auftretenden Absorptionsspektren der Hydride. Es werden 5 Banden des CuH u. 3 Banden des AlH_3 gefunden, die die Emissionsmessungen bestätigen. Von AuH werden außer 5 bekannten 3 neue Banden gemessen, die ein neues Elektronenniveau anzeigen. 11 Banden des AgH gestatten die Einordnung in ein Bandensystem. Außerdem werden weitere Ag -Banden beobachtet, von denen einige den CuO -Banden im Sichtbaren entsprechen, also vielleicht dem AgO zuzuordnen sind. Auf fast allen Aufnahmen waren die OH -Banden bei 3064 u. 2852 vorhanden. Banden der Hydride von Cd , Ca , B , Tl , C , N , Pb u. Sn wurden nicht gefunden, obwohl von den meisten dieser Hydride Emissionsbanden bekannt sind. (Physical Review [2] 28. 13—24. Physics Dep. Univ. of Michigan.)

LESZYNSKI.

Joseph W. Ellis, *Bandenserien in infraroten Absorptionsspektren organischer Verbindungen*. II. (I. vgl. S. 163.) Vi. untersucht die Absorptionsspektren von fl. CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CH_2Br_2 , $CHBr_3$, CH_3J u. CH_2J_2 im kurzwelligen Infrarot. Außer den beschriebenen (l. c.) C-H-Serien werden Banden sekundärer Intensität gefunden, die linearen C-Cl-, C-Br- u. C-J-Serien, ausgehend bezw. von $16,8 \mu$, $17,2 \mu$ u. $17,5 \mu$, zugeordnet werden. Ferner werden additive Kombinationen dieser Frequenzen mit denen der C-H-Serien gefunden. (Physical Review [1] 28. 25—35. Dep. of Physics, Univ. of California.)

LESZYNSKI.

Wallace R. Brode, *Das Absorptionsspektrum von Benzol-Azobenzol*. Vi. bestimmte das Absorptionsspektrum des Azobenzols in A., Lg. u. Bzl. u. zeigte, daß der Wechsel

des Lösungsm. auf die Bande ohne großen Einfluß ist. Es ergab sich ferner, daß die Absorptionskurve nicht, wie bisher angenommen wurde, einfach ist, sondern daß die Hauptbande aus 2 übereinandergreifenden Banden besteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1984—88. Washington, Bureau of Standards.) KINDSCHER.

Jean Lecomte, *Absorptionsspektren einiger cyclischer Verbindungen im Ultrarot*. Vf. ermittelte die ultraroten Absorptionsbanden (in μ) (vgl. Tabelle) von Cyclohexanderivv. u. verglich sie mit Spektren von Benzolderivv. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1530. 180. 825. 1481; C. 1924. II. 1056. 1925. I. 2534. II. 1129).

| | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|----------|-------|
| Cyclohexan | 3,16 | 3,60* | 3,90 | 4,30 | 4,65 | 5,15 | 5,45 |
| Methylcyclohexan | 3,16 | 3,58* | 3,81 | 4,47 | 4,75 | 4,95 | — |
| m-Dimethylcyclohexan | 3,16 | 3,62* | 3,88 | 4,40 | 4,82 | 5,15 | 5,33 |
| p- " | 3,10 | 3,59* | 3,85 | — | — | 5,30 | 5,67 |
| Cyclohexen | 3,26 | 3,58* | 3,85 | — | 4,7 | 5,47 | — |
| o-Methylcyclohexen | 3,10 | 3,60* | 3,90 | 4,33 | 4,80 | 5,35 | 5,45 |
| m- " | 3,12 | 3,60* | 3,9 | 4,35 | 4,83 | 5,07 | 5,50 |
| p- " | 3,20 | 3,60* | 3,8 | 4,58 | 4,95 | 5,30 | 5,55 |
| Cyclohexanol | 3,15 | 3,59* | 3,87 | 4,25 | — | 5,35 | 5,99 |
| Cyclohexanon | 3,03 | 3,57* | — | 4,50 | — | — | 5,93* |
| Cyclohexylacetat | 3,03 | 3,60* | — | 4,32 | 4,80 | — | 5,90* |
| Cyclohexylpropin | 3,15 | 3,64* | 3,85 | 4,42 | 4,82 | 5,45 | 5,65 |
| | | | | | | | |
| Cyclohexan | 6,03 | 6,17 | 6,97* | 7,56 | 3,26 | 5,67 | — |
| Methylcyclohexan | 6,01 | 6,60 | 6,97* | 7,40* | — | 5,25 bis | 5,55 |
| m-Dimethylcyclohexan | 6,03 | 6,50 | 6,97* | 7,40* | — | — | 6,25 |
| p- " | 6,00 | 6,32 | 6,97* | 7,40* | 3,26 | — | 6,20 |
| Cyclohexen | 6,22* | 6,70 | 7,00 | 7,35 | — | — | 7,68 |
| o-Methylcyclohexen | 6,13* | 6,60 | 7,00* | 7,40* | 4,13 | 5,03 | 5,92 |
| m- " | 6,13* | — | 6,99* | 7,41 | 4,60 | — | — |
| p- " | 6,13* | — | 7,00* | 7,40* | — | — | — |
| Cyclohexanol | 6,15 | — | 7,00* | 7,48* | — | — | — |
| Cyclohexanon | — | — | 6,97* | 7,57* | 7,10 | — | 7,77 |
| Cyclohexylacetat | — | — | 6,87* | 7,43* | — | — | 7,98 |
| Cyclohexylpropin | 6,18* | 6,75 | 7,00* | 7,67* | 5,28 | — | 8,00 |

In der 1. bis 14. Spalte werden die allen Verb. gemeinsamen Absorptionsstreifen eingezeichnet, in der 15. bis 17. Spalte die „individuellen“ Streifen. Die stärkeren Streifen werden durch Sternchen kenntlich gemacht. — Den wichtigsten Streifen der Benzolderivv. von 3,3 bzw. 6,8 μ entsprechen bei Cyclohexanderivv. 3,6 u. 6,97 μ , bei Cyclohexenderivv. 3,6 u. 7,00 μ . Die Methylgruppe bedingt eine Bande bei 7,40 μ . Die dreifache Bindung des Cyclohexylpropins offenbart sich durch das Verstärken des Streifens gegen 6,13 μ u. Auftreten eines neuen bei 8 μ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 27—29.) BIKERMAN.

A. Kirrmann und H. Volkringer, *Über die Absorption im Ultraviolett eines Isomerenpaares*. Es wurden untersucht die Verb. $C_5H_{11} \cdot CH : CHBr$ (Gemisch von Stereoisomeren) vom Kp.₁₁ 54—56°, D.₄²¹ 1,1581, n_D²¹ = 1,4612 u. $C_5H_{11} \cdot CBr : CH_2$ vom Kp.₁₁ 46,0—46,2°, D.₄²¹ 1,1598 u. n_D²¹ = 1,4590. Die Absorption (d. h. der molekulare Extinktionskoeffizient) nimmt mit steigender Frequenz zu u. weist je zwei Wendepunkte auf: bei 2125 u. 1975 Å für das erste u. 2170 u. 1950 Å für das zweite Isomere. Bringt man das langwellige Maximum aus Analogiegründen (vgl. z. B. ERRERA u. HENRI, C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 548; C. 1926. I. 1962) mit der Doppelbindung in Zusammenhang u. nimmt an, daß die Stabilität der Bindung um so größer ist, je höher die dazu gehörige Frequenz ist, so folgt, daß die Doppelbindung im ersten Isomeren fester ist. Die kurzwelligen Maxima würden dann ergeben,

daß das Brom im ersten Isomeren labiler ist, was mit der bekannten Reaktionsfähigkeit des endständigen Halogens übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1468—70.)

BIKERMAN.

S. S. Bhatnagar, N. A. Yajnik, Mata Prasad und Bashir Ahmed, *Die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution verschiedener organischer Flüssigkeiten und der optischen Durchlässigkeit damit getränkten Papiers*. I. Vff. untersuchten mit einem Hilger-Nuttingschen Spektralphotometer die im Papier durch Übersichtung mit organ. Fl. bewirkte Aufhellung. Notwendige Bedingung der Aufhellung ist die gute Ausbreitung der Fl.; Substanzen, die sich auf Papier nicht ausbreiten, bringen auch keine Aufhellung hervor. Diese ändert sich mit wachsender Menge; der minimale Grenzwert wurde nicht bestimmt. Der als „Faktor der maximalen Aufhellung“ bezeichnete maximale Grenzwert ist eine charakterist. Eigenschaft einer Fl., die eng mit ihrem Brechungsindex u. ihrer Ausbreitungsfähigkeit auf Papier verbunden ist. Die Unters. an zahlreichen homologen Reihen ergab einen mehr oder weniger konstanten Wert für die CH₂-Gruppe, u. zwar wächst der Aufhellungsfaktor mit Ausnahme der arom. KW-stoffe mit den höheren Gliedern an. Bei Isomeren wurde stets gefunden, daß die n. Form die größte Aufhellung gab. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 88—100. Lahore, Punjab-Univ.)

RAECKE.

Edmond Vellinger, *Das Drehungsvermögen der organischen Körper in Funktion von p_H*. Das Drehungsvermögen von amphoteren Elektrolyten zeigt, als Funktion von p_H aufgetragen, zwei Wendepunkte, die den beiden Dissoziationsmöglichkeiten der Verb. entsprechen (vgl. LIQUIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1917; C. **1925**. II. 1132). Die Enddrehung der Glucose ist von der [H⁺] unabhängig, obwohl die Geschwindigkeit der Mutarotation dadurch beeinflußt wird. Das amphotere *Glucosamin* zeigt wiederum zwei Wendepunkte. Der isoelekt. Punkt berechnet sich aus der Drehungskurve zu p_H = 9,9. Elektr. Überführungsverss. ergaben Zahlen zwischen 8 u. 10. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1625—27.)

BIKERMAN.

G. Pokrowski, *Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien*. II. (I. vgl. S. 165.) Vf. untersucht an wss. Suspensionen von Gips, Zinnober, Chromgelb, gelbem Ocker, Arsengrün u. Milch die Polarisation des gestreuten Lichts als Funktion des Ablenkungswinkels. Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoret. Kurven von BLUMER (Ztschr. f. Physik **32**. 119 [1925]) läßt schließen, daß bei Teilchen, die etwas größer sind als die Wellenlänge des Lichts, nicht Beugungsstrahlung, sondern Reflexion u. Brechung bei der Lichtstreuung die Hauptrolle spielen. (Ztschr. f. Physik **37**. 722—27. Moskau, Techn. Hochschule.)

KRÜGER.

J. Cabannes und J. Granier, *Depolarisation des zerstreuten Lichtes durch einige organische Substanzen*. (Vgl. CABANNES u. GAUZIT, Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 182; C. **1926**. I. 20). Es wurde die Depolarisation des zerstreuten Lichtes in fl. Cyclopentan u. Thiophen, in gasförmigen n-Hexan, Cyclohexan, Naphthalin, Methylchlorid, Äthylchlorid u. Chlf., in fl. u. gasförmigen Cyclohexen, ? Methylcyclohexen, Bzl., Toluol u. CCl₄ bestimmt. Die Messung an n-Hexan bestätigte die früheren Werte für die gasförmigen Paraffine entgegen dem Befunde von GANESAN (Philos. Magazine [6] **49**. 1216; C. **1925**. II. 1011). Der Depolarisationsgrad in Bzl.-Dampf beträgt nur 0,042 statt 0,060—0,072, die die Theorie von RAMANATHAN (Nature **116**. 279; C. **1925**. II. 2130) voraussagt. — Das einfallende Licht wurde durch wss. Chininlg. filtrierte, weil die violetten u. ultravioletten Strahlen eine störende Fluoreszenz bewirken. Bei Unters. des Thiophens u. des Cyclopentens wurde nur das Rot durchgelassen, weil die empfindlichen Gebiete dieser Substanzen sich bis Gelb bzw. Rot erstrecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 885—88.)

BIKERMAN.

Peter Pringsheim und S. J. Wawilow, *Polarisierte und unpolarisierte Phosphoreszenz fester Farbstofflösungen*. Vff. untersuchen die Lumineszenzspektren der festen Lsgg. von Äsculin, Rhodulin, Orange N, Erythrosin, Fluorescein, Tetraäthylfluores-

cein, Eosin, Victoriascharlach 4 R, Rhodamin B in Zucker u. Gelatine bei $+20^{\circ}$ u. -180° . Es treten bei allen untersuchten Farbstoffen 2 wesentlich voneinander verschiedene Bandengruppen auf. Die erste, als „Fluoreszenzbande“ bezeichnete ist bei fl. Lösungsm. allein vorhanden u. bei genügend zähen Lösungsm. teilweise polarisiert; in festen Lösungsm. besitzt sie auch eine gewisse Nachleuchtfähigkeit u. ist in Fluoreszenz u. Phosphoreszenz gleichmäßig polarisiert, sie behält dabei im wesentlichen ihre spektrale Lage bei. In festen Lösungsm. tritt außerdem eine nach größeren Wellenlängen verschobene, vollständig unpolarisierte „Phosphoreszenzbande“ auf, deren Intensität, verglichen mit derjenigen der Fluoreszenzbande, während der Erregung nur gering ist, die im Nachleuchten aber relativ stärker hervortritt u. bei -180° fast allein vorhanden ist; im Äsculinzucker u. besonders im Rhodaminzucker wird der sonst bei -180° erreichte Zustand schon bei Zimmertemp. gefunden. Die Nachleuchtdauer der Phosphoreszenzbanden ist für die einzelnen Farbstoffe sehr verschieden. Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz der Zuckerphosphore hängt unter sonst gleichen Umständen wesentlich von der opt. Reinheit der Präparate ab. Da sich die Fluoreszenz- u. Phosphoreszenzbande überlagern, kann je nach dem Vorherrschenden der einen oder anderen der Polarisationsgrad in der Gesamtemission u. für die einzelnen Wellenlängengebiete im Emissionsspektrum sehr verschieden sein. Die Tatsache, daß die Frequenzdifferenzen zwischen den einzelnen Teilbanden beider Bandengruppen auf fallend gleichmäßig sind (ca. $4-6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-1}$), läßt diese als Glieder einer Bandenfolge erscheinen. (Ztschr. f. Physik 37. 705—13. Berlin, Univ.) KRÜGER.

P. Daure, *Qualitative Untersuchung der Fluoreszenz des Bromdampfes*. Bei Belichtung mit filtriertem Sonnenlicht fluoresciert der Bromdampf, wenn die Wellen zwischen 5000 u. 5600 Å durchgelassen sind, die Fluoreszenz wird also durch die in den Bereich der stetigen Absorption fallenden Strahlen nicht erzeugt, sondern nur durch Strahlen, die dem Linienspektrum (vgl. RIBAUD, Thèse, Paris 1919) entsprechen. Durch Vergleich der Fluoreszenz von reinem u. mit Luft gemischtem Bromdampf zeigt Vf., daß die Fluoreszenz nur durch absorbiertes Licht ausgelöst wird. Das Fluoreszenzspektrum scheint kontinuierlich zu sein u. erstreckt sich von 5000 Å bis zum Rot. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 31—33.) BIKERMAN.

Franco Rasetti, *Aktivierete Fluoreszenz und Dopplereffekt*. Beim Stoß 2. Art wird die bei der „aktivierten Fluoreszenz“ überschüssige Energie zwischen den beiden zusammenstoßenden Atomen als kinet. Energie geteilt. Vf. versucht, die von den Atomen auf diese Weise erworbene Geschwindigkeit als *Dopplereffekt* zu beobachten. Ein Gemisch von Hg- u. Na-Dampf bei $300-350^{\circ}$ wurde mit einer wassergekühlten Hg-Lampe bestrahlt. Das D-Licht wurde sichtbar. Die Breite der D-Linien wurde gemessen. Als Mittel von 6 Beobachtungen an D_1 u. D_2 wurde $\Delta \lambda = 0,16 \text{ Å}$. gefunden. Die Linien waren stark umgekehrt. Aus der kinet. Energie wird die Breite $\Delta \lambda$ zu $0,17 \text{ Å}$. berechnet, beide Werte stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Dabei wurde für die Geschwindigkeit des Na-Atoms $4,3 \times 10^5$ gefunden. Auch die beobachtete Intensitätsverteilung stimmt mit der nach der Theorie zu erwartenden gut überein. (Nature 118. 47. Firenze, Univ.) JOSEPHY.

Edward L. Nichols und **Mabel K. Slattery**, *Uran als Aktivator*. Feste Lsgg. von Spuren von U-Salzen mit NaPO_3 , KPO_3 , Borax, NaF oder CaF_2 zeigen lebhaftere Lumineszenzerscheinungen, die für jede Lsg. bei bestimmtem Verhältnis von U-Salz zu Lösungsm. eine maximale Helligkeit zeigen. Die Spektren bestehen aus mehreren Banden, die sich deutlich von denen der Uransalze unterscheiden. Die hellste Komponente jedes Spektrums verschiebt sich mit steigendem Atomgewicht des Lösungsm. nach dem violetten Ende des Spektrums, sie geht von Gelb für NaF zu Grün über für CaF_2 u. NaPO_3 u. schließlich ins Blaugrüne für KPO_3 . Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erzeugt keine Lumineszenz, hinterher aber zeigen die exponierten Lsgg. die Erscheinung der Thermolumineszenz. Bei der Temp. der fl. Luft lassen sich die Spektren von NaF

ganz u. von CaF_2 teilweise auflösen, die der anderen Lsgg. dagegen nicht. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 449—66.)

STEINER.

A. Trapešnikow, *Über die Farbenänderung des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der Röntgenstrahlen und beim Erwärmen*. Mit Hilfe des König-Martensschen Spektrophotometers wird die Farbänderung von *Bariumplatincyanür* unter Wrkg. von Röntgenstrahlen, sichtbarem Licht u. Wärme untersucht. Best. der Reflexionskurve des grünen Präparats ergab eine einfache akt. Bande bei 480—570 $\mu\mu$ mit einem Maximum bei ca. 520 $\mu\mu$, wo die maximale Reflexionsänderung bei der Gelbfärbung durch Röntgenstrahlen oder Wärme stattfindet. Die Verfärbung durch Röntgenstrahlen verläuft eine Zeitlang proportional der Belichtungszeit, dann tritt Sättigung ein; die Rk. ist langsamer u. die Sättigung wird früher erreicht, wenn schon einmal verfärbtes u. durch sichtbares Licht wieder grün gefärbtes Bariumplatincyanür benutzt wird; außer der Röhrenhärte ist die Strombelastung von Einfluß. Bei der Gelbfärbung durch Wärme wurde eine Induktionsperiode beobachtet, deren Dauer mit zunehmender Temp. abnimmt; bei gleicher Temp. ist die Induktionsperiode bei einem schon teilweise durch Röntgenstrahlen oder durch Erwärmen ausgenutzten Präparat größer als bei einem frischen. Der Temperaturkoeffizient der Wärmerk. beträgt zwischen 37,3 u. 52,3° $3,10 \pm 0,15$. Durch Röntgenstrahlen gelb gefärbtes Bariumplatincyanür wird in sichtbarem Licht wieder grün, aber um so langsamer u. unvollständiger, je intensiver die Verfärbung war; durch Erwärmen orange oder rot gewordene Prodd. ändern ihre Farbe im sichtbaren Licht nicht. Vergleich der Kurven der Reaktionsgeschwindigkeiten läßt schließen, daß nach der Induktionsperiode die Kinetik der Dunkelrk. denselben Charakter hat wie diejenige der Röntgenstrahlen- u. Lichtrk. Da Vf. bei der Farbänderung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durch Erwärmen (45,7°) eine analoge Kurve erhielt, wird angenommen, daß die Verfärbung des Bariumplatincyanürs durch Röntgenstrahlen u. Wärme auf Entwässerung beruht. (Ztschr. f. Physik **37**. 844—58. Moskau.)

KRÜGER.

P. Lasarew, *Über das photochemische Äquivalentgesetz*. Die in einzelnen Verss., z. B. den Ausbleichverss. des Vfs. (S. 337) gefundene Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge widerspricht dem Einsteinschen Äquivalentgesetz. Zur Erklärung der Abweichung nimmt Vf. an, daß nur Moll., deren Energie einen bestimmten Wert überschreitet, im Sinne des Gesetzes reagieren, u. daß bei den übrigen Moll. der Absorptionsprozeß nur zur Vermehrung der inneren Energie führt. (Journ. de Chim. physique **23**. 515—20. Moskau, Inst. de physique.)

LESZYNSKI.

Werner Kuhn, *Zersetzung des Ammoniaks durch ultraviolettes Licht*. Vf. untersucht die Zers. des *Ammoniaks* bei Bestrahlung mit den Zn-Linien zwischen 2025 u. 2140 Å. Das Verhältnis der Zahl der absorbierten Quanten zur Zahl der zersetzten Moll. ist 2—2,5, unabhängig vom Druck (zwischen 900 u. 5 mm). Die Zers.-Geschwindigkeit ist zwischen 10 u. 20° unabhängig von der Temp. u. wird von Quarzoberflächen u. durch die Anwesenheit von metall. Na (zur Entfernung des W.) nicht beeinflusst. Verss. bei Bestrahlung mit dem gesamten Zn-Funkenspektrum ergeben, daß die Zers.-Geschwindigkeit, unabhängig von der Intensität der Belichtung, der absorbierten Energie proportional ist, u. daß die Rk. bis zur völligen Zers. weitergeht. In streng monochromat. Licht (Dispersion durch zwei Prismen) steigt das Verhältnis der absorbierten Quanten pro zersetztes Mol. bis auf etwa 10. Die notwendige Energie zur Zerlegung in $\text{N} + \text{H} + \text{H}_2$ beträgt 124000 cal., zur Zerlegung in $\text{N} + 3\text{H}$ 208000 cal., während durch Absorption eines Quants ($\lambda = 2080 \text{ Å}$) 120000 cal. zur Verfügung stehen. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß zur Zers. mehrfache Absorption stattfinden muß. Durch Absorption des ersten Quants wird das Absorptionsspektrum verändert, woraus sich die verminderte Wirksamkeit streng monochromat. Lichts erklärt. (Journ. de Chim. physique **23**. 521—44. Zürich, Univ.)

LESZYNSKI.

Volmar, *Die Photolyse der Alkohole*. HENRI (Etudes de Photochimie, S. 61) fand durch Extrapolation, daß der der Hydroxylgruppe entsprechende Absorptionsstreifen bei ca. $0,11 \mu$ liegen muß. BERTHELOT u. GAUDECHON (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 383; C. 1911. II. 1016) konnten dagegen die Alkohole bereits durch $0,20 \mu$ lange Wellen zersetzen. Vf. zeigt nun, daß die Zers. der Alkohole im ultravioletten Licht über Aldehyde bzw. Ketone erfolgt, also keine primäre photochem. Zers. ist. Er beobachtete nämlich die vornehmliche B. von H_2 im Anfang des Belichtens, der nur später die Entwicklung von CO folgte; in der Lsg. wurden Aldehyde bzw. Ketone durch Farbenrkk. nachgewiesen; setzte man der Lsg. $NaHSO_3$ zu, so nahm die CO-Entwicklung mächtig ab. Das Licht bewirkt also nur den Übergang $\geq C-O-$ in $>C:O$ u. die B. eines H_2 -Mol. Dieser Rk. entspricht die Wellenlänge von $0,19 \mu$, die mit der experimentell gefundenen (von BERTHELOT u. GAUDECHON) übereinstimmt. — Die untersuchten Substanzen: *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isopropyl-, sek. Butyl-* (im Original irrtümlich Isobutyl-)alkohol u. *Trimethylcarbinol*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1607—09.) BIKERMAN.

F. L. Mohler, *Photoionisation eines Gases durch eine Entladung in demselben Gas*. (Vgl. MOHLER, FOOTE u. CHENOULT, Physical Review 27. 37; C. 1926. I. 2292.) Vf. mißt krit. Potentiale von *Cs, K, Ar u. Ne* in einer Anordnung, bei der der Photostrom in derselben Röhre gemessen wird, in der die Entladung vor sich geht. Die Photoionisation bei Bogenanregung ist klein gegenüber dem Effekt, der bei Funkenanregung u. durch weiche Röntgenstrahlen erzielt wird. Die gefundenen Werte werden folgendermaßen gedeutet: Ionisation der n_2 -Schale: *Cs* 13,0 Volt, *K* 19,0; Funkenanregung: *Cs* 18,5, *K* 21,6, *Ar* 32,2, *Ne* 48,0; doppelte Ionisation: *Cs* 21,5, *K* 31,8, *Ar* 34,8, *Ne* 54,9; Ionisation der n_1 -Schale: *Cs* 39,0, *K* 48,0, *Ar* 39,6 Volt. (Physical Review [2] 28. 46—56. Bureau of Standards, Dep. of Commerit.) LESZYNSKI.

W. Howard Wise, *Der Einfluß der Rekombination auf den photoelektrischen Primärstrom in einem Krystall*. Durch Berücksichtigung der Wiedervereinigung von freien Elektronen u. Atomen kommt Vf. zu Formeln, die den zeitlichen Verlauf des photoelektr. Primärstroms in Krystallen übereinstimmend mit der Erfahrung wiedergeben. Der geringere Wert des Primärstroms, wenn statt senkrecht zum elektr. Feld, parallel u. entgegengesetzt belichtet wird, läßt sich auch z. T. durch Wiedervereinigung deuten, so daß der noch zu erklärende Unterschied kleiner geworden ist. Mathemat. (Physical Review [2] 28. 57—73. Norman Bridge Lab. of Physics, Cal., Inst. of Techn.) LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

W. D. Treadwell und **A. Köhl**, *Über die anodische Bildung von Kohlenstofftetrafluorid bei der technischen Aluminiumgewinnung*. Bei der Erörterung der Möglichkeit der B. von CF_4 bei der techn. Gewinnung des Al kommen die Vff. zu dem Ergebnis, daß CF_4 eine sehr stabile homöopolare Verb. ist, von der anzunehmen ist, daß sie elektromotor. nicht wirksam ist, u. deren anod. Entstehung Potentiale voraussetzt, die auch die Entstehung von freiem F ermöglichen. Zur Unters. dieser Eigenschaften stellten die Vff. nach dem Verf. von CHABRIE (C. r. d. l'Acad. des sciences 110. [1890] 1202) CF_4 durch Überleiten der Dämpfe von CCl_4 über AgF oberhalb 200° dar u. bestimmten zunächst seine Löslichkeit in W. 100 ccm W. lösen bei $16, 17$ u. 20° bzw. 7,45, 7,25 u. 6,5 ccm Gas. Beim Erhitzen mit W. im Einschlußrohr auf 100° wird CF_4 nicht verändert, sondern erst beim Erhitzen mit alkoh. KOH oder mit C_2H_5OK . Zum Nachweis von CF_4 mischt man das Gas mit reinem H_2 , preßt das über gesätt. Lsg. von $NaCl$ abgesperrte Gemisch durch eine enge Glascapillare u. entzündet es. Eine in die Flamme gehaltene, durch W. gekühlte Glasfläche wird dann geätzt. Bei Vers. an einem im Betrieb befindlichen Al-Ofen wurden derartige Ätzungen nicht erhalten,

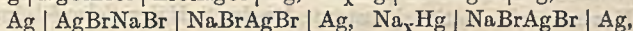
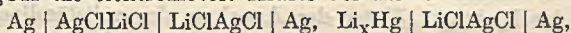
so daß zu schließen ist, daß beim n. Gang der Al-Darst. anod. lediglich Oxyde des C entstehen. (Helv. chim. Acta 9. 681—91. Zürich, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

Alfons Klemenc und Philipp Gross, *Zur Kenntnis der Salpetersäure. II. Das Verhalten der salpetrigen Säure an der Anode.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 231; C. 1925. I. 942.) Vff. haben in Lsgg. von Alkalinitrit, die kohlen-sauer oder soda-alkal. waren, die Stromdichtepotentialkurven aufgenommen u. legen der Deutung ihrer Verss. die von HABER (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 257 [1904]) gegebene Theorie dieser Kurven zugrunde, die im vorliegenden Fall bei konstanter (OH')-Ionenkonz. zu der Formel $\epsilon = a + b \cdot \log i/c$ führt, in der ϵ das Potential, i die Stromdichte, c die Konz. des Depolarisators u. a u. b Konstanten sind. Die Messungen zeigen in ihrer Gesamtheit diese von der Theorie geforderte lineare Abhängigkeit der Spannung vom $\log i/c$, d. h. Alkalinitrit wird anod. noch vor dem Potential der O-Entw. in langsamer Rk. oxydiert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 332—38. Wien, Univ.) BÖ.

W. Schottky, *Schrotoeffekt und Oberflächeneffekt (flicker effect)*. Vf. erklärt den von J. B. JOHNSON (Ann. der Physik [4] 67. 154; C. 1922. III. 807) gefundenen Oberflächeneffekt, der vom Schrotoeffekt getrennt zu behandeln ist, durch die Anwesenheit von Fremdatomen an der Oberfläche der Kathode. Mathemat. (Physical Review [1] 28. 74—102. Rostock, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

R. W. Harman, *Wässrige Lösungen von Natriumsilicaten. III. Die Aktivität des Natriumions.* (II. vgl. Journ. Physical Chem. 30. 359; C. 1926. I. 3125.) Mit Hilfe der Kette $\text{Na}_x\text{Hg} | \text{Na-Silicatlsg.} | \text{n.-KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ wird die Aktivität des Natrions für Konz. von 1,0—0,01-n. Gew. u. verschiedene Verhältnisse x von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ bestimmt. Wird der Aktivitätskoeffizient γ gegen die Konz. aufgetragen, so geht die Kurve für $x = 1$ bei 0,1—0,2-n. Gew. durch ein Minimum, für $x = 1 : 2, 1 : 3$ bzw. $1 : 4$ nimmt γ gleichmäßig mit steigender Konz. ab. Bei gleicher Konz. fällt γ mit x . In den konz. Lsgg. von Na_2SiO_3 sind nur etwa 40%, in den verd. prakt. alles Na in akt. ion. Zustand vorhanden. In den konzentrierteren Lsgg. der anderen Verhältnisse ist γ sehr klein. (Journ. Physical Chem. 30. 917—24. London, Univ.) KRÜGER.

C. Drucker und R. Schingnitz, *Der Dissoziationszustand von Lithiumchlorid und Natriumbromid in absolutem Äthylalkohol.* Vff. messen an Lsgg. von LiCl u. NaBr in absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ die elektromotor. Kräfte der Ketten



ferner Siedepunktserhöhungen bei 35° u. Hittorfsche Überföhrungszahlen. Für 25° ergeben sich die Grenzwerte der Beweglichkeiten zu $v_{\text{H}} = 63,4$, $v_{\text{Cl}} = 21$, $v_{\text{Br}} = 20$, $v_{\text{Li}} = 15$, $v_{\text{Na}} = 24$; das Löslichkeitsprod. von AgCl in Alkohol wird zu $4 \cdot 10^{-18}$ berechnet. Schon in verdünnten Lsgg. tritt starke Solvation ein, u. zwar stärker als in W. Im übrigen zeigen die Lsgg. dieselbe Divergenz der Dissoziationsgrade nach Leitfähigkeit, osmot. Effekt u. EKK. wie wss. Lsgg. (Ztschr. f. physik. Ch. 122. 149—69. Leipzig.) RAE.

Wladimir Finkelstein, *Elektrochemische Studien über das System Benzamid-Brom.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 115. 306; C. 1925. II. 1587.) Es wird eine physikal.-chem. Unters. von Benzamid-Brom-Gemischen gegeben. Die spezif. Leitfähigkeit des Systems weist ein Maximum bei ca. 14,5 Gew.-% $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, die molare Leitfähigkeit bei ca. 9 Gew.-% $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ auf. Die Leitfähigkeit nimmt bei Temperaturerhöhung (0—38°) zu. Das kryoskop. Mol.-Gew. von Benzamid in Brom ist durchweg höher, als das n., u. selbst als das Mol.-Gew. von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2\text{Br}_2$, welche Verb. bei Bromeinw. auf Benzamid entsteht; auf diese letztere Substanz bezogen, erreicht der Assoziationsgrad den maximalen Wert von 5 in 9%/ig. Lsg. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit zu, die Assoziation ab. — Es wurden auch Überföhrungsmessungen ausgeführt, die aber die Überföhrungszahlen nicht sicher zu ermitteln gestatten, weil die Natur der Elektrizitäts-träger unbekannt ist. Vf. nimmt an, daß der wirksame Elektrolyt die Formel $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2\text{Br}_2)_6]\text{Br}_2$

besitzt u. berechnet für die Überführungszahl des Bromions 0,89—0,95. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 46—64. Kiew, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

Miles S. Sherrill und Arthur A. Noyes, *Die interionische Anziehungstheorie ionisierter Lösungen*. VI. *Die Ionisation und Ionisationskonstanten von mittelmäßig ionisierten Säuren*. (V. vgl. BAXTER, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 615; C. **1926**. I. 2882.) Bei Säuren u. Basen, welche mittelmäßig ionisiert sind, also zwischen den Extrema der vollständig ionisierten u. der kaum ionisierten Lsgg. liegen, bei den sogenannten Halbelektrolyten, muß die Wrkg. der interion. Anziehung, die in der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL eine Rolle spielt, groß sein. Vff. berechnen die Ionisation u. die Ionenbeweglichkeiten solcher Säuren aus den Leitfähigkeitsmessungen nach einer neuen Methode, die für den Fall einer diion. Säure $H^+ A^-$ bei der Konz. c erläutert werden soll. Das Äquivalentleitvermögen Λ der Säure wird durch ihre Ionisation γ u. durch die Ionenbeweglichkeit u_H u. u_A oder durch die entsprechenden Leitfähigkeiten Λ_H u. Λ_A bestimmt: $\Lambda = \gamma (\Lambda_H + \Lambda_A)$. Diese Gleichung unterscheidet sich von der gewöhnlichen Gleichung $\gamma = \Lambda/\Lambda_0$ dadurch, daß der für Λ_0 auftretende Ausdruck den bei weniger ionisierten Lsgg. verminderten Ionenbeweglichkeiten Rechnung trägt. Bei der Berechnung der Ionisationskonstanten K der Säure nach dem Massenwirkungsgesetz wird die aus der Ionenanziehung sich ergebende Aktivierung berücksichtigt, es ist $K = \alpha_H \alpha_A \gamma^2 c / (1 - \gamma)$, worin α_H u. α_A die Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen bei der Ionenstärke γc sind. Die Ionenanziehungstheorie verlangt für kleine Ionenstärken, daß α_A für jedes Ion der Wertigkeit z_A sich nach der Gleichung:

$$\log_{10} \alpha_A = -1,283 \times 10^{-6} [z_A^2 \sqrt{\sum (c z^2)}] / (K T)^{1,5}$$

(vgl. NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1080. 1098; C. **1924**. II. 2001. 2002) berechnen läßt. Wenn weiter angenommen wird, daß α_K u. α_{Cl} bei mittleren Ionenstärken einander gleich sind, dann lassen sich die einzelnen Aktivitätskoeffizienten aus den experimentell bestimmten Ionenaktivitätsprodd. berechnen. Aus den Aktivitätsprodd. von KCl, HCl u. K_2SO_4 werden α_H u. α_{SO_4} für verschiedene Ionenstärken berechnet. — Aus den Leitfähigkeiten von Na_2HPO_4 , HCl, NaCl bei 18° werden die mol. Leitfähigkeiten der Ionen der *Phosphorsäure* $H^+ + H_2PO_4^-$, die Aktivitätskoeffizienten α_H u. $\alpha_{H_2PO_4}$, die Ionisation u. die Ionisationskonstante berechnet. Dieselbe Rechnung wird für *schweflige Säure* durchgeführt. Unter der Annahme der vollständigen Abdissoziation des 1. H wird die Ionisationskonstante für das 2. H der *Schwefelsäure* berechnet. Die Ionisationskonstanten ausgedrückt in Aktivitäten ergeben sich auf diese Weise für H_3PO_4 zu 0,0083 bei 18°, für H_2SO_3 zu 0,012 bei 25° u. für HSO_4 zu 0,0115 bei 25°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1861—73. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOS.

Niels Bjerrum, *Untersuchungen über Ionenassoziation*. I. *Der Einfluß der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden*. Die Unters. beschäftigt sich mit dem Verh. idealer starker Elektrolyte, worunter solche Elektrolyte verstanden werden, deren Ionen sich gegenseitig nicht deformieren. Vf. nimmt an, daß in diesen Elektrolyten die elektr. Kräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen H-Ionen zu einer Assoziation führen, die als rein physikal. Prozeß zu betrachten ist. Die wesentlichen Ioneneigenschaften bleiben gewahrt, woraus sich immer noch eine Abgrenzung gegen die klass. Auffassung von der partiellen Dissoziation ergibt. Es wird vorgeschlagen, in diesen Fällen nicht mehr von 100%ig. Dissoziation, sondern nur von 100%ig. Ionisation zu reden. Ein Ansatz zur quantitativen Ermittlung des Assoziationsgrades wird mitgeteilt. Hiernach nimmt die Tendenz zur Assoziation zu, je kleiner die Ionenradien sind u. je höher die Wertigkeit. In nichtwss. Lösungsm. steigt sie mit der Abnahme der DEE. Bei schwacher Assoziation u. mittleren Konz. wird man mit der Annahme paarweiser Assoziation auskommen; bei starken Konz. u. Assoziationszuständen wird auch ternäre u. höhere Komplexbildung zu berücksichtigen sein; doch bleibt letzterer Fall in dieser Abhandlung noch

außer Berechnung. Bei kleineren (etwa von Radius $a = 1,76 \text{ \AA}$ an) u. höherwertigen Ionen bedingt die Assoziation eine Korrektur an den von DEBYE u. HÜCKEL entwickelten Formeln zur Berechnung der Ionenaktivität aus der Ionenkonz. u. Größe. Aus den korrigierten Aktivitätskoeffizienten ergeben sich, wie folgende Tabelle zeigt, plausiblere Werte für die Summe der Ionenradien (a in Angström) als sie nach DEBYE u. HÜCKEL gefunden werden:

| | KNO ₃ | KJO ₃ | MgSO ₄ CuSO ₄ | NaJO ₃ | CdSO ₄ | K ₂ SO ₄ | BaCl ₂ | La(NO ₃) ₃ |
|---------------------------------|------------------|------------------|--|-------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| a (BJERRUM) | 1,57 | 1,33 | 4,2 | 3,8 | 5,8 | 6,4 | | |
| a (DEBYE u. HÜCKEL) | 0,43 | 0 | 3,0 | 2,69 | 4,97 | | | |

Daß für KNO₃ immer noch ein zu kleiner Wert erhalten wird, liegt daran, daß die Ladung des Nitrations nicht in der Mitte, sondern an der Oberfläche lokalisiert zu denken ist. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. Math.-phys. Kl. 7. Nr. 9. 3—48.) HEIM.

Arthur Bramley, *Dielektrizitätskonstante von Brom*. Da verschiedene Möglichkeiten für die Erklärung der anomalen Änderung der DE. des gasförmigen Broms bestehen, hat es Vf. unternommen, diese Möglichkeiten unter Zuhilfenahme eines sinnreich konstruierten App. näher zu untersuchen. Zur Messung dienten das Untersuchungsgefäß, daß die Kondensatorplatten enthielt u. mit Br-Dampf gefüllt werden konnte, ferner ein durch eine Anzahl Kondensatoren variierbarer Schwingungskreis. Die Schaltung ist im Prinzip ähnlich der Messung der Leitfähigkeit mit Brücke u. Wechselstrom. Die Änderung der DE. des Br ergab eine abnormale Zunahme mit steigendem Druck aber keine Spur von einer Assoziation, wie es frühere Forscher vermuteten, was durch Messung der Druckänderung u. durch Unterss. seines Verh. gegenüber hohen elektr. Feldern sichergestellt wurde. Beziehungen, die sich aus der DE. ableiten lassen, werden von dem Vf. dargelegt. (Journ. Franklin Inst. 202. 23—33.) HAASE.

John Warren Williams und **Ignace J. Krchma**, *Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische*. (Vgl. WILLIAMS u. DANIELS, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1490; C. 1925. II. 1341.) Vf. bedienen sich zur Messung der DE. der sogenannten elektr. Resonanzmethode, die sie noch in einigen Punkten verfeinern. Es werden die DEE. von Bzl. zu $2,282 \pm 0,0020$, von Toluol zu $2,378 \pm 0,0030$, von Kohlenstofftetrachlorid zu $2,230 \pm 0,0030$, von Brombenzol zu $5,397 \pm 0,0050$ u. von Chlorbenzol zu $5,610 \pm 0,0050$ bei 25° bestimmt. Ferner wurden die DEE. der binären Systeme Bzl.-Toluol, Bzl.-CCl₄, Brombenzol-Chlorbenzol gemessen, die Werte sind als Funktionen der Zus. der Gemische graph. dargestellt. Im System Bzl.-Toluol liegen die DEE. aller Mischungen zwischen denen der beiden Komponenten, in Lsgg. mit weniger als 0,75 Molbruchteilen Bzl. liegen die Werte prakt. auf einer Geraden. Das Gemisch weicht von den idealen Lsgg. ab, besonders bei hoher Bzl.-Konz. In den konzentrierteren Benzollsgg. ist die DE. der Lsg. größer als die des reinen Bzl., aber diese Differenz wird mit abnehmender Bzl.-Konz. immer kleiner. Auch die Gemische von Bzl. u. CCl₄ weichen in ihrer DEE. etwas von den idealen Lsgg. ab, während die Gemische von Chlor- u. Brombenzol sich prakt. wie ideale Lsgg. verhalten. Aus dem Verh. der Gemische werden bezgl. Deassoziation u. Polarität Schlüsse gezogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1888—96. Madison [Wisc.], Univ.) JOSEPHY.

E. H. Williams, *Die Rolle des Magnetismus in der Valenztheorie*. Vf. gibt eine Gegenüberstellung der elektrochem. u. der magnetochem. Theorie. Zugunsten der letzteren würde es sprechen, wenn eine Substanz in Molekeln mit gerader Molekelnummer (= Summe der Ordnungszahlen der Atome) diamagnet., in Molekeln mit ungerader Molekelnummer paramagnet. ist. Dieser Forderung entsprechend findet Vf. nach der Methode von CURIE CuO, CuCl₂, CuBr₂ u. BiO₂ (alle ungerade) paramagnet., Cu₂O, CuCl, CuBr, Bi₂O₃, PbO, PbO₂, SnO u. SnO₂ (alle gerade) dagegen

diamagnet. Ausnahmen bilden MnO (ungerade) u. Mn_2O_3 (gerade), die beide paramagnet. sind; ferner CoO (ungerade u. ferromagnet.) u. Co_2O_3 (gerade u. paramagnet.). AgO u. Ag_2O sind beide diamagnet., was sich vielleicht dadurch erklärt, daß statt AgO (ungerade) die Form Ag_2O_2 (gerade) angenommen werden muß. (Physical Review [2] 28. 167—73. Physics Lab., Univ. of Illinois, Urbana.) LESZYNSKI.

W. L. Webster, *Magnetische Eigenschaften von Einkristallen aus Eisen*. Vf. weist darauf hin, daß die von HONDA, KAYA u. MASUYAMA (vgl. S. 935) gefundenen Ergebnisse mit denen des Vf. (Proc. Royal Soc. London Serie A 107. 496. 109. 570; C. 1925. I. 1953. 1926. I. 1371) im Einklang stehen, u. daß die Befunde des Vf. noch mehr aussagen als die der genannten Autoren. (Nature 117. 859. Cambridge, Trinity Coll.) JOSEPHY.

R. de Malleman, *Dispersion der magnetischen Drehung und der elektrischen Doppelbrechung*. Nach Vfs. Theorie (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1139; C. 1926. I. 2885) ist die Verdet'sche Konstante der magnet. Drehung dem Quadrat der Wellenlänge (λ) umgekehrt proportional, während die Kerr'sche Konstante (nach HAVELOCK) der ersten Potenz von λ umgekehrt proportional ist, während die Abhängigkeit vom Brechungsindex in beiden Fällen die gleiche ist. Daraus folgt, daß das Verhältnis der magnet. Rotationsdispersion zur Dispersion der elektr. Doppelbrechung dem umgekehrten Verhältnis der Wellenlängen gleich sein soll. Diese Beziehung wurde durch Messungen an CS_2 (578—436 $\mu\mu$) mit großer Genauigkeit bestätigt. Auch vorhandene Literaturangaben u. ältere Messungen des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1534; S. 985) stimmen mit der Regel überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 33—35.) BI.

F. W. Stevens, *Die Geschwindigkeit der Flammenfortpflanzung in Gasexplosionen*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1896—1906. — C. 1926. II. 714.) JOSEPHY.

H. A. Jones, *Eine Temperaturskala für Wolfram*. Auf Grund von Widerstandsmessungen gibt Vf. eine Temp.-Skala für W zwischen 300° u. 1500° absol. Die Widerstandsmessungen wurden bis zu 3655° absol. ausgedehnt. Der spezif. Widerstand steigt von $5,00 \cdot 10^{-6}$ Ohm bei 300° absol. bis zu $117,1 \cdot 10^{-6}$ bei 3655° absol. Die ausgestrahlte Energie wächst von $0,000016$ Watt \cdot cm⁻² bei 300° bis zu 399,4 bei 3655° absol. (Physical Review [2] 28. 202—07. Research Lab., General Electric Co., Schenectady.) LESZYNSKI.

A. G. Worthing, *Spektrale Emissionsvermögen von Tantal, Platin, Nickel und Gold als Funktion der Temperatur, und der Schmelzpunkt von Tantal*. (Vgl. Physical Review [2] 25. 846; C. 1925. II. 1341.) Nach den früher geschilderten Methoden findet Vf. für das spektrale Emissionsvermögen von Ta bei 300°, 1500° u. 2700° absol. für $\lambda = 0,665 \mu$ bzw. die Werte 0,493, 0,438 u. 0,394 u. für $\lambda = 0,463 \mu$ bzw. 0,56, 0,50 u. 0,43. Bis auf die Werte bei 300° liegen alle tiefer als die früherer Messungen (vgl. WARTENBERG, Ber. Dtsch. Physik. Ges. 12. 105; C. 1910. I. 1098). Vf. gibt die aus den Messungen bei $\lambda = 0,665 \mu$ sich ergebende Temp.-Skala für Ta . Zwei Bestst. des F. nach der Kontaktmethode (Kontakt mit W) führen zu einem Wert von 3300° absol., ein höherer Wert, als bisher angenommen wurde. — Das spektrale Emissionsvermögen von Pt ist linear mit der Temp. veränderlich. Bei 1200° u. 1850° absol. werden für $\lambda = 0,665$ bzw. die Werte 0,295 u. 0,310, bei 1200° u. 1600° absol. für $\lambda = 0,535$ bzw. 0,325 u. 0,335 u. bei 1600° u. 1850° absol. für $\lambda = 0,460$ bzw. 0,375 u. 0,390 gefunden. — Das spektrale Emissionsvermögen von Ni (98% rein) ist unabhängig von der Temp. Für $0,665 \mu$, $0,535 \mu$ u. $0,460 \mu$ ergeben sich bzw. 0,375, 0,425 u. 0,450. — Das spektrale Emissionsvermögen von Au wächst für $\lambda = 0,665 \mu$ von 0,062 bei 300° absol. bis zu 0,145 bei 1300° absol., für $\lambda = 0,535 \mu$ von 0,352 bei 300° bis zu 0,450 bei 1300°, bleibt dagegen für $\lambda = 0,460 \mu$ konstant gleich 0,633. (Physical Review [2] 28. 174—89. Nela Research Lab.) LESZYNSKI.

A. G. Worthing, *Physikalische Eigenschaften von gut getrocknetem Molybdän und Tantal in Abhängigkeit von der Temperatur*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt Messungen

der elektr. Leitfähigkeit, der Gesamtstrahlung u. der therm. Ausdehnung von sorgfältig getrocknetem *Mo* u. *Ta* zwischen Zimmertemp. u. den FF. Die Ergebnisse, sowie die daraus mit Hilfe der Temp.-Skala ableitbaren Ausdrücke sind in Tabellen zusammengestellt. Ein Vergleich zwischen reinem u. nicht völlig reinem *Mo* ergibt keine wesentlich verschiedenen Werte für die Strahlungseigenschaften, dagegen einen wesentlichen Unterschied in der Leitfähigkeit. (Physical Review [2] 28. 190—201. Nela Research Lab., Nela Park, Cleveland.) LESZYNSKI.

E. Rouyer, *Über die ebullioskopische Bestimmung einiger Doppelsalze in der Lösung.* (Vgl. BOURION u. ROUYER, C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 86. 1171; C. 1924. I. 2089. II. 607.) Vf. bestimmte die Siedepunkts erhöhungen der wss. Lsgg. von Gemischen aus $(NH_4)_2SO_4$ einerseits u. $CdSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$ u. $CuSO_4$ andererseits. Die Abweichung von der Additivität ist bei der Zus. des Gemisches 1 Mol. : 1 Mol. am größten, was die übliche Formel der Doppelsulfate bestätigt. Sie nimmt von Cd zu Cu ab, gleichfalls also die Beständigkeit der Doppelsalze. — Auf ähnliche Weise wird gezeigt, daß die Beständigkeit der Doppelsalze $MgCl_2 \cdot MeCl$ in der Reihe $NH_4Cl > KCl > NaCl > LiCl$ abnimmt; im allgemeinen sind die Karnallite stabiler, als die Doppelsulfate. Die im festen Zustande isolierbaren Doppelsalze $2MgCl_2 \cdot MeCl_2 \cdot 12H_2O$ konnten in sd. W. nicht nachgewiesen werden ($MeCl_2 = CaCl_2, SrCl_2, BaCl_2$). Das Salz $MgBr_2 \cdot KBr$ gibt sich kund auch bei 100° durch Abweichung von der Additivität. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 46—48.) BIKERMAN.

E. O. Salant, *Über die spezifische Wärme nicht polarer fester Verbindungen.* Vf. entwickelt auf Grund quantentheoret. Ansätze Gleichungen für die spezif. Wärme fester, nicht polarer Verb., vor allem organ. Substanzen, wie CCl_4 . Er geht hierbei von Ergebnissen der spektroskop. Unters. im Infrarot aus u. erweitert die Bornschen Ansätze sowie die von DEBYE u. EINSTEIN sowie von NERNST gegebenen Gleichungen für die Schwingungsmöglichkeiten der Molekeln u. Atome in festen Körpern auf nicht polare Verb. (Proc. National Acad. Sc. Washington, 12. 334—37. JOHNS HOPKINS Univ.) FRANKENBURGER.

K. Andress und **E. Berl**, *Die Messung von Benetzungswärmen von aktiver Kohle mit Flüssigkeiten.* Vff. benutzen zur Best. der Benetzungswärme eine Modifikation des Schottkyschen Flüssigkeitscalorimeters (Abb. im Original). Als Werte für die Benetzungswärme von je 1 g akt. Bayerkohle mit im Überschuß angewendeten Fl. ergibt sich: für *W.* 12,35 cal., für *A.* 28,3 cal., für *Bz.* 29,4 cal., für CS_2 30 cal., für *Methylalkohol* ca. 30 cal., für *Äthylalkohol* 28,4 cal. u. für C_2Cl_4 ca. 33 cal. (Ztschr. f. physik. Ch. 122. 81—87. Darmstadt, Techn. Hochsch.) RAECKE.

Max Bodenstein und **Paul Günther**, *Thermochemische Untersuchungen an Gasreaktionen.* I. **F. Hoffmeister**, *Bildungswärme und Existenzbedingungen des Tetrachlorkohlenstoffs.* Die Diskrepanz der bisher ausgeführten Unters. veranlaßt eine erneute Messung der Bildungswärme des CCl_4 . Die Methode, einen bei Zimmertemp. mit CCl_4 gesättigten O_2 -Strom über weißglühendes Pt zu leiten u. in gekühlter NaOH aufzufangen, konnte nicht benutzt werden, da Pt zu stark angegriffen wird. Es wurde nunmehr die Wärmetönung der Rk.: $CCl_4 + 2H_2 = C + 4HCl$ im v. Steinwehrschen Präzisionscalorimeter bestimmt. Das Gasmisch, dem zur Erhöhung der Explosionsfähigkeit Chlorknallgas zugefügt war, wurde mit Silberacid zur Explosion gebracht. Gleichzeitig mit dem Reaktionsgefäß wurde ein Analysengefäß zur Ermittlung der Gasmenge u. ihrer Zusammensetzung gefüllt. Durch Chlorknallgasexplosion wurde das Calorimeter geeicht u. die Einwirkung des freien Chlors auf das patronierte Silberacid wurde berücksichtigt. Die Vollständigkeit des Verlaufs der Rk. konnte durch Druckmessungen kontrolliert werden. Die Wärmetönung ergab sich zu $62\,570 \pm 350$ cal. Unter Benutzung der Bildungswärme des HCl (nach J. THOMSON 44 000 cal. für 2 HCl) ergibt sich die Bildungswärme des CCl_4 zu $25\,430 \pm 350$ cal., vorbehaltlich der Unsicherheit des HCl-Wertes (THOMSON gibt

keine Fehlergrenze an). Die Nernstsche Näherungsformel gibt für $T = 600^\circ$ für die B. des CCl_4 aus den Elementen eine Bindung von etwa 80% des vorhandenen Chlors an. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen 400 u. 500° ist aber von beiden Seiten so starken Reaktionshemmungen unterworfen, daß sie prakt. nicht zu verwirklichen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 875—80. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

R. de Forcrand, *Thermochemie einiger Alkoholate und Salze von Thallium*. In der vorhergehenden Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 609; C. 1926. I. 3038) wurden die Lösungswärmen von *Tl* bzw. *Na* in wss. Lsgg. von Alkoholen u. Säuren MH gemessen. Um die Wärmetönungen (Q) MH (fest oder fl., nicht gel.) + *Tl* (bzw. *Na*) = *Tl* M (bzw. *Na* M) (fest) + H zu ermitteln, bestimmte Vf. die Lösungswärmen von MH in W. (a), die Lösungswärmen von festen TIM in W. (b), die Neutralisationswärmen von MH in verd. wss. Lsg. (c), die Schmelzwärmen von MH (d), die Lösungswärmen von festen TIM in verd. H_2SO_4 (e), die Wärmetönungen bei Einw. von MH auf die wss. Lsg. von Tl_2SO_4 (f) Ergebnisse (in Cal./Mol.):

| MH | a | b | c | d | e | f |
|---|-------|--------|--------|-------|---------|--------|
| H_2O | 0 | -3,15 | 0 | 1,43 | — | — |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{OH}$ | +3,23 | 0 | +0,397 | 1,569 | — | — |
| Cyclohexanol | -2,32 | -2,0 | +0,305 | 0,41 | — | — |
| A. | -2,54 | -0,526 | -1,216 | 1,12 | — | — |
| CH_3OH | -1,70 | — | — | 0,642 | +11,594 | +0,608 |
| Glykol | +1,65 | — | — | 2,667 | +11,887 | +0,608 |
| Glycerin | -1,45 | — | — | 3,86 | +11,744 | +0,608 |
| Phenol | -2,76 | — | — | 2,34 | + 2,793 | +0,608 |
| Eg. | +0,24 | — | — | 2,75 | + 0,048 | +0,811 |
| H_2SO_4 | +8,52 | +3,83 | — | — | — | — |

Die mit diesen Werten berechneten Q sind für TlOH u. alle Tl -Alkoholate negativ (am wenigsten für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Tl}$), für Ti -Acetat positiv, wenn man von der fl., negativ, wenn man von der festen Eg. ausgeht; die B. von TlSO_4 ist in beiden Fällen exotherm. Die Bildungswärmen aller Na -Alkoholate sind positiv. Die Rk. TlOH fest + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ fl. = $\text{C}_2\text{H}_5\text{OTl}$ fl. + H_2O fl. entwickelt 1,132 Cal., die Rk. TlO_2 fest + $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ fl. = $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OTl}$ fl. + H_2O fl. entwickelt 5,484 cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1191—94.)

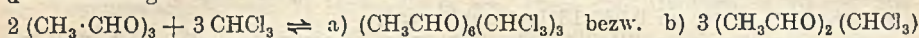
BIKERMAN.

Hajime Hirobe, *Thermochemische Untersuchungen*. Der Vf. überträgt das Bunsensche Prinzip der isothermen Calorimetrie (Eis- u. Dampfcalorimeter) auf Temp. außerhalb deren Bereich, indem er Temp.-Änderungen weitestgehend verhindert durch gleichzeitigen Zusatz einer indifferenten Substanz (Kompensator) von verschiedener Temp. in dem Maße, wie die Rk. fortschreitet. Ist t die konstante Temp. des Calorimeters, t_0 die Temp. des Kompensators, w dessen Gewicht u. s dessen spezif. Wärme, so ist die Rk.-Wärme $H = w \cdot s \cdot (t - t_0)$. Je nachdem H positiv oder negativ ist, wird t_0 höher oder tiefer als t gemacht. Vorteile der Anordnung sind: Verwendung eines Thermoskops statt Thermometer; Fortfall der bei ungenügendem Wärmeschutz nötigen Korrektur, Unnötigkeit der Wärmekapazitätsbest. Ferner braucht nicht die spez. Wärme jeder neuen Lsg., sondern nur ein für allemal diejenige des Kompensators (z. B. W., Hg, Quarzsand oder Pt-Perlen) bestimmt zu werden. Als Calorimetergefäß u. gleichzeitig als Thermoskop dient ein doppelwandiges Kupfergefäß. Der Wandzwischenraum (ca. 1 mm) war mit ca. 50 ccm Xylol gefüllt u. stand mit einer kalibrierten Capillare in Verbindung, an der sich $0,0001^\circ$ sicher ablesen ließen. Das Calorimeter wird in einem Dewargefäß befestigt u. dieses in einen W.-Thermostaten eingelassen. Über dem Calorimeter ist ein kleines, wassergekühltes Gefäß mit Hg angebracht, aus dem das Metall, dessen Temp. im allgemeinen 10 — 15° niedriger ist

als die des Calorimeters, nach Bedarf in das Calorimeter gedrückt werden kann. Es fällt zunächst in ein kleines Sieb aus Pt-Blech u. paßt sich in der fein verteilten Form nach dem Durchtropfen schnell der umgebenden Temp. an. Das Calorimeter enthält neben dem Rührer eine kleine Pipette (ca. 4 ccm), deren Inhalt zur Einleitung der Rk. in die Calorimeterfl. eingeblasen werden kann. Prakt. ist noch eine Korrektur anzubringen für die Temp.-Änderung zwischen dem anfänglichen Gleichgewichtszustand des Thermoskops u. der Temp. nach Ablauf der Rk., nämlich $k \cdot \Delta n$, wobei k die Zahl der Grammgrade des Hg ist, die einer Skalenteilung des Thermoskops entspricht. Die endgültige Gleichung lautet dann: $H = s[w(t - t_0) + k \Delta n]$, wobei s zwischen 15 u. 30° zu 0,033 13 bestimmt wurde.

Es wurden 51 binäre Mischungen bei $25,00 \pm 0,10^\circ$, besonders auf thermale Änderungen untersucht, die in seltensten Fällen (z. B. Chlor- u. Brombenzol) ideale, meist aber quasiideale (vgl. IKEDA, Journ. Coll. Science Imp. Univ. Tokyo 25. Art. 10) oder nicht ideale Lsgg. waren. Einige einfachere Fälle quasiidealer Lsgg. werden mathemat. behandelt. 1. Die chem. Rk. ist die Depolymerisation einer assoziierten Komponente. Die andere Komponente sei normal. 2. Beide Komponenten seien assoziiert. 3. Die chem. Rk. sei $m A + n B \rightleftharpoons r C$, 4. Eine Komponente sei assoziiert, die andere normal. Die Rkk. seien $m A + n B \rightleftharpoons r C$ u. $B_x \rightleftharpoons x B$. 5. Beide Komponenten seien assoziiert. Zu den Rkk. unter 4. tritt hinzu $A_u \rightleftharpoons u A$. Die bisherigen Schwierigkeiten bei der Best. der Lösungswärme von Fl. (kleine Rk.-Mengen; Abhängigkeit der spezif. Wärme von der Temp. u. mangelnde Additivität in der Mischung, Verdampfung während der Best.) werden dadurch umgangen, daß die Fl., durch Hg getrennt, in den Schenkeln eines U-förmig gebogenen Reagensglases eingeschmolzen u. durch Neigen vereinigt werden. Dieser App. wird in das Calorimetergefäß gehängt. Die Konstanten der sorgfältig gereinigten Fl. waren folgende: Chlf.: Kp.₇₆₀ 61,0—62,2°, Aceton: Kp. 56,0°, Paraldehyd: F. 12,45°, Acetaldehyd: Kp.₇₆₀ 20,8—21,0°; Methanol: Kp.₇₅₇ 65,2—65,4°, D.²⁵ 0,78882; A.: Kp._{755,4} 77,7°, D.²⁵ 0,78528. n-Propylalkohol: Kp._{752,5} 97,2—97,4°, D.²⁵ 0,8009, Isobutylalkohol: Kp.₇₅₈ 108,00—05°, D.²⁵ 0,79 814. Isoamylalkohol: Kp._{762,1} 131,5—131,7°, D.²⁵ 0,8074. Die numer. Resultate der Wärme- u. der in einem Pyknometer von ca. 4 ccm Inhalt bestimmten Volumenmessungen sind tabellar. zusammengestellt. Untersucht wurden die binären Systeme: Chlf. + Ä., Aceton, Paraldehyd, Acetaldehyd, CH₃OH, A., n-Propyl-, Isobutyl- oder Isoamylalkohol, Äthylacetat. — Ä. + Aceton, Paraldehyd, Acetaldehyd, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol oder Äthylacetat. — Aceton + Methanol, A., Äthylacetat. — Äthylacetat + A., n-Propyl-, Isobutyl- oder Isoamylalkohol. — CH₃OH + A., n-Propyl-, Isobutyl- od. Isoamylalkohol. — A. + Propyl-, Isobutyl- oder Isoamylalkohol. — n-Propylalkohol + Isobutyl- oder Isoamylalkohol. — Isobutyl- + Isoamylalkohol. — CS₂ + Bzl., Pinen, Chlf., CCl₄, Äthylendibromid, Ä., Paraldehyd oder Äthylacetat. — Chlf. + Bzl., CCl₄ oder Äthylendibromid. — CCl₄ + Bzl. oder Äthylendibromid. — Bzl. + Pinen. — Äthylacetat + Bzl. — Ferner wurden spezif. u. Mol.-Voll. der Mischungen bestimmt. Die Änderungen von Volumen u. Wärme gehen einander fast parallel. In Systemen von Chlf. mit den Alkoholen treten positive Wärmetönung u. Volumkontraktion auf, wenn die Mischungen reicher an Alkoholen sind; Wärmeabsorption u. Volumdilataion, wenn Chlf. überwiegt. Chlf. gibt mit folgenden Verbb. keine Wärmeänderung, wenn sein molarer Gehalt in der Mischung ist mit CH₃OH: 0,626 (0,925 ?), mit A.: 0,575 (0,725), mit n-Propylalkohol: 0,453 (0,550); mit Isobutylalkohol: 0,193 (0,400), mit Isoamylalkohol: 0,305 (0,505). Die eingeklammerten Werte entsprechen derjenigen molaren Konz. des Chlf.; bei der keine V o l u m ä n d e r u n g erfolgt. Vielleicht verbindet sich unter Wärmetw. der Alkohol mit dem Chlf., während die wärmebindende Depolymerisation diese wieder aufhebt. — Für das System Chlf. + Ä. liegt der Maximalwert für die Mischungswärme, bezogen auf 1 g-Mol. der resultierenden Mischung, bei einer

molaren Konz. des Chlf. von 0,5, so daß eine Rk. $\text{CHCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CHCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ angenommen werden muß. Die Bildungswärme eines Mols der Verb. beträgt 3100 cal. YAMAGUCHI (Journ. Coll. Science Imp. Univ. Tokyo 34. 691 [1913]) hatte aus den Dampfdrucken der Mischung 3000 cal. gefunden. — In dem System Chlf. + Paraldehyd liegt das Maximum der Mischungswärme bei $C_A \sim 0,6$. Ist C_A der empir. molare Anteil der Komponente A in der Mischung mit B u. $C_B = 1 - C_A$, so gilt die Gleichung $m C_B = n C_A$, wenn $m A + n B \rightleftharpoons r C$, vorausgesetzt, daß A u. B nicht assoziiert sind. Folglich kann, vorausgesetzt, daß nur ein Rk.-Prod. entsteht, nur die Gleichung:



Von diesen verträgt sich nur b mit der mathemat. Durchrechnung. Bei größeren Chlf.-Gehalt treten bedeutende, bisher nicht erklärliche Diskrepanzen zwischen den beobachteten u. berechneten Werten für die Mischungswärme auf. — Mit dem Fortschreiten der Unters.¹⁾ wurde der als Voraussetzung der mathemat. Behandlung angenommene quasideale Lösungscharakter als unbefriedigend erkannt, wenn nicht die Annahme gemacht wird, daß die gewöhnlich als normal bezeichneten Moll. der Fl. chem. assoziiert sind, bezw. daß sich zwei verschiedene Fl. i m m e r mehr oder weniger chem. verbinden. Die Wärmeabsorption beim Mischen eines aliph. Alkohols mit Äthylacetat ist doppelt so groß als beim Mischen des Alkohols mit Ä. Im letzteren Fall findet Kontraktion, im ersteren geringe Dilatation statt. Die maximale Wärmeabsorption beim Mischen von Ä. mit Aceton ist 122 cal. (für 1 g-Mol. der Lsg.), für Ä. + Äthylacetat 62 cal. u. für Aceton mit Äthylacetat nur 32 cal. Da aliph. Alkohole u. Aceton gewöhnlich als assoziiert, Ä. u. Äthylacetat als normal angesehen werden, können obige Phänomene nicht durch Diss. erklärt werden. Vielmehr spielt van der Waals Faktor a der molekularen Anziehung eine überragende Rolle. Die unter Benutzung der gefundenen Werte für die Wärme- u. Volumenänderungen berechneten Zahlen für a_{12} (Molekularattraktion zwischen den Moll. der 1. u. 2. Mischungskomponente) zeigen in den binären Systemen $\text{CS}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$, Pinen, CCl_4 , Chlf., Äthylendibromid, Ä., Äthylacetat oder Paraldehyd, — $\text{CCl}_4 + \text{Chlf.}$, Äthylendibromid oder Bzl. — Bzl. + Pinen oder Äthylacetat — u. Ä. + Äthylacetat hervorragende Konstanz. Für diese Bestst. wurde die molare Konz. der zuerst (s. o.) genannten Komponente jeweils um 0,1 geändert. Für obige Fl. sind die nach $a = -A \cdot V^2 T / \beta$ bzw. $a = L V$ ($L = \text{Verdampfungswärme}$) berechneten Werte tabellarisch zusammengestellt, ferner die nach $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ berechneten. — Wegen dieser Übereinstimmungen ist der Schluß berechtigt, daß die Wärmeänderung bei der Mischung nur auf intramolekulare physikal. Einw. zurückzuführen ist. Wenn $L_1 V_2 + L_2 V_1 > 2 a_{12}$ u. a (Volumänderung bei Mischung) > 0 ist, ist q positiv, d. h. bei der Mischung findet Wärmeabsorption statt, wenn $L_1 V_2 + L_2 V_1 < 2 a_{12}$ u. $a < 0$ ist q negativ (Wärmeentw.). — Wegen der umfangreichen mathemat. Behandlung sei auf das Original verwiesen. (Journ. Fac. Science Imp. Univ. Tokyo [1] 1. 155—222.)

HARMS.

A. Boutaric und G. Corbet, *Über die kritische Lösungstemperatur von Acrolein und Wasser und über die molekulare Masse des löslichen Acroleinharzes*. Die krit. Lösungstemp. (T_L) des Systems Acrolein-W. liegt bei 88° u. 56,2 Gew.-% Acrolein. Stabilisiert man Acrolein durch Hydrochinonzusatz, so wird sie auf 88,2° erhöht. Bei 0° enthalten die im Gleichgewicht befindlichen Schichten 95 u. 20 Gew.-% Acrolein. — Das l. Acroleinharz erhöht T_L des Gemisches: 5,1 Gew.-% erhöhen sie auf 92°, 8,5% auf 94°, 12,1% auf 94,5°. Da die krit. Lösungstemp. durch einen Fremdstoff im allgemeinen proportional seiner molaren Konz. erhöht wird, so muß das Harz ein verhältnismäßig geringes Mol.-Gew. haben. Das wird durch ebullioskop. Messungen

¹⁾ Dieser Teil ist durch den Tod des Vfs. unvollendet geblieben.

bestätigt, die für das Mol.-Gew. des Harzes ca. 545 ergeben. (C.r. d. l'Acad. des sciences 183. 42—44.)

BIKERMAN.

W. Albert Noyes jr. und Delbert E. Wobbe, *Der Dampfdruck von wasserfreier Oxalsäure*. Vf. bestimmen den Dampfdruck von fester, wasserfreier Oxalsäure zwischen 60 u. 105°. Genaue Werte wurden nur nach einer dynam. Methode durch Überleiten von N₂ erhalten, die stat. Methode lieferte wegen der Zers. der Oxalsäure die Werte nur der Größenordnung nach richtig. Der Dampfdruck folgt der Gleichung:

$$\log p = -(4726,9499/T) + 12,22\ 292.$$

Daraus wird die mol. *Verdampfungswärme* zu 21 650 cal. berechnet. Es erscheint den Vf. wahrscheinlich, daß die *spezif. Wärme* des Oxalsäuredampfes nur wenig von der der festen Oxalsäure abweicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1882—87. Chicago [Ill.], Univ.)

JOSEPHY.

T. T. H. Verschoyle, *Isothermen von Wasserstoff, Stickstoff und von Wasserstoff-Stickstoffgemischen bei 0 und 20° bis zu einem Druck von 200 Atmosphären*. Nach einer krit. Übersicht über frühere Arbeiten gibt Vf. Messungen der Isothermen von H₂, N₂ u. von drei H₂-N₂-Gemischen (25, 50 u. 75% H₂) bei 0 u. 20° bis zu Drucken von 200 at. Die Untersuchungsmethode ist im Prinzip die von KAMERLINGH ONNES verwandte, nur daß das Normalvol. nicht im Piezometer, sondern in einem Volumenometer erfolgt, so daß das Piezometer nicht aus der Apparatur entfernt zu werden braucht. Die erreichte Genauigkeit ist 1 : 1000. Die Ergebnisse sowie die daraus berechneten Konstanten werden den Ergebnissen der früheren Messungen gegenübergestellt. Es ergibt sich, daß die $p \cdot v_A$ -Werte keine linearen Funktionen der Zus. der Gemische sind, zumindestens nicht, wenn die krit. Temp. der Komponenten weit auseinanderliegen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 552—76.)

LESZYNSKI.

Franklin E. Poindexter, *Der Dampfdruck von festen Natrium- und festen Kalium-amalgamen*. (Vgl. Physical Review [2] 26. 859; C. 1926. I. 2546.) Vf. mißt nach BUCKLEY die Dampfdrucke von 11 festen Na-Amalgamen (1 Mol. Hg/1 Mol. Na bis 15 Mol. Hg/1 Mol. Na) u. von 3 K-Amalgamen (5/1, 10/1 u. 21/1) bei Temp. zwischen —56° u. +90° C. Die gemessenen Drucke liegen zwischen 10⁻⁸ u. 10⁻⁹ mm. Die Kurven für $\log p$ als Funktion von $1/T$ sind annähernd gerade Linien. Aus der Reaktionsisochore ergeben sich für die verschiedenen Na-Amalgame nur wenig voneinander verschiedene Werte der Bildungswärmen zwischen 14 000 u. 15 000 cal., für die K-Amalgame Werte von etwa 25 500 cal. Die Änderung der inneren Energie des K ergibt sich aus den Kurven größer als nach GERKE (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2508; C. 1924. I. 2670), der Temp.-Gradient der EK. der Konz.-Zellen ist daher klein u. negativ anzunehmen. Aus dem Dampfdruck 3 · 10⁻⁸ mm für ein 1 : 1-Na-Amalgam bei 20° ergibt sich die große Wirksamkeit einer Na-Falle für Hg-Dampf. (Physical Review [2] 28. 208—28. St. Louis [Missouri], Physics Lab., Washington Univ.)

LESZYNSKI.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

M. A. Rakusin, *Tabaschir, eine in Vergessenheit geratene natürliche Modifikation der kolloidalen Kieselsäure*. Beschreibung der Eigenschaften des in den Halmknoten des span. Rohres auftretenden Kieselsäuregels (vgl. VAN BEMMELEN, „Die Absorption“, deutsch von WO. OSTWALD, 1910). (Chem.-Ztg. 50. 568.)

JUNG.

M. Gruhl, *Über Silicagel*. Silicagel, dargestellt aus molekularen Mengen Na₂SiO₃ u. H₂SO₄, enthält nach dem Waschen u. Trocknen im Vakuum noch etwa 18% W. u. bildet eine poröse, durchscheinende, glasartige M. mit der Härte 5. Es eignet sich zur Adsorption von Gasen, Dämpfen u. Fil. u. als Träger für Katalysatoren. Vf. behandelt die Adsorption von SO₂. Dieselbe ist etwa 5-mal so groß wie die Löslichkeit an W. Durch Erhitzen läßt sich das SO₂ wieder austreiben u. kann dann verflüssigt werden. Als Träger von Katalysatoren hat es gegen Asbest u. MgSO₄ den Vorteil,

daß es sich gegen Feuchtigkeit sehr rasch erholt; außerdem ist die umgesetzte Säuremenge für eine Einheit Pt viel größer. (Metall u. Erz 23. 383—86. Halsbrücke i. S.) EN.

Alfred J. Stamm und Elmer O. Kraemer, *Bemerkung über den Mechanismus der Emulgierung*. Vff. untersuchen die Emulgierbarkeit von *i*-Amylalkohol, *n*- u. *i*-Butylalkohol, Ölsäure, Athylacetat, Dimethylanilin, Nitrobenzol, Chlf., CCl₄, Bzl., Heptan, Stanolax mit W. u. z. T. auch mit Glycerin u. den Einfluß von Ölsäure u. Mg-Palmitat bzw. K-Palmitat auf den Typus der mit W. bzw. Glycerin gebildeten Systeme. In ersterem ist bei Abwesenheit eines Emulgierungsmittels im allgemeinen die weniger viscosere Fl. die disperse Phase; bei W.-Ölsäure u. W.-Stanolax hängt der Emulsionstypus jedoch von den Volumenverhältnissen ab. In Ggw. von Mg-Palmitat ist stets W. die disperse Phase, in Ggw. von Ölsäure Dispersionsmittel. Reines Glycerin ist stets die disperse Phase, bei Zusatz von K-Palmitat dagegen Dispersionsmittel. Vergleich der Emulgierungsverss. mit den Viscositäten, Oberflächen- u. Grenzflächen- spannungen der Fl. läßt schließen, daß der Typus u. die Dispersität von Emulsionen hauptsächlich durch mechan. u. hydrodynam. Faktoren bei der Emulsionsherst. bestimmt werden, die ihrerseits von den Volumenverhältnissen, den DD., Viscositäten, Grenzflächen- spannungen, den besonderen mechan. Bedingungen, Form der Gefäße u. dgl. abhängen. Die Funktion des Emulgierungsmittels besteht hauptsächlich darin, die während des Dispergierungsprozesses gebildeten Tröpfchen einer Phase, vielleicht durch B. einer Grenzflächenschicht, vor dem späteren Zusammenwachsen zu schützen. Die Auffassung, daß die geometrische Gestalt u. Größe der Moll. des Emulgierungsmittels für die Größe der Tröpfchen u. den Emulsionstypus maßgebend sind, wird abgelehnt. (Journ. Physical Chem. 30. 992—1000. Univ. of Wisconsin.) KRÜGER.

Surun, *Über die Schätzung der Adsorptionsfähigkeit der Kohle*. (Vgl. S. 998.) Man schüttelt 50 ccm einer 0,01-n. Lsg. von HgCl₂, Chloral, Citronensäure, Phenol, Resorcin, Antipyrin oder Pyramidon 30 Min. lang mit Kohle u. bestimmt die Menge Adsorbens, die die völlige Entfernung des Gelösten aus der Lsg. bewirkt. Die Methode gestattet, die Kohlen nach ihrer Wirksamkeit einzureihen u. ergibt dieselbe Reihe, wie die Anwendung der Freundlich'schen Adsorptionsformel, die aber eine ganze Adsorptionsisotherme erfordert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 44—46.) BIKERMAN.

Arthur F. Benton, *Die Adsorption von Gasen durch Platinschwarz*. LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1361; C. 1919. I. 900) fand, daß die an Platinfolie bei niederen Drucken adsorbierende Maximalvoll. für CO, O₂ u. H₂ ungefähr gleich waren u. dem Betrag entsprachen, der für eine monomolekulare Adsorptionsschicht zu erwarten war. Vf. untersucht nun, ob auch Pt in Form von Platinschwarz gleiche Voll. verschiedener Gase adsorbieren. Es wurde die Adsorption von H₂, CO u. O₂ bei 25° u. 1 at Druck nach einer ähnlichen Methode wie bei LANGMUIR gemessen u. erläutert, daß bei Messungen nach anderen Methoden Fehler unterlaufen sind. Nur von H₂ wurde die vollständige Adsorptionsisotherme bei 25° aufgenommen. Die Adsorption von O₂ scheint vollständig irreversibel zu sein, da durch Evakuieren weder bei 25°, noch bei 110° O₂ wieder entfernt werden konnte. H₂ u. CO wurden prakt. im gleichen Maße adsorbiert, während die Adsorption von O₂ nur halb so groß war. Wird der Einfluß der Temp. mit in Betracht gezogen, so kann man jedoch schließen, daß bei höheren Temp. alle drei in ungefähr gleichen Mengen adsorbiert werden. Die Ergebnisse stützen auch die Theorie der monomolekularen (oder einatomigen) adsorbierten Schicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1850—61. California Inst. of Technol.) JOSEPHY.

A. Lottermoser und Ludwig Herrmann, *Über die Aufnahme von Jod durch verschiedene Substanzen*. Vff. untersuchen das Verh. von bas. Lanthanacetat gegen J₂ u. finden, daß die Aufnahme aus J₂-KJ-Lsg. nach der Adsorptionsisotherme erfolgt. Die Oberflächenbeschaffenheit des Gels spielt eine ausschlaggebende Rolle für die Art der entstehenden Färbung. Die Adsorptionsfähigkeit des Substrates hängt von seinem Alterungszustand ab; je älter das Präparat ist, um so geringer ist die J₂-Aufnahme.

Durch diese Aufnahme wird weiteres Altern verhindert; jedoch kann im Augenblick der Adsorption durch die Elektrolytwirkg. des KJ eine Oberflächenverminderung eintreten. Die Aufnahme von KJ durch bas. La-Acetat ist sehr gering u. verschwindet mit steigender J_2 -Konz. vollkommen. — Ähnlich dem bas. La-Acetat nimmt auch Weizenkeimweiß (*Glidin*) J_2 nach der Adsorptionsisotherme auf, doch nimmt diese reversible Adsorption durch Quellung zeitlich zu. Bei geringer J_2 -Konz. wird KJ adsorbiert u. zwar im Verhältnis zur J_2 -Aufnahme bedeutend mehr als beim La-Acetatgel; es wird jedoch bei steigender J_2 -Konz. durch J_2 verdrängt. — Die Ansicht KÜSTERS (Ztschr. f. physik. Ch. 16. 156 [1895]), daß die *Jodcholsäure* eine Krystallstrukturverb. ist, wurde bestätigt. Es gelang den Vff. nicht, die von BARGER beschriebene J_2 -Adsorption durch amorphe Cholsäure zu wiederholen. — Durch trocknes $Ca(OH)_2$ wird J_2 aus CCl_4 chem. gebunden. Die Geschwindigkeit der Aufnahme hängt sehr von der J_2 -Konz. der Lsg. ab. Mit steigendem Wassergehalt des $Ca(OH)_2$ wächst auch die J_2 -Aufnahme. — $CaCO_3$ nimmt auch bei langer Versuchsdauer aus in CCl_4 gel. J_2 keine Spur J auf; dagegen wird CaO durch J_2 -Adsorption rötlichbraun gefärbt. (Ztschr. f. physik. Ch. 122. 1—27. Dresden, Techn. Hochsch.)
RAECKE.

Adolf Jezler, *Versuche über Jodbindung*. II. Mitt. *Jodadsorption und ihre Beeinflussung durch das Ionenmilieu*. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 486; C. 1925. II. 1940.) Mit Phosphat-Citronensäurepufferung erreichen die Jodadsorptionswerte bei verschiedenem pH ganz verschiedene Größen (zunehmende Adsorptionsbegünstigung bei zunehmender Säuerung). Während eine verschiedene Phosphatkonz. am Vorgang wenig ändert, zeigt sich eine Begünstigung der Adsorption für die Citronensäure entsprechend ihrer Konz. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 714 bis 726. Basel, physiolog.-chem. Anstalt.)
HÜCKEL.

S. S. Bhatnagar und **S. L. Bhatia**, *Verdampfungsgeschwindigkeit des an der Oberfläche von Metallen und von den entsprechenden Oxyden adsorbierten Wassers*. Nach der Methode von KEEN bestimmen Vff. in halbst. Ablesungen den Verlust des an Fe , Ni u. Co u. an den entsprechenden Oxyden adsorbierten W . bei 40° . Die Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt bei Metallen u. Oxyden in der genannten Reihenfolge ab. Die Ergebnisse lassen sich durch Gleichungen von der Form $X = A t - B t^2$ darstellen, wobei X der prozentuale W -Verlust, t die Zeit u. A u. B Konstanten bedeuten. Durch Verss. unter Zugabe von H_2SO_4 kann bestätigt werden, daß es sich bei den gefundenen Gesetzmäßigkeiten um charakterist. Eigenschaften der Metalle bzw. ihrer Oxyde handelt. Die Berechnung des differentiellen Umsatzes zeigt Analogien mit den Werten der magnet. Suszeptibilitäten. (Journ. de Chim. physique 23. 545—52. Lahore, Lab. chim. de l'Univ.)
LESZYNSKI.

Gustave Mokrzycki, *Der Viskositätskoeffizient der Nebel*. Für Nebel der Teilchengröße $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} cm kann die Viskosität μ durch die Formel

$$\mu = 0,000171 + 1,59 \delta$$

ausgedrückt werden, worin δ das Gewicht des Nebels zwischen $1,5 \cdot 10^{-6}$ u. $1,5 \cdot 10^{-5}$ g/ccm bedeutet. (Journ. de Physique et le Radium [6] 7. 188—92.)
ENSZLIN.

B. Anorganische Chemie.

W. H. Keesom, *Das Erstarren von Helium*. Vf. beobachtete das Festwerden von Helium, das sich in einem engen Messingrohr unter 130 at Druck bei der Temp. des fl. He befand. Bei $3,2^\circ K$. war das He bei 86 at u. bei $2,2^\circ K$. bei 50 at erstarrt. Bei der Wiederholung des Versuchs erstarrte das He bei $4,2^\circ K$. unter 140 at. Die Erstarrungskurve wurde bis zu $1,1^\circ K$. verlängert, das He erstarrt hier bei 26 at. Bei Temp. unter $2^\circ K$. wird die Erstarrungskurve parallel zur Temp.-Achse. Aus den bisherigen Befunden wird geschlossen, daß He keinen Tripelpunkt fest-fl.-gasförmig hat. Das Festwerden des He wurde auch in einem Glasrohr mit magnet. Rührer bestätigt.

Festes He bildet eine homogene, durchsichtige M., deren Brechungsindex sich wahrscheinlich nur außerordentlich wenig von dem des fl. He unterscheidet. (Nature 118. 81. C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 26—27. Leyden, Univ.) JOSEPHY.

J. Zawadzki, J. Konarzewski, W. J. Lichtensztejn, N. Szymankiewicz und J. Wachszejński, Über die Zersetzung der Erdalkalisulfate. I. Ca-Sulfit geht oberhalb 600° in ein Gemisch von $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ über. Das System $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ zers. sich oberhalb 600° zu $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$. Je höher die Temp., desto rascher die Zers. u. der SO_2 -Druck im Gleichgewichtszustande. Diese Rk. kompliziert sich bei höheren Temp. infolge der Rk. zwischen CaS u. SO_2 unter B. von S (CaO u. SO_2). Oberhalb 1150° erhält man aus SO_2 u. CaO nur CaSO_4 u. S. Die Zers. des Systems $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ erfolgt bei tieferen Temp. als die Zers. von CaSO_4 . Indem man also CaSO_4 zu CaSO_3 reduziert u. daraus das System $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ herstellt, kann man techn. SO_2 bei weit niedrigeren Temp. herstellen, als bei der Zers. ausschließlich durch hohe Temp. (Roczniki Chemji 5. 488—503. 1925. Warschau, Anorg. Techn.-chem. Inst. Polyt.) SCHÖNFELD.

Bohuslaw Brauner, Das neue Element der Ordnungszahl 61: Illinium. (Vgl. HOPKINS, YNTEMA u. HARRIS, S. 724.) Vf. hat schon längst vor der Aufstellung der Moseleyschen Regel aus dem großen At.-Gew.-Unterschied zwischen Nd u. Sm erkannt, daß zwischen diesen beiden Elementen noch ein unbekanntes Element fehlt. Wenn man die wahren Hydride der Elemente der 8. Reihe des period. Systems in der Reihenfolge der Atomgewichte ordnet, findet man die folgende Regelmäßigkeit in der Zus.: CsH_1 , BaH_2 , LaH_3 , CH_4 , PrH_3 , $\text{NdH}_2(\text{XH}_1)$ SmH_0 . Da Sm sich nicht mit Wasserstoff verbindet, muß zwischen Nd u. Sm noch ein Element existieren, daß das Hydrid XH bildet. Dieses Element ist das Illinium. (Nature 118. 84—85. Prag, Böhm. Univ.) JOSEPHY.

Wilhelm Prandtl, Auf der Suche nach dem Element Nr. 61. Vf. hat selbst jahrelang nach dem Element 61 gesucht u. nimmt krit. zu den Ausführungen von HOPKINS, YNTEMA u. HARRIS (vgl. S. 724) Stellung. Der bedeutendste Einwand, den Vf. gegen den Beweis für das Vorhandensein des Elements 61 macht, ist der, daß die von HOPKINS, YNTEMA u. HARRIS dem Element 61 zugeschriebenen Absorptionsbanden auch von einer Lsg. von Neodymsalzen in Samariumsalzen herrühren können. Die Lage u. Intensität der Absorptionsgebiete hängen bekanntlich bei den Salzen seltener Erden von der Konz. der Lsg. auch an anderen nicht absorbierenden Salzen bis zu einem gewissen Grade ab. Auch die röntgenspektroskop. Angaben über das Element 61 sind dem Vf. nicht genau genug, um von der Entdeckung dieses Elements überzeugen zu können. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 897—98. München.) JOSEPHY.

R. J. Meyer, G. Schumacher und A. Kotowski, Über das Element 61 (Illinium). Den Vff. ist es ebenfalls gelungen, das Element 61, das Illinium (vgl. HARRIS, YNTEMA u. HOPKINS, S. 724, 872), in einem Präparat aus Ceriterden derart anzureichern, daß sein röntgenspektrograph. Nachweis (vgl. nachst. Ref.) eindeutig erbracht werden konnte. Das Präparat, das bereits vor 5 Jahren hergestellt worden ist (vgl. Dissertation von SCHUMACHER, Berlin), wurde durch fraktionierte Krystallisation der Bromate der seltenen Erden gewonnen. Das Element 61 muß dabei zwischen Nd u. Sm in den am schwersten l. Fraktionen bleiben. Das Präparat der Vff. verdankt seine Entstehung einer längst nicht so erschöpfenden Behandlung wie das von HARRIS, YNTEMA u. HOPKINS. (Naturwissenschaften 14. 771—72. Berlin.) JOSEPHY.

U. Dehlinger, R. Glocker und E. Kaupp, Über den röntgenspektrographischen Nachweis der seltenen Erde Z = 61. Mit Hilfe der von STEPHENSON u. CORK (Physical Review [2] 27. 138; C. 1926. I. 3120) mitgeteilten Wellenlängenbestimmungen der K-Serie der seltenen Erden werten Vff. verschiedene schon vor einiger Zeit aufgenommene Spektrogramme der K-Spektren eines Nd-Sm-Präparates von R. J. MEYER

(vgl. vorst. Ref.) aus. Die Röntgenunters. zeigte, daß das Präparat hauptsächlich Sm, Gd u. Nd enthielt, daneben fanden sich Pr, Ce, La u. in Spuren auch Tb. Vff. geben die auf zwei Spektrogrammen gefundenen Wellenlängen tabellar. wieder. Nach der Diskussion aller möglichen Koinzidenzen u. Überdeckungen erscheinen 3 Linien der *selteneren Erde 61* als sicher nachgewiesen, diese sind $K_{\alpha_2} = 324,2 \text{ XE.}$, $K_{\alpha_1} = 320,1 \text{ XE.}$ u. $K_{\beta} = 281,5 \text{ XE.}$ — Beim gleichzeitigen Vorhandensein mehrerer in period. System benachbarter Elemente ist das K-Spektrum in bezug auf die Sicherheit des Nachweises dem L-Spektrum überlegen. (Naturwissenschaften 14. 772—73. Stuttgart.)

JOSEPHY.

A. Sieverts und E. Roell, Zirkonium, Thorium und Wasserstoff. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 261; C. 1926. I. 1782). *Zirkonpulver* absorbiert oberhalb 700° lebhaft H; unterhalb dieser Temp. waren Gleichgewichte nicht einstellbar. Beim Abkühlen in H von Atmosphärendruck entstehen sammetschwarze, nicht luftempfindliche Pulver mit höchstens 1,76 At. H auf 1 At. Zr. Die Isobare für H von Atmosphärendruck ist durch steilen Abfall des Absorptionsvermögens oberhalb 900° ausgezeichnet. Die Isotherme bei 800° ähnelt derjenigen des Cerwasserstoffs von 950° . Bei 1100° ist die vom Zr aufgenommene H-Menge der Quadratwurzel aus dem H-Druck annähernd proportional. — *Thoriumpulver* nimmt schon von 400° an H mit ausreichender Geschwindigkeit auf. Beim Abkühlen in H von Atmosphärendruck entstehen schwarze, oft luftempfindliche Prodd. mit höchstens 3,07 At. H auf ein At. Th. Die Isobare für H von Atmosphärendruck zeigt wiederum rasche Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigender Temp. oberhalb 900° . Auch die 800° -Isotherme verläuft derjenigen Zirkoniumwasserstoffs ähnlich. Die Hydride des Zr u. Th sind nicht als stöchiometr. zusammengesetzte Verbb. von Metall u. H, sondern als feste Legg. aufzufassen. Sie schließen sich somit in ihrem Verh. den H-Legierungen der Ce-Metalle an. Reaktionshemmungen (Alterungserscheinungen) wurden an den Systemen Zr- u. Th-Wasserstoff sehr häufig beobachtet. Beobachtungen bei 1100° über die H-Aufnahme des Zr bei allmählich steigendem Gasdruck geben unerwartet hohe Absorptionswerte, für die eine Erklärung noch aussteht. Die Beziehungen der Hydride von Elementen der Sc-, Ti- u. Vd-Gruppe des period. Systems werden kurz erörtert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 289—308. Frankfurt a. M., Univ.) Bö.

M. Lobanow, Untersuchungen über Verbindungen des vierwertigen Urans. *Bas. Uranjodat*, $\text{U}(\text{JO}_3)_2$, aus der 10%ig. Lsg. von $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ (1 g) in 2,5%ig. H_2SO_4 mit 0,42 g HJO_3 in 10 ccm W. Grüner Nd., verliert nach Trocknen J unter Übergang in die Uranylverb.; unl. in W., Jodaten u. verd. HJO_3 ; ll. in konz. Säuren u. konz. HJO_3 . — *Uranjodat*, $\text{U}(\text{JO}_3)_4$, aus der 10%ig. Lsg. von 1 g $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ in 2,5%ig. H_2SO_4 mit 2,5 g HJO_3 (25%ig.). Sehr unbeständiger grünlicher Nd.; unl. in W., verd. HJO_3 ; ll. in konz. Säuren u. konz. HJO_3 . — *Saures Uranjodat*, $\text{U}(\text{JO}_3)_4 \cdot 2\text{HJO}_3 = \text{H}_2\text{U}(\text{JO}_3)_6$, analog aus 1 g $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ in verd. H_2SO_4 mit 6—7 g HJO_3 (bis zur teilweisen Wiederlösung des Nd.); unl. in W., l. in konz. Säuren u. konz. HJO_3 . — *Uranselenit*, $\text{U}(\text{SeO}_3)_2$, aus der 10%ig. Lsg. von 1 g $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ in 2,5%ig. H_2SO_4 mit 1 g 10%ig. Lsg. von SeO_2 ; grüngrauer Nd., unbeständig. Unl. in W., seleniger Säure, ll. in konz. Säuren. — *Bas. Uranselenit*, $\text{U}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_3 = \text{UOSeO}_3 \cdot \text{U}(\text{SeO}_3)_2$, erhalten 1. durch Versetzen einer h. Lsg. von $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ mit einer verd. Lsg. von SeO_2 oder 2. durch Zers. von n. Uranselenit mit w. W. Eigenschaften wie beim n. Selenit. — *Sek. Uranphosphit*, $\text{U}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aus $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ in 2,5%ig. H_2SO_4 mit der berechneten Menge sek. Na-Phosphit; grüner Nd., sehr beständig; zers. sich erst bei 250° ; unl. in W. u. verd. Säuren; ll. in konz. Säuren u. 50%ig. phosphoriger Säure. — *Saures Uranphosphit*, $\text{U}(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, durch Erwärmen von Uranphosphit mit 30—50%ig. phosphoriger Säure. Tetragonale Kryställchen; sehr beständig. Unl. in W. u. verd. Säuren; ll. in konz. Säuren; wl. in 50%ig. phosphoriger Säure. — *Urankhypophosphit*, $\text{U}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot \text{aq}$, aus der 10%ig. Lsg. von $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ mit 5%ig. unterphosphoriger Säure;

grüner Nd., sintert bei 100—120° zu einer durchsichtigen M., ohne Zers.; unl. in W. u. verd. Säuren, ll. in konz. Säuren u. 50%ig. H_3PO_2 . — *Saures Uranhypophosphit*, $U(H_2PO_2)_4 \cdot H_3PO_2$, durch Erwärmen des $U(H_2PO_2)_4$ in 50%ig. H_3PO_2 ; rhomb. Krystalle, beständig bei 150°; bei 200° Entw. von PH_3 . Unl. in W.; zwl. in 50%ig. H_3PO_2 , ll. in konz. Säuren. — *UO·Pt(CN)₄·4H₂O*, aus der schwefelsauren Lsg. von $U(SO_4)_2$ mit überschüssiger gesätt. Bariumplatinocyanidlg. u. Erwärmen des Filtrats; grüne Kryställchen. Unl. in W., A., Ä.; ll. in konz. Säuren. — *Bas. Uranmonochloracetat*, $UO(CH_2ClCO_2)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, erhalten durch Versetzen der 20—25%ig. Lsg. des Sulfats mit chloressigsäurem Na oder besser durch Lichtred. der alkoh. Lsg. von Uranylmonochloracetat in Ggw. von viel Chloressigsäure. Unbeständig; l. in Chloressigsäurehaltigem W. u. konz. Säuren; unl. in A. u. Ä. — *Bas. Urandichloracetat*, $UO(CHCl_2CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, B. analog durch Red. der alkoh. Lsg. des Uranyldichloracetats u. Verdünnung mit W. Krystalle, zers. sich unterhalb 100°; ll. in A., Ä., Aceton u. konz. Säuren; unl. in W. — *Tartrat*, $U(C_4H_4O_6) \cdot 2H_2O$, aus UCl_4 in HCl-saurer alkoh. Lsg. mit alkoh. Weinsäurelsg.; grüner Nd. Zers. sich beim Erwärmen; unl. in W. u. organ. Mitteln; ll. in Weinsäure, Tartraten u. konz. Säuren. — *Urancitrat*, $U_3(C_6H_5O_7)_4 \cdot aq$, B. analog mit Citronensäure; beständig, aber nicht in der Wärme; unl. in W. u. organ. Mitteln, ll. in Citraten, Citronensäure u. konz. Säuren. — *Bas. Urancinnamat*, $UO(C_6H_5CH:CH \cdot CO_2)_2 \cdot H_2O$, aus UCl_4 in HCl-A. mit Zimtsäure. Ziemlich beständiger grüner Nd.; zers. sich beim Erhitzen. Unl. in W., A., Ä.; ll. in konz. Säuren. — *Bas. Uransalicylat*, $UO[C_6H_4(OH)COO]_2$, B. analog mit Salicylsäure. Unbeständig; unl. in W., ll. in A., Ä. u. konz. Säuren. Die alkoh. u. äth. Lsgg. sind braunrot. (Roczniki Chemji 5. 437 bis 447. 1925. Warschau, Anorg. Chem. Inst. Univ.) SCHÖNFELD.

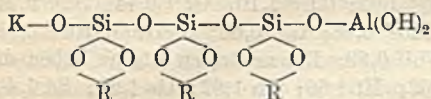
C. Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze*. VII. *Die Gesetze der Krystallochemie*. (VI. vgl. Norske Videnskaps-Akad. i Oslo, Mat. Naturvid. Kl. 1926. No. 1; C. 1926. I. 3592.) Nach Unterss. mit T. Barth, G. Lunde und W. Zachariasen. Vff. stellen folgende neue Sätze auf: Die Krystallstruktur eines Stoffs wird bedingt durch die Größe u. Polarisationsseigenschaften seiner Komponenten, d. h. der Atome u. Atomgruppen, welche ihn aufbauen. Die Größe der Bausteine ist wiederum bedingt durch die Ordnungszahl u. den Zustand des Atoms, u. zwar derart, daß der Radius mit zunehmender negativer Ladung steigt. Das Steigen des Radius wird durch die Coulombsche Attraktion zwischen entgegengesetzt geladenen Bausteinen teilweise kompensiert, während das Sinken des Radius mit zunehmender positiver Ladung durch die Coulombsche Attraktion verstärkt wird. Es wird nun angenommen, daß der „Atomradius“, (nach der Vorstellung von BRAGG) in Krystallbausteinen gleicher Ordnungszahl u. gleicher Zustände annähernd konstant ist. Es gibt dann eine endliche Anzahl gegenseitig inkommensurabler Gruppen von Gittertypen, von denen jede durch einen gemeinsamen Zustand eines oder mehrerer Krystallbausteine charakterisiert ist. Aus den Gittergruppen werden die Abstände der Ionen berechnet. Für einwertig negative Ionen erhält man unter Zugrundelegung des Werts 1,33 für F^- , für Cl^- 1,81, für Br^- 1,96 u. für J^- 2,20 u. für die einwertig positiven Ionen Li^+ 0,78, Na^+ 0,98, K^+ 1,33, Rb^+ 1,49, Cs^+ 1,65, NH_4^+ 1,43 u. Tl^+ 1,49, während die Abstände für die Metalle Li 1,56, Na 1,86 u. K 2,23 betragen. Aus dem Gitter des LiH berechnet sich H^- zu 1,27. Aus den Atomgittern der Cupro- u. Ag-Halogenide kann der Abstand der neutralen Halogene berechnet werden. Er beträgt für Cl 1,07; Br 1,19 u. J 1,36 u. für den neutralen O 0,60. Ähnlich werden die Abstände für die anderen Ionen u. Atome berechnet. Sie betragen: O^{--} 1,32; S^{--} 1,74; Se^{--} 1,91; Te^{--} 2,03; Se 1,16; To 1,43; Mg^{++} 0,78; Ca^{++} 1,06; Sr^{++} 1,27; Ba^{++} 1,43; Mg 1,62; Ca 2,21; Zn^{++} 0,83; Zn 1,33; Cd^{++} 1,03; Cd 1,49; Hg^{++} 1,12; Hg 1,49; Mn^{++} 0,91; Mn 1,29; Fe^{++} 0,82;

Fe 1,26; Co⁺⁺ 0,80; Co 1,26; Ni⁺⁺ 0,78; Ni 1,24; Pb⁺⁺ 1,34; Pb 1,74; Al⁺⁺⁺ 0,57; Al 1,43; Se⁺⁺⁺ 0,83; Se 1,51; Y⁺⁺⁺ 1,06; La⁺⁺⁺ 1,22; Ga⁺⁺⁺ 0,62; Ga 1,33; In⁺⁺⁺ 0,92; In 1,45; Tl⁺⁺⁺ 1,05; Tl 1,99; Ti 1,49; V 1,32; Cr⁺⁺⁺ 0,65; Cr 1,25; Fe⁺⁺⁺ 0,67; Rh⁺⁺⁺ 0,69; Rh 1,34; La⁺⁺⁺ 1,22 bis Cp⁺⁺⁺ 0,99; N 0,71; As⁺⁺⁺ 0,69; As 1,16; Sb⁺⁺⁺ 0,90; Sb 1,34; Bi 1,46. Für die vierwertig positiven Ionen betragen die Abstände: Si^{IV} 0,39; Ti^{IV} 0,64; Zr^{IV} 0,87; Ce^{IV} 1,02; Th^{IV} 1,10; Ge^{IV} 0,44; Sn^{IV} 0,74; Pb^{IV} 0,84; V^{IV} 0,61; Nb^{IV} 0,69; Mn^{IV} 0,52; Mo^{IV} 0,68; W^{IV} 0,68; U^{IV} 1,05; Ru^{IV} 0,65; Os^{IV} 0,67; Ir^{IV} 0,66; Te^{IV} 0,89; Pr^{IV} 1,00; Tb^{IV} 0,89. Die neutralen Atome haben die Abstände: C 0,77; Si 1,18; Ti 1,49; Zr 1,62; Hf 1,66; Th 1,82; Ge 1,22; Sn 1,40; Pb 1,74; V 1,32; Nb 1,43; Ta 1,42; Mo 1,36; W 1,37; Ru 1,30; Os 1,31; Ir 1,35; Te 1,33. J⁵⁺ 0,94; Nb⁵⁺ 0,69; S⁶⁺ 0,34. Es gibt nun 3 Fälle. a) 2 Strukturtypen zeigen ident. oder prakt. nicht unterscheidbare Atomabstände (Zinkblende-Wurtzittyp.). b) 2 Strukturtypen zeigen sehr nahe übereinstimmende Abstände, durch genaue Messungen kann aber doch ein systemat. Unterschied nachgewiesen werden, der jedoch von niedrigerer Größenordnung als die Atomabstände ist (NaCl- u. CsCl-Typ.). c) 2 Strukturtypen zeigen untereinander ganz verschiedene Strukturen. Der Unterschied ist vergleichbar mit den Abständen selbst (NaCl- u. Zinkblendentyp.). Die Polarisierbarkeit (Deformierbarkeit) der Ionen sinkt mit steigender positiver Ladung u. abnehmendem Radius u. steigt mit zunehmender negativer Ladung u. zunehmendem Radius des Ions. Die Größe der Polarisierbarkeit α läßt sich berechnen. $\alpha \cdot 10^{20}$ ist für Li 0,067, für J 6,05. Die polarisierende Wrkg. aus dem Quotienten Ionenladung durch Quadrat des Ionenradius beträgt für Li 1,7 u. für J 0,2. Grenzt ein polarisierendes Ion einseitig an ein polarisierbares, so wird der Abstand der beiden wesentlich verkleinert, verglichen mit der Summe der „normalen,, Radien. Bilden polarisierende u. polarisierbare Atomionen in gegenseitig hochsymmetr. Anordnung einen Krystallbau, so wird der Abstand nur wenig verkleinert. Kontrapolarisation ist eine Erscheinung der Dehnung zusammengesetzter Bausteine durch benachbarte, stark polarisierende Bausteine. Es kann dabei sogar ein neuartiges Radikal gebildet werden mit dem kontrapolarisierenden Baustein als dem einen u. dem abgespaltenen auf der andern. (Beispiele: CaTiO₃, MgAl₂O₄, BeAl₂O₄.) Groß ist der Einfluß der polarisierenden Ionen bei der B. von Koordinationsverb., wobei die ersteren die Entstehung derselben begünstigen. Bei zunehmender Polarisation nähern sich die Ionenabstände den Werten der Atomabstände. Isomorphie tritt auf, wenn die relative Größe der Krystallbausteine u. die relative Stärke der Polarisierbarkeit bei zwei Körpern annähernd gleich u. die chem. Bruttoformeln u. der Sinn der Ladungsvorzeichen bei beiden Körpern analog sind. Isomorphe Mischbarkeit bei Temp. nicht sehr nahe den FF. kommt zustande, wenn die Radien der Bausteine weniger als 15% (in % des kleinsten Radius) verschieden sind. Bei Antisomorphie erscheint gegenseitige isomorphe Mischbarkeit ausgeschlossen. Bei polymer-isomorphen Krystallpaaren ist Mischkrystallbildung nicht ausgeschlossen; oft reicht aber der Verwandtschaftsgrad nur zur B. von Parallelverwachsungen. Die krystallochem. Erscheinungen der Isomorphie, Morphotropie u. Polymorphie sind auf das innigste miteinander ursächlich verknüpft. Polymorphie ist die morphotrope Strukturänderung bei konstantem chem. Bestande, bedingt durch den Einfluß der thermodynam. Faktoren auf die Eigenschaften u. die Wechselwrkg. der Krystallbausteine; Polymorphie tritt ein, sobald die Grenzwerte der Selbstisomorphie überschritten werden. Bei polymorphen Verb. ist bei hoher Temp. diejenige Krystallart stabil, welche mittels Substitution des kontrapolarisierenden Kations durch dessen niedriges Homologon erhalten werden könnte. Im umgekehrten Sinne wirkt dann eine Substitution des positiven Zentralatoms im komplexen Anion. Sämtliche Sätze sind Erfahrungssätze u. werden durch umfangreiches Material von Beispielen gestützt. Zum Schluß wird noch die Konst. der Silicate besprochen. (Norske Videnskaps-Akad. i Oslo. Mat.-Naturvid. Kl. 1926. No. 2. 1—117. Sep.)

V. M. Goldschmidt, *Die Gesetze der Krystallochemie*. Kurzer Auszug der vorst. referierten Arbeit. (Naturwissenschaften 14. 477—85.) JOSEPHY.

A. F. Hallimond, *Über die chemische Klassifikation der Glimmergruppe*. II. Die basischen Glimmer. Wie in der ersten Abhandlung (vgl. Mineral. Magazine 20. 305; C. 1925. II. 1023) werden die Analysen der bas. Glimmer auf ihre Grundformel unter-



sucht u. dabei festgestellt, daß die chem. Struktur am besten der nebenstehenden Formel entspricht. Rein pegmatit. Glimmer enthalten nur sehr wenig oder keine Alkalien. Der Gehalt an denselben

wächst aber so weit, daß sogar ein Teil des Al durch sie ersetzt werden kann. (Mineral. Magazine 21. 25—33.) ENSZLIN.

A. N. Winchell, *Studien über die Glimmergruppe*. (Amer. Mineralogist 10. 52—54. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 59—60. Ref. W. EITEL. — C. 1925. II. 458.) ENSZLIN.

Harry von Eckermann, *Die Glimmerminerale in Mansjö-Kalkkontakt*. Die Analysen von mehreren Glimmern (Biotit u. Phlogopit) werden angegeben. Bei denselben ist immer ein Überschuß an Al_2O_3 gegenüber den einwertigen Basen vorhanden. Nach Ansicht des Vf. herrschte eine Bildungstemp. unter 500° (zwischen 350 u. 450°). (Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt. 38. 277—88. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 52—54. Ref. ADELE BRAUNS.) ENSZLIN.

E. R. Stanley, *Ein bemerkenswertes Vorkommen von Biotitglimmer*. Der Biotit tritt in einem Titaneisengang von Radium Hill bei Olary auf u. enthält als Einschlüsse Rutilnadeln u. an der Oberfläche Carnotit. Nach der Behandlung mit HCl zeigt der Glimmer keine radioaktiven Eigenschaften mehr. (Trans. and proc. R. soc. of S. Australia Adelaide 40. 268—71. 1916. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 59. Ref. ERICH KAISER.) ENSZLIN.

J. Ginsburg, *Glimmer, seine Eigenschaften, Anwendung und Verbreitung in Rußland*. Betrachtung der russischen Glimmerlagerstätten vom techn. u. wirtschaftlichen Standpunkt u. Angabe von Analysen. (Materialien zur Kenntnis d. produktiven Kräfte Rußlands 23. 1—128. 1920. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 61—62. Ref. P. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

Walter Scutt, *Germanium in einem britischen Mineral*. Vf. teilt mit, daß sich Ge außer seinem bekannten V. im Argyrodit, Canfieldit u. Germanit, d. h. in Cu, Ag u. Fe-Sulfiden zufolge seiner Stellung im period. System vermutlich auch in Zn-Mineralien finden müßte u. untersucht daher verschiedene Zn-Blenden daraufhin, indem er sie Bogenlampenkohlen beimischt u. das Licht der Bögen mittels Gitterspektrographen untersucht. Zn-Blenden von Cornwall, Cumberland u. Derbyshire zeigen Spuren von Ga, In u. Tl, jedoch kein Ge; hingegen findet sich letzteres in einer grauen, nicht krystallisierten Blende von Wales aus einem alten Pb-Bergwerk (Aberystwyth). Vf. vergleicht die Spektren mit denen des Germanits u. schließt aus der Intensität der Ge-Linien, daß etwa 2—4% Ge in dem Mineral, d. h. mehr als im Canfieldit, vorhanden sein müssen. (Philos. Magazine [7] 1. 1007—09. London.) FRBU.

Gerald R. Mac Carthy, *Die Farben, welche von Eisen in Mineralien und Seditimenten hervorgerufen werden*. Reine Fe^{II} -Mineralien sind farblos u. zeigen im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption. Doch sind dieselben so gut wie unbekannt. Reine Fe^{III} -Mineralien sind fahlrot oder gelb mit Ausnahme der intensiver gefärbten Oxyde. Die Silicate zeigen starke Absorption im Blau u. Violett. Wasserhaltige Fe^{II} - Fe^{III} -Mineralien sind blau u. durch andere färbende Bestandteile oft dunkelgrün. Sie haben eine starke Absorption im Gelb u. Rot. Eisengrün ist eine Mischung von blau u. gelb. Eisenpurpur ist eine Mischung von blau u. rot. Diese Eisenarten mischen sich in allen Verhältnissen. Die Färbung des blauen Tons wird durch blaue Fe-Verbb.

nicht durch organ. Substanzen hervorgerufen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 12. 17—36. Chapel Hill, N. C., Univ.)

ENSZLIN.

A. Lacroix, *Vorläufige Bemerkung über einen in dem Departement Côte-d'Or entdeckten Aerolithen und anschließend Betrachtungen über die Einteilung und die Namensgebung bei den Chondriten*. Die Chondrite teilt Vf. in drei Untergruppen ein. *Pyroxenchondrite* enthalten das gesamte Fe in Form von metall. Fe oder Sulfid. Der Pyroxen ist reine Enstatit. Die *Pyroxen-Peridotit-Chondrite* enthalten bei einem Reichtum an metall. Fe als Pyroxen den Bronzit, bei Fe-Armut den Hypersthen. Die dritte Untergruppe sind die *sideriferen Chondrite*, zu welchen der Chondrit von Molesme, Côte-d'Or, gehört. Derselbe enthält viel Ni-Fe von Silicaten u. Pyrrhotit umgeben. Die Silicate bestehen aus Bronzit, Clinobronzit, Olivin u. Spuren von Feldspat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1498—1500.)

ENSZLIN.

F. L. Hess, *Neue und bekannte Mineralien aus dem Utah-Colorado Carnotitgebiet*. *Vanoxit* hat wahrscheinlich die Zus. $2 V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 8 H_2O$ u. bildet schwarze kristalline undurchsichtige Massen. Fundort: Paradox Valley, Col. *Rauvit* kommt in verwitterten Asphaltsteinen bei Temple Mountain, Emery Cy., Utah, in Form von mikrokristallinen rötlichen Massen mit der Lichtbrechung $1,88 \pm 0,01$ u. der wahrscheinlichen Zus. $CaO \cdot 2 UO_3 \cdot 6 V_2O_5 \cdot 20 H_2O$ vor. Weiter wurden noch *Metatorbernit*, *Zippeit* u. *Tyuyamunit* gefunden. (U. S. Geol. Surv. Bl. 750. D. 1924. 3—78. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 40—41. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.)

ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Analysen und optische Eigenschaften von Amesit und Corundophilit von Chester, Massachusetts, und von chromhaltigen Chloriten von Californien und Wyoming*. (Proceed. M. S. Nat. Mus. 58. 371—79. 1921. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 66—67. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

Fr. Slavík und V. Veselý, *Über „Aphrosiderit“ von Ouvaly*. Der *Aphrosiderit* ist nur als eine Abart vom Thuringit zu betrachten. Der „*Aphrosiderit*“ von Ouvaly füllt kleine Adern im Eisenkiesel aus u. gehört zu den Leptochloriten. (Casopis Narodniho Musea 1923. 1—8. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 68—69. Ref. F. ULRICH.)

ENSZLIN.

F. F. Grout, *Bemerkungen über Biotit*. Es wurden verschiedene Biotite, welche eine höhere Lichtbrechung β u. γ zeigen als normaler Weise angenommen wird, untersucht. Der Fe^{II}-Gehalt derselben ist nicht einmal besonders hoch. Die Werte für die Lichtbrechung sind allgemein höher anzunehmen, als dies bis jetzt geschehen ist. Rotorange u. orangegelbe Varietäten sind oft stark titanhaltig, aber auch Mn-haltige Biotite können rotbraun sein. Die D. schwankt mit dem Gehalt an Fe^{II}. (Amer. Mineralogist 9. 159—65. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 57—58. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

Alfred Schoep, *Über die Identität des Chinkolobwits mit dem Sklodowskit*. Eine eingehende Unters. hat gezeigt, daß diese beiden Mineralien miteinander ident. sind. Chinkolobwit hätte als Namen die Priorität. Da sich aber bei Chinkolobwe gar keine U-Mineralien finden, schlägt Vf. vor, den Namen *Sklodowskit*, nach Frau CURIE-SKLODOWSKA, beizubehalten. (Ann. de la Soc. géol. de Belgique 48. 303—06. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 43—44. Ref. BRAUNS.)

ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Diabantit, Stilpnomelan und Chalcodit von den Trappgebieten von Westfield, Massachusetts*. (Proceed. U. S. Nat. Mus. 57. 397—403. 1920. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 80—81. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

Johann Jakob, *Zur Kenntnis der Ekmanitminerale*. I. u. II. Zur Ermittlung der genauen chem. Zus. der Ekmanite wurden verschiedene Analysen angefertigt, aus denen sich einmal eine Zus. $8 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 5 (Fe, Mn, Mg, Ca)O \cdot 5 H_2O \cdot 2 H_2O$ ergibt. Die D. ist 2,671. Die Lichtbrechung $\omega = 1,576$, $\varepsilon = 1,584$. Bei einem anderen Stück wurde die Zus. $8 SiO_2 \cdot 6 FeO \cdot 5 RO \cdot 5 H_2O$ gefunden, worin R = Mn, Mg, Ca bedeutet. Die D. beträgt 2,789, die Lichtbrechung $\omega = 1,670$ u. $\varepsilon = 1,581$.

Mit dem Übergang des zweiwertigen in das dreiwertige tritt prismat. Spaltbarkeit auf. (Schweiz. Mineralog. u. Petrograph. Mitt. 3. 237—39. 1923. u. 4. 51—55. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 79—80. Ref. R. BRAUN.) ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Der sogenannte Fischerit von Roman Gladna, Ungarn*. Zwei als *Fischerit* angesprochene Stufen von Roman Gladna wurden in einem Fall als *Planerit*, in andern als *Vashegyit* bestimmt. Die amorphe Form des *Vashegyits* ist ident. mit dem *Evansit*. (Amer. Mineralogist 2. 31—32. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 43.) ENSZLIN.

E. T. Wherry, *Die wahrscheinliche Identität des Fischerits mit dem Wavellit*. Das opt. Eigenschaften des Wavellits stimmen gut mit denen des Fischerits überein. Die einzige Analyse des letzteren wurde an sehr unreinem Material ausgeführt u. ist nicht maßgeblich. (Amer. Mineralogist 2. 32. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 43. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Cl. S. Ross und **E. V. Shannon**, *Der sogenannte Genthit von Webster, North Carolina*. Das als *Genthit* bezeichnete Mineral der Nickelgrube Webster ist als *Deweylit* zu bezeichnen. (Amer. Mineralogist 10. 444—45. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 85. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. S. Larsen und **G. V. Brown**, *Gilpinit, ein neues Uranmineral von Colorado*. Das grünlich- bis kanariengelbe Mineral stammt von Gilpin Cy. Nach neueren Unters. (E. S. LARSEN u. H. BERMAN, Amer. Mineralogist 11. 1—5. C. 1926. I. 2180) ist es ident. mit *Johannit*. (Amer. Mineralogist 2. 75—79. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 41—42. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Optischer Beweis, daß „Hydrogiobertit“ ein Gemisch ist*. Der von WELLS beschriebene *Hydrogiobertit* ist ein Gemenge von *Hydromagnesit* mit einem anderen Mineral geringerer Lichtbrechung. (Amer. Mineralogist 2. 3. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 45. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Clarence S. Ross und **Earl v. Shannon**, *Der Ursprung, das Vorkommen, die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften des Minerals Iddingsit*. Der *Iddingsit* bildet um die Olivine in Basalten eine dunkelbraune Schicht, welche durch metasomatische Umwandlung der letzteren entstanden ist. Nötig waren zu seiner B. Olivin geeigneter Zus., eine bestimmte Konz. von Mineralisatoren (W.) erhöhte Temp. u. Möglichkeit zur Oxydation. Die n. Zus. ist $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3 SiO_2 \cdot 4 H_2O$, wobei Mg durch Ca u. Fe durch Al vertreten werden kann. (Proc. of the Unit. St. Nat. Mus. 67. 1—19. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 73. Ref. A. BRAUNS.) ENSZLIN.

W. A. Waldschmidt, *Titanhaltiger Jefferisit von Westcliffe, Custer County, Colorado*. (Amer. Mineralogist 9. 113—16. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 62—63. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

W. Isküll, *Über die Beziehung des Kaolinitis zu höheren Temperaturen*. Untersucht wurden 5 Kaoline. Die Entwässerungstemp. war 520—580°. Es wurde jeweils nach der therm. Behandlung der mit 10%ig. KOH in Lsg. gehende Anteil u. der zurückbleibende Rest untersucht. Im ungebrannten Kaolinit gehen Al_2O_3 u. SiO_2 im Verhältnis 1:2 in Lsg. Die Ergebnisse der Lsg. mit KOH lassen keinen Zweifel, daß bei dem bei 500—600° behandelten Prod. Al_2O_3 u. SiO_2 verbunden bleiben. Es wird das Anhydrit $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ gebildet. Beim weiteren Erhitzen zerfällt der Kaolinitkern. Es läßt sich bis 1400° folgendes Schema aufstellen: $2 H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2 SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 \rightarrow 3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$. Der Zerfall tritt etwa bei 900° auf, bei 940° bildet sich *Sillimanit*. Das Anhydrit $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ wird leicht durch Mineralsäuren zersetzt (2%ig. HCl in 4 Stdn. auf dem Wasserbad). (Trans. of the Ceramic Research Inst. of Leningrad 2. 23—27. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 18—19. Ref. P. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Bemerkung über Leuchtenbergit von Philipsburg, Montana.* (Amer. Mineralogist 8. 8—10. 1923. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 78—79. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Chromfarbener Margarit von Montgomery County, Maryland.* Der Margarit kommt in dunkelschokoladebraunen Serpentin als tief smaragdgrünes, perlmutterglänzende Mineral vor. Es hat die Zus. $30,74 \text{ SiO}_2$; $50,24 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $0,72 \text{ Cr}_2\text{O}_3$; $10,68 \text{ CaO}$; $2,70 \text{ MgO}$ u. $4,90 \text{ H}_2\text{O}$ mit der Lichtbrechung $\alpha = 1,625$, $\beta = 1,633$ u. $\gamma = 1,635$. (Amer. Mineralogist 9. 194—95. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 62. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Massicotit und Lithargit, die zwei Modifikationen des Bleimonoxys.* Die natürliche Bleiglätte besteht aus zwei Modifikationen, einer gelben rhombischen u. in den äußeren Partien einer roten tetragonalen. Letztere wird *Massicotit* u. erstere *Lithargit* benannt. Der eine stellt ein Umwandlungsprod. des andern dar. Lithargit ist opt.-positiv mit starker Doppelbrechung. Die mittlere Lichtbrechung beträgt $2,61 \pm 0,04$. Massicotit ist nahezu einachsigt opt. negativ mit sehr starker Doppelbrechung. (Amer. Mineralogist 2. 18—19. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 41. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Ist Partschinit eine selbständige Spezies?* Ein Partschinit aus den Goldsanden von Olipian, Transylvanien, erwies sich als ein dem Spessartin nahe stehender Granat mit $n = 1,787 \pm 0,003$. Wahrscheinlich handelt es sich dabei nur um verzerrte Granatkrystalle. (Amer. Mineralogist 2. 20. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 44.)

ENSZLIN.

S. G. Gordon, *Penroseit und Trudellit: Zwei neue Mineralien.* In den Silbergruben von Colquechaca wurde ein abgerolltes Erzstück, welches neben Limonit u. Cerussit ein bleigraues, undurchsichtig metallglänzendes Mineral mit der Härte 3 u. der D. 6,93 enthielt, gefunden. Es ist rhombisch krystallisiert u. hat die Zus. $\text{PbSe} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot 3(\text{Ni}, \text{Co})\text{Se}_3$. Vf. nennt es *Penroseit*. Derselbe ist leicht schmelzbar. Der *Trudellit* wurde in der Provinz Tarapaçá, Chile, zusammen mit Gips u. Pickeringit als glasglänzendes, bernsteingelbes Mineral mit der Härte 2,5, der D. 1,93 u. der Zus. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ gefunden. Er krystallisiert trigonal, ist opt. einachsigt negativ. Für gelbes Hg-Licht ist $\varepsilon = 1,495$ u. $\omega = 1,560$ (je $\pm 0,005$). Er ist sehr zerflüchtig; beim Lösen in W. wird ein Teil der Tonerde ausgefällt. (Proceed. Acad. Nat. Sci. Philad. 77. 317—24. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 37—38. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Beweis, daß Priceit eine besondere Mineralart ist.* Es werden zwei Priceite von Oregon u. von Kleinasien in ihren chem. u. physikal. Eigenschaften mit dem Colemanit verglichen. Erstere haben die Zus. $5 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, sind triklin mit der Lichtbrechung $\alpha = 1,572$, $\beta = 1,591$, u. $\gamma = 1,594$ (je $\pm 0,003$) u. haben die D. 2,26—2,48. Letzterer hat die Zus. $2 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, ist monoklin mit $\alpha = 1,586$, $\beta = 1,592$ u. $\gamma = 1,614$ u. hat die D. 2,42. (Amer. Mineralogist 2. 1—3. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 44. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

C. W. Carstens, *Prochlorit von Dragset.* Der *Prochlorit* ist durch metamorphe Umwandlung aus einem Basaltgestein entstanden. (Mineralvorkommen im Trondhjem-gebiet Norsk Geol. tidskrift 8. 140—42. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 74. Ref. R. BRAUNS.)

ENSZLIN.

A. Ginsberg und Chr. Nikogossian, *Über den künstlichen Ramsayit.* Durch Zusammenschmelzen eines der Formel $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ entsprechenden Gemisches von SiO_2 , TiO_2 u. Na_2CO_3 erhält man eine schwarze, sehr spröde, krystallin. M. mit der D. 3,37 Härte 5,5 u. dem F. 618—630°, welche dem natürlichen Ramsayit sehr ähnlich ist. Auch ein Ca-Ramsayit, welcher einen viel höheren F. hat, wurde dargestellt. (Bl. du Com. géol. Leningrad 43. 397—408. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 28. Ref. P. SCHIRWINSKY.)

ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Der gegenwärtige Stand des Minerals Remingtonit*. Das von BOOTH als wasserhaltiges CoCO_3 beschriebene Mineral ist gar kein solches. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine durch Co angefärbte Serpentinsubstanz oder auch um einen Co-Garnierit. (Amer. Mineralogist 9. 208. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 85—86. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Franz Raaz, *Zur Frage der Sillimanitumwandlung*. Vf. hat die Volumänderungen beim Erhitzen des Sillimanits untersucht u. durch Best. der D. des geglähten Minerals festgestellt, daß bis nahe 1400° weder ein Zerfall noch eine Modifikationsänderung eintritt. Beim Erhitzen auf 1600 — 1700° wird er in eine porzellanartige M. verwandelt u. seine D. war von 3,247 auf 2,950 gesunken unter B. von Mullit u. Glas. Dies Ergebnis steht im Widerspruch mit den Unterss. von PECK, welcher beim Andalusit bei der Umwandlung in Mullit u. Glas eine Zunahme der D. beobachtet hat. (Tscherm. Min. u. petrogr. Mitt. 38. 583—90. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 11. Ref. R. BRAUNS.) ENSZLIN.

E. D. Mountain, *Smithsonit von den Rhodesia Broken Hill Mines*. Das Mineral besteht zu 97,34% aus ZnCO_3 , hat die Härte 4—4,5, die D. 4,398 u. ist farblos, durchscheinend mit der Lichtbrechung $\epsilon_{\text{Na}} = 1,6212$ u. $\omega_{\text{Na}} = 1,8485$. (Mineral. Magazine 21. 51—54.) ENSZLIN.

F. F. Grout und G. A. Thiel, *Bemerkungen über Stilpnomelan*. Es wurden verschiedene Stilpnomelane von Animiki untersucht. Sie sind in Farbe u. der glimmerartigen Natur mit den Chloriten verwandt, aber chem. weitgehend von ihnen verschieden. Die Stücke dieser Lagerstätten enthalten weniger H_2O u. mehr K_2O als die n. Stilpnomelane. (Amer. Mineralogist. 9. 228—31. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 81—83. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

W. F. Foshag und E. T. Wherry, *Bemerkungen über die Zusammensetzung von Talk*. Der Talk gibt über konz. H_2SO_4 nur 0,5% H_2O ab, bei Rotglühhitze entweichen 4,04% ohne daß die Homogenität beeinflußt würde. Im ursprünglichen Zustand ist $\alpha = 1,540$ — $1,545 \pm 0,005$ u. $\beta = \gamma = 1,575$ — $1,585 \pm 0,003$. Das Verhältnis $\text{MgO} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1$ oder $3 : 2$ wird gewöhnlich nicht unterschritten. Die Einlagerung des W. in dem Raumgitter erfolgt nach der Spaltbarkeitsebene. Gavit u. Pikrosmin sind dem Talk durchaus analog u. als selbständige Mineralien zu streichen. (Amer. Mineralogist 7. 167—71. 1922. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 83—84. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Die wahrscheinliche Identität des Uranothallits und Liebigits*. Die opt. Eigenschaften des Uranothallits sind dieselben wie die des Liebigit. Die andere Zus. des letzteren dürfte auf einem Analysenfehler beruhen. Die Zus. des Uranothallits ist $2 \text{CaO} \cdot \text{UO}_2 \cdot 3 \text{CO}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. (Amer. Mineralogist 2. 87. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 44. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

C. E. Tilley, *Einige mineralogische Umwandlungen in krystallinen Schiefnern*. Es werden die Mineralumwandlungen in krystallinen Schiefnern unter dem Einfluß chem. u. physikal. Faktoren behandelt u. zwar werden dieselben an umgewandelten Peliten, Muskovit-Biotit- u. Almandin Biotit-Schiefnern, Chlorit-, Staurolithgesteinen verfolgt u. die Entstehung der Biotite u. Almandine besprochen. (Mineral. Magazine 21. 34—46. Cambridge, Sedgwick Museum.) ENSZLIN.

C. E. Tilley, *Über Granat in pelitischen Kontaktzonen*. (Vgl. vorst. Ref.) In der Kontaktzone von krystallinen Schiefnern finden sich nur sehr selten Granate, immer Almandine, welche eine weitgehende Zersetzung erkennen lassen. Es scheint sich Kalifeldspat zu bilden. (Mineral. Magazine 21. 47—50.) ENSZLIN.

A. Twalschredidse, *Walkerde und einige Lagerstätten in Georgien*. Die Walkerde tritt in mächtigen Lagern in den Jura-, Kreide- u. Tertiärformationen auf. Ihr V. ist meist an vulkan. Massive gebunden, so daß angenommen wird, daß die Walkerde aus vulkan. Prodd. gebildet wurde. Ihre Zus. ist etwa: 49,22 SiO_2 , 16,61 Al_2O_3 ,

2,46 Fe₂O₃, 0,44 FeO, 3,77 CaO; 4,22 MgO; H₂O (110°) 16,12; H₂O (über 110°) 6,46. Die adsorbierende Kraft auf rohes Paraffin beträgt 40 Gew.-Teile Paraffin auf 1 Teil Walkerde, sie ist nur wenig stärker als die von Ton, Laumontit, Gips usw. (Bl. de l'Univers. de Tiflis 3. 329—40. 1923. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 110—1. Ref. P. TSCHIRWINSKY.)

ENSZLIN.

W. E. Tarassenko, *Über einige krystallinische Schiefer aus dem Kriwoi-Rog-Eisenerzrevier.* (Acta Universitatis Voronegiensis 1. 265—89. 1925. Woronesch. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 100—102. Ref. P. TSCHIRWINSKY.)

ENSZL.

M. Rozsa, *Die Entstehung des Dolomits vom Gesichtspunkte der Sedimentation primären Magnesiumcarbonats.* Besprechung der Verss. LINKS u. a. u. Übertragung derselben auf die sedimentäre Dolomitbildung entweder durch direkte Fällung der Mischcarbonate bei Anwesenheit von CO₂ oder durch Umwandlung organogener u. minerogener Kalke, oder durch Umwandlung unter Druck in größeren Erdtiefen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 217—33.)

ENSZLIN.

Adele Brauns und R. Brauns, *Tropfsteine aus dem Botanischen Garten der Universität Bonn.* Die Tropfsteine bestehen aus reinem Kalk, sind mikrokrystallin u. waren beim Sammeln zum Teil noch weich. Das CaCO₃ scheint erst mit fortschreitendem Alter, auch in den Fossilien grobkrystallin zu werden. Es wird ein Einfluß der Temp. des Gehalts an CO₂ u. W. der Höhenluft auf die Krystallisationsgeschwindigkeit vermutet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 234—36.)

ENSZLIN.

Hironao Nishihara, *Entdeckung von lithographischem Stein in der Mandschurei.* Bei Dairen, Mandschurei, wurde ein Kalk entdeckt, welcher zu lithograph. Zwecken sehr geeignet sein soll. Er hat gegenüber den deutschen Steinen den Vorteil der höheren D. (2,7 gegen 2,42), wodurch die Farbe nicht so tief eindringt, u. der etwas größeren Härte (4—4,5 gegen 4). Seine Farbe ist schwach blauoliv. Er besteht aus etwa 0,003 mm großen Calcitkrystallen. (Engin. Mining Journ. 122. 100. Dairen, Mauchuria.)

ENSZ.

Douglas G. H. Wright, *Das Red-Lake Goldgebiet.* Vf. gibt einen Überblick über die B. u. den wirtschaftlichen Wert der Gold-Lagerstätten am Red-Lake in Ontario. (Engin. Mining Journ. 122. 15—20. Red-Lake, Ontario.)

RAKOW.

Jerónimo Angli, *Zusammensetzung, Ursprung und Synthese des Petroleums. Das argentinische Problem.* Zusammenfassender Vortrag. (Anales Asoc. Quim. Argentina 14. 39—61.)

SPIEGEL.

A. F. von Stahl, *Über einige weniger bekannte Erdölvorkommen Rußlands.* Die Ölfundorte der Kertsch-Halbinsel des Wolgagebietes, der Insel Tschelken, des Fernhanagebietes, des Baikalsees, der Insel Sachalin u. a. sind noch wenig oder überhaupt nicht geolog. untersucht, so daß über deren wirklichen Wert ein Urteil nicht gefällt werden kann. (Petroleum 22. 771—73.)

FRIEDMANN.

F. W. Clarke, *Die Zusammensetzung der Fluß- und Seewässer der Vereinigten Staaten.* Es wird der Vorschlag gemacht, daß die Wasseranalysen in Ionenform einmal in Gewichtsteilen auf 1 Million Teile W. u. als %-Gehalt auf feste Substanz angegeben werden. Die Durchschnittszahlen der in Fluß- u. Seewässern der Vereinigten Staaten gelösten Substanz betragen: 33,40 CO₃; 15,31 SO₄; 7,44 Cl; 1,15 NO₃; 19,36 Ca; 4,87 Mg; 7,46 Na; 1,77 K; 0,64 (Fe, Al)₂O₃ u. 8,60 SiO₂. (U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 185. 199 Seiten. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 122. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.)

ENSZLIN.

E. O. Hovey, *Ein neuer Meteorit von Johnstown, Weld County, Colorado.* Der Meteorit fiel am 6./7. 1924 in verschiedenen Stücken. Nach der Analyse ist 97,02% Silicat, 1,48% Chromit, 0,62% Troilit u. nur 0,88% Fe. Das letztere wiederum ist sehr arm an Ni. Der Stein gehört in die Gruppe der MgO-reichen Chladnite. (Amer. Mus. Novitates Nr. 203. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 89—91. Ref. W. EITEL.)

ENSZLIN.

Adele Brauns und **R. Brauns**, *Über die Kalkeinschlüsse in der Basallava von Mayen.* (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 237—39.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

A. E. van Arkel und **J. H. de Boer**, *Über die Polarisation der Wasserstoffatome in organischen Verbindungen.* Vff. besprechen die Tatsachen, daß eine Häufung von H-Atomen an einem C-Atom eine Erhöhung der Mol.-Refr., eine Erniedrigung des $\sqrt{\alpha}$ -Wertes der van der Waalsschen Gleichung u. eine Erhöhung des Mol.-Volumens von Isomeren bedingt. Dieses Verh. läßt sich mit der Annahme von negativem H gut deuten; er erfüllt also in diesen Verbb. die Rolle eines Halogens. Die Bindung der H-Atome nehmen Vff. als heteropolar an. (Ztschr. f. physik. Ch. 122. 101—12. Eindhoven, Lab. d. N. V. PHILIPS Glühlampenfabriken.) RAECKE.

Otto Roelen, *Über die Verbrennung von Methan zu Formaldehyd.* Literaturzusammenstellung. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 111—116. 1925. Sep.) FRIED.

A. Kirrmann, *Über 1-Äthylenkohlenwasserstoffe.* Vf. hat gefunden, daß die Rk. $\text{RMgBr} + \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 = \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{MgBr}_2$, welche bisher fast ausschließlich auf arom. Organomagnesiumverbb. angewendet worden ist, ganz allgemein zur Darst. von *Äthylen-KW-stoffen* mit endständiger Doppelbindung dienen kann u. vorzügliche Ausbeuten liefert. Man läßt die RMgBr -Lsg. in die äth. Allylbromidlsg. tropfen, kocht eine Stde., versetzt mit W. usw. Im Falle des Pentens ersetzt man den Ä. vorteilhaft durch Propyläther u. dest. nach beendigter Rk., ohne das MgBr_2 zu beseitigen, das Penten heraus. Man erhält die höchste Ausbeute, wenn man das zur Verfügung stehende $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ nach JOB u. REICH (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1414; C. 1924. I. 1655) quantitativ bestimmt u. die genau entsprechende Menge $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ anwendet. Die Konst. des Pentens wurde wie folgt festgestellt: 1. Mit Br entsteht ein Dibrompentan, welches mit Zinkstaub das Penten zurückliefert. 2. Hydrierung liefert n-Pentan (Kp. 36,5—36,8°, D.¹⁸ 0,625, n¹⁸ = 1,3589). 3. Das Dibromid gibt mit alkoh. KOH ein echtes Acetylen (Cu- u. Ag-Fällung). 4. Man erhält auch bei sorgfältigster Dest. kein höher sd. Prod.: Abwesenheit von Penten-(2). 5. Dasselbe Penten entsteht aus 2-Brompenten-(1) u. Na (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 671; C. 1926. I. 1960). 6. Ein Vorlauf vom Kp. 29—30° gibt dasselbe Dibromid: Abwesenheit eines verzweigten KW-stoffs. 7. Aus $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ u. CH_3MgBr entsteht analog Buten-(1) (Dibromid vom Kp.₇₆₀ 165—166°). — Dargestellt wurden: *Penten-(1)*, Kp.₇₆₇ 30,5—31°, D.²¹ 0,641, n²¹ = 1,3714. — *Dibromid*, Kp.₇₆₀ 184° (korr.), Kp.₁₂ 68°, D.¹⁸ 1,668, n²¹ = 1,5088. — *Hexen-(1)*, Kp.₇₆₀ 62°, D.¹⁸ 0,684. — *Dibromid*, Kp.₁₁ 82—83°, D.¹⁹ 1,592, n¹⁹ = 1,5012. Gibt mit alkoh. KOH ein Monobromhexen u. dieses mit Na ein echtes Acetylen. — *Hepten-(1)*, Kp.₇₆₀ 92—93°, D.¹⁹ 0,700, n¹⁹ = 1,4000. — *Dibromid*, Kp.₁₂ 98—99°, D.¹⁹ 1,509, n¹⁹ = 1,5020. — *Octen-(1)*, Kp.₇₆₀ 121—122°, D.¹⁹ 0,716, n¹⁹ = 1,4085. — *Dibromid*, Kp.₁₄ 116—118°, D.¹⁹ 1,453, n¹⁹ = 1,4961. — Das zur Darst. des Octens nötige *n-Amylbromid* wurde aus $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ u. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{OCH}_3$ gewonnen. Man erhält zunächst *Methoxympentan*, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, Kp. 99—100°, D.¹⁹ 0,767, n¹⁹ = 1,3855, welches mit HBr behandelt wird. — Die 1-Olefine sd. im Gegensatz zu den 2-Olefinen tiefer als die entsprechenden Paraffine, ähnlich wie die echten Acetylene tiefer sd. als ihre Isomeren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 988—91.) LINDENBAUM.

Wilbur A. Lazier und **Homer Adkins**, *Die Bildung von Kohlendioxyd aus Alkoholen.* Vff. untersuchen die B. von CO_2 bei der katalyt. Zers. von A., *n-Propylalkohol*, *i-Propylalkohol*, *n-Butylalkohol* u. *i-Butylalkohol* an ZnO in Abhängigkeit von der Menge des Katalysators, der Temp., dem W.-Gehalt des Alkohols u. der Herst. u. therm. Vorbehandlung des ZnO . Ggw. von W. erniedrigt die Aktivität des Katalysators u. erhöht das Verhältnis von CO_2 u. H_2 zu C_2H_4 . Steigerung der Reaktionstemp.

vergrößert, vorheriges starkes Erhitzen des Katalysators setzt die CO_2 -Ausbeute erheblich herab, von der Menge des Katalysators ist sie unabhängig. Stets wird eine dem CO_2 -Vol. entsprechende Menge harziger Bestandteile, bei Ggw. von W. auch etwas gesätt. KW-stoffe gebildet; das Destillat ist schwach sauer. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die B. von CO_2 aus A. auf der weiteren Dehydrogenation des zunächst entstandenen Acetaldehyds zu Keten beruht, das durch Rk. mit benachbarten adsorbierten Aldehydmoll. in CO_2 u. ungesätt. KW-stoffe oder durch Rk. mit W. in Essigsäure übergeht. Mit zunehmendem W.-Gehalt des Alkohols nimmt die Acidität des Destillats zu, mit wachsendem Mol.-Gew. des Alkohols, entsprechend der Unbeständigkeit der höheren Ketene, die CO_2 -Ausbeute ab. Aus Isopropylalkohol wird kein CO_2 gebildet. An erhitztem TiO_2 entstanden aus A. u. Butylalkohol gleichfalls einige % CO_2 . Acetaldehyd gab an einem Fe_2O_3 -Katalysator bei 400° 40%, an reduziertem Ni kein CO_2 . (Journ. Physical Chem. 30. 895—98. Madison [Wis.]) KRÜGER.

Marcel Lépingle, *Beitrag zur Kenntnis der isomeren Brombutene*. II. Mitt. (I. vgl. S. 737.) Nach BAUDRENGHIEN (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 160; C. 1923. I. 191) entsteht aus Methylvinylcarbinol, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, u. HBr nicht das entsprechende Bromid, sondern hauptsächlich das Gemisch der beiden stereoisomeren Crotylbromide, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Vf. hoffte, durch Zusatz von A. sofort nach beendeter Rk. die weitere Isomerisierung vermeiden u. die Bromide in Form ihrer azeotrop. Gemische mit A. durch Dest. trennen zu können. Das Br ist indessen so beweglich, daß es gegen OC_2H_5 ausgetauscht wird. Man erhält *Methylvinylcarbinol-äthyläther*, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, u. die beiden stereoisomeren *Crotyläthyläther*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Versuche. Wss. Lsg. von Methylvinylcarbinol wird bei 0° mit HBr gesätt., nach einigem Stehen 3 Stdn. gekocht, Prod. mit W. gewaschen, getrocknet, mit absol. A. dest., bis eine Probe durch W. nicht mehr getrübt wird, Destillat mit wirksamer Kolonne fraktioniert. Nach 10 Touren ergaben sich außer einem bedeutenden Vorlauf (azeotrop. Gemisch $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ -A.) 3 Hauptfraktionen: 1. Kp.₇₆₀ 68,8—69,0°, D.₁₅₄ 0,7837, $n_D^{14,4} = 1,3862$. — 2. Kp.₇₆₀ 76,2—76,4°, D.₁₅₄ 0,8213, $n_D^{17,4} = 1,3865$. — 3. Kp.₇₆₀ 77,4—77,6°, D.₁₅₄ 0,7973, $n_D^{17,3} = 1,3756$. Von diesen azeotrop. Gemischen lassen sich die beiden ersten mit W. glatt zerlegen, während das dritte mit W. ein homogenes Gemisch gibt. Letzteres wird nochmals dest. u. aus der Fraktion 74,5—78,5° (748 mm) W. u. A. als ternäres Gemisch mit CS_2 entfernt (vgl. GHYSELS, Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 67; C. 1924. I. 2240). So liefern obige 3 azeotrop. Gemische Verb. mit folgenden Konstanten: 1. Kp.₇₆₀ 76,65°, D.₂₀₄ 0,7706, $n_D^{17,4} = 1,3908$. — 2. Kp.₇₆₀ 100,3°, D.₂₀₄ 0,7908, $n_D^{19,0} = 1,4050$. — 3. Kp.₇₆₀ 100,45°, D.₂₀₄ 0,7846, $n_D^{20,3} = 1,4040$. Analysen, kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Eg. u. Brömmzahlen stimmen sämtlich auf $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ mit 1 $\overline{\text{F}}$, entsprechend obigen Formeln. — Die 2. u. 3. Verb. sind cis-trans-Isomere, denn sie geben mit Br in Chlf. dasselbe *Dibromid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Kp._{15,5} 95,1—95,6°, D.₂₀₄ 1,6089, $n_D^{18,7} = 1,4959$, die 1. Verb. dagegen ein anderes *Dibromid*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, Kp.₁₇ 95°, D.₂₀₄ 1,641, $n_D^{19,0} = 1,4982$. Beide Dibromide werden von HBr gespalten in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ u. *1,2,3-Tribrombutan*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ (vgl. DELABY, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 589; C. 1923. III. 924). Damit sind die Formeln der Äthyläther einwandfrei bewiesen. Da die Verb. vom Kp. 100,3° eine etwas geringere Mol.-Refr. besitzt als die vom Kp. 100,45°, so ist sie nach der Regel von CHAVANNE (vgl. 1. Mitt.) als die cis-Form, die andere als die trans-Form aufzufassen. — In ähnlicher Weise hat Vf. den *Allyläthyläther* dargestellt. Kocht man Allylbromid mit absol. A., so erhält man bei nachfolgender Dest. allerdings nur das azeotrop. Gemisch Allylbromid-A. vom Kp.₇₅₀ 62,9° (korr.), welches gut zur Reindarst. des Allylbromids dienen kann. Erhitzt man aber die Komponenten 48 Stdn. im Rohr auf 100° , so bilden sich zwei Schichten. Die obere liefert bei der Rektifizierung erst ein Gemisch von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ u. Ä., darauf ein azeo-

trop. Gemisch vom Kp.₇₄₇ 60,5° u. dieses mit W. Allyläthyläther, Kp. 63—05°, D.²⁰ 0,764, n_D^{22,5} = 1,3880. Die untere Schicht sd. zwischen 60 u. 115° u. ist mit W. mischbar. — Analog hat **Lambrette** aus tert.-Butylbromid u. CH₃OH Methyläther u. tert.-Butylmethyläther erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 864—73. Brüssel, Univ.)

LINDENBAUM.

R. Lespieau, *Über die Darstellung von echten Acetylenalkoholen aus der gemischten Dimagnesiumverbindung des Acetylen.* Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1925. I. 947. 1926. I. 3019. Nachzutragen ist: Zur Darst. der *echten Acetylenalkohole* mit der Gruppierung CH:C(OH)< verfährt man zunächst, wie l. c. angegeben, bringt aber nur 0,3 Mol. Aldehyd oder Keton pro Atom Mg zur Einw., weil bei der Lsg. von Mg in äth. C₂H₅Br-Lsg. höchstens 60% C₂H₅MgBr entstehen. Außer den gewünschten Alkoholen (halbseitige Rk.) bilden sich auch Glykole (zweiseitige Rk.). Die Isolierung der Alkohole gelingt in manchen Fällen durch Vakuumdest. Wenn sich jedoch das Glykol zu leicht zers., so treibt man den Alkohol mit Dampf über u. extrahiert ihn aus dem Destillat mit Ä. Im Falle des Benzaldehyds erhitzt man das Gemisch im Paraffinbad auf 170° u. nimmt nun aus dem Bad heraus; das sich zersetzende Glykol entwickelt genügend Wärme, um den Alkohol langsam überzutreiben. Ausbeuten bis zu 25% des angewandten Aldehyds oder Ketons. — Bzgl. des Reaktionsverlaufs könnte man annehmen, daß die Alkohole ihre B. der Verb. CH:CMgBr verdanken. Vf. ist jedoch der Ansicht, daß auch sie aus der Verb. BrMgC:CMgBr herrühren. Denn erstens vermindert sich die Ausbeute an Alkohol stark, wenn man mehr Aldehyd oder Keton einwirken läßt; zweitens bildet sich aus der Mg-Verb. des Pentamethyldibromids u. 2,3-Dibrompropylen reichlich die Verb. CH₃·[CH₂]₅·CBr:CH₂ (kurzes Ref.), nicht aber die Verb. CH₂Br·[CH₂]₅·CBr:CH₂. — Außer den l. c. beschriebenen Alkoholen wurden dargestellt: CH:C·CH(OH)·CH₃. Aus Acetaldehyd. Kp. 106,5—107,5°, D.²⁰ 0,8858, n_D²⁰ = 1,4265 (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 113). — CH:C·CH(OH)·CBr:CH₂. Aus Bromacrolein; durch Dampfdest. isolieren. Kp.₁₇ 78—79°, D.¹⁸ 1,501, n_D¹⁸ = 1,5135. Verharzt mit w. 10%ig. Laugen. — CH:C·C(OH)(CH₃)₂. Aus Aceton. Kp. 103—105°, F. —3,5 bis —3°, D.^{16,5} 0,8637, n_D^{16,5} = 1,4242 (vgl. SCHEIBLER u. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2903; C. 1922. III. 1195). — CH:C·CH(OH)·C₆H₅. Aus Benzaldehyd. Kp.₁₈ 114—115°, D.^{18,5} 1,053, n_D^{18,5} = 1,548. — Sämtliche Alkohole fällen in wss. Lsg. ammoniakal. Ag-Lsg., das Hg-Reagens von JOHNSON u. EWEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 469; C. 1926. I. 3046) u. mit Ausnahme des Acetonderiv. auch ammoniakal. CuCl-Lsg. u. alkoh. AgNO₃-Lsg. — Der Aldehyd CH₂Cl·CH₂·CHO reagiert wie die anderen, aber der Aldehyd CH₂Br·CBr₂·CHO liefert — unter Verlust von 2Br — hauptsächlich obigen Alkohol CH:C·CH(OH)·CBr:CH₂. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 991—94.) LINDENBAUM.

C. A. Taylor und **Wm. H. Rinkenbach**, *Äthylenglykol.* Vf. gibt eine ausführliche Zusammenstellung der physikal. Eigenschaften des Äthylenglykols. (Ind. and Engin. Chem. 18. 676—78. Pittsburgh, Pa.) BRAUNS.

F. Raschig, *Die Konstitution der Aldehyd- und Ketonbisulfiterverbindungen.* (Vorl. Mitt.) Kurzer Auszug aus einer früheren Arbeit (S. 1258.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 859—65.) LINDENBAUM.

Hans Tropsch und **Otto Roelen**, *Über die Abscheidung von Paraformaldehyd aus formaldehydhaltigen Gasen.* Bei Ausschluß jeglicher Verunreinigungen ist es nicht unmöglich, konz. HCHO-Gas auch bei gewöhnlicher Temp. durch Glasröhren fortzuleiten, ohne daß ein Beschlagen der Wände eintritt. — Daß Stoffe, wie α-Methylnaphthalin, Nitrobenzol, Pyridin u. a. die Abscheidung von Paraformaldehyd aus formaldehydhaltigen Gasen fördern, deutet daraufhin, daß es sich hier um katalyt. Vorgänge handelt. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 175—77. 1925. Sep.) FRIED.

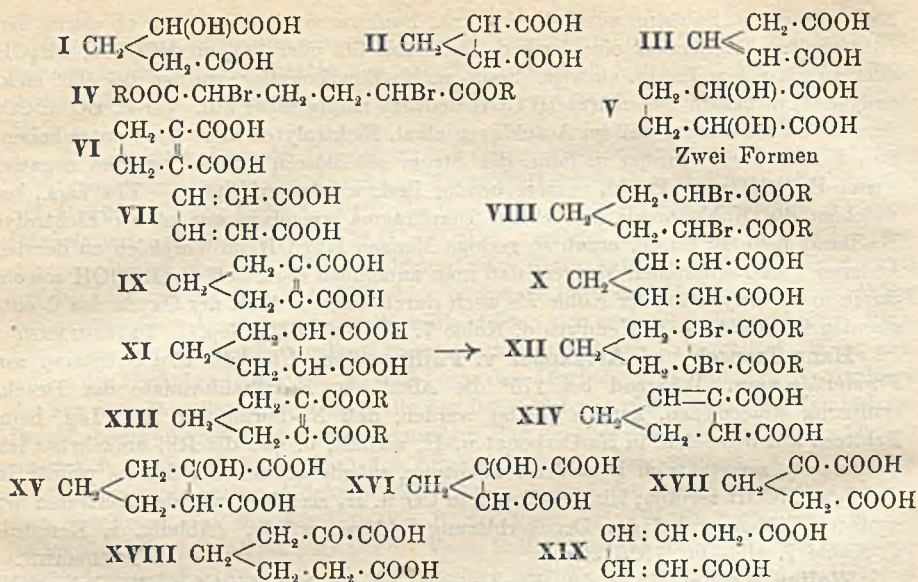
Albert Jaeger, *Über Ameisensäurebildung bei der Elektrolyse wässriger Salzlösungen oberhalb der kritischen Temperatur.* Es sollte festgestellt werden, ob eine

Elektrolyse wss. Salzlsgg. oberhalb des krit. Punktes möglich wäre, u. ob durch den entwickelten Wasserstoff eine kathod. Red. von CO oder CO₂ zu HCOOH, CH₃OH oder zu ähnlichen Prodd. eintritt. Soda- u. Na-Bicarbonatlg. wurden bei 400° elektrolysiert; in beiden Fällen trat HCOOH deutlich nachweisbar auf. Verss., CO u. CO₂ derartig zu reduzieren, daß im Autoklaven alkal. Elektrolyten diese Gase unter hohem Druck aufgepreßt wurden u. dann der Strom geschlossen wurde, verliefen negativ, weder HCOOH noch Prodd. weitergehender Red. wurden erhalten. — Ein Vers., bei welchem die Kohlenanode mit einem Diaphragma umgeben war u. als Elektrolyt Na-Borat benutzt wurde, ergab so geringe Mengen HCOOH im Vergleich zu der bei anderen Verss. erhaltenen Mengen, daß man annehmen darf, daß die HCOOH sowohl durch anod. Oxydation der Kohle als auch durch kathod. Red. der Oxyde des C entstanden ist. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 201—06. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Hans Tropsch und Alexander v. Philippovich, *Über die Druckerhitzung von Formiallösungen*. Während bei 175° die Alkali- u. Erdalkaliformiate der Druckerhitzung widerstehen, konnte gezeigt werden, daß Na-Formiat in wss. Lsg. beim Erhitzen auf 340—400° in Na-Carbonat u. H₂ zerfällt, u. daß die Rk. umkehrbar ist. Ca-Formiat zersetzt sich in anderer Richtung, möglicherweise so, daß es primär in CaCO₃ u. HCOH zerfällt; letzteres kann in CO u. H₂ zerfallen, was das Auftreten der großen CO-Mengen bei der Druckerhitzung erklären würde. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 103—06. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

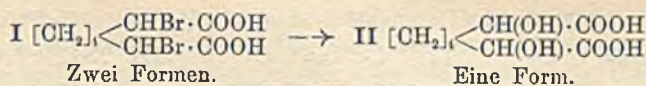
Walter Krönig, *Über die Wärmezersetzung von Metallacetaten*. Vf. bringt die diesbezgl. Literaturzusammenstellung unter Berücksichtigung der therm. Zers. der reinen Acetate u. der katalyt. Spaltung der Essigsäure bzw. ihres Anhydrids durch Metalle u. Metalloxyde, in der Annahme, daß sich bei der Einw. der zweiten Art meistens intermediär die Acetate bilden. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 116—24. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Albert Hassell und Christopher Kelk Ingold, *Die Bedingungen, denen die Bildung ungesättigter und cyclischer Verbindungen aus halogenierten offenkettigen Derivaten unterliegt*. VIII. *Produkte, welche sich von der Pimelinsäure herleiten. Eine Anwendung von Bischoffs dynamischer Hypothese*. (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 387; C. 1925. I. 1974.) α -Halogenderivv. zweibasischer Säuren liefern mit Alkali entweder eine Oxyssäure (I), eine Ringsäure (II), eine ungesätt. Säure III oder ein Gemisch. Bei geringen Mengen von III lassen sich aus dem Verhältnis I:II Rückschlüsse auf die Leichtigkeit der Ringbildung ziehen. $\alpha\alpha'$ -Dihalogenadipinsäureester (IV) geben mit Alkali geringe Mengen einer Cyclobutansäure VI neben viel Muconsäure VII u. der Oxyssäure V. $\alpha\alpha'$ -Dibrompimelinstester (VIII) zeigt eine wesentlich größere Tendenz zur Ringbildung, indem mit Alkali größere Mengen cyclo-Pentensäure (IX) entstehen, mit konz. Alkali bildet sich eine zweibas. ungesätt. Säure X. Die Konst. von IX folgt aus ihrer Identität mit der von HAWORTH u. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 65. 978 [1894] aus XI über den Dibromester XII u. mit KJ XIII synthetisierten Säure. Mit konz. Alkalien liefert IX unter Umlagerung die isomere Säure XIV, neben wenig der gesätt. Oxyringsäure XV. Auffallend ist, daß während die cyclo-Propanoxyringsäure XVI mit Alkalien leicht die isomere Ketoglutarsäure XVII liefert (INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 119. 305; C. 1921. III. 302), XV keine Neigung zur B. von α -Ketopimelinsäure (XVIII) zeigt. Für X ist noch Formel XIX in Betracht zu ziehen, welche der Piperylendicarbonsäure von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3287 [1895]) entsprechen würde. Auffallend ist ferner, daß bei Anwendung von methylalkoholischem KOH als hydrolytisches Agens größere Mengen der meso- u. rac. Dimethoxysäuren HOOC·CH(OCH₃)[CH₂]₃CH(OCH₃)COOH entstehen. Zur Erklärung für die Tatsache, daß diese Rk. in der Glutar- u. Adipinreihe nicht zu beobachten ist, nehmen Vff. an, daß vier so umfangreiche Gruppen wie COOH u. OCH₃ erst in 1,7-Stellung beständig werden.



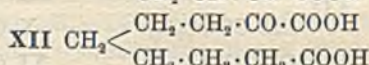
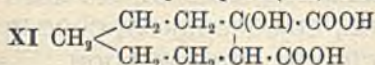
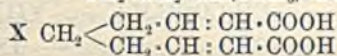
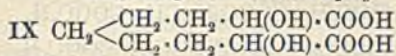
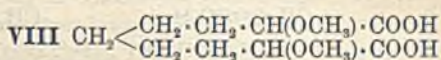
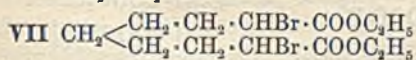
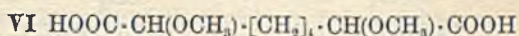
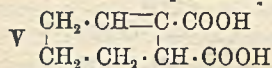
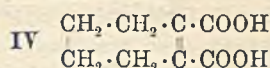
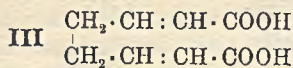
Versuche. Pimelinsäure wurde als Chlorid bromiert, das Dibromid verestert u. der Ester mit 6-n. methylalkoh. KOH behandelt. Hierbei konnten isoliert werden: *Piperylendicarbonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ (XIX), aus Ä., F. 169° , *Tetrabromid*, F. 217° , *cyclo-Pentanol-1,2-dicarbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ (XV), aus Aceton-Bzl., F. $159-160^\circ$, *Ag-Salz, Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$, Kp.₁₀₋₁₁ $168-171^\circ$; Δ^1 -*cyclo-Penten-1,2-dicarbonsäure* (IX) u. Δ^2 -*cyclo-Penten-1,2-dicarbonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ (XIV), aus W. oder Essigester, F. $146-147^\circ$. Mit Br hieraus *2,3-Dibrom-cyclo-penten-1,2-dicarbonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$, Zers. unter Schäumen bei 165° . Ferner $\alpha\alpha'$ -*Dimethoxypimelinsäureäthylester*, meso- u. rac., identifiziert als $\alpha\alpha'$ -*Dimethoxypimelinamid*, A-Form, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, aus W., F. 212° u. $\alpha\alpha'$ -*Dimethoxypimelinamid*, B-Form, aus W. u. Essigester, F. 167° . Hieraus mit HNO_2 die Säuren $\alpha\alpha'$ -*Dimethoxypimelinsäure*, A-Form, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6$, *Ag-Salz* u. $\alpha\alpha'$ -*Dimethoxypimelinsäure*, B-Form, *Ag-Salz*. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1465—71.) TAUBE.

Frank Robert Goss und Christopher Kelk Ingold, *Die Bedingungen, denen die Bildung ungesättigter und cyclischer Verbindungen aus halogenierten offenkettigen Derivaten unterliegt*. IX. *Produkte, welche sich von der Suberin- und Azelainsäure herleiten*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) $\alpha\alpha'$ -*Dibromsuberinsäure* (I) existiert in der meso- u. rac. Form, von den FF. 173 u. 118— 120° , beide geben mit verd. Alkali dieselbe $\alpha\alpha'$ -*Dioxysuberinsäure* (II). HELL u. REMPEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 814 [1885]) haben mit alkoh. Alkali aus der Säure vom F. 173° eine als Subercolsäure bezeichnete Säure gewonnen, ohne zwischen den Konstitutionsmöglichkeiten III u. IV entscheiden zu können. Vff. schließen aus der partiellen Red. der Verb., welche eine ungesätt. *Dihydrosäure* liefert, auf III. Bei der Behandlung von Dibromsuberinester mit konz. Alkali entstehen IV u. V neben III. Wahrscheinlich entsteht zunächst IV, welches bis sich zu einem Gleichgewicht in V umlagert. (Vgl. BÄYER, LIEBIGS Ann. 258. 209 [1890]). Mit methylalkoh. Alkali entstehen größere Mengen der meso- u. rac. Formen der *Dimethoxysäure* VI. Aus den vorhergehenden Verss. folgt, daß bei der Einwirkg. von methylalkoh. Alkali auf $\alpha\alpha'$ -*Dibromazelainsäureester* (VII) die *Dimethoxysäure* VIII entstehen sollte, mit IX u. X als eventuelle Nebenprodd. Bei der Entstehung einer Ringsäure XI könnte sich diese in XII umlagern. Das Experiment zeigt, daß 80% eines Gemisches der meso- u. rac. Methoxysäuren VIII entsteht, neben IX u. X. Ferner kann eine Säure mit den Eigenschaften von XII isoliert werden.



Zwei Formen.

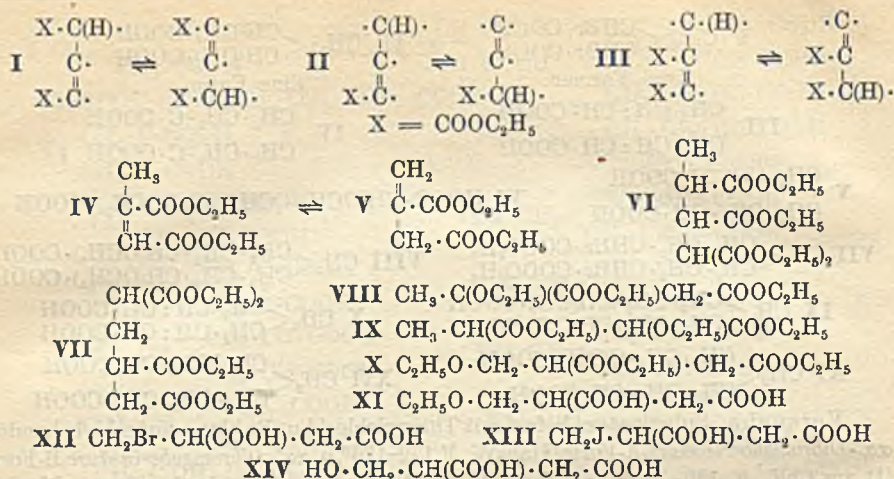
Eine Form.



Versuche. Suberinsäure liefert mit Thionylchlorid u. Br hintereinander behandelt $\alpha\alpha'$ -Dibromsuberinsäure, A-Form (I) aus W., F. 172–173°, u. $\alpha\alpha'$ -Dibromsuberinsäure, B-Form (I) aus Chlf. F. 120–121°, Äthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$, Kp.₃₁ 230°. I gibt mit 2-n. Na_2CO_3 erwärmt $\alpha\alpha'$ -Dioxysuberinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ (II), F. 166–168°. Der Äthylester von I gibt mit 6-n. methylalkoh. KOH nach HELL u. REMPEL (l. c.) Suberinsäure, aus W., F. 253°; bei der Red. mit 4% Na-Amalgam Dihydrosubercolsäure, A-Form $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus W., F. 170° u. Dihydrosubercolsäure, B-Form, aus W., F. 125°. Ferner Δ^1 -Cyclohexen-1,2-dicarbonensäure u. Δ^2 -Cyclohexen-1,2-dicarbonensäure (vgl. BAEYER (l. c.)). $\alpha\alpha'$ -Dimethoxysuberinsäure, A-Form, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (VI), aus wenig W., F. 145–146° u. B-Form, F. 117–118°. Bei der Einw. von 6-n. methylalkoh. KOH auf Dibromazelainsäurester: $\alpha\alpha'$ -Dimethoxyazelainsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$, Ag-Salz, Äthylester, Kp.₃₀ 218–219°, Amid, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, aus W., F. 164–165°. $\alpha\alpha'$ -Dioxyazelainsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6$, Äthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_8$, Kp.₁₆ 235–240°. Ferner in sehr geringen Mengen eine α -Ketoazelainsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus A., F. 175°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1471–77. Leeds, Univ.)

TAUBE.

Christopher Kelk Ingold, Charles William Shoppee und Jocelyn Field Thorpe, *Der Mechanismus des Tautomerieaustausches und der Einfluß der Struktur auf Beweglichkeit und Gleichgewicht*. I. Das Dreikohlenstoffsystem. Die im Beispiel der Glutaconester (I) ihr Maximum erreichende Beweglichkeit des Dreikohlenstoffsystems zeigt sich auch bei den $\alpha\beta$ - u. $\beta\gamma$ -ungesätt. Estern II, in welchen sich nur eine endständige Carbäthoxylgruppe befindet. Vff. untersuchen den Einfluß von Substituenten auf die Beweglichkeit, sowie den Fall, daß neben der endständigen noch eine zweite Carbäthoxylgruppe am Zentralatom haftet (III). Während bei I sich das Gleichgewicht von selber einstellt, ist im Falle II Einw. eines alkal. Katalysators (alkoh. NaOC_2H_5) erforderlich; ähnlich verhält sich auch III. Citracon- u. Itaconester (IV u. V) gehören zum Typ III. HOPE (Journ. Chem. Soc. London 101. 892; C. 1912. II. 421) hat gezeigt, daß Citraconester mit Na-Malonester in Ä. oder Bzl. das normale Additionsprod. VI liefert, während in A. der isomere Ester VII entsteht. Nachprüfung seitens der Vff. ergab, daß bei sehr verschiedenen Bedingungen beide Ester VI u. VII zusammen entstehen, was für die Tatsache spricht, daß Citracon- u. Itaconester bei Ggw. von NaOC_2H_5 tautomer sind, ähnlich wie die Ester des Typs II. HOPE hingegen nahm an, daß die Umlagerung durch Addition u. Abspaltung von A. nach $\text{IV} \rightleftharpoons \text{VIII} \rightleftharpoons \text{V}$ stattfindet u. isolierte in der Tat eine Äthoxyverb., der er Konstitution VIII zuschrieb. Vff. weisen jedoch nach, daß der Verb. Konstitution X zukommt, indem sie die Äthoxy-säure XI, die Bromsäure XII, die Jodsäure XIII u. das Lacton von XIV (Paraconensäure) aus X wie auch synthetisch herstellen. Anschließend diskutieren Vff. die vorliegenden Verhältnisse auf Grund ihrer Theorie der „beginnenden Ionisation“. (Vgl. HOLMES u. INGOLD, S. 1135.)



Versuche. Im Laufe der Untersuchungen wurden an neuen Verbb. hergestellt: *Cyclo-pentanon-3-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$, Kp_{10} 109—111°, *Semicarbazon*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, aus A., F. 153,5°; *Cyclo-pentanon-2,4(2,3)-dicarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$, Kp_{10} 150°, Kp_{18} 160°, mit FeCl_3 dunkelrote Färbung; *2,4(2,3)-Dicarboxy-cyclopentenylmalonsäureäthylester* [*2,4(2,3)-Dicarboxy-cyclo-pentylidenmalonsäureäthylester*], $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8$, Kp_{16} 240—245°, $n_D^{21} = 1,46719$, $d = 1,3273$ (Exaltation von 1,9). Nach HOPE (l. c.) *ω-Athoxymethylbernsteinsäureäthylester* (X), Kp_{23} 137—140°, *Amid*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, aus W., F. 149—150° (X läßt sich ebenfalls aus Itaconsäure u. NaOC_2H_5 herstellen). Durch Kochen von X mit HJ *α-Jodpropan-βγ-dicarbonsäure* (XIII), aus Essigester-Lg., F. 138°. Analog mit HBr ($d = 1,49$) *α-Brompropan-βγ-dicarbonsäure* (XII), aus Essigester-PAe., F. 137°. Beide Halogensäuren geben mit Ag_2O u. W. Paraconsäure (Lacton von XIV) vom F. 57°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1477—88. Leeds, Univ.)

TAUBE.

René Lucas, *Über das Drehungsvermögen der Weinsäure*. (Vgl. S. 402.) VI. bestimmte die Drehung der d-Weinsäure in W. u. wss. Lsgg. von CaCl_2 , *Harnstoff*, B_2O_3 u. H_2WO_4 zwischen 670,8 u. 435,8 μ . Der Erhöhung des Drehungsvermögens durch die drei letztgenannten Stoffe kann Rechnung getragen werden, wenn man in ihrer Ggw. eine dritte stark rechtsdrehende Form der d-Weinsäure annimmt, deren Menge, aber nicht Natur, vom Fremdstoff abhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 29—31.)

BIKERMAN.

H. Gault und L. Klees, *Über die Kondensation von Malonestern mit Acetessigestern*. I. Ein kleiner Teil dieser u. nachst. Arbeit wurde schon kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences referiert (vgl. C. 1924. II. 2580). Das anfänglich gesetzte Ziel, ein neues Verf. für die Darst. von α -Alkyl- u. α,β -Dialkylälvulinsäuren aufzufinden, wurde nicht erreicht. Die genannten Komponenten können sich in verschiedener Weise miteinander kondensieren; die n. dimolekularen Kondensationsprodd. bilden sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen.

Versuche. *α-Bromacetessigester*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$. Durch Bromierung von Acetessigester in Ggw. des gleichen Vol. Eiswasser bei 0°. Ausbeute 76%. Kp_{18} 104—110°. Lagert sich bei Zimmertemp. langsam in γ -Bromacetessigester um, besonders in Ggw. von Spuren HBr. — Die Kondensation vorst. Esters mit 1 Mol. Na-Malonester in A. vollzieht sich sehr lebhaft (ca. 1 Stde., Kältemischung) u. verläuft, wie im kurzen Ref. angegeben. Das bei einem Vers. entstandene Nebenprod. vom F. 123°, welches sich mit dem NaBr ausgeschieden hatte, war nicht Diacetylformarsäureester, sondern *Suc-*

cinylobernsteinsäureester, $C_{12}H_{16}O_6$, dessen B. auf teilweise Umlagerung von α - in γ -Bromacetessigester zurückzuführen ist. — Die Kondensation von Bromacetessigester u. Na-Malonester verläuft in äth. Lsg. ebenso. — α -Chloracetessigester, $C_6H_9O_3Cl$. Bei direkter Chlorierung von unverd. Acetessigester nach MEWES entsteht ein durch *Dichloracetessigester* verunreinigtes Prod. Ein reines Prod. erhält man nach ALLIEN durch Eintropfen von SO_2Cl_2 in Acetessigester. Ausbeute 85%. Kp.₁₂ 86—89°, stabil. — Die Kondensation dieses Esters mit 1 Mol. Na-Malonester in A. liefert nicht nur, wie im kurzen Ref. angegeben, *Essigester* (wenig) u. *Äthantricarbonsäureester*, $C_{11}H_{18}O_6$ (Hauptprod., gibt mit sd. konz. HCl Bernsteinsäure), sondern auch *Chloressigester* u. *Propantetracarbonsäureester*, $CH_2(CO_2C_2H_5) \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2(CO_2C_2H_5)$, Kp.₁₅ 194 bis 200°, der von sd. konz. HCl zu Tricarbalylsäure (F. 157°) verseift wird. Geht man von einem Dichloracetessigester enthaltenden Chloracetessigester aus, so bildet sich außerdem *Propanpentacarbonsäureester*, $CH(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp.₁₅ 220—230°, der bei der Verseifung ebenfalls Tricarbalylsäure liefert. B. durch Kondensation von Dichloracetessigester mit 2 Moll. Na-Malonester, dann Abspaltung des Acetyls als Essigester. — Auch die anderen Rk.-Prodd. verdanken ihre B. einer Alkoholyse, u. zwar halten es Vff. für wahrscheinlich, daß diese vor der Kondensation eintritt. Der Chloracetessigester wird in Essigester u. Chloressigester gespalten, u. letzterer kondensiert sich mit Na-Malonester zu Äthantricarbonsäureester. Auch der Acetessigester selbst erleidet, wie besondere Verss. zeigten, Alkoholyse zu Essigester, wenn man ihn in alkoh. Lsg. mit Na-Malonester (+ 50% überschüssigem Malonester, um die Ggw. von $NaOC_2H_5$ möglichst auszuschließen) oder auch mit Na-Acetessigester erhitzt. Dagegen wirkt Na-Cyanessigester nicht alkoholisierend. Sodann wurde Chloracetessigester einmal mit 1 Mol. Na-Malonester + 2 Moll. freiem Malonester auf dem Wasserbad, ein zweites Mal mit 1 Mol. Na-Malonester + 0,5 Mol. Malonester bei Zimmertemp. (wobei keine neutrale Rk. eintritt) kondensiert, immer in alkoh. Lsg. Beide Verss. lieferten wieder Essigester u. verliefen auch sonst im wesentlichen wie die in der obigen Weise ausgeführte Kondensation. Daraus folgt, daß auch bei Überschuß von Malonester u. tiefer Temp. noch Spuren $NaOC_2H_5$ entstehen, welche die Alkoholyse vermitteln. — Die B. des Propantetracarbonsäureesters ist wie folgt zu erklären: Der Äthantricarbonsäureester ist infolge des negativen Essigesterrestes saurer als Malonester u. zerlegt daher den Na-Malonester unter B. der eigenen Na-Verb., welche sich sodann mit Chloressigester kondensiert. — Ganz anders verläuft die Kondensation der ursprünglichen Komponenten in einem indifferenten Medium. Man pulverisiert 1 Atom Na unter trockenem Toluol, gibt 1 Mol. Malonester u. nach beendigter Rk. (12 Stdn.) 1 Mol. Chloracetessigester zu, erhitzt 4—6 Stdn. auf dem Wasserbad, zerlegt die völlig klare Lsg. (kolloidales NaCl) mit verd. H_2SO_4 , trocknet, verjagt das Toluol u. fraktioniert im Vakuum. Die Hauptmenge sd. unter 15 mm zwischen 160 u. 185°. Untersucht wurde die Fraktion 175—180°. Sie scheidet bei mehrtägigem Stehen wieder etwas Äthantetracarbonsäureester (Kondensationsprod. des Malonesters allein) aus u. besteht dann aus fast reinem *Oxyäthylidenäthantricarbonsäureester*, $CH_3 \cdot C(OH) : C(CO_2C_2H_5) : CH(CO_2C_2H_5)_2$, der von sd. konz. HCl zu Lävulinsäure verseift wird. Gibt mit $FeCl_3$ in A. tiefblaue Färbung. Reagiert nicht mit Carbonylreagenzien, aber auch nicht mit C_6H_5NCO , CH_3COCl u. C_6H_5COCl . Wird von sd. Acetanhydrid teilweise zur tautomeren kristallisierten Ketoform (vgl. unten) umgelagert. Ist gleichzeitig Na-Acetat zugegen, so erfolgt weitgehende Zers. Eine in sehr kleiner Menge isolierte kristalline Substanz kann vielleicht das Acetylprod. des Enolesters sein. Bromtitration nach K. H. MEYER mit etwas $FeCl_3$ als Indicator gelingt nicht, da infolge teilweiser Umlagerung zur Ketoform zu wenig Br verbraucht wird. Infolgedessen läßt sich auch kein Dibromid darstellen; nur die ersten Tropfen Br werden in CS_2 -Lsg. sofort verbraucht, auch treten Spuren HBr auf. Konst.-Beweis auf opt. Wege vgl. nachst. Ref. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 883—905.)

LINDENBAUM.

H. Gault und L. Klees, *Über die Kondensation von Malonestern mit Acetessigestern*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) *Brommalonester*, $C_7H_{11}O_4Br$. Durch Eintropfen von Br in unverd. Malonester, Rk. durch schwaches Erwärmen einleiten. Ausbeute 85–90%. Kp_{11} 119–121°, Kp . 224–225°. — Zur Kondensation desselben mit Acetessigestern (im kurzen Ref. schon angedeutet) gibt man zur gut gekühlten Lsg. von 1 Atom Na in absol. A. erst Acetessigestern, nach einigen Stdn. vorigen Ester, läßt 1–2 Tage stehen u. verarbeitet wie üblich. Das Rohöl scheidet ca. 3% Äthantetracarbonsäureester aus, dessen B. jedoch vermieden wird, wenn man den Brommalonester bei der Kondensation sehr langsam zutropfen läßt. Bei der Vakuumfraktionierung erhält man erst 35% *Malonester*, dann 20–25% eines nicht untersuchten Öls, das violette $FeCl_3$ -Rk., keine Ketonderivv. u. bei der Verseifung keine Lävulinsäure gibt, schließlich 35% einer hochsd. Fraktion. Aus dieser annähernd rein erhalten: *Diacetylpropantetracarbonsäureester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp_{13} 224–229°. Gibt weder $FeCl_3$ -Rk. noch Ketonderivv. noch definierte Verseifungsprod. Der Verlauf dieser Kondensation ist wahrscheinlich so zu erklären, daß der Na-Acetessigestern durch den Brommalonester (der dabei in Malonester übergeht) bromiert wird zu $CH_3 \cdot CO \cdot CBrNa \cdot CO_2C_2H_5$ u. dieses sich mit je 1 Mol. Brommalonester u. Na-Acetessigestern kondensiert. Als Gegenstück zu dieser Rk. kann die B. von Äthylentetracarbonsäureester aus Brommethylmalonester u. Na-Malonester nach RUHEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2358 [1893]) angesehen werden. — Ferner wurden Methyl- u. Äthylmalonester nach bekannten Verff. dargestellt u. wie oben in ihre Bromderivv. übergeführt. Letztere wurden mit Na-Acetessigestern kondensiert. Außerdem wurden noch folgende Kondensationen ausgeführt: Brommalonester u. Bromäthylmalonester mit Na-Methylacetessigestern. Sämtliche Brommalonester geben ihr Br leicht ab, indem teils die entsprechenden Malonester, teils (aus Brommalonester selbst) Äthantetracarbonsäureester, teils hochmolekulare Prodd. (Kp_{15} 200–240°) entstehen, welche letztere bei der Verseifung nicht die gewünschten alkylierten Lävulinsäuren liefern. — *Chlormalonester*, $C_7H_{11}O_4Cl$. Durch Einleiten von Cl in Malonester, anfangs auf 60–65° erhitzen, dann abkühlen, so daß 45° nicht überschritten werden. So wird die B. von Dichlormalonester vermieden. Ausbeute 85–90%. Kp_{11} 108–109°. — Die wie oben ausgeführte Kondensation dieses Esters mit Na-Acetessigestern verläuft anders wie beim Brommalonester. Die unteren Fraktionen wurden nicht untersucht. Die höhere Fraktion (Kp_{15-20} 160–195°) kristallisiert bei starkem Abkühlen völlig u. ist nach Umkrystallisieren aus PAe. reiner *Acetyläthantricarbonsäureester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, das Tautomere des in vorst. Ref. beschriebenen Oxyäthylidenäthantricarbonsäureesters. F. 34°. Gibt keine $FeCl_3$ -Rk. Wird von sd. konz. HCl zu Lävulinsäure verseift. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{25}O_7N_3$, Krystalle aus A., F. 106°. *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_6N_2$, Krystalle aus A., F. 89°. — Die Kondensation von Chlormalonester mit Na-Acetessigestern verläuft in Toluol ebenso wie in A. — Die Kondensationen Chlormalonester + Na-Äthylacetessigestern u. Chlormethylmalonester + Na-Acetessigestern gaben keine brauchbaren Resultate. — Sehr bemerkenswert ist, wie verschieden sich der Brom- u. Chlormalonester bei der Kondensation verhalten, u. zweifellos auf die verschiedene große Affinität der Halogene zurückzuführen. Da das Br locker sitzt, spielt der bromierte Ester die Rolle eines Bromierungsmittels, was zur B. des trimolekularen Prod. führt. Das Cl haftet dagegen fester, so daß sich das n. bimolekulare Prod. bilden kann.

Vff. haben sodann die Konst. des Oxyäthylidenäthantricarbonsäureesters u. des Acetyläthantricarbonsäureesters durch Best. der Mol.-Refr. einwandfrei bewiesen. Fraktion Kp_{15} 165–170° des fl. Esters: $D_{25}^{35} = 1,1294$, $n_D^{25} = 1,4500$, Mol.-Refr. 68,53 (für die Enolform ber. 68,254). Krystallisierte Ester: $D_{25}^{35} = 1,1154$, $n_D^{36} = 1,4347$, Mol.-Refr. 67,20 (für die Ketoform ber. 67,207). Die geringe Exaltation der Enolform ist auf die Konjugation zurückzuführen. — Die beiden Tautomeren lassen sich wechsel-

seitig ineinander überführen. Enolform \rightarrow Ketoform: 1. Durch Br (vorst. Ref.). 2. Quantitativ durch Einleiten von HBr in die alkoh. Lsg. 3. Teilweise durch Schütteln der äth. Lsg. mit wss. Lsgg. von Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl , KCN , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (nach abnehmender Wirksamkeit geordnet). 4. Teilweise durch sd. Acetanhydrid (vorst. Ref.). Ketoform \rightarrow Enolform: Durch Na, Na-Malonester oder Na-Acetessigester in Toluol (Wasserbad), gebildete gelatinöse Na-Verb. mit verd. H_2SO_4 zerlegen. Erhitzen auf 150° (8 Stdn.) oder wiederholte Dest. lassen beide Ester unverändert. — Der *Acetylcyanbernsteinsäureester* von CHASSAGNE (kurzes Ref.) wurde in alkoh. Lsg. mit 56—60% in äth. Lsg. mit 80% Ausbeute erhalten. F. 83—84°. Gibt weder FeCl_3 -Rk. noch Ketonderivv. Konnte nicht isomerisiert werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1000—19. Straßburg, Univ.)

LINDENBAUM.

B. Helferich, *Synthese der Gentiobiose*. Kurzer Auszug aus der bereits nach LIEBIGS Ann. 447. 27 (C. 1926. I. 2324) referierten Arbeit. (Naturwissenschaften 14. 677—78.)

JOSEPHY.

T. Chrzaszcz, S. Bidziński und A. Krause, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Depolymerisation von Stärke mittels gereinigter Amylase*. Verss. über die Dextrination von Stärke mit aus Weizenmehl hergestellter Amylase ergaben folgendes. Eine besonders günstige H-Ionenkonz. für die dextrinierende Wrkg. der Amylase besteht nicht. Das pH -Optimum hängt von vielen Faktoren ab, vor allem von der Temp., der D. der Stärkeklee, vom Massenwirkungsgesetz u. schließlich von der Ggw. regulierend wirkender Stoffe. Für jede geänderte Reaktionsbedingung gilt ein anderes pH -Optimum. Bei Änderung der Temp. von 20 auf 75° ändert sich das Optimum für pH von 4,4—5,4. Alle Umstände, die auf Amylase schädigend einwirken, wie höhere Temp., Verdünnung der Amylase, verändern das günstigste pH in alkal. Richtung. Umgekehrt ändern Bedingungen, welche die Amylase schonen, das pH -Optimum in saurer Richtung. Die Angabe der optimalen H-Ionenkonz. für die Wrkg. der Amylasedextrinationskraft, u. wahrscheinlich gilt dies auch für andere Enzyme, hat deshalb nur dann Bedeutung, wenn die übrigen Reaktionsbedingungen angeführt sind. Dasselbe gilt für den günstigsten Bereich der H-Ionenkonz. für die Amylasewrkg., der ebenfalls keine konstante Größe ist. Bei niederen Temp. bis 40° ist diese Grenze ziemlich weit u. dehnt sich sowohl nach der alkal. wie sauren Richtung aus. Bei zunehmender Temp. wird dieser Bereich immer enger u. verschiebt sich nach der alkal. Richtung. Bei hohen Temp. hat schon eine kleine Änderung von pH einen großen Einfluß auf die Wrkg. der Amylase. Die Konstante K der Reaktionsgeschwindigkeit ist bei jeder Temp. von der pH -Konz. abhängig. Acetatregulatoren erhöhen die Geschwindigkeit der Dextrinierung von Stärke um 21—26%. Die Koeffizienten K u. die Temperaturkoeffizienten nehmen mit zunehmender Temp. ab. Die Zahlenwerte dieser Änderungen nähern sich den bei der Best. der Verzuckerungskraft der Amylase erhaltenen Werten. Die Inaktivierung der dextrinierenden Kraft der Amylase beginnt bei 30° , u. sie ist vernichtet, je nach der H-Ionenkonz., oberhalb 60—65° (nach EULER). Da ein pH -Optimum als konstante Größe nicht existiert, so muß die Inaktivierung nach EULER bei dem für die betreffende Temp. geltenden pH -Optimum bestimmt werden. (Roczniki Chemji 5. 419—36. 1925. Poznań, Univ., Inst. f. landwirtschaftl. Technol.)

SCHÖNFELD.

H. Gault und P. Ehrmann, *Über lösliche Celluloseester der höheren Fettsäuren*. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1923. III. 1214. Nachzutragen ist: Unveränderte Cellulose gibt keine l., sondern nur unl. Ester, wie sie GRÜN u. WITTKA (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 649; C. 1922. I. 631) beschrieben haben. — Für vorliegende Verss. wurde Cellulose nach GIRARD ca. 1 Min. in 3%ig. H_2SO_4 getaucht, bis zum dreifachen Anfangsgewicht ausgedrückt u. bei 30—35° getrocknet. Kupferzahl 3—5. Diese Hydrocellulose wurde mit 5 Teilen Säurechlorid, 3 Teilen Pyridin u. 5 Teilen

Toluol wie angegeben behandelt. Reinigung durch Lösen in Bzl., Zentrifugieren, wodurch 10—20% unl. Monoester abgetrennt werden, u. Einrühren in A. Die Ausbeute an Diestern beträgt 60—85%, fällt mit steigendem Mol.-Gew. der Fettsäure u. steigt mit der Kupferzahl der Hydrocellulose. Die Triester werden am besten aus den Diestern mit 5 Teilen Säurechlorid, 4 Teilen Pyridin u. 1 Teil Toluol (100°, 2 Stdn.) dargestellt, mit A. gewaschen u. durch Umfällen gereinigt. — Die Monoester bilden aus kurzen Fäserchen bestehende Klümpchen, erweichen zwischen 180 u. 200° (Zers.), sind unl., auch in den typ. Lösungsmm. für Cellulose, u. blähen sich mit verschiedenen Lösungsmm. zu durchsichtigen Gallerten auf, aus denen sie durch A., Aceton, Eg. als feines Pulver gefällt werden. — Die Diester sind außer in den im kurzen Ref. genannten Lösungsmm. l. in Fettsäureestern, Fettsäuren, Glyceriden, Pyridin- u. analogen Basen, Bzl.-Pae., Petroleum. Sie werden von W. nicht gefällt, sondern bilden damit Emulsionen. Die plast. Eigenschaften der Häutchen hängen von dem Abbaugrad der angewandten Cellulose ab. Ist die Kupferzahl höher als 3, so sind die Häutchen spröde. Auch sind diese nicht brennbar. Die Diester lösen sich nicht in konz. H_2SO_4 u. werden von 0,5-n. alkoh. KOH nicht völlig verseift. — Die Triester bilden meist körnige Massen oder harte, w. sehr elast. Blättchen. Das *Trilaurat* erweicht bei 90°, das *Tripalmitat* bei 80°, das *Tristearat* bei 75°; sie sind bei ca. 180° völlig fl. Lösungsverhältnisse wie bei den Diestern. Die Häutchen sind noch weicher. — Ferner haben Vff. folgende *gemischte Triester* dargestellt: *Lauro-* u. *Palmitodinitrocellulose*. Aus Cellulosedinitrat u. dem betreffenden Säurechlorid in Toluol oder Tetrachloräthan + Pyridin (45—50°, ca. 1 Stde.), mit A. fällen. Fasern, weniger brennbar als das Ausgangsmaterial, l. in aromat. KW-stoffen, Chlf., Tetrachloräthan, Pyridin usw., unl. in A., Ä., Aceton, Eg. usw. Die Häutchen aus Bzl. sind geschmeidig u. widerstandsfähig. — *Lauro-* u. *Palmitodiacetocellulose*. Analog aus Cellulosediacetat (80—100°, ca. 1 Stde.). Ausbeute 85 bis 90%. Den vorigen Verb. sehr ähnlich, am besten l. in aromat. KW-stoffen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 873—83. Straßburg, Univ.) LINDENBAUM.

Howard J. Lucas, *Elektronenverschiebung in Kohlenstoffverbindungen*. IV. *Derivate vom Benzol*. (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1462; C. 1925. II. 1267.) Mit Hilfe der 4 Postulate — I. die wirksame Kernladung jedes Atomkerns ist für die innersten Elektronenbahnen am größten u. für die äußersten am kleinsten, II. in jedem Atom wirken die inneren Elektronen als Schirm zwischen dem Kern u. den äußeren Elektronen u. vermindern so die wirksame Kernladung für die äußeren Elektronen, sie üben auf diese einen Abschirmungseffekt aus, III. in jedem Atom üben die innersten Elektronen den größten, die äußersten den kleinsten Abschirmungseffekt aus, IV. der Abschirmungseffekt eines Elektrons auf einer gegebenen Bahn ist in bezug auf andere Elektronen nicht konstant; er ist am kleinsten in bezug auf die inneren, am größten in bezug auf die äußersten Elektronen — u. der Annahme, daß die Beziehung, welche zwischen dem Kern eines Atoms u. seinen Elektronen gilt, auch zwischen dem Kern eines Atoms in einer Verb. u. den Elektronen in der Valenzschale des Atoms gilt, zeigt Vf., wie eine Änderung in der wirksamen Kernladung eines Atoms durch den Mechanismus des Abschirmungseffekts eine Elektronenverschiebung um andere Atome erzeugt. Dabei wird angenommen, daß die eine Bindung darstellenden Elektronen sich auf elypt. Bahnen bewegen, die die verbundenen Kerne einschließen (vgl. PAULING, S. 561). Wenn z. B. im *Methan* ein *H* durch ein Radikal *R* von hoher Elektronenanziehung ersetzt wird, dann werden die Bahnen, die das C-Atom mit *R* verbinden, in der Richtung nach *R* ausgezogen werden, u. folglich werden die auf den Bahnen laufenden Elektronen nur kürzere Zeit in der Nähe des C-Atoms sein, als sie es bei Ggw. des *H* waren. Die Verlängerung dieser Bahnen bewirkt für den C-Kern eine größere wirksame Kernladung als vorher, da die entfernteren Elektronen nach Postulat III nur einen geringeren Abschirmungseffekt auf die übrigen Elektronen ausüben. Daher werden die Bahnen der anderen 3 Elektronenpaare verkürzt u. die Elektronen dichter an den C-Kern

herangezogen, u. zwar verteilt sich die Bahnverschiebung, da sie symm. zum C-Kern liegen, gleichmäßig auf sie. Diese Anschauungen werden nun auf das Benzolmodell von PAULING (l. c.) angewandt. Dabei werden Verschiebungsformeln für die Benzolderivv. erhalten, welche die relativen Anziehungskräfte zwischen dem C-Kern u. den Elektronen in den C-H-Bindungen zum Ausdruck bringen. Diese Formeln geben z. B. die relative Reaktivität der substituierten Benzylchloride u. -bromide besser wieder als die Theorie der alternierenden Polarität. Bei einer Elektronenverschiebung wird das m-C-Atom stets am wenigsten beeinflusst, am stärksten wird durch eine Substitution im allgemeinen das p-C-Atom beeinflusst. Dementsprechend sind die m-H-Atome relativ zu den anderen H-Atomen weniger positiv als diese, wenn der Substituent eine große Elektronenanziehung besitzt. Besitzt der Substituent geringe Elektronenanziehung, so sind die m-H weniger negativ als die o- u. p-H. Die Formeln geben also auch Aufschluß über die relative Polarität der H-Atome. Ein Maß für die Elektronenanziehung der Radikale sind die Ionisationskonstanten. Aus den Ionisationskonstanten p-substituierter Benzoesäure ergibt sich folgende Reihenfolge der Elektronenanziehung: $\text{NO}_2 > \text{CO}_2\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{Cl} > \text{Br} = \text{H} > \text{NHCOCH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{OCOCH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{NH}(\text{CH}_3) > \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Die Gruppen mit größerer Elektronenanziehung als H sind sog. negative, die mit kleinerer Elektronenanziehung sog. positive Gruppen. Aus der Elektronenanziehung u. Elektronenverschiebung lassen sich gewisse Gesetze über Substitutionsrkk. ableiten, die zum größten Teil auch schon von HOLLEMANN (Chem. Rev. 1. 187; C. 1924. II. 1909) aufgestellt worden sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1927—38. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

Elwyn Roberts, Eustace Ebenezer Turner und Frank Ward Bury, As-Chlortetrahydroarsinolin und einige quartäre Arsoniumverbindungen. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2004; C. 1926. I. 397.) As-Methyltetrahydroarsinolin gibt leicht ein *Dichlorid*, welches beim Erwärmen *As-Chlortetrahydroarsinolin* bildet. Die FF. für $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_x \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ sind: $x_0 = 252^\circ$, $x_1 = 194-195^\circ$, $x_2 = 203-204^\circ$, $x_3 = 144^\circ$ u. $x_4 = 150-151^\circ$, die Ausbeuten 80, 65, 45, 45 u. 20%. Geringere Ausbeuten entsprechen vermutlich einer größeren Neigung des Arsins zur Oxydation.

Versuche. Durch Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von Kakodylsäure u. KJ γ -Phenylpropyldimethylarsin, Arsoniumjodäthylat, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{JAs}$, aus A.-Ä., F. 118°, bei 200° entweicht noch kein HCl. Ferner Derivv. des As-Methyltetrahydroarsindols: *Jodäthylat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{JAs}$, aus A.-Ä., F. 185—186°; *Benzobromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BrAs}$, aus A.-Ä., F. 210—211°. As-Methyltetrahydroarsinolin gibt in CCl_4 gel. mit Cl ein *Dichlorid*, welches unter vermindertem Druck destilliert unter CH_3Cl -Verlust *As-Chlortetrahydroarsinolin*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClAs}$, F. 22°, Kp.₁₆ 155° bildet. Aus Mg-Benzylchlorid u. Dimethyljodarsin *Benzyljodarsin*, Kp.₉ 110°, *Jodmethylat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{JAs}$, aus A., F. 195—196°. *Jodäthylat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{JAs}$, aus A.-Ä., F. 163—165°. Wie oben aus γ -Phenylpropylbromid δ -Phenyl-*n*-butyldimethylarsin, Kp.₁₄ 150°, *Jodmethylat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{JAs}$, aus A., F. 150 bis 151°. *Jodäthylat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{JAs}$, aus A., F. 134—135°. Aus Mg- β -Phenyläthylbromid u. Phenylmethylodarsin *Phenyl- β -phenyläthylmethylarsin*, Kp.₁₂ 187°, Kp.₁₅ 190°. *Jodmethylat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{JAs}$, aus W., F. 119°. Mit **F. W. Bury**. Aus Mg-Cyclo-hexylbromid u. Phenylchlorarsin *Di-cyclo-hexylphenylarsin*, Kp.₁₄ 220°, *Jodmethylat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{JAs}$, aus A.-Ä., F. 187°, *Jodäthylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{JAs}$, F. 188—189°. Aus Arsenjodid u. Mg-Cyclo-hexylechlorid oder -bromid *Tri-cyclo-hexylarsin*, Kp.₁₂ 235°, *Jodmethylat*, aus W., F. 153—154°, *Benzobromid*, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{BrAs}$, F. 197° (leichte Zers.). Aus Mg-Cyclo-hexylchlorid mit Phenylmethyljodarsin *Cyclo-hexylphenylmethylarsin*, Kp.₁₂ 152—153°. Beim Erwärmen mit Benzylbromid u. wenig A. auf 100° *Cyclo-hexylphenylbenzylmethylarsoniumbromid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{BrAs}$, aus A.-Ä., F. 193°. *d, α -Bromcampher- π -sulfonat*, F. 109—113°. Ferner *Strychninphenylbenzylarsinat*, $[\alpha]_D^{20} = -31,2^\circ$ in 50% wss. Aceton. Auflösung in die opt. akt. Komponenten gelang nicht. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1443—47. London, East London Coll.)

TAUBE.

André Job und Antoine Cassal, *Bindung des Kohlenoxyds an eine Organomagnesiumverbindung mit Hilfe des Chromichlorids*. (Vgl. JOB u. REICH, C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1439; C. 1924. I. 1656). In Ä.-Bzl.-Gemisch gel. *Phenylmagnesiumbromid* absorbiert (in reiner CO-Atmosphäre) kein CO, wohl aber, sobald der Lsg. wasserfreies Chromichlorid zugesetzt wird. Das eigentliche Absorbens ist aber Mg u. nicht Cr, weil die aufgenommene CO-Menge der Mg-Menge proportional ist (1 Mol pro 1 Atom), während CrCl_3 bereits in geringen Mengen volle Wrkg. ausübt. — Die entstandene Lsg. ist braunrot. Zers. man sie mit Eis u. schwacher Säure, so entsteht eine benzoläther. u. eine wss. Schicht. Die erste scheidet eine amorphe, gelbe Organochromverb. (?) ab; aus dem Filtrat werden *Benzpinakon*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (ca. 33% der eingeführten Phenylradikale), *Benzophenon*, *Benzhydrol*, *Diphenyl* (ca. 14% der Phenylradikale), *Diphenylacetophenon* (ca. 10% der Phenylradikale) u. *Benzaldehyd* (wohl als Zersetzungsprod.) isoliert. Das $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ hat also CO aufgenommen; vielleicht stellt Benzil das wichtigste Zwischenprod. der Rk. dar. — Über das während der Verss. beobachtete Chromcarbonyl wird später berichtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 58—60.)

BIKERMAN.

George Philip Gibson, *Die Monochlorderivate des m-Kresols*. Bei der Monochlorierung des m-Kresols lassen sich die 2-, 4- u. 6-Chlor-m-kresole isolieren, deren Konstitution aus der Oxydation zu den entsprechenden Benzoesäuren folgt.

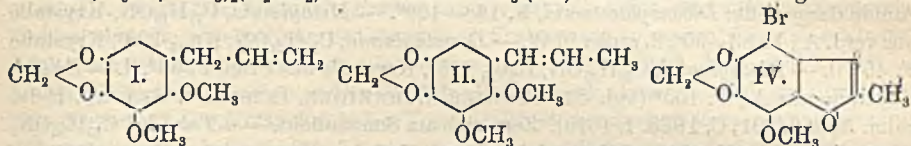
Versuche. m-Kresol, in CCl_4 gel., liefert mit einer gesätt. Lsg. von Cl in CCl_4 4-Chlor-m-kresol, $\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}$, F. 46°, Kp. 196°, *Methyläther*, Kp. 212,5°, *Acetat*, Kp. 112—123°, *Benzoat*, aus A. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. F. 31°, aus PAe., F. 40°, *p-Toluolsulfonat*, aus A., F. 96°. 2-Chlor-m-kresol, aus PAe., F. 55—56°. *Methyläther*, aus PAe., F. 24,2°, Kp. 218,5°. 6-Chlor-m-kresol, F. 57°, Kp. 234°, *Methyläther*, Kp. 213,5°, *Acetat*, Kp. 1123—124°, *Benzoat*, aus A., F. 86°. *p-Toluolsulfonat*, aus A., F. 98°. Die Red. des 2-Nitro-m-tolylmethyläthers mit Sn u. HCl liefert ein Gemisch an 3-Methoxy-o-toluidin u. 5-Chlor-3-methoxy-o-toluidin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONCl}$, aus PAe., F. 47°, Kp. 111,5 140—142°, *Acetylderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$, aus A., F. 170°. Ferner nach SANDMEYER 2,5-Dichlor-m-tolylmethyläther, $\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2$, aus PAe., F. 52°, Kp. 112,5 119—120°. 2-Nitro-m-tolylmethyläther gibt mit Cl bei 160—170° 6-Chlor-2-nitro-m-tolylmethyläther, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$, aus A., F. 112°. Durch Red. mit Fe u. verd. Eg. hieraus 6-Chlor-3-methoxy-o-toluidin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONCl}$, aus PAe., F. 50°, Kp. 112 145—146°. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$, F. 154°. Zur Identifizierung der beschriebenen Verbb. wurden hergestellt: 2-Chlor-m-methoxybenzoesäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$, F. 160,5°, 4-Chlor-m-methoxybenzoesäure, F. 211° u. 6-Chlor-m-methoxybenzoesäure, F. 173,5°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1424—28. Nottingham, Univ.)

TAUBE.

Marcel Delépine und André Longuet, *Untersuchungen über das Dillapiol und sein Propenylisomeres*. Es ist Vff. nicht gelungen, vom Dillapiol (I.) ein Dibromid zu erhalten. Mit der berechneten Menge Br entsteht kein krystallisierbares Prod., mit mehr Br das schon von CIAMICIAN u. SILBER beschriebene Bromdillapioldibromid, $\text{C}_8\text{Br}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, F. 110°. Wird von NaJ nicht debromiert u. reagiert nicht mit K-Acetat. — Behandelt man I. mit J u. HgO in Ä., so bildet sich ein labiles Jodhydrin u. aus diesem mit festem KOH das Athylenoxyd $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, Kp. 115 195—200°, welches nicht zum Aldehyd isomerisiert werden konnte. —

Bei der Darst. des Dillisoapiols (II.) aus I. u. KOH entsteht als Nebenprod. die Verb. $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5$, krystallin., Kp. 117 190—194°. — II. liefert ein Nitrosnitroderiv., F. 135—137°. — Dibromid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$. Mit Br in Ä. (Kältemischung). Krystalle, F. 105°, ll. in Ä., Bzl., Chlf. Gibt mit NaJ in Eg. unter J-Abspaltung II. zurück; mit A. wahrscheinlich Verb. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, nicht krystallisierend, destillierbar; mit wss. Aceton wahrscheinlich Verb. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$,

nicht rein erhalten. Letztere Verb. wird von KOH in das Äthlenoxyd $C_{12}H_{14}O_6$ (Kp. 185—192°, unrein) u. dieses durch Dest. unter at-Druck (ca. 260°) teilweise in das isomere Keton $C_9H_9O_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $C_9H_9O_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (Semicarbazon, F. 159 bis 160°) übergeführt. — Mit K-Acetat in Eg. liefert das Dibromid das krystallisierte Diacetin $C_9H_9O_4 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_3$, F. 124°. — Bromdillisoapiol-dibromid, $C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ (III). Aus II. mit Br in Eg. F. 115°.

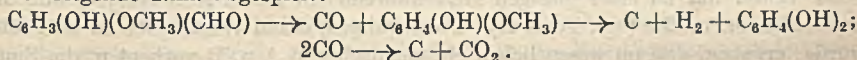


— Bromdillisoapiol, $C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2) \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$. Aus III mit NaJ in Eg. (Wasserbad, 2 Min.), mit W. verd., J mit Thiosulfat entfernen. Nadeln aus A., F. 66°. Pikrinsäureverb. (1:1), orangefarbene Krystalle, F. 72°. — Mit A. liefert III, wie schon DELÉPINE früher gezeigt hat, die Verb. $C_9H_9O_4Br \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH_3$, F. 82—83°. Vff. erhielten analog mit sd. CH_3OH Verb. $C_9H_9O_4Br \cdot CH(OCH_3) \cdot CHBr \cdot CH_3$, F. 59°, u. mit Propylalkohol Verb. $C_9H_9O_4Br \cdot CH(OC_3H_7) \cdot CHBr \cdot CH_3$, F. 64°. Mit n-Butylalkohol reagiert III auf dem Wasserbad nicht, wohl aber bei Siedehitze unter B. einer Verb. $C_{11}H_9O_4Br$, Nadeln, F. 108°, welche auch als Nebenprod. bei den Umsetzungen mit Propylalkohol u. A. (bei längerem Kochen) entsteht, deren B. demnach von der Natur des Alkohols unabhängig ist. Vff. erteilen ihr die Formel IV. eines Cumaronderiv. Sie liefert leicht ein Bromderiv., $C_{11}H_9O_4Br_2$, F. 151—152°, in dem sich das zweite Br zweifellos im Furankern befindet. — Glykolbromhydrin $C_6H_9O_4Br \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus III mit sd. wss. Aceton. Nadelchen aus A. oder Chlf., F. 125°. Nebenher bildet sich etwas IV. — Benzoylderiv., $C_{18}H_{18}O_6Br_2$. Mit C_6H_5COCl u. Pyridin. Kryställchen, F. 132°. — Äthlenoxyd $C_6H_9O_4Br \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$. Aus dem Brom-

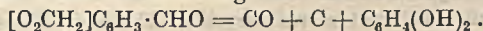
hydrin mit h. alkoh. KOH. Nadeln, F. 99—100°. Liefert mit verd. HCl wahrscheinlich das isomere Keton, F. 83—84°, mit Eg. das Glykolmonoacetat $C_{11}H_{17}O_7Br$, Krystalle, F. 121—123°. — Diacetin $C_9H_9O_4Br \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_3$. Aus III mit K-Acetat in Eg. (150°, 10 Stdn.). F. 88—90° (nicht ganz rein). Außerdem entstehen IV. u. ein öliges Prod. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1019—24. Paris, Faculté de Pharm.)

LINDENBAUM.

A. Mailhe, Über die Zersetzung komplizierter Aldehyde. Vf. hat einige aromat. Aldehyde auf ihr Verh. bei hoher Temp. (370—390°) in Ggw. von fein verteiltem Ni untersucht. — Vanillin. Es entwickelt sich ein Gas, welches 15% CO_2 u. 19% CO , außerdem H enthält. Das fl. Rk.-Prod. liefert Guajacol u. Brenzcatechin. Es haben sich also folgende Rkk. abgespielt:



Piperonal. Gas enthält CO u. CO_2 . Fl. Prod. liefert wenig Phenol, hauptsächlich Brenzcatechin, entsprechend der Gleichung:



Ein Teil des Brenzcatechins wird zu Phenol reduziert. — Zimtaldehyd. Gas enthält 9% CO_2 , 33% CO , 58% H. Das fl. Prod. wurde in Fraktionen zwischen 80 u. 160° zerlegt, die einzelnen Fraktionen an ihrem Verh. gegen HNO_3 u. Br erkannt. Erhalten: Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Styrol (Hauptprod.). Die Zers. verläuft also wie folgt: $C_9H_7 \cdot CH \cdot CH \cdot CHO \longrightarrow CO + C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2$. Ein Teil des Styrols zerfällt in Toluol, Bzl. u. H, u. letzterer hydriert das Styrol teilweise zu Äthylbenzol. Das so erhaltene Styrol besitzt den Geruch des Leuchtgases. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 922—24.)

LINDENBAUM.

Nicolas Maxim, *Über die Dibenzyllessigsäure und einige Amide derselben*. Vf. hat die Darst. der *Dibenzyllessigsäure*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$, wesentlich verbessert. Zu 2 Moll. 6%ig. $NaOC_2H_5$ -Lsg. gibt man langsam 1 Mol. Malonester, dann unter Rühren 2 Moll. Benzylchlorid. Man erhält 85% Dibenzylmalonester (Kp.₁₁ 221°). Dieser wird verseift u. die Säure auf 210° erhitzt. Kp.₁₈ 235°, F. 87°. — *Chlorid*. Mit 2 Moll. $SOCl_2$ bei 60°. Ausbeute 95%. Kp.₁₁ 192°. — Aus diesem wurden in bekannter Weise folgende Amide dargestellt: *Dibenzylacetamid*, F. 128—129°. — *Methylamid*, $C_{17}H_{19}ON$, Krystalle aus verd. A., F. 89—90°, ll. außer in W. — *Dimethylamid*, $C_{18}H_{21}ON$, Kp.₁₆ 229°, Krystalle F. 45°, ll. — *Diäthylamid*, $C_{20}H_{25}ON$, Kp.₁₃ 225°, Krystalle aus PAe., F. 56°, ll. — *Anilid*, Krystalle aus A., F. 155° (vgl. STAUDINGER, SCHNEIDER, SCHOTZ u. STRONG, Helv. chim. Acta 6, 291; C. 1923. I. 1315). Zers. sich am Sonnenlicht. — *o-Toluidid*, $C_{23}H_{23}ON$, Krystalle aus A., F. 134°, wl. in k. A., Bzl., unl. in k. Ä. Zers. sich am Sonnenlicht. — *p-Toluidid*, $C_{23}H_{23}ON$, Krystalle aus A., F. 175°. — α -*Naphthylamid*, $C_{26}H_{23}ON$, Krystalle aus A., F. 155°, wl. in k. A., Bzl., Ä., Lg. — β -*Naphthylamid*, $C_{26}H_{23}ON$, Krystalle aus A., F. 145°, dem vorigen ähnlich. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1024—29. Paris, Sorbonne.) LINDENBAUM.

Charles Dufraisse und René Chauv, *Stereochemische Untersuchungen in der Styrolreihe: Über die ω -Äthoxystyrole*. Um die Stereochemie der noch wenig bekannten, aber besonders wertvollen bei gewöhnlicher Temp. fl. Äthylenderivv. zu fördern, haben sich Vff. unter Benutzung früherer Erfahrungen (vgl. DUFRAISSE, Ann. de Chimie [9] 17. 164; C. 1925. I. 370) den ω -Alkoxystyrolen zugewandt. Vorliegende Arbeit betrifft die ω -Äthoxystyrole, $C_6H_5 \cdot CH : CH(OC_2H_5)$, welche trotz häufiger Bearbeitung in stereochem. reinen Formen bisher nicht erhalten worden sind. Es ist Vff. gelungen, die eine Form, mit A bezeichnet, rein u. kristallisiert zu gewinnen, erstens durch Abspaltung von C_2H_5OH aus *Phenylacetaldehydacetal*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, zweitens durch Spaltung von α -Äthoxybenzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Die stereoisomere Form B konnte bisher nicht völlig rein erhalten werden, doch bildet sie nachgewiesenermaßen das Hauptprod. der Addition von C_2H_5OH an Phenylacetylen. Diese Rk. kann — Ausschluß von W. vorausgesetzt (Verf. von MOUREU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 527 [1904]) — ferner liefern: α -Äthoxystyrol, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH_2$, obiges Phenylacetaldehydacetal, *Acetophenon-acetal*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2$, u. *Phenylglykoldiäthyläther*, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2(OC_2H_5)$. In Ggw. von W. (Verf. von v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3520 [1911]) sind natürlich weitere Komplikationen denkbar. Vff. haben nach dem Verf. von MOUREU durch sorgfältigste Rektifizierung schließlich ein Prod. erhalten, das den Anschein einer absol. reinen Verb. erweckte, aber sich trotzdem als Gemisch erwies. Denn erstens kann etwas A. aus demselben abgeschieden werden; zweitens wechseln die Konstanten mit der Variierung der Darst., drittens erstarrt das Prod. auch bei sehr tiefer Temp. nur zu einer glasigen M., während ein reines Äthoxystyrol unbedingt kristallisieren müßte (vgl. Form A). Überlegungen, deren Wiedergabe zu weit führen würde, ergaben, daß im wesentlichen ein Gemisch von A u. B vorliegt u. die Summe der Nebenprodd. höchstens 15% beträgt. Da sich ferner bei starker Abkühlung u. Impfen mit einem A-Krystall nichts ausscheidet u. das Prod. einen höheren n-Wert aufweist als A, so muß B bei weitem vorherrschen. Daß der höhere n-Wert nicht von einem der Nebenprodd. herrührt, haben Vff. durch Darst. letzterer — mit Ausnahme des α -Äthoxystyrols, dessen Konstanten v. AUWERS festgestellt hat — in reiner Form bewiesen. Diese Verb. besitzen sämtlich tiefere n-Werte. Alle Verss., ein an B noch reicheres Prod. zu gewinnen u. B in kristallisierter Form abzuscheiden, sind ergebnislos verlaufen. — Schließlich wird noch folgendes hervorgehoben: Während bei der Spaltung des α -Brombenzalacetophenons neben ω -Bromstyrol auch Phenylacetylen entsteht (DUFRAISSE, l. c.), erhält man bei der des α -Äthoxybromacetophenons hauptsächlich A u. scheinbar etwas B, aber kein Phenylacetylen. Falls dieses bei der

ersten Spaltung aus der Zers. des stereoisomeren ω -Bromstyrols herrühren sollte, so müßte letzteres einen labilen Zustand durchlaufen, da es, einmal isoliert, unter gleichen Bedingungen keine Zers. erleidet.

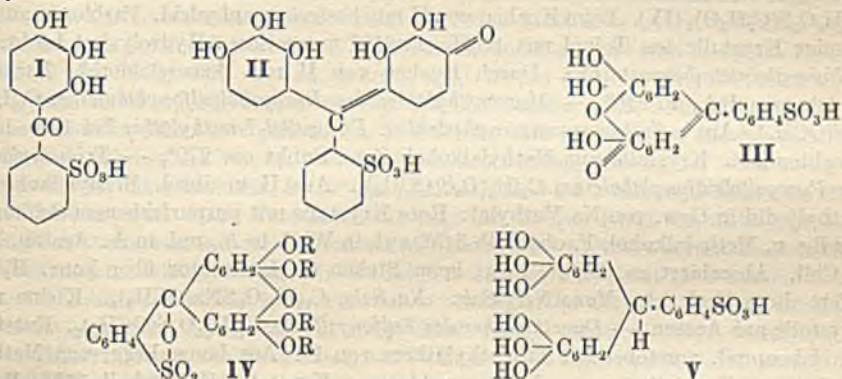
Versuche. ω -Äthoxystyrol B. Nach MOUREU 40 g Na in 240 g absol. A. lösen, 40 g Phenylacetylen zugeben, 6 Stdn. kochen, auf Eis gießen, ausäthern, destillieren. Prod. vom Kp.₁₆ 106—109° nach dem Verf. von MOUREU, DUFRAISSE u. ROBIN (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 523; C. 1920. IV. 734) fraktionieren. Zerlegt man die so erhaltene Substanz in 3 Fraktionen, so zeigen diese u. auch der Rückstand völlig übereinstimmende Werte: Kp.₁₅ 109—109,5°, D.₄²⁰ 0,967, n_D²⁰ = 1,5544. Eine Probe, unter at-Druck dest., lieferte erst etwas A. u. zeigte dann Kp. 220—222°, n_D²⁰ = 1,5523. Bei hoher Temp. erleidet demnach B Zers., Isomerisierung u. ferner, wie sich herausstellte, Autoxydation. So erklärt sich auch der von MOUREU gefundene niedrigere n-Wert. Längere oder kürzere Kochdauer bei der Darst. (24 bzw. 2 Stdn.) sowie geringere Alkalikonz. vermindern die Ausbeute; im ersteren Fall wird auch ein etwas niedrigerer n-Wert gefunden. Ein nach v. AUWERS dargestelltes Prod. zeigte n_D²⁰ = 1,5504. — *Phenylacetaldehyddiäthylacetal*. Aus Benzyl-MgBr u. Orthoameisenester, Ä. abdest., auf 55—60° erwärmen, plötzliche Rk., mit NH₄Cl zerlegen. Ausbeute 40%. Kp.₁₂ 110—110,5°, D.₄^{21,3} 0,958, n_D^{21,3} = 1,482. — ω -Äthoxystyrol A, C₁₀H₂₂O. 1. Zu $\frac{1}{40}$ Mol. CH₃COCl in Ä. unter Kühlung $\frac{1}{40}$ Mol. (+ 5% Überschuß) Pyridin geben, Ä. abdest., $\frac{1}{40}$ Mol. des vorigen zusetzen, schnell auf 170° erhitzen (10—12 Min.), W. zugeben, ausäthern, mit verd. HCl u. Bicarbonat waschen, Prod. nach obigem Verf. fraktionieren. Fraktion vom Kp.₁₁ 102—104°, welche in festem CO₂-Aceton krystallisiert, aus dem gleichen Vol. CH₃OH bei —80° umkrystallisieren (App. vgl. DUFRAISSE, l. c.), u. zwar unter Zusatz von 1% Hydrochinon oder Brenzcatechin zur Verhinderung der Autoxydation. Nach 10 Krystallisationen: F. —1 bis 0°, D.₄²⁰ 0,9756, n_D²⁰ = 1,5515 (Exaltation 0,82). — 2. Durch Erhitzen von α -Äthoxybenzalacetophenon (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 443; C. 1926. I. 3222) mit festem KOH im Hochvakuum auf 120—150° (10 Min.), wobei das Prod. zwischen 55 u. 70° übergeht. Das Rohprod. enthält wahrscheinlich B, denn es besitzt einen tieferen F. u. höheren n-Wert. — Erhitzt man A im evakuierten Rohr 30 Min. auf 150—160°, so schm. es bei —6 bis —5°. Setzt man es dem Sonnenlicht aus, so schm. es nach einem Monat bei —25°. — Behandelt man das an B reiche Prod. (vgl. oben) mit dem CH₃COCl-Pyridinkomplex wie beschrieben, so erhält man bei —80° eine kleine Menge A-Krystalle, besonders nach Impfen, aber der Rest bleibt unkrystallisierbar. A kann von etwas Phenylacetaldehydäthylacetal herrühren oder durch partielle Isomerisierung von B entstanden sein. — *Acetophenondiäthylacetal*. Darst. nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3903 [1907]). Zerfällt bei der Vakuumdest. teilweise in A. u. α -Äthoxystyrol. Ein Präparat vom Kp.₁₅ 101—101,5° zeigte n_D²⁰ = 1,480. — *1-Phenyl-1,2-diäthoxyäthan (Phenylglykoldiäthyläther)*. Darst. nach SPÄTH (Monatshfte f. Chemie 35. 319 [1914]). Kp.₁₄ 114—114,5°, D.₄²⁰ 0,9584, n_D²⁰ = 1,4833, sehr stabil gegen Hitze, ZnCl₂, CH₃COCl-Pyridin usw. — Ein Diagramm im Original demonstriert die starke Autoxydabilität des ω -Äthoxystyrols u. die Verhinderung der Oxydation durch Antioxygene wie Hydrochinon u. Brenzcatechin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 905—22. Paris, Collège de France.) LINDENBAUM.

G. Vavon und P. Peignier, Sterische Hinderung und cis-trans-Isomerie. II. Vergleichende Untersuchung des Borneols, Isoborneols und ihrer Ester. (I. vgl. S. 198.) Der erste Teil dieser Arbeit ist schon kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences referiert (vgl. C. 1925. II. 2143). Die daselbst angegebenen Verff. für die Darst. des *Isoborneols* sind ausführlicher beschrieben. Die Darst. aus Campher ist schwierig, weil das zur Hydrierung notwendige Pt erstens besonders aktiv sein muß. Ein nach LOEW frisch dargestelltes Pt ist unwirksam, wird aber nach einmaliger Hydrierung von Allylphenol u. üblicher Regenerierung wirksam. Zweitens ermüdet es schnell u. ist nach

ca. 15 Operationen unbrauchbar, d. h. nur für die Hydrierung von Campher, während es andere Hydrierungen noch leicht vermittelt. — Der bei fortgesetzter Hydrierung entstehende KW-stoff $C_{10}H_{18}$ rührt vom Isorneol u. nicht vom *Borneol* her, da ersteres für sich unter den gleichen Bedingungen denselben KW-stoff liefert, während letzteres nicht angegriffen wird. Der KW-stoff ist *Isocamphan*, aus A., F. 64—65°, $[\alpha]_{578} = -9^\circ$, gebildet durch Dehydratisierung des Isorneols zu Camphen u. Hydrierung des letzteren. — Die Zus. des bei der Hydrierung des Camphers entstehenden Alkoholgemisches läßt sich leicht ermitteln, indem man die Hydrierung bis zu Ende durchführt, wobei ein Gemisch von Borneol u. Isocamphan resultiert, u. dann die Drehung bestimmt. Man findet, daß nur ca. 5% Campher zu Borneol hydriert werden. Obwohl man nach diesem Verf. leicht reines Isorneol gewinnen kann, ist es doch wenig vorteilhaft, teils aus obigen Gründen, teils weil man mit 5 g Pt höchstens 10 g Campher hydrieren kann. — Daß die aus Pinenhydrochlorid gewonnenen Präparate von saurem Isobornylphthalat u. Isorneol um ca. 4% schwächer drehen, rührt wahrscheinlich daher, daß das Aleppopin schwach racemisiert ist.

Zunächst wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten beider Alkohole mit Essigsäure bei 100°, n-Valeriansäure bei 100 u. 133° sowie Essigsäure + 1,7% H_2SO_4 bei 39 u. 15° miteinander verglichen. Borneol verestert sich schneller als Isorneol, u. zwar sind die Unterschiede bei den Verss. mit H_2SO_4 größer (ca. 1:4). — Ferner wurden die Rk.-Geschwindigkeiten beider Alkohole bzgl. der Umsetzung mit C_2H_5MgBr miteinander verglichen. Zur gekühlten Lsg. von 30 g Alkoholgemisch in Ä. ließ man eine aus 11 g C_2H_5Br hergestellte C_2H_5MgBr -Lsg. tropfen, dekantierte, zerlegte den Nd. u. polarisierte sowohl das aus diesem wie das aus der äth. Mutterlauge regenerierte Alkoholgemisch. Es ergab sich, daß Borneol schneller reagiert als Isorneol. — Einige Ester wurden dargestellt. Die angeführten Drehwerte sind teilweise um 4—5% zu erhöhen, weil die Ausgangsalkohole aus Aleppopin dargestellt waren (vgl. oben). Die Drehungen beziehen sich auf alkoh. Lsgg.; $c = 0,05$. — *Isovaleriansäure-d-bornylester*. Mit überschüssiger Säure (140°, 10 Stdn.). Kp.₂₆ 151—152°, $[\alpha]_{578} = +36,7^\circ$, D.¹⁸₄ 0,9486, $n_D^{18} = 1,4605$. — *l-Isobornylester*. Aus Säureanhydrid u. l-Isorneolnatrium. Kp.₁₈ 142—144°, $[\alpha]_{578} = -56^\circ$, D.¹⁸₄ 0,9523, $n_D^{18} = 1,462$. — *Benzoesäure-l-bornylester*. Aus C_6H_5COCl u. natürlichem l-Borneolnatrium. F. 24,5—25,5°, Kp.₁₈ 196—197° (korr.), $[\alpha]_{578} = -43,3^\circ$, D.¹⁶₄ 1,0543, $n_D^{16} = 1,526$. — *l-Isobornylester*, Kp.₁₁ 185° (korr.), $[\alpha]_{578} = -78^\circ$, D.¹⁶₄ 1,057, $n_D^{16} = 1,529$. — *Saurer Bernsteinsäure-d-bornylester*. Aus Säureanhydrid u. d-Borneol. Aus verd. A., dann PaE., F. 61—62°, $[\alpha]_{578} = +35,7^\circ$. — *l-Isobornylester*, aus verd. Essigsäure, F. 63,5—64,5°, $[\alpha]_{578} = -54,7^\circ$. — *Saurer Phthalsäure-d-bornylester*, F. 164,5—165,5° (korr.), $[\alpha]_{578} = +56,7^\circ$. — *l-Isobornylester*, F. 167° (Zers.), $[\alpha]_{578} = -82^\circ$. — Die Verseifungsgeschwindigkeiten dieser Ester mittels der berechneten Menge NaOH wurden teils in 96 u. 75%ig. A. bei 39°, teils in W. von 39 u. 16° gemessen. Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei den Bornylestern zwischen 4,5- u. 25-mal größer als bei den Isobornylestern, u. zwar sind die Unterschiede in W. größer als in 75%ig. A. u. in diesem größer als in 96%ig. A. Die Konstanten selbst sind in 96%ig. A. größer als in 75%ig. A., umgekehrt wie beim Isobuttersäure- u. Benzoesäureäthylester. — Faßt man Borneol u. Isorneol, wie dies allgemein geschieht, als ein Paar von cis-trans-Isomeren auf, so muß nach obigen Verss. u. den in der 1. Mitt. entwickelten Ansichten das Isorneol die cis-Form repräsentieren. Aber die Verhältnisse sind hier insofern komplizierter, als das Mol. aus 3 Ringen zusammengesetzt ist. Unter Zugrundelegung der Campherformel von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1483; C. 1925. I. 495) erhält das Isorneol diejenige Formel, in welcher OH u. die Gruppe $C(CH_3)_2$ der Brücke in cis zueinander stehen. Damit im Einklang sind die etwas höheren D.- u. n-Werte der Isobornylester, was für gedrängtere, d. h. cis-Konfiguration spricht (Regel von v. AUWERS). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 924—42. Nancy, Faculté des Sciences.) LINDENBAUM.

W. R. Orndorff und Nathaniel Fuchs, Pyrogallolsulfonphthalein, Sulfongallein, 2,3,4-Trioxylbenzoylbenzol-*o*-sulfonsäure und ihre Derivate. Das NH_4 -Salz der *o*-Sulfobenzoessäure gibt beim Erhitzen mit Pyrogallol das NH_4 -Salz der 2,3,4-Trioxylbenzoylbenzol-*o*-sulfonsäure (I), das beim Behandeln mit HCl die freie Säure liefert. Beim Erhitzen von I für sich oder in Ggw. von Pyrogallol entsteht Pyrogallolsulfonphthalein (II), das aber auch beim Erhitzen von Pyrogallol mit *o*-Sulfobenzoessäureanhydrid, mit Saccharin u. H_2SO_4 oder mit *o*-Sulfobenzoessäurechlorid erhalten werden kann. Die gefärbte Verb. II reagiert in tautomeren Formen, gibt sowohl gefärbte chinoidale als auch farblose lactoide Derivate u. stellt ein inneres Carbonium- oder Oxoniumsalz dar. Beim Erhitzen auf 200° liefert II Sulfongallein (III) u. bei der Rk. mit bestimmten Reagenzien, wie z. B. Anilin, Derivate von III (IV). II liefert einen ziegelroten Methyläther u. einen roten Trimethyläther. Der Dimethyläther von III tritt in 2 Formen auf. Bei der Red. mit Zn u. W. geht II in Pyrogallolsulfonphthalin V über, das bei der Oxydation II zurückliefert.



Versuche. 2,3,4-Trioxylbenzoylbenzol-*o*-sulfonsäure (I), $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$. Herst. aus dem NH_4 -Salz der *o*-Sulfobenzoessäure u. Pyrogallol bei 190 – 195° u. Zers. des gebildeten NH_4 -Salzes mit HCl. Hellgelbe Krystalle aus konz. HCl, F. 108 – 109° , II. in W., A. u. Äthylacetat, unl. in Ä., Bzl. u. Chlf. Bei der Titration in Ggw. von Methylrot reagiert sie einbas., in Ggw. von Phenolphthalein zweibas. NH_4 -Salz. Krystallisiert mit $\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ in farblosen Prismen. Verfärbt sich bei 296° , F. 298° unter Rotfärbung. Unl. in den meisten organ. Lösungsm., swl. in Methylalkohol u. A., ll. in h. W. Tribenzoat. Beim Kochen von I mit Benzoylchlorid. Krystallisiert nicht. Reinigung durch Lösen in Ä. u. Fällen mit PAe. Farbloses Pulver, F. 62 – 64° . — Pyrogallolsulfonphthalein (II), $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{S}$. Darst.: 1. Durch Erhitzen von I auf 140° . Daneben bildet sich *o*-Sulfobenzoessäureanhydrid. 2. Durch Erhitzen von I mit Pyrogallol auf 135 – 145° . 3. Durch Erhitzen von *o*-Sulfobenzoessäureanhydrid mit Pyrogallol auf 130 – 135° während 20 Stdn. oder in Ggw. von ZnCl_2 auf 135 – 140° während 8 Stdn. Ausbeute 51% . 4. Durch Erhitzen von *o*-Sulfobenzoessäurechlorid mit Pyrogallol auf 145° . Daneben entsteht eine andere Verb. in kleinen Mengen, wahrscheinlich der Dipyrogallolester der *o*-Sulfobenzoessäure, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, farblose Krystalle vom F. 109 – 111° . 5. Durch Erhitzen von Saccharin, Pyrogallol u. H_2SO_4 auf 135 – 145° . II schm. nicht bis 315° , ist unl. in den meisten organ. Lösungsm., swl. in W., Methylalkohol, A. u. Ameisensäure unter B. roter Lsgg. Aus Methylalkohol krystallisiert die Verb. mit $3\text{H}_2\text{O}$ in grün glänzenden rhomb. Krystallen. II ist l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Absorbiert nicht HCl, was auf ein inneres Oxonium- oder Carboniumsalz hindeutet. Ll. in verd. Alkalien mit tieferer Farbe, in konzentrierteren Lsgg. mit tiefblauer Farbe. Die Farbe dieser Lsgg. ändert sich mit pH; von $\text{pH} = 8$ verblaßt sie schnell infolge von Oxydation. II absorbiert etwas über 4 Mol. NH_3 ;

diese Verb. verliert im Exsiccator über konz. H_2SO_4 langsam NH_3 u. wird mit $1NH_3$ gewichtskonstant. *NH₄-Salz*, $C_{10}H_{13}O_9SNH_4 + 2H_2O$. *Na-Salz*, $C_{10}H_{13}O_9SNa + 5H_2O$. Aus H_2O Nadeln von rotbrauner Farbe mit leicht purpurfarbigem Schimmer. Bei 200° geht es in das *Na-Salz* des *Sulfongalleins* über. *Di-Zn-Salz*, $C_{10}H_{10}O_9SZn_2 + 5H_2O$. Aus W. mit bronzegrüner Oberflächenfarbe; gepulvert rötlich-purpurnes Pulver. Swl. in W. Beim Erhitzen auf 200° gibt es das *Di-Zn-Salz* des *Sulfongalleins*. *Pb-Salz*, $(C_{10}H_{11}O_9S)_2Pb_3$. Verliert bei 200° kein W. *Ba-Salz*, $(C_{10}H_{13}O_9S)_2Ba + 6H_2O$. Geht bei 200° nicht in ein Salz von III über. — *Sulfongallein* (III), $C_{10}H_{12}O_9S + 1H_2O$ oder $3H_2O$. Durch Erhitzen von II auf 200° mit $1H_2O$, oder durch Lösen von II in sehr verd. NaOH u. Ansäuern der Lsg. durch HCl mit $3H_2O$. Leuchtendrotes Pulver, F. oberhalb 315° . Geht in Ggw. von W. wieder in II über. Absorbiert zwischen 4 u. 5 Mol. NH_3 u. hält beim Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 1 Mol. NH_3 fest. *Anilinsalz*, $C_{10}H_{11}O_9S \cdot (C_6H_5NH_2)$. Beim Kochen von II mit Anilin. Rote Krystalle, unl. in den meisten organ. Lösungsm., ll. in W. u. in Alkoholen, F. oberhalb 315° . — *Sulfongalleintetraacetat*, $C_{10}H_8O_8S(C_2H_3O)_4$ (IV). Beim Kochen von II mit Essigsäureanhydrid. Farblose, rautenförmige Krystalle aus Toluol mit $1C_7H_8$, F. 218° unter Zers. Hydrolysiert leicht. — *Sulfongalleintetraacetat* (IV). Durch Kochen von II mit Benzoylchlorid. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 235° . — *Monomethyläther des Pyrogallolsulfonphthaleins*, $C_{10}H_{13}O_9S(OCH_3)$. Aus *o-Sulfobenzoesäureanhydrid* u. *Pyrogallol-1-methyläther* bei $135-145^\circ$. Leuchtendrote Krystalle aus Methylalkohol, Zers.-Punkt ca. 270° . — *Trimethyläther des Pyrogallolsulfonphthaleins*, $C_{10}H_{11}O_6S(OCH_3)_3$. Aus II in absol. Methylalkohol u. Methyljodid in Ggw. von Na-Methylat. Rote Krystalle mit purpurfarbenem Schimmer aus Eg. u. Methylalkohol, F. oberhalb 315° , swl. in W., l. in A., unl. in Ä., Aceton, Bzl. u. Chlf. Absorbiert ca. 3 Mol. NH_3 ; beim Stehen im Exsiccator über konz. H_2SO_4 liefert diese Verb. ein *Mono-NH₄-Salz*. *Na-Salz*, $C_{10}H_{10}O_9SNa(OCH_3)_3$. Kleine rote Krystalle aus Aceton. — *Dimethyläther des Sulfongalleins*, $C_{10}H_{10}O_6S(OCH_3)_2$. Entsteht als Nebenprod. vorstehenden Trimethyläthers von II. Aus konz. Lsgg. von Methylalkohol rote Krystalle, aus verd. Lsgg. goldorange Krystalle, F. oberhalb 315° . Beide Formen können ineinander übergeführt werden, haben gleiche Löslichkeit u. gleiche Rkk. L. in verd. NaOH mit orangener Farbe u. blaßroter Fluorescenz. Absorbiert 3 Mol. NH_3 ; diese Verb. liefert beim Stehen im Exsiccator über konz. H_2SO_4 ein *Mono-NH₄-Salz*. — *Dibrompyrogallolsulfonphthalein*, $C_{10}H_{12}O_9SBr_2 + 4H_2O$. Beim Bromieren von II in absol. A. Grünglitzernde Krystalle aus W. + HCl, F. oberhalb 315° , swl. in W., l. in A. Absorbiert 6 Mol. NH_3 u. verliert davon 3 Mol. beim Stehen im Exsiccator über konz. H_2SO_4 . Beim Erhitzen auf 200° entsteht *Dibromsulfongallein* u. beim Kochen mit Benzoylchlorid *Dibromsulfongalleintetraacetat*, $C_{10}H_8O_8SBr_2(COC_6H_5)_4$, farblose, nadelartige Krystalle aus Bzl., F. $269-270^\circ$, ll. in Bzl. u. Chlf., l. in Ä., unl. in W. — *Pyrogallolsulfonphthalin*, $C_{10}H_{16}O_9S + H_2O$ (V), durch Kochen von II mit Zn-Staub in W. Farblose Krystalle aus HCl. Sintert bei $146-147^\circ$, F. 170° . Ll. in Methylalkohol, A., Ä., Aceton, Eg. u. W., unl. in Chlf. u. CCl_4 . Leicht oxydierbar unter B. von II. *Zn-Salz*. Krystallisiert mit $2H_2O$. Farblose Krystalle. Liefert beim Erhitzen auf 200° das *Zn-Salz des Sulfongalleins*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1939 bis 1951. Ithaca, [N. Y.], Univ.)

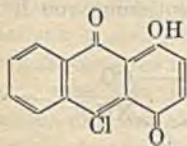
KINDSCHER.

W. R. Orndorff, R. C. Gibbs und S. Alice Mc Nulty, *Die Absorptionsspektren von Phenolphthalein, Isophenolphthalein und Diphenylphthalid*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2483; C. 1925. I. 375.) In neutralem, absol. A. zeigt Diphenylphthalid (a) ca. 6 Banden im Ultraviolett, von denen die ersten beiden bei 3531 u. 3620 den beiden Banden für Phenolphthalein (b) 3523 u. 3613 , u. für Isophenolphthalein (c) 3511 u. 3606 , entsprechen. Während aber beide Banden bei a u. c gleiche Intensität besitzen, hat bei b die Bande 3523 eine geringere Intensität als die bei 3613 . In der gleichen Region zeigen *Benzaurin* u. *Di-p-dioxytriphenylmethan* zwei Banden in neutralem absol. A. Außerdem besitzt a noch 4 weitere Banden 3711 , 3769 , 3861 u. 3960 , von denen die 3 ersten mit den Banden

des Di-*p*-dioxytriphenylmethans 3695, 3782 u. 3877 vergleichbar sind. In konz. H_2SO_4 zeigt *a* zwei hervorstechende Banden, von denen eine am Ende des Spektrums liegt, wie dies für Triphenylmethanderivv. charakterist. ist. *b* u. *c* geben in H_2SO_4 tiefrote Lsgg., die aber infolge fortschreitender Sulfonierung bald verblassen, wobei die Lsg. von *b* tieforange, diejenige von *c* schwach gelb wird. Nachdem der Farbton konstant geworden war, zeigte *b* eine 120-mal so starke Absorption im Gebiet der Bande 2025 als *c*. Im Ultraviolett wird die Absorption beider Verb. sehr ähnlich. Verss. zur Best. der Absorption der alkohol. Lsgg. von *b* u. *c* mit wechselndem Gehalt an HCl ergaben, daß die Absorption genau die gleiche wie die der neutralen Lsgg. war, was mit den Beobachtungen von K. MEYER u. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3479) in Einklang steht. Beim Zusatz von wechselnden Mengen KOH zu den alkohol. Lsgg. zeigt *b* bei 23 Mol. KOH zwei neue Banden 1785 u. 2730, infolge der B. des Di-K-Salzes. Beim Verdünnen der Lsg. mit A. treten wieder Banden des neutralen Typus auf, ein Zeichen dafür, daß in den verd. Lsgg. *b* u. freies KOH nebeneinander bestehen. Bei 232 Mol. KOH verstärken sich die Banden 1785 u. 2730, u. es treten zwei neue bei 3400 u. 3950 auf. Bei Zusatz von 2 Mol. KOH zur alkohol. Lsg. von *c* tritt blaßgelbe Farbe auf; bei 23 Mol. KOH wird die Lsg. grün u. zeigt weiche Banden bei 1695, 2525 u. 2855. 171 Mol. KOH ergeben eine blaue Lsg. mit den Banden 1695, 2440, 3400 u. 4060. Da das Mono-Na-Salz von *c* gelb u. das Di-Na-Salz blau ist, während die Na-Salze von *b* rot sind, nehmen die Vff. an, daß die Salze von *c* orthochinoide, die Salze von *b* parachinoide Struktur besitzen. In 33%ig. wss. KOH sind *b* u. *c* farblos; *b* zeigt zwei Banden bei 3380 u. 4065. Beim Verdünnen der Lsg. mit 33%ig. KOH verstärkt sich die Absorption etwas, was mit der B. größerer Mengen des Tri-K-Salzes der Carbinol-Carboxylsäure zusammenhängen mag. Auch *c* zeigt in 33%ig. wss. KOH zwei Banden bei 3400 u. 4115, die Verstärkung beim Verdünnen mit KOH ist aber viel weniger ausgeprägt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1994—2002. Ithaca [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

Albert Green, *Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxyanthrachinone*. II. *Chinizarin*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1450; C. 1924. II. 1345). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Chinizarin wird ein Hydroxyl durch Cl ersetzt, u. es entsteht eine in roten Nadeln krystallisierende Verb. Mit konz. H_2SO_4 , Alkali oder A. läßt sich Chinizarin zurückgewinnen. Oxydation mit $KMnO_4$ liefert Phthalsäure. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat des Chinizarins. Mit sd. Anilin u. *p*-Toluidin kondensiert sich die Verb. zu Monoaminomonooxyverb.; bei längerer Einw. entstehen Diaminoanthrachinone. Vgl. folgt aus den Eigenschaften der Verb. die nebenstehende Formel eines *10-Chlor-1-oxy-4,9-anthrachinons*.

Versuche. Chinizarin liefert mit Thionylchlorid gekocht unter SO_2 u. HCl Entw. *10-Chlor-1-oxy-4,9-anthrachinon*, $C_{14}H_7O_3Cl$, aus A., F. 225—226°. H_2SO_4 , Eg., CH_3OH , A., NaOH u. KOH geben Chinizarin. Die Acetylierung mit reinem Essigsäureanhydrid liefert *Diacetylchinizarin* vom F. 207—208°, mit einer Spur H_2SO_4 ein *isomeres Diacetat* vom F. 200—201°, welches durch Umkrystallisieren aus Pyridin in ersteres übergeführt werden kann. Die Chlorverb. gibt mit Anilin 5 Min. erwärmt ein *Anilinoderiv.*,

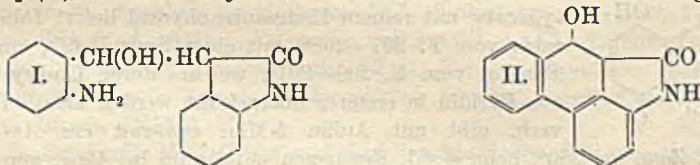


$C_{20}H_{13}O_3N$, Zers. bei 290°, beim 6-std. Erwärmen mit Anilin bei Ggw. von Borsäure das *Dianilinoderiv.*, $C_{26}H_{18}O_2N_2$, kein F. bis 310°. Analog *Mono-p-toluidinderiv.*, $C_{21}H_{15}O_3N$, Erweichen bei 280°, keine weitere Veränderung bis 310° u. *Di-p-toluidinderiv.*, $C_{28}H_{22}O_2N_2$, aus A. Zers. bei 305°. Erwärmen der Chlorverb. mit A., welcher 3% HCl enthält, führt zu *10-Athoxy-1-oxy-4,9-anthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_4$, aus A., F. 135°, mit k. H_2SO_4 entsteht Chinizarin. Käufliches 1-Chlor-4-oxyanthrachinon gibt mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin erwärmt *1-Chlor-4-acetoxyanthrachinon*, $C_{16}H_9O_4Cl$, aus Pyridin mit wenig Anhydrid krystallisiert, F. 176—177°. Durch Verseifen mit A. u. H_2SO_4 *1-Chlor-4-oxyanthrachinon*, $C_{14}H_7O_3Cl$, F. 192—193°, konz. H_2SO_4 ist bei

100° im Laufe 1 Stde. ohne Einw. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1428—37. Aberystwyth, EDWARD DAVIES Lab.) TAUBE.

C. M. Mc Gay und Carl L. A. Schmidt, *Bemerkungen über die Synthese der Pyrrol- und Pyrrolidioncarbonsäuren und über die Synthese der α -Thionsäure des Pyrrols*. Vff. versuchten vergeblich, *Pyrrolidion- α -carbonsäure* zu reduzieren. Als Red.-Mittel wurden angewendet: Zn-Amalgam, Sn u. HCl, Na u. A., Na-Amalgam u. W., Al u. NaOH, Al-Amalgam, P u. HJ im Einschlußrohr. Auch die katalyt. Red. in Ggw. von Pt in W., Eg. u. A. mit H bei Zimmertemp. u. 100° führten nicht zum Ziele, u. zwar nicht nur bei der freien Säure, sondern auch bei ihrem α -Äthylester. Verss., eine Rk. der Säure mit Phenylhydrazin u. Hydroxylamin herbeizuführen, schlugen ebenfalls fehl. Ergebnislos verliefen fernerhin Verss. der katalyt. Red. des *Pyrrol- α -carbonsäureamids* in Ggw. von Pt u. Pd. — *Pyrrol- α -carbonsäure*. Herst. aus *Pyrrol* u. Methyl-MgJ in Ä. u. Behandeln der gekühlten Mischung mit CO₂. Ausbeute 40%. Bei Verss. der katalyt. Red. konnte in einem Falle in 50%/ig. A., der 2 ccm konz. HCl u. 1,7 g der Verb. enthält, H-Absorption festgestellt werden. Die Oxydation zu melaninartigen Verbbl. ist von der H-Ionenkonz. abhängig. Während alkal. Lsgg. einige Zeit ohne die geringste Dunkelfärbung gekocht werden können, schwärzen sich saure Lsgg. beim Stehen an der Luft in einigen Stunden. In H-Atmosphäre tritt diese Erscheinung nicht auf. — Beim Behandeln von *Pyrrolidin* mit Methyl-MgJ entstand Methan. Nach Behandeln des Gemisches mit CO₂ konnte Prolin nicht nachgewiesen werden. — *Pyrrol- α -dithionsäure*. Herst. aus *Pyrrol*-MgJ u. CS₂. Braunes Öl, das zu einer teilweise krystallinen Paste erstarrt. Ll. in Chlf., A. u. CS₂, l. in Alkali u. Ä., swl. in Säure. Oxydiert sich an der Luft unter B. eines schwarzen Pulvers. Reagiert mit Benzoylchlorid. *Fe-Salz*. Tiefgrüner Nd., der sich an der Luft schwärzt. *Hg-Salz*. Beim Zufügen von Hg-Acetat entsteht eine leichtgelbe, kolloidale Lsg., die beim Kochen ein gelbes Salz ausscheidet. *Pb-Salz*. Tiefrote Verb., unl. in den gewöhnlichen Lösungsmm., swl. in k. Aceton. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1933—39. Berkeley [Cal.], Univ.) KINDSCHER.

N. Kishi, *Kondensation von o-Nitrophenylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd mittels Essigsäureanhydrid*. Aus 4 g o-nitrophenylessigsäurem Na, 6 g o-Nitrobenzaldehyd u. 30 g Acetanhydrid (140°, 5 Stdn.) erhält man α,β -Di-[o-nitrophenyl]- β -oxypropionsäure, NO₂-C₆H₄·CH(OH)·CH(CO₂H)·C₆H₄·NO₂, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 244°. *Methylester*, Blättchen aus Ä., F. 74°. *Methyläthermethylester*, F. 70°. *Methyläthersäure*, hellgelbe Nadeln, F. 237°. Das OH sitzt sehr fest, da auch mit sd. konz. HCl keine H₂O-Abspaltung eintritt. — Durch Red. mit FeSO₄ u. NH₄OH entsteht α,β -Di-[o-aminophenyl]- β -oxypropionsäure, NH₂-C₆H₄·CH(OH)·CH(CO₂H)·C₆H₄·NH₂, gelbe Krystalle, F. 158°. *Hydrochlorid*, weiße Nadeln, F. 300°. — Durch Erhitzen über den F. oder Lösen in h. HCl liefert die Diaminosäure *o-Aminophenylloxindolylcarbinol*, C₁₅H₁₄O₂N₂ (I.), F. 184°. *Hydrochlorid*, F. 199°. — Durch Diazotierung von I. u.

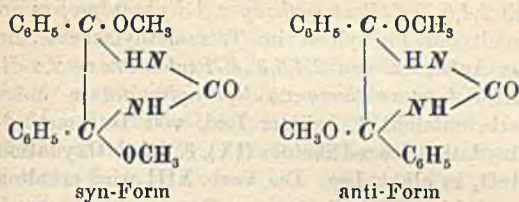


Zers. mit molekularem Cu entsteht sehr wahrscheinlich *10-Oxy-8-aminodihydrophenanthren-9-carbonsäurelactam*, C₁₅H₁₁O₂N (II.), F. 181°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 532. 44—45.) LINDENBAUM.

E. Sucharda, *Über die Synthese von δ -Pyrindigo*. (Roczniki Chemji 5. 453—54. 1925. — C. 1926. I. 116.) SCHÖNFELD.

Heinrich Biltz, *Zur Raumchemie der Stickstoffverbindungen*. In Ergänzung der Ausführungen von K. HESS (Naturwissenschaften 14. 183; C. 1926. I. 2997) berichtet Vf. über ein weiteres Beispiel von Isomeren, deren Isomerie auf die räumliche

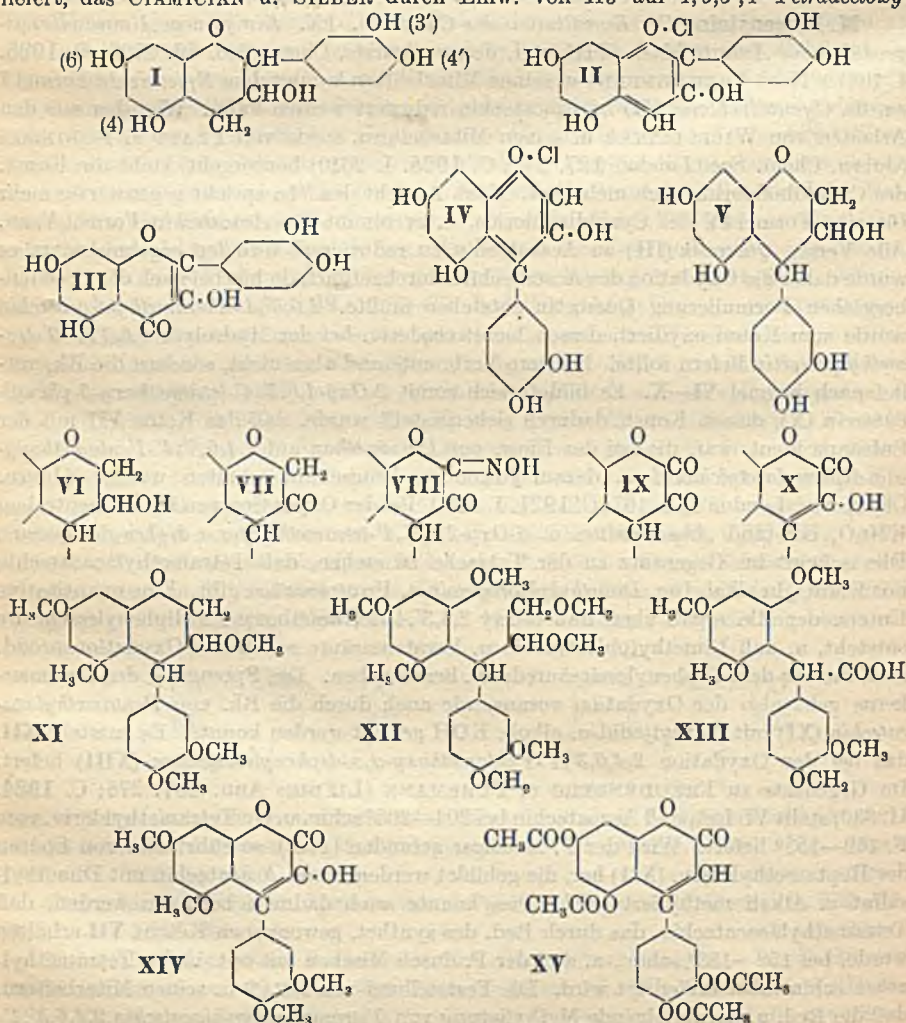
Anordnung der Bindungen des dreiwertigen Stickstoffs zurückzuführen ist (vgl. auch BILTZ, LIEBIGS Ann. 368. 156 [1909]). Die beiden *Diphenylglyoxalonyldimethyläther* (4,5-Diphenyl-4,5-dimethoxy-2-oxotetrahydroglyoxaline) spalten mit ganz verschiedener Leichtigkeit *Methylalkohol* ab, die „syn-Verb.“ bei 115°, die „anti-Verb.“ erst bei 217°. Vf. erklärt dieses Verh. durch nebenstehende Formeln:



C u. N liegen in einer Ebene, die Substituenten links von C u. N auf der einen, die rechts auf der anderen Seite dieser Ebene. Zum Schluß geht Vf. noch kurz auf die Verhältnisse bei analogen Harnsäurederiv. ein, bei denen die Alkoholabspaltung dadurch erschwert ist, daß durch den dem Glyoxalinring angelagerten Pyridinkern ein Platzwechsel an den Kohlenstoffatomen 4 u. 5 des Glyoxalinrings unmöglich gemacht wird. (Naturwissenschaften 14. 678—79. Breslau.) RAECKE.

M. Nierenstein, *Die Konstitution des Catechins*. IX. *Einige neue Umwandlungsprodukte des Acacatechins*. (VIII. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2798; C. 1925. I. 1081.) Nach FREUDENBERG u. seinen Mitarbeitern kommt dem *Epicatechin* Formel I zu, da *Cyanidinchlorid* (II) zu *Epicatechin* reduziert werden kann. Wie aber aus den Arbeiten von WILLSTÄTTER u. seinen Mitarbeitern, sowie von PRATT u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 127. 172; C. 1925. I. 2310) hervorgeht, steht die Konst. des Cyanidinchlorids noch nicht fest. Nach Ansicht des Vfs. spricht gegenwärtig mehr für eine Formel IV des Cyanidinchlorids, u. er nimmt für *Acacatechin* Formel V an. Alle Vers., *Quercetin* (III) zu *Acacatechin* zu reduzieren, verliefen ergebnislos, u. es wurde daher die Oxydation des *Acacatechins* durchgeführt, da hierbei nach der Freudenberg'schen Formulierung *Quercetin* entstehen müßte. 4,6,3',4'-*Tetramethylacacatechin* wurde zum Keton oxydiert, dessen Isonitrosoderiv. bei der Hydrolyse 4,6,3',4'-*Tetramethylquercetin* liefern sollte. Letztere Verb. entstand aber nicht, sondern die Rk. verlief nach Formel VI—X. Es bildete sich somit 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylcumarin (X), dessen Konst. dadurch sichergestellt wurde, daß das Keton VII mit der Substanz ident. war, die bei der Einw. von *Diazomethan* auf 2,4,6,3',4'-*Pentamethoxy- α,α -diphenylacetylchlorid* u. darauf folgenden Ringschluß erhalten wurde. (Journ. Chem. Soc. London 119. 167; C. 1921. I. 838.) Bei der Oxydation von IX mit neutralem KMnO_4 entstand *Ameisensäure* u. 6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenylelessigsäure. Dies scheint im Gegensatz zu der Tatsache zu stehen, daß *Tetramethylacacatechin* mit KMnO_4 in alkal. Lsg. *Dimethylphloroglucin* u. *Veratrumsäure* gibt. Eine quantitative Unters. der Rk. ergab aber, daß 6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenylelessigsäure entsteht, u. daß *Dimethylphloroglucin* u. *Veratrumsäure* sekundäre Oxydationsprodd. sind, die aus dem *Diphenylelessigäurederiv.* hervorgehen. Die Sprengung des Chromankerns geht also der Oxydation voraus, wie auch durch die Rk. von *Pentamethylacacatechin* (XI) mit Methyljodid u. alkoh. KOH gezeigt werden konnte. Es entsteht XII, das bei der Oxydation 2,4,6,3',4'-*Pentamethoxy- α,α -diphenylelessigsäure* (XIII) liefert. Im Gegensatz zu FREUDENBERG u. PURRMANN (LIEBIGS Ann. 437. 278; C. 1924. II. 330) stellt Vf. fest, daß *Acacatechin* bei 204—205° schm. u. ein Tetramethylderiv. vom F. 152—153° liefert. Wird der F. niedriger gefunden (142°), so rührt dies von Spuren der Heptamethylderiv. (XII) her, die gebildet werden, wenn *Acacatechin* mit *Dimethylsulfat* u. Alkali methyliert wird. Dies konnte auch dadurch bewiesen werden, daß *Tetramethylacacatechin*, das durch Red. des synthet. gewonnenen Ketons VII erhalten wurde, bei 152—153° schm., u. daß der F. durch Mischen mit opt.-inakt. *Tetramethylacacatechin* nicht erniedrigt wird. Die Feststellung von RYAN u. seinen Mitarbeitern, daß die Red. u. darauffolgende Methylierung von *Tetramethylgambiacatechin* 2,4,6,3',4'

Pentamethoxy- α,γ -diphenylpropan liefert, was für Formel I des Catechins sprechen würde, erscheint nicht beweiskräftig, zumal FREUDENBERG u. seine Mitarbeiter zeigen konnten, daß neben dieser Verb. auch *2,4,6,3',4'-Pentamethoxy- α,β -diphenylpropan* erhalten werden kann. Es scheint somit der Phenylrest im Tetramethylacacatechin beweglich zu sein. Wichtiger ist das Auftreten von *2,4,6,3',4'-Pentamethoxy- α,α -diphenyllessigsäure* (XIII) u. *6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenyllessigsäure* unter folgenden Bedingungen: Letztere Verb. entsteht 1. bei der Red. von Tetramethylacacatechin u. Oxydation, 2. bei der Oxydation des α -Diketons (IX), 3. durch Oxydation von Tetramethylacacatechin mit KMnO_4 in alkal. Lsg. Die Verb. XIII wird erhalten 1. durch Red. von Tetramethylacacatechin, Methylierung u. Oxydation, 2. durch Sprengung des Chromanrings, Herst. des Heptamethylderiv. (XII) u. Oxydation. Die Ergebnisse zwingen zu der Annahme, daß *2,4,6,3',4'-Pentamethoxy- α,α -diphenylpropan* das n. Abbauprod. ist, besonders wenn man berücksichtigt, daß Acacatechin *Maclurin* ergibt. Vf. weist auch auf die Tatsache hin, daß *2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylcumarin* (XIV) bei der Entmethylierung mit HJ das gleiche Prod. $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6)_x$ liefert, das CIAMICIAN u. SILBER durch Einw. von HJ auf *4,6,3',4'-Tetraacetoxy-*



3-phenylcumarin (XV) erhalten haben. Wenn nun auch die Konst. der Verb. ($C_{15}H_{11}O_6$)_x noch nicht geklärt ist, so besteht doch zwischen XIV u. XV die Beziehung, daß XV durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Maclurin erhalten wird. Auch dies weist auf die α,α -Diphenylpropanstruktur des Acacatechins hin.

Versuche. 4,6,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylchroman-2-on, $C_{19}H_{20}O_8$ (VII). Darst. durch Oxydation von Tetramethylacacatechin in Aceton mit neutraler $KMnO_4$ -Lsg. (850 ccm 1-n. $KMnO_4$ -Lsg. + 15 g $MgSO_4$ in 150 ccm W.). p-Bromphenylhydrazon, braune, dicke Nadeln aus Eg., F. 257—259° unter Zers. Daneben entsteht 4,6,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylchroman-1,2-dion (IX), 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylcumarin (X), 6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenyllessigsäure u. etwas Harz. — Isonitroso-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman-2-on, $C_{19}H_{16}O_7N$ (VIII). Aus VII durch Erhitzen mit Amylnitrit u. konz. HCl in A. Blättchen aus Bzl., F. 116°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. u. W. — 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylcumarin, $C_{19}H_{18}O_7$ (X). Aus VIII durch Hydrolyse mit H_2SO_4 . Farblose Nadeln aus A., F. 181°, swl. in Methylalkohol, A. u. Äthylacetat, l. in Eg., in k. Alkali mit tiefgelber Farbe, in H_2SO_4 mit orange Farbe. Die Lsg. in A. gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Acetylderiv., $C_{21}H_{20}O_8$. Kleine Nadeln aus A., F. 153°. Beim Behandeln mit Diazomethan oder Methyljodid u. Silberoxyd liefert X 2,4,6,3',4'-Pentamethoxy-3-phenylcumarin, kleine Nadeln aus A., F. 146°, u. bei der Einw. von Alkali Veratrumsäure (F. 180°) u. eine Ä.-l. Substanz, die beim Behandeln mit Diazomethan Trimethylphloroglucin in langen Nadeln vom F. 52° gibt. Bei der Rk. von X mit HJ u. Essigsäureanhydrid entsteht eine in gelben Nadeln kristallisierende Verb. ($C_{15}H_{11}O_6$)_x, F. 162—163°, die mit der von CIAMICIAN u. SILBER aus 4,6,3',4'-Tetraacetoxy-3-phenylcumarin u. HJ erhaltenen Verb. ident. ist. — 4,6,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylchroman-1,2-dion (IX). Wird in kleinen Mengen bei der Oxydation von Tetramethylacacatechin u. bei der Hydrolyse von VIII erhalten. Darst. durch Oxydation von VII mit neutralem $KMnO_4$ in Aceton. Daneben entsteht 6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenyllessigsäure u. X. Aus CCl_4 liefert IX gelbe Nadeln, F. 134°. Gibt mit Diazomethan in Ä. 1,2-Methylenedioxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman, $C_{20}H_{20}O_7$, schwachgelbe Nadeln, F. 122°. Die beiden desmotropen Verbb. IX u. X lassen sich leicht ineinander überführen. So liefert IX in A. die Verb. X, X in Aceton die Verb. IX. Die Oxydation von IX mit neutralem $KMnO_4$ in Aceton gibt Ameisensäure u. 6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenyllessigsäure, die in 6-Äthoxy-2,4,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenyllessigsäure vom F. 138° übergeführt wurde. — Wurde Tetramethylacacatechin in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert, so entstand Dimethylphloroglucin, 6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenyllessigsäure, Veratrumsäure u. die Verb. VII. — Die Oxydation von 2,4,6,3',4'-Pentamethoxy- α,α -diphenyllessigsäure (XIII) mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. liefert Trimethylphloroglucin u. Veratrumsäure. — Pentamethylmaclurin ergibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ Trimethylphloroglucin u. Veratrumsäure. Unter den gleichen Bedingungen liefert Benzophenon Benzoesäure. — Pentamethylacacatechin, $C_{20}H_{24}O_8$ (XI). Durch Methylierung von Acetyltetramethylacacatechin (F. 136—137°) mit Dimethylsulfat u. KOH. Kleine Nadeln aus Lg., F. 107°. Daneben entsteht Tetramethylacacatechin u. $\beta,\gamma,2,4,6,3',4'$ -Heptamethoxy- α,α -diphenylpropan, $C_{22}H_{30}O_7$ (XII). Letztere Verb. kann auch auf folgenden Wegen gewonnen werden: 1. Aus XI durch Erhitzen mit alkoh. KOH u. Methyljodid, Ausbeute 87%. 2. Aus XI durch Erhitzen mit alkoh. KOH u. Dimethylsulfat, Ausbeute 91%. 3. Aus Acacatechin u. Dimethylsulfat neben Tetramethylacacatechin. XII gibt aus A. kleine Würfel, F. 122°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ entsteht XIII. — γ -Acetoxy-2,4,6,3',4'-pentamethoxy- α,α -diphenylpropan-2-on, $C_{22}H_{26}O_8$. Herst. durch Rk. von 2,4,6,3',4'-Pentamethoxydiphenylmethylchlor-methylketon mit K-Acetat. Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 162°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., unl. in Bzl. u. Chlf. Liefert beim Erhitzen mit Zn-Staub u. Essigsäureanhydrid β,γ -Diacetoxy-2,4,6,3',4'-pentamethoxy- α,α -diphenylpropan,

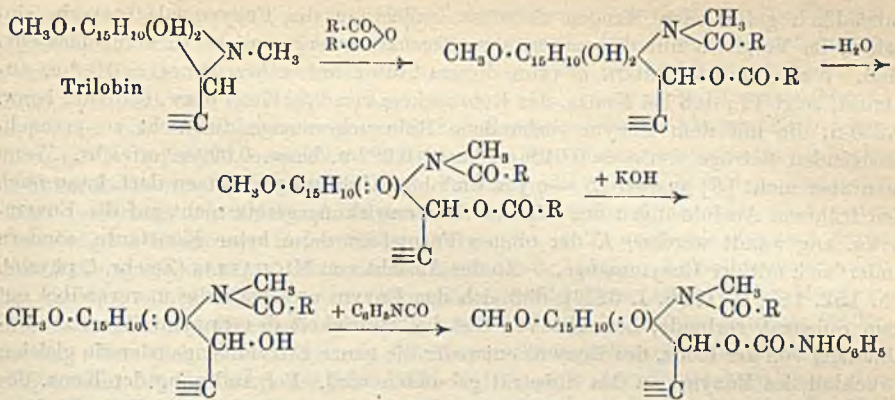
$C_{24}H_{30}O_9$, kleine Nadeln vom F. 173°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. Letztere Verb. geht beim Behandeln mit KOH u. Dimethylsulfat in A. in XII über. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1959—75. Bristol, Univ.) KINDSCHER.

E. Sucharda, *Über eine neue Darstellungsmethode der Chinolinsäure und einiger Derivate derselben.* (Roczniki Chemji 5. 449—52. 1925. — C. 1926. I. 117.) SCHÖNF.

H. Kondo und E. Ochiai, *Über Methylmatrinsäuremethylester und den Hofmannschen Abbau des Amids.* VI. Mitt. über die Konstitution des Matrins. (V. vgl. Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 522. 2; C. 1926. I. 410.) Aus matrinsaurem K u. CH_3J erhält man *Methylmatrinsäuremethylesterjodmethylat*, durch Vakuumdest. der zugehörigen Ammoniumbase ein öliges Destillat, aus diesem durch Lösen in KH_2PO_4 -Lsg., Fällen mit K_2CO_3 u. Vakuumdest. *Methylmatrinsäuremethylester*, $C_{17}H_{30}O_2N_2$, geruchlose, gelbe, dickliche Fl., Kp_{10} 210—212°, $[\alpha]_D^{15} = -21,23^\circ$. Enthält 1 OCH_3 u. 2 NCH_3 . *Chloroaurat*, $2C_{17}H_{30}O_2N_2$, 3 HCl, 3 $AuCl_3$, gelb, amorph, Sinterung gegen 170°, Zers. bei 180°. *Chloroplatinat*, $2C_{17}H_{30}O_2N_2$, 4 HCl, $PtCl_4$, gelbbraun, amorph, Sinterung gegen 70°, Zers. bei 105°. *Jodmethylat*, F. 217—219°, $[\alpha]_D = +4,53^\circ$, ident. mit dem direkt aus matrinsaurem K erhaltenen. — *Methylmatrinsäureamid*, $C_{16}H_{29}ON_3$. Aus dem Ester mit konz. NH_4OH (Zimmertemp., 4 Tage). Prismen aus $CH_3OH + \ddot{A}$, F. 157°, ll. in W., unl. in k. Lauge. — Das Amid gibt mit w. $NaOCl$ -Lsg. ein nach Phenyläthylamin riechendes Öl, welches an der Luft begierig CO_2 absorbiert unter B. des Carbonats $2C_{15}H_{29}N_3$, H_2CO_3 , sternförmige, weiße Krystalle, F. 140°. *Chloroaurat*, $C_{15}H_{29}N_3$, 3 HCl, 3 $AuCl_3$, Nadeln, Zers.-Punkt 141°. — Durch die beschriebenen Verss. ist der Lactamring des Matrins aufgespalten worden. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 532. 39—40.) LINDENBAUM.

H. Kondo und T. Nakazato, *Homotrilobin, das zweite Alkaloid aus Cocculus trilobus DC.* VII. Mitt. über Sinomenium- und Cocculusalkaloide. (VI. vgl. KONDO u. KONDO, Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 524. 3; C. 1926. I. 1204.) Aus der Mutterlauge des Trilobinhydrobromids wurde eine neue Base erhalten, welche nach F. u. Zus. zwar dem Trilobin sehr nahe steht, aber umgekehrt dreht. Vff. halten sie für ein Homologes des Trilobins, geben ihr die Formel $C_{20}H_{21}O_3N$ u. die Bezeichnung *Homotrilobin*. Sternförmig gruppierte Prismen aus Aceton, F. 213—215°, $[\alpha]_D^{19,5} = +293,1^\circ$, sofort nach Abscheidung aus den Salzen ll., später wl. Enthält 1 OCH_3 , 1 NCH_3 u. 1 Doppelbindung. *Hydrochlorid*, Prismen, F. 310°. *Jodmethylat*, Prismen, Zers. bei 262°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 532. 40—41.) LINDENBAUM.

H. Kondo und T. Nakazato, *Über Trilobin.* II. VIII. Mitt. über Sinomenium- und Cocculusalkaloide. (VII. vgl. vorst. Ref.) Für das *Trilobin*, das Hauptalkaloid von Cocculus trilobus DC., ist früher die Formel $C_{19}H_{19}O_3N = C_{17}H_{11}(OCH_3)(NCH_3)(OH)_2$ aufgestellt, jedoch der Beweis für die zwei OH nicht direkt erbracht worden. CH_2N_2 wirkt nicht ein; das Verf. von ZEREWITINOW gibt kein entscheidendes Resultat; Säureanhydride bewirkten Ringspaltung (vgl. unten). Von GRIGNARD-Reagenzien u. sd. alkoh. KOH wird Trilobin nicht verändert, enthält also kein CO u. ist weder ein Lacton noch ein Lactam. Das Verf. von WIJS zeigt eine Doppelbindung an, aber H wird nicht addiert. — Mit Acetanhydrid bei 50—60° (einige Min.) liefert Trilobin die Verb. $C_{23}H_{23}O_5N$, Prismen, F. 254—257°, $[\alpha]_D^{16} = -317,6^\circ$, ll. in Chlf., wl. in A., \ddot{A} , Bzl., unl. in W., PAe. Enthält auch eine Doppelbindung. Daraus mit sd. 0,5-n. alkoh. KOH Verb. $C_{21}H_{21}O_4N$, Prismen, F. ebenfalls 254—257° (jedoch Depression mit der vorigen Verb.). Gibt mit sd. C_6H_5NCO Verb. $C_{28}H_{28}O_5N_2$, amorph, gelblich, F. 207°. — Mit Benzoesäureanhydrid bei 100° wurde analog erhalten Verb. $C_{33}H_{31}O_7N$, gelbe Prismen, F. 309°, $[\alpha]_D^{16} = -241,7^\circ$. Durch Verseifung: Verb. $C_{28}H_{23}O_4N$, Prismen, F. 252—257°. Mit C_6H_5NCO : Verb. $C_{33}H_{28}O_5N_2$, gelbes Pulver, F. 276°. — Vff. erklären diese Umwandlungen wie folgt ($R = CH_3$ oder C_6H_5):



(Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 532. 41—43.)

LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

S. Kostytschew, *Über die Nichtexistenz einiger Fermente*. Vf. fordert eine stärkere Selbstkritik der Autoren bei der „Entdeckung“ neuer Enzyme. Als Grundlage der Annahme spezif. Enzyme dienen nach dem Vf. zwei Kriterien: 1. Die Annahme einer Fermentwrkg., wenn eine ehem. Rk. nach Abtöten des Protoplasmas weiter besteht, dagegen nach Erhitzen auf 100° zum Stillstand kommt; 2. die Annahme, daß jedes Ferment nur eine bestimmte Rk. vermittele (E. FISCHER: „Schloß u. Schlüssel“). Nach Ansicht des Vfs. führen z. B. die Erfahrungen bei Spaltungen von Glucosiden nicht zur Annahme spezif. Glucosidasen, sondern etwa zu folgender Schlußfolgerung: „Die räumliche Anordnung der Atome in dem durch das Ferment nicht unmittelbar angegriffenen Molekülteil hat für die Fermentwrkg. eine weit größere Bedeutung als die chem. Konst. des nämlichen Molekülteils.“ — Gegen das von NEUBERG (Biochem. Ztschr. 115. 282; C. 1921. III. 44) angenommene Ferment *Carboligase* wird angeführt, daß die Kinetik der Rk. unerforscht geblieben ist, u. daß z. B. Phenylacetylcarbinol dabei nicht, wie es die Gleichung verlangt, aus Acetaldehyd u. Benzaldehyd, sondern nur aus Benzaldehyd u. Zucker bezw. Brenztraubensäure entsteht. Hier wird also „ein neues Ferment eronnen, das eine experimentell nicht ausführbare Rk. bewirken soll.“ Auch erscheint nach den Befunden von FAWORSKY (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39—40. 216; C. 1926. I. 2910) diese Rk. einen ganz anderen Verlauf zu nehmen. — Weiterhin wendet Vf. sich gegen die Annahme einer „gemischten Cannizzaroschen Rk.“ im Gärungsschema von NEUBERG u. zeigt, ohne damit eine endgültige Lsg. geben zu wollen, wie man an Stelle der Mutase, Carboxylase u. Carboligase ein einziges Ferment setzen kann, welches Verschiebungen der H-Atome u. einwertigen Radikale in einer C-Kette bewirkt. Die Existenz eines solchen Fermentes ist noch nicht erwiesen, aber sehr wahrscheinlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 154. 262—75.) HESSE.

S. G. Hedin, *Zur Frage über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Verlauf der Enzymwirkung*. Vf. setzt seine früheren Ausführungen (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 122; C. 1926. I. 126) fort u. beschäftigt sich zunächst mit den Einwänden von JOSEPHSON (Ztschr. f. physiol. Ch. 147. 1; C. 1926. I. 688). Vf. zeigt an Beispielen aus der Literatur über *Saccharase*, daß es entgegen der Meinung von JOSEPHSON nicht erlaubt ist, in der Formel $[E - \varphi] \cdot [S - \varphi] = K \cdot [\varphi]$, in der E = gesamte Enzymmenge, S = Substratmenge, φ = mit dem Substrat verbundene Enzymmenge bedeutet, anstatt $[S - \varphi]$ einfach $[S]$ einzusetzen; der Grund liegt darin, daß die

tatsächlich gefundenen Mengen Substrat, welche in die Enzym-Substratverb. ein-gehen, im Vergleich mit den zugesetzten Saccharosemengen nicht zu vernachlässigen sind. Während JOSEPHSON φ (von diesem Autor mit x bezeichnet) = 10^{-6} -n. annimmt, zeigt Vf., daß bei Konz. des Rohrzuckers von 0,0417-n., bezw. 0,167-n., bezw. 0,250-n. die mit dem Enzym verbundene Rohrzuckermenge die nicht zu vernachlässigenden Beträge von $\varphi = 0,0196$ -n. bezw. 0,029-n. bezw. 0,029-n. erreicht. Wenn man aber nicht $[S]$ anstatt $[S - \varphi]$ in die obige Gleichung einsetzen darf, kann nach den früheren Ausführungen des Vf.s das Massenwirkungsgesetz nicht auf die Enzym-wrkg. angewandt werden; K der obigen Formel ist dann keine Konstante, sondern ändert sich mit der Enzymmenge. — Zu der Ansicht von MICHAELIS (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 185; C. 1926. I. 3236), daß sich das Enzym unvollständig u. reversibel mit dem Substrat verbinde, bemerkt Vf., daß bei Gültigkeit des Enzymzeitgesetzes un-abhängig von der Konz. des Enzyms entweder die ganze Enzymmenge oder ein gleicher Bruchteil des Enzyms an das Substrat gebunden wird. Bei Änderung der Konz. des Substrates oder der sich mit dem Enzym verbindenden Stoffe ändert sich die Bindung des Enzyms. (Ztschr. f. physiol. Ch. 154. 252—61.) HESSE.

R. Fricke, F. A. Fischer und H. Borchers, *Über Fermentreinigung durch Elektro-dialyse und Elektroosmose*. Mit Hilfe der schon bei Malzdiastase (vgl. FRICKE u. KAJA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 310; C. 1924. I. 1210) angewandten Elektrolysiertröge aus Steinzeug (Stahldrahtnetz-kathode, Graphitanode) werden Verss. über die Reinigung von *Trypsin* u. *Invertin* durch Elektrodialyse u. Elektroosmose ausgeführt. Die Akti-vitäten der Endprod. standen erheblich hinter den von WILLSTÄTTER, VON EULER u. a. gewonnenen zurück. — Als Ausgangsmaterial für die Verss. mit Trypsin diente ein Mercksches Präparat; graues staubfeines, mit schwach gelb gefärbten größeren Partikeln vermishtes, sehr hygroskop. Pulver, in W. mit geringem Rückstand zu einer goldgelben Lsg. von $p_H = 5,5$ l., Asche = 6,2%; P = 1,9%; N = 5,6%; Eiweiß-rkk. stark positiv, nur Millonsche Rk. schwach, Fehlingsche Lsg. wird stark reduziert. Im elektr. Potentialgefälle sind auch aus „16%ig.“ Eisessigkollodiumlsgg. (32 g trockene Kollodiumwolle in einem Gemisch von 160 cem Eg., 15 cem absol. A., 15 cem Ä. u. 10 cem Essigsäureanhydrid gel.) in der früher beschriebenen Weise hergestellte Membranen noch durchlässig; Vff. verwenden daher „18“ u. „22%ig.“ Diaphragmen u. zwar an beiden Seiten der Mittelzelle. Sonst schnell eintretende u. zur raschen Zerstörung des Ferments führende Säuerung der Mittelzelle wurde durch folgende Maßnahmen verhindert: Anodenraum 4—5-mal größer als Kathodenraum; Anode zunächst weit von der anod. Membran entfernt; häufiger Wasserwechsel besonders des Anodenraums, dauernde Rührung der Mittelzelle, erforderlichenfalls Zugabe von verd. NH_3 ; Eiskühlung. Badspannung 70—200 V; Stromdichte $< 1,2$ Milliamp./qcm. Verss., anod. Chromgelatinewollstoffmembranen zu verwenden, waren erfolglos, da das Trypsin trotz günstiger p_H -Verhältnisse infolge der Giftwirkg. geringer Mengen von Chromsalzen schnell zerstört wurde. Es gelang, mit „18%ig.“ Kollodiummembranen in einer Woche den Aschengehalt des Trypsins auf 0,5—0,9%, den N-Gehalt auf ca. 2% herabzusetzen; Eiweißrkk. fast alle negativ; Millonsche Rk. schwach; Rk. von MOLISCH u. Red. von Fehlingscher Lsg. stark. Die Aktivitätssteigerung betrug nur 10—30%; bei kürzeren Elektrodialysen waren die Ausbeuten erheblich besser, aber die Ent-fernung der Elektrolyte weniger weitgehend. Im 1. Stadium der Elektrodialysen wurden mehrfach Aktivitätssteigerungen beobachtet, die auf stattgefundene Akti- vierung schließen lassen. Die durch vorsichtiges Eindampfen der gereinigten Lsgg. bei 30° im Vakuum u. Trocknen über P_2O_5 gewonnenen Trockenpräparate — schwach gelbe, in k. W. ll., wenig hygroskop. Massen — war erheblich geringer als die der gel. Substanz. Etwas bessere Aktivitätssteigerung als bei der Elektrodialyse wurde bei der elektroosmot. Reinigung in einem Fünfzellenapp. aus Steinzeug erzielt; innen „16%ig.“ außen „20%ig.“ Kollodiummembranen; Badspannung 220 Volt. Strom-

dichte $< 0,46$ Milliamp./qcm; p_H der Mittelzelle ständig reguliert (unter 5). Die Trockenpräparate, die aus den von Zeit zu Zeit aus der anod. Zwischenzelle abgeheberten, ca. 0,2^o/ig. Fermentlsgg. gewonnen wurden, gaben keine Eiweißrkk. mehr; Rkk. von MOLISCH u. Red. von Fehlingscher Lsg. stark. — Es gelang nicht, Trypsin (Merck) mit frischer oder verschiedenen lange unter Toluol autolyzierter Schweinegalle bei verschiedenen Bedingungen merklich zu aktivieren. — Als Ausgangsmaterial für die Verss. mit Invertin diente Brauereifrischhefe u. Preßhefe, die mittels Toluol u. Essigester 4 Tage verflüssigt wurde; der Autolysesaft wurde entweder direkt oder nach mehrmonatelangem Altern zur Elektrodialyse verwendet, z. T. auch das Ferment durch Alkoholfällung vorgereinigt. Vf. benutzen entweder 2 „12^o/ig.“ Kollodiummembranen oder nur eine solche u. anod. eine Chromgelatinewollstoffmembran; die Cr-Membran übt auf unreines Invertin keine Giftwrkg. aus. Stromstärke (infolge häufiger W.-Erneuerung der Elektrodenzellen) $< 0,3$ Amp., Stromdichte $< 2,8$ Milliamp./qcm; Badspannung 220 V; Temp. der Mittelzelle $< 12^{\circ}$; $p_H > 4,5$; Dauer 5—6 Tage. Die erhaltenen schwach gelben Lsgg. gaben keine Millonische Rk., schwache Xanthoproteinrk., aber starke Ndd. mit Fehlingscher Lsg., Endausbeute an Ferment (Aktivität) 80—89%. Elektrosmoseverss. mit Invertin gaben keine höhere Aktivitätssteigerung als die Elektrodialyse. — Neuere Verss. von C. Rohmann zeigen, daß schnelle Elektrodialyse mit sofort dicht an die Membranen herangebrachten Elektroden für die Aktivitätsausbeute bei *Malzdiastase* günstiger ist, als die von FRICKE u. KAJA (l. c.) verwandte Methode, wenn die p_H der Mittelzelle genau reguliert u. gut gekühlt wird. Der isoelektr. Punkt von *Malzdiastase* (Merck „absolut“) hängt von der Art des Puffergemisches ab. (Kolloid-Ztschr. 39. 152—65. Münster, Univ.) KRÜGER.

B. Sbarsky und D. Michlin, *Weitere Versuche über die Reinigung der Oxydoredukase (Schardingerenzym, Perhydridase)*. Das nach der früher beschriebenen Methode (vgl. Biochem. Ztschr. 155. 486; C. 1925. I. 2232) hergestellte aktive Trockenpräparat der Oxydoredukase (aus Milch) behält beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen unter PAe. seine Aktivität. Zum Gebrauch wird es zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Zur Reindarst. durch Adsorptionsmethoden nach WILLSTÄTTER wird folgendermaßen verfahren. Das aus Buttermilch mit Aceton gefällte u. durch Extraktion mit k. PAe. entfettete Präparat wird in $\frac{1}{200}$ -n. HCl gelöst, mehrere Tage bei Zimmertemp. unter Toluol stehen gelassen u. die dicke Suspension durch ein Faltenfilter filtriert. Man adsorbiert das Ferment aus der sauren Lsg. an vorher mit dest. W. gewaschene Bolus alba, eluiert mit 0,05^o/ig. Ammoniak u. dampft im Vakuum zur Trockne. Das erhaltene gelbliche Trockenpräparat ist l. in W.; es gibt keine Biuretrk.; es enthält 5,2^o/o Asche, in der Fe nachgewiesen wurde. (Biochem. Ztschr. 174. 116—19. Moskau, Kommissariat f. Volksgesundh.) HESSE.

A. v. Szent-Györgyi, *Über die Wirkungsweise des Schardingerschen Ferments*. (Vgl. SZENT-GYÖRGYI, Biochem. Ztschr. 162. 399; C. 1926. I. 699.) Vf. schlägt vor, für aktivierten Sauerstoff O_a u. für aktivierten Wasserstoff H_a zu schreiben. — Da die Oxydation von *Acetaldehyd* durch Schardingerferment (aus Milch) durch geringe Mengen KCN bis zu 75^o/o gehemmt wird, hält Vf. es für wahrscheinlich, daß an dieser Oxydation neben der H_2 -Aktivierung auch eine O_2 -Aktivierung beteiligt ist. (Biochem. Ztschr. 173. 275—78. Groningen, Reichsuniv.) HESSE.

Hans Pringsheim und Georg Otto, *Über das Komplement der Amylasen*. IV. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 148. 336; C. 1924. II. 1211.) Es gelingt nicht, Hefeaulylysate von gleicher Komplementwrkg. herzustellen; auch die wiederholte Unters. eines Aulylysates gibt Abweichungen bis zu 5^o/o. Eindeutige Beziehungen zwischen Komplementmenge u. Aktivierungsgrad konnten nicht ermittelt werden. Als Maß für die Aktivität eines Komplementpräparates (A_{K_0}) wird angesehen „die Differenz zwischen der Maltosemenge, die durch 5 ccm 2^o/ig. Pankreatinextraktes in 50 ccm 1^o/ig. Stärkelsg. bei p_H 5,3 u. 7,3 einerseits, u. der Maltosemenge, die in der gleichen

Versuchslsg. durch Zusatz der gleichen Menge Hefeautolysat nach 7 Stdn. andererseits gebildet wird“. — Beim Zentrifugieren von Hefeautolysaten wird das Komplement an die ausgeschleuderten Eiweißkörper adsorbiert, kann aber aus dem Adsorbat nicht eluiert werden. Beim Versuch, das Eiweiß durch Verdauung mittels Pepsin bei $p_H = 2$ zu zerstören, wurde eine beträchtliche Steigerung der Komplementwrkg. in der Lsg. beobachtet. Aus den noch mit Kieselgur geklärten Filtraten konnte das Komplement nicht an Kaolin oder β -Aluminiumhydroxyd (bei saurer, alkal. oder neutraler Rk.) u. auch nicht an kolloidales Eisenhydroxyd adsorbiert werden. Das Komplement kann auch nicht an koagulierendes Hühnereiweiß adsorbiert werden. Beim Versuch, das etwa gebundene Komplement mit Pepsin in Freiheit zu setzen, ergab sich, daß Pepsin aus Hühnereiweiß (u. auch aus Hefeautolysat) das Komplement zu bilden vermag. Auch die beschriebene Pepsinverdauung der Ndd. aus Hefeautolysaten stellt nicht eine Freilegung, sondern eine Neubildung von Komplement dar. — In den gereinigten, von Eiweiß befreiten Lsgg. wird das Komplement bei 15 Min. langem Erhitzen der Lsg. im kochenden Wasserbad nicht zerstört. Die früher beobachtete Hitzeinaktivierung ist demnach auf eine Ausfällung des Komplements mit den Eiweißkörpern zurückzuführen. Die Komplementlsg. läßt sich im Vakuum konzentrieren. Da der beim Glühen erhaltene Rückstand keine Komplementwrkg. hat, handelt es sich bei dieser Wrkg. nicht etwa um eine Salzwrgk. Das aus der konz. Lsg. mit A. gefällte Pulver hat keine Komplementwrkg. — Vff. halten es für richtig, das Komplement nicht als Kinase, sondern als ein *Coferment* zu betrachten. Das System Amylase + Komplement scheint spezif. auf Spaltung des Grendextrins eingestellt zu sein. (Biochem. Ztschr. **173**. 399—410. Berlin, Univ.) HESSE.

E. Jorpes, H. v. Euler und R. Nilsson, Co-Zymase. VIII. (VII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 23; C. 1926. I. 705.) In Anlehnung an die Verss. von VIRTANEN u. KARSTRÖM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 45; C. 1926. I. 1662) u. Einhaltung der gleichen Methodik wird die Co-Zymase von *Bact. casei* ϵ = *Thermobacterium Helveticum* untersucht. Extrakte aus Milchsäurebakterien, welche bei Zimmertemp., bei 40°, bei 90° oder bei 100° hergestellt wurden, wirken auf Apozymase wie Co-Zymase aus Hefe. Pankreas-Insulin vermag nicht die Co-Zymase zu ersetzen; Insulin ist also mit Hefen-Co-Zymase nicht identisch. Hefen-Co-Zymase hat gegenüber Mäusen u. Kaninchen keine Insulinwrkg. Die bei Zimmertemp., 90° oder 100° gewonnenen Extrakte aus Milchsäurebakterien haben gegenüber Mäusen keine Insulinwrkg. Diese Befunde stehen in gewissem Gegensatz zu dem von den Vff. noch nicht nachgeprüften Befund von VIRTANEN, daß Insulin eine Milchsäuregärung durch ausgewaschene Milchsäurebakterien bewirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 137—55.) HESSE.

Ragnar Nilsson und Karl Myrbäck, Bemerkungen zur Literatur über Co-Zymase. Polemik gegen LEBEDEV (Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 146; C. 1926. I. 2931). (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 318—19. Stockholm, Univ.) HESSE.

I. Lorberblatt und K. George Falk, Studien über Enzymwirkung. XXXVI. Ester-spaltende Wirkungen der *Ricinusbohne*. (XXXV. vgl. NOYES, FALK u. BAUMANN, S. 901.) In Fortsetzung der früheren Arbeit (S. 233) wird die Wrkg. von Ricinuslipase auf wasserlösliche Ester untersucht. Das Optimum der Wrkg., welches für Oliven- u. Ricinusöl (WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ, Ztschr. f. physiol. Ch. **134**. 161; C. 1924. II. 51) bei $p_H = 4,7$ liegt, wurde ohne Puffersubstanzen für Spaltung von Glycerintriacetat bei $p_H = 5,0$ (oder ein wenig saurer) für Phenylacetat, etwa bei $p_H = 5,0$ u. für Methyl- u. Äthylbutyrat bei $p_H = 6,0$ —7,0 gefunden. Methyl- u. Äthylbenzoat wurden nicht gespalten. Äthyl-, Methyl- u. Benzylacetat werden nur in geringerem Maße gespalten. — Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen u. die erhaltenen Zahlen nach der Formel der monomolekularen Rk., der Regel von SCHÜTZ u. der Formel von NORTHROP berechnet. Mit fortschreitender Rk. weichen die berechneten Konstanten erheblich voneinander ab. — In Bestätigung früherer

Ergebnisse u. im Gegensatz zu den Befunden von WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (l. c.) wurde gefunden, daß das esterspaltende Enzym der Ricinusbohne in W. u. in 10%_{ig}. NaCl-Lsg. l. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1655—67. New York, Roosevelt Hospital.)

HESSE.

P. Rona und **H. Kleinmann**, *Untersuchungen über die Beziehung zwischen Substrat-dispersität und Fermentwirkung mittels einer neuen Methode zur Bestimmung der fermentativen Fettspaltung*. Die Lipasewrkg. wird verfolgt durch nephelometr. Messung der Fetttrübung. Völlig neutrales, event. entsäuertes Triolein wird in im Original ausführlich beschriebener Weise in feine oder grobe Emulsion gebracht. Verschieden konz. Trioleinemulsionen geben verschieden starke Trübungen. Die bei lipat. Spaltung auftretende Ölsäure bewirkt in wss. Lsg. ebenfalls eine starke Trübung. Zur Messung arbeitet man daher in einer $\frac{1}{100}$ -n. Ammoniaklg., in der die Ölsäure eine völlig klar l. Seife bildet. — Bei Spaltungen bis zu 30% sind die Trioleintrübungen genau der Trioleinkonz. proportional. Bei der feinen Emulsion übersteigt der Fehler nicht 1%, bei der groben Emulsion nicht 2%. Am geeignetsten ist die feine Emulsion. — Die Spaltung gleich konz., aber verschieden disperser Emulsionen verläuft bis zu 15—20% mit gleichmäßiger Geschwindigkeit. Bei weiterer Spaltung, bis zu 30%, bleibt die Geschwindigkeit der Spaltung der gröberen Emulsion hinter der der feineren etwas zurück. Der Einfluß der Dispersität auf die Geschwindigkeit der Spaltung ist also unwesentlich. (Biochem. Ztschr. 174. 18—42. Berlin, Univ.)

HESSE.

Hans v. Euler und **Karl Josephson**, *Zur Kenntnis der Aciditätsbedingungen der enzymatischen Rohrzuckerspaltung*. X. Mitt. über die Affinitätsverhältnisse der Saccharase. (IX. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 254; C. 1926. I. 3240.) In Fortsetzung einer früheren Arbeit von JOSEPHSON (Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 50; C. 1924. II. 55) wird die Affinität der Saccharase zu Saccharose, Glucose u. Fructose u. ihre Abhängigkeit von der Acidität untersucht. Dabei wurde bestätigt, daß die Affinität der Saccharase zu Rohrzucker bei den höheren Aciditäten ziemlich klein ist, u. daß sie beim Optimum der Aktivitäts- p_H -Kurve den höchsten Wert erreicht. Die Affinität bleibt im alkal. Teil der Aktivitätskurve fast unverändert. — Hemmungsverss. zeigen, daß auch dieses Präparat sich gegen Fructose u. Glucose verschieden verhält. Im sauren Gebiet ($p_H = 2,7$) ist die Hemmung durch Fructose nur gering, wird aber bei Verminderung der Acidität immer stärker bemerkbar, u. beim Neutralpunkt bedeutend größer als beim Optimum der Saccharasewrkg. ($p_H = 4,46$) zu sein. Die Hemmung durch Glucose ist sowohl im alkal. als auch im sauren Teil der Aktivitäts- p_H -Kurve geringer als beim Optimum der Wrkg. Die größte Bindungsfähigkeit des Enzyms für Glucose fällt also mit dem Optimum der enzymat. Rohrzuckerspaltung zusammen. Die Ergebnisse führen zu folgenden theoret. Vorstellungen: Im alkal. Teil der Aktivitäts- p_H -Kurve gelten die Moll. der undissoziierten Enzym-Substrat-Verb. als die einzigen reaktionsvermittelnden Moll.; dies liegt daran, daß der Aciditätseinfluß in diesem Gebiet nicht an den das Substrat bindenden Gruppen stattfindet, sondern an einem anderen Teile des Enzyms, u. zwar an derjenigen (sauren) Gruppe, welche die Spaltung des Rohrzuckers vermittelt u. somit die Form der Aciditätskurve bedingt. Durch Salzbildung an dieser Gruppe geht aber die Aktivität in reversibler Weise zurück. Im sauren Gebiet spielt hingegen die Affinitätsänderung die für den Verlauf der Aciditätskurve ausschlaggebende Rolle; nach Ansicht der Vff. tritt zwar unter Umständen eine gewisse Änderung an der spaltenden Gruppe ein, aber die Aktivitätsverminderung beruht im wesentlichen auf der Änderung der substratbindenden Gruppen des Enzyms. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 1—30. Stockholm, Hochsch.)

HESSE.

Hans v. Euler, **Karl Josephson** und **Hermann Fink**, *Stickstoffgleichgewicht in der Hefenzelle und Erhöhung der Saccharasewirkung*. Bei Verss. zur Anreicherung der Saccharase in Hefe nach WILLSTÄTTER, LOWRY u. SCHNEIDER (Ztschr. f. physiol.

Ch. 146. 158; C. 1926. I. 128) ergaben sich Änderungen im Gehalt an Gesamt-N (von 245,5 mg auf 187,6 mg bzw. 236,8 mg auf 205,2 mg), an Amino-N (von 37,8 mg auf 42,7 mg bzw. von 26,7 mg auf 26,1 mg) u. Tryptophan (1 mg auf 0,93 mg bzw. von 1 mg auf 0,81 mg). — Die B. von Porphyrin (vgl. FISCHER u. FINK, Ztschr. f. physiol. Ch. 144. 101; C. 1926. I. 1826) war relativ schwach. (Ztschr. f. physiol. Ch. 154. 310—13. Stockholm, Univ.)

HESSE.

M. Schierge, *Untersuchungen über pathologischen Eiweißzerfall*. I. Mitt. *Wirkungsweise von Bakterienproteasen auf Proteine*. Der Wirkungsbereich der Coliprotease liegt zwischen $pH = 4,5-9,0$; das Optimum zwischen $pH = 6,0-6,6$. Unter sonst gleichen Bedingungen wird Casein relativ am intensivsten gespalten, wesentlich geringer ist die Spaltung des Wittepeptons u. der Gelatine. Das verschiedene starke Spaltungsvermögen gegenüber den genannten 3 Proteinen gilt auch für die Proteasen der Fäulniserreger, die auf Casein u. Gelatine gewachsen waren. Ein Zusammenhang zwischen Wachstumsfähigkeit der Bakterien einerseits u. proteolytischem Spaltungsvermögen gegenüber den im Nährsubstrat enthaltenen Proteinen andererseits besteht nicht, wenigstens nicht, wenn man nur die Intensität der gesamten Proteolyse in Betracht zieht. Ein Unterschied hinsichtlich der Tryptophanabspaltung ist dagegen zu konstatieren. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 680—99. Leipzig, Medizin. Klinik.)

HÜCKEL.

S. Marui, *Untersuchungen über das Labferment*. I.—III. Mitt. I. *Die Wirkungen der Erhitzung auf die Gerinnbarkeit des Caseins*. Als Substrat für die Unters. von Lab diente eine nach MICHAELIS u. MARUI (Aichi Journ. of exp. med. 1. 45; C. 1924. II. 667) hergestellte Caseinlsg., welche sich gegen Lab wie Kuhmilch verhält. An Stelle der früher nicht ganz richtig wiedergegebenen Vorschrift wird folgende Vorschrift gegeben: 0,4 g exsiccatorgetrockenes Casein löst man in einem Gemisch von 10 ccm 0,6-n. Na-Acetat, 20 ccm $\frac{1}{15}$ -n. Na-Phosphat (SOERENSEN) + 15 ccm W. bei Zimmertemp., gibt zu der klaren Lsg. 1,70 Milliäquivalente $CaCl_2$ in 30 ccm W. in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren u. füllt auf 100 ccm auf. — Diese Caseinlsg. wird (wie Kuhmilch) schwerer durch Lab gerinnbar, wenn man sie aufkocht. Durch Zusatz einer größeren Menge von $CaCl_2$ kann man (ebenso wie bei Kuhmilch) die Gerinnbarkeit wieder erhöhen. Es wird nun gezeigt, daß nicht etwa eine vermehrte Bindung des $CaCl_2$ durch das Casein beim Kochen die Ursache für die Verminderung der Gerinnbarkeit ist. — Ein trockenes Caseinpräparat, welches aus einer durch Erhitzen ungerinnbar gemachten Caseinlsg. erhalten wurde, verhält sich gegen Lab wie frisches nicht erhitztes Casein. Die Wrkg. des Erhitzens ist also reversibel.

II. *Die Ersetzbarkeit des Calciums durch andere Kationen*. Das Ca-Ion wirkt auf das aus dem Casein durch Lab erzeugte Paracasein fallend. Seine Wrkg. kann nicht durch die anderer Kationen ersetzt werden. Dagegen wirken alle zwei- u. dreiwertigen Kationen in einer in höherem oder geringerem Grade mit der Wrkg. des Ca vergleichbaren Weise. Bei Ba, Sr u. auch Mg sind die Konzentrationsbereiche, in denen sie bei Ggw. von Lab eine Fällung bewirken, während diese ohne Lab ausbleibt, so breit, daß diese Kationen fast das Ca ersetzen können. Schwermetalle, insbesondere Fe, wirken nur in einem sehr engen Bereiche so, während sie in anderen Bereichen auch ohne Lab Fällungen bewirken. Einwertige Metalle fallen häufig Casein, jedoch nie in Ggw. von Lab.

III. *Die Ersetzbarkeit der Phosphate durch andere Substanzen*. In Abwesenheit von Phosphat beobachtet man eine der natürlichen Labgerinnung ähnliche Wrkg., wenn man in der Lsg. irgendein anderes l. Salz (z. B. Oxalat) in Suspension hält. Für die Theorie der Labwrkg. ergeben sich folgende Schlußfolgerungen. Zur Gerinnung von Caseinlsg. durch Lab ist Ggw. eines Kolloides erforderlich, welches seine Stabilität der gleichzeitigen Ggw. von Casein verdankt, in Abwesenheit von Casein aber nicht in stabilem Zustande ist. Als solches, als „kolloide Grundlage“ bezeichnetes

Kolloid können Ca-Phosphat, Ca-Oxalat, Ca-haltige Mastixlsg. oder auch Ca-haltiges Casein angesehen werden. Ca kann event. durch andere mehrwertige Kationen ersetzt werden. (Biochem. Ztschr. 173. 363—70. 371—80. 381—88. Nagoya, Aichi-Mediz. Univ.)

HESSE.

P. Rona und **A. Lasnitzki**, *Untersuchungen über Gewebslipase*. Mit der früher beschriebenen Methode (vgl. RONA u. LASNITZKI, Biochem. Ztschr. 152. 504; C. 1925. I. 733) werden unter den für Serumlipase als günstig erkannten Bedingungen Verss. mit überlebenden Geweben in Form von Gewebsschnitten angestellt. — Die Tributyrinspaltung durch Gewebsschnitte, gemessen an der gebildeten Menge Buttersäure, verläuft linear. Die auf mg Trockengewicht u. Stde. berechneten Spaltungen durch zwei aus der gleichen Region eines Organes hergestellte Schnitte zeigen häufig erhebliche Unterschiede, da neben dem Gewicht auch die Größe der Oberfläche von Einfluß auf die Spaltung ist. Da die Spaltung z. T. unter Auslaugen der Schnitte durch die Ringerlsg. erfolgt u. auch das Zerkleinern der Schnitte von Einfluß auf die Spaltung ist, halten Vff. die Gewebsschnitte zum Studium der Gewebslipasen nicht für geeignet. — Vergleich der Spaltung der Buttersäureester durch Extrakte aus Rattentumoren u. n. Rattengewebe ergab, daß Tumorextrakte pro Gewichtseinheit etwa siebenmal weniger Tributyrin spalten als Leberextrakte u. annähernd sechsmal weniger als Nierenextrakte. Milzextrakte spalten ebenso stark wie Tumorextrakte. — Es wird ein sich im Ref. nicht findender Druckfehler der letzten Arbeit von RONA u. LASNITZKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 163. 197; C. 1926. I. 963) verbessert. (Biochem. Ztschr. 173. 207—23. Berlin, Univ.)

HESSE.

H. Steudel, **J. Ellinghaus** und **A. Gottschalk**, *Versuche zur Charakterisierung der Pepsinwirkung*. II. Mitt. (I. vgl. S. 901.) Zur weiteren Stützung der früheren Befunde, daß bei Pepsinabbau von Casein, Glutencasein, Serumglobulin u. Serumalbumin in den Verdauungsprodd. stets der Zuwachs an titrierbaren Carboxylgruppen (auf N umgerechnet) zum Zuwachs des Amino-N wie 5,86:1 bzw. 3,52:1 bzw. wie 2,81:1 verhielt, wird weiterhin die Einw. von Pepsin auf Fibrin, Edestin u. Vitellin untersucht. Nach 24-std. Einw. wurde das obige Verhältnis zu 4,8:1 bzw. 2,5:1 bzw. 4,4:1 ermittelt. Nach längerer Einw. wurde dieses Verhältnis etwas kleiner. — Zur Erklärung scheint die Annahme wahrscheinlich, daß bei der Pepsinwrkg. nicht nur Bindungen, welche zur B. von α -Aminosäuren führen, gel. werden, sondern daß auch andere von der Methode VAN SLYKE nicht quantitativ gefaßte Aminogruppen gebildet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 154. 198—202. Berlin, Univ.)

HESSE.

R. Iwatsuru, *Über die Spaltung der monophenylphosphorsäuren und monoäthylphosphorsäuren Salze durch pflanzliche und tierische Phosphatase*. Dikaliumsalz der Monophenylphosphorsäure, $C_6H_5O_4K_2P$, erhalten aus Phenylphosphorochlorid + K_2CO_3 , kann durch pflanzliche Phosphatase (Takadiastase) zu 91%, durch tier. Phosphatase (Extrakt aus Pferdenieren) zu 55% hydrolysiert werden. — Monoäthylphosphorsäures Kalium wird entsprechend zu 85 bzw. 98% gespalten. (Biochem. Ztschr. 173. 348—57. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.)

HESSE.

A. Alexejew, *Vergleichendes Studium über den Blutkatalasegehalt bei den Berg-, Vorberg- und Talstammbewohnern in Mittelasien*. Der Gehalt an Blutkatalase ist bei Erwachsenen geringer (40—45%) als bei Kindern, wird nicht durch die hauptsächlich aus Kohlenhydraten bestehende Nahrung beeinflusst; er ist am Morgen größer als am Abend; bei Bergbewohnern ist der Katalasegehalt höher als bei den Vorberg- u. Talbewohnern. (Biochem. Ztschr. 173. 433—39. Taschkent, Mittelasien. Staatsuniv.)

HESSE.

H. Pfeiffer und **F. Standenath**, *Über den Peptidasenhaushalt des Kaninchens bei verschiedenen Fieberformen*. Der Gehalt des Serums an Glycyltryptophan spaltender Peptidase wird beim Kaninchen durch Wärmestich, Typhusvaccine, Tetrahydronaphthylamin, letztes bei nicht tödlicher Vergiftung, nicht verändert; durch Typhusvaccine

mit Phenolzusatz erhöht. Starke Vermehrung wird durch Tetrahydronaphthylamin kurz vor dem Tode, durch Erysipel, Malaria (Mensch), Kuhpocken hervorgerufen; bei tödlicher Infektion mit *Bact. coli* Anstieg, vor dem Tode Abfall, bei Infektion mit *Staphylococci* nur Anstieg bei Abszeßbildung, bei Infektion mit *Schweincrota* keine Änderung oder nur in den letzten Lebensstunden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 51. 234—60. Graz, Inst. f. allg. u. exp. Pathologie.) MEIER.

J. Wohlgemuth, *Die Fermente der Haut*. IV. Yasuo Nakamura, *Über den Zuckerabbau in der Haut*. (III. vgl. WOHLGEMUTH u. SUGIHARA, Biochem. Ztschr. 163. 260; C. 1926. I. 3065.) Während die Haut ohne Zusatz von Kohlenhydrat keinen CH_3CHO bilden kann, findet dies (bei frischer Haut von Menschen oder Meerschweinchen) in starkem Maße statt bei Zusatz von *Glucose*, *Glykogen*, *Stärke*, *Saccharose*, *Lactose*, *Galactose* u. in schwächerem Maße aus *saccharosephosphorsaurem Ca* u. *Calciumlactat*. Die hiernach vorhandene *Carboxylase* wird nicht durch *d-Alanin* oder *Glykokoll*, wohl aber durch *Insulin* gefördert. Insulin wirkt bei Ggw. von *Glucose* nur wenig, dagegen mitunter stärker in Ggw. von *Glykogen*. — Die Haut von Diabetikern kann ebenfalls aus *Glykogen* oder *Glucose Aldehyd* bilden. Diese Fähigkeit der Haut, welche bei längerer Dauer der *Diabetes* abnimmt, wird hier besonders kräftig durch *Insulin* gefördert. (Biochem. Ztschr. 173. 258—68. Berlin, Rud. Virchow-Krankenhaus.) HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Carl Neuberg und Günther Gorr, *Untersuchungen über den Mechanismus der Milchsäurebildung bei Phanerogamen*. II. (Vgl. S. 1053.) In den Samen von *Vicia Faba* u. *Lupinus albus* findet sich ein mit bedeutender Geschwindigkeit aus *Methylglyoxal* Milchsäure bildendes Ferment. (Biochem. Ztschr. 173. 358—62. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Inst. f. Biochemie.) MEIER.

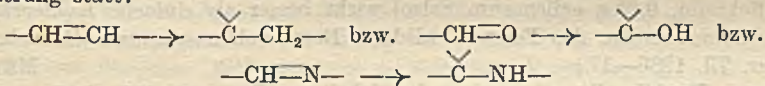
Henry Deel und Frau Henry Deel, *Einfluß der absoluten Reaktion des Bodens auf die Bildung und Zusammensetzung des Muskatsalbeiöls*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 453; C. 1925. II. 46.) Die Unterss. wurden in der l. c. beschriebenen Weise auf Kulturen von *Salvia sclarea* (*Muskatsalbei*) ausgedehnt. Die optimale $[\text{H}^+]$ des Bodens liegt hier bei $\text{pH} = \text{ca. } 4,5$, während die Ausbeute an Pflanze u. Öl sich verringert, wenn man sich von diesem Wert nach oben oder unten entfernt. Die Veränderung von pH ist ohne großen Einfluß auf die prozentuale Ausbeute an Öl aus der Pflanze. Bei der optimalen $[\text{H}^+]$ erhält man auch die größte Menge an Estern aus dem Öl. Die Veränderung von pH scheint demnach nur auf die Gesamternte u. den Gehalt des Öls an Estern einzuwirken. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 946—48. Cannes.) LI.

Hans Büttner, *Zur Kenntnis der Mykobakterien, insbesondere ihres quantitativen Stoffwechsels auf Paraffinnährböden*. Die Ergebnisse SÖHNGENS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 37. 595; C. 1913. II. 167) über die Verwendbarkeit von Paraffinen als alleinige C-Quelle für Mykobakterien wurden an Laboratoriumstämmen von 3 Arten nachgeprüft u. bestätigt. Es konnten ferner mittels der Paraffinmethode aus verschiedenen Erd- u. Grassorten u. anderen bakterienreichen Medien die saprophyt. Mykobakterien leicht herausgezüchtet werden. Diese Anreicherungs-methode vermehrt elektiv die säurefesten Arten, hemmt aber Schimmelpilze u. andere paraffinfressende Mikroben in keiner Weise. Die Züchtung ergab 3 Gruppen von Säurefesten, von denen eine mit *Mycobacterium lacticola* L. et N., die zweite mit *Mycob. phlei* L. et N., die dritte mit den Organismen von HORMANN u. MORGENROTH, GRASSMANN u. WEBER ident. zu sein scheint. Säurefestigkeit u. Farbstoffbildung zeigen bei Wechsel der Nährböden mäßige Änderungen. Neben Paraffin sind *Paraffinöl*, *Petroleum*, *Nähmaschinenöl*, *Cocosbutter* u. *Wachs* mehr oder weniger gute Nährquellen für Mykobakterien, Schmieröl nicht. — Auch die aeroben *Aktinomyceten* sind gute Paraffinzehrer, von den Mykobakterien dadurch im Wachstum auf Paraffin unterschieden, daß sie am Rande der

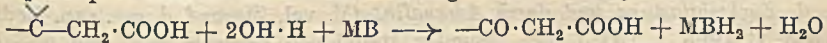
Plättchen einen Wall bilden. — Verss. über Paraffinverlust u. B. von CO₂ durch verschiedene Mykobakterien, aber auch durch *Bact. pyocyanum* u. *Actinomyces chromogenes* zeigten auf 1 g CO₂ Verbrauch von 0,37 g Paraffin; es werden ca. $\frac{4}{5}$ der theoret. zu erwartenden Menge CO₂ erhalten. (Arch. f. Hyg. 97. 12—27. Würzburg, Univ.) Sp.

Friedrich Erh. Haag, *Über die Bedeutung von Doppelbindungen im Paraffin des Handels für das Wachstum von Bakterien*. Bei näherer Unters. des Wachstums von gewissen Bakterien auf Paraffinen u. verwandten Stoffen (vgl. vorst. Ref.) unter Verwendung von *Triolein*, *Tripalmitin*, *Tristearin*, *Lecithin*, *Bienenwachs*, *Walrat* u. *Cholesterin* als C-Quellen ergab sich Parallelgehen von Wachstum u. J-Zahl. Die käuflichen *Paraffine* besitzen auch durchweg eine J-Zahl, um so kleiner, je höher der F. des Paraffins ist, u. das Wachstum der Bakterien ist auch hier um so stärker u. setzt um so früher ein, je niedriger der F., je höher die J-Zahl des Paraffins ist (Ausnahme bei Erdwachsderivv.). Durch Reinigung nach der Formolmethode u. folgende Dest. konnte Paraffin ohne J-Zahl erhalten werden, das sich aber spontan wieder dehydriert u. ungefähr zum ursprünglichen Gehalt an Doppelbindungen zurückkehrt. Auch bei dem so gereinigten Prod. hängt das Wachstum der *Mykobakterien* vom Gehalt an Doppelbindungen ab. Wo keine J-Zahl ist, tritt auch kein Wachstum ein. — Bei *Oxydation der Paraffine* unter Bedingungen, die bei der Sterilisation u. bei der Züchtung nicht überschritten werden, kam es meist nur zur Abspaltung von H, nur bei einem Paraffin von sehr niederem F. auch zur Aufnahme von O, diese Veränderungen erfolgen nur in einem ganz bestimmten, wohl durch die Struktur der Paraffine bestimmten Umfang. Vf. nimmt an, daß jeweils die Doppelbindungen von den Bakterien angegriffen werden, u. sucht zu beweisen, daß an dem dadurch J-Zahl-arm gewordenen Paraffin aufs neue eine Oxydation einsetzt, wonach dem Abbau durch die Bakterien immerfort ein chem. Abbau vorausginge. (Arch. f. Hyg. 97. 28—46. Würzburg, Univ.) SPIEGEL.

Juda Hirsch Quastel, *Durch ruhende Bakterien verursachte Dehydrogenisationen*. IV. *Eine Theorie des Mechanismus von Oxydationen und Reduktionen in vivo*. (III. vgl. Biochemical Journ. 19. 652; C. 1926. I. 967.) Vf. gibt auf Grund seiner Erfahrungen an ruhenden Bakterien eine Theorie der Oxydationen u. Redd. in vivo, die eine Zusammenfassung der Ansicht von WIELAND u. von BACH sein soll. In längeren Ausführungen wird gezeigt, daß die von WIELAND angenommene Aktivierung des H₂ des Substrates an der Oberfläche der Zellen erfolgt. Den Mechanismus dieser Aktivierung stellt sich Vf. folgendermaßen vor. Unter dem Einfluß eines elektr. Feldes findet ein Übergang von H an Doppelbindungen nach folgendem Schema maximaler Aktivierung statt:



Der Wechsel des H' ist nicht nur durch das äußere elektr. Feld sondern auch durch elektr. Kräfte im Molekül bedingt. In einem Molekül der Formel A—CH—CH—COOH bedingt das elektr. Feld der Carboxylgruppe eine Wanderung des H an das α-C-Atom, also A— $\overset{\vee}{\text{C}}$ —CH₂—COOH; danach ist also nur Oxydation am β-C-Atom möglich. In der Atomgruppierung A—CH—CH— $\overset{\vee}{\text{C}}$ —CH₃ verläuft die Aktivierung unter Wanderung von H' an das α-C-Atom: A—CH₂— $\overset{\vee}{\text{C}}$ —CH₃. Die Oxydored. in Ggw. von Metylenblau als H₂-Acceptor verläuft dann etwa nach folgender Gleichung:



Hat aber der „aktivierte“ Körper eine größere Affinität zum H₂ als das MB, so hat man folgenden Vorgang: $\text{---}\overset{\vee}{\text{C}}\text{---CH}_2\text{---COOH} + \text{MBH}_2 \longrightarrow \text{---CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} + \text{MB}$ (Oxydation von Leukometylenblau). In ähnlicher Weise wird die Oxydation gesätt. Körper, der Einfluß der Substituenten auf die Oxydation von Doppelbindungen be-

geschrieben. — Vf. betont, daß es sich nicht um eine große Anzahl spezif. Enzyme handelt. (Biochemical Journ. 20. 166—94.) HESSE.

Hans v. Euler und Ragnar Nilsson, *Zur Kenntnis der Reduktase (Dhydrogenase) der Hefe. IV. Versuche zur Isolierung der Co-Reduktase.* (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 264; C. 1926. I. 3245.) Es werden Verss. zur Reinigung der Co-Reduktase durch Dialyse u. durch freie Diffusion beschrieben. Als Präparat diente ein „Waschwasser“ von 10 g Trockenhefe u. 100 ccm W. (1 Stde. geschüttelt), welches nach dem früher mitgeteilten Maße A Co-Red. = 0,18—0,36 hatte; durch Dialyse gereinigte aschenfreie Präparate hatten A Co-Red. = 16,6 u. nach Reinigung durch Dialyse u. freie Diffusion A Co-Red. = 28,2. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 31—41. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

Ragnar Nilsson und Erik Sandberg, *Zur Kenntnis der Gärungsspaltungen in Milchsäurebakterien und in Hefen.* Es werden die Ergebnisse von VIRTANEN, KARSTRÖM u. BÄCK (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 232; C. 1926. I. 2371) bestätigt. — Für eine neu untersuchte Hefe wurde der Neubergquotient N = Reaktionsgeschwindigkeit der Glucosevergärung/Reaktionsgeschwindigkeit der Brenztraubensäurevergärung mit größter Wahrscheinlichkeit als > 1 ermittelt. — Eine Trockenhefe, die vollkommen frei von Co-Zymase ist, bewirkt eine Brenztraubensäurevergärung, die durch Zusatz von Co-Zymase nicht erhöht wird. (Biochem. Ztschr. 174. 106—15. Stockholm, Hochsch. u. Centralanst. f. landwirtsch. Versuchsw.) HESSE.

E₆. Tierphysiologie.

Karl Csépai und Stephan Weiß, *Über die Pituitrinempfindlichkeit des menschlichen Organismus.* Die nach der intravenösen Gabe von 0,02 ccm Pituitrin beim Menschen eintretende Blutdruckveränderung, (d. h. „Pituitrinempfindlichkeit“) ist in jeder Hinsicht analog mit den an Carnivoren u. an Affen beobachteten Versuchsergebnissen mit dem Unterschied, daß am Menschen neben der spezif. pressorischen Wrkg. die depressorische der histaminartigen Stoffe noch regelmäßiger als bei den Tieren zur Geltung kommt. Nach in kurzen Zeitabständen wiederholten Pituitrininjektionen nimmt die Blutdrucksteigerung im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen — wie bei den Tieren — wesentlich ab oder bleibt ganz aus. Beim Basedow u. bei Hyperthyreose ist die Pituitrinempfindlichkeit erhöht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 745—53. Budapest, I. Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

Rahel Hirsch, *Über Intestinol. Ein neues Präparat gegen Dyspepsie und vermehrte Gasbildung.* Intestinol (Tablette enthält 0,1 g Pankreatin sicc., 0,15 g Tierkohle, 0,05 g Sekretin, 0,05 g gallensaure Salze) wirkt besser als einfache Kohlepräparate auf Darmbeschwerden, das Ferment wird im Darm voll ausgenutzt. (Münch. med. Wechschr. 73. 1236—37.) MEIER.

Eugen Baráth, *Bemerkungen zu der Arbeit von Förster und Benkovics: „Ist die Wirkung des Adrenalins eine dissoziierte?“* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 1; C. 1926. I. 3086.) Entgegen der Ansicht von FÖRSTER u. BENKOVICS wird darauf hingewiesen, daß verschiedene Autoren (WEINBERG, BRÖSAMLEN, BARÁTH) Dissoziation zwischen der Adrenalinwrkg. auf Blutzucker u. Blutdruck gefunden haben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 51. 330—31. Budapest, III. Med. Klinik.) MEIER.

Robert Meyer-Bisch und Willi Wohlenberg, *Untersuchungen über den Wasserhaushalt. VI. Die Beeinflussung des normalen Wasser- und Kochsalzhaushalts durch perorale Zuckerbelastung und durch Adrenalin.* (V. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 355; C. 1925. I. 1502.) Bei gesunden Individuen bewirkte in 7 von 9 Fällen die Kombination der Kochsalzbelastung mit Zuckerverabreichung eine stärkere oder länger dauernde Blut- bzw. Serumverdünnung. In 4 Fällen entwickelte sich daraus eine gegenüber der einfachen Kochsalzbelastung deutlich verstärkte Wasseranreicherung des Gesamtorganismus für mehrere Tage. In 3 von 4 Fällen, die daraufhin

untersucht wurden, drückte sich die Ausscheidungshemmung des Kochsalzes durch Zucker in einer absoluten u. prozentualen Hypochlorurie aus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 728—44. Göttingen.) HÜCKEL.

Vilém Laufberger, *Versuche über die Insulinwirkung*. II. Mitt. *Einfluß des Insulins auf normale und diabetische überlebende Hundeleber*. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 42. 570; C. 1924. II. 2185.) N. kohlenhydratfreie Hundeleber bildet bei Durchführung mit glykogenhaltigem Blut Milchsäure, pankreasdiabet. Leber nicht. Letzteres ist auch dann nicht der Fall, wenn Insulin der Durchspülungsflüssigkeit zugegeben oder dem Hunde vorher eingespritzt wird. Die Acetonproduktion verschwindet dabei dagegen fast vollständig. *Normale* überlebende Hundeleber verwandelt die zugegebene Buttersäure trotz Zugabe von Insulin in unverändertem Maße in Aceton. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 754—60. Brünn, Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie.) HÜCKEL.

Vilém Laufberger, *Versuche über die Insulinwirkung*. III. Mitt. *Einfluß der niedrigen Außentemperatur auf den respiratorischen Stoffwechsel des mit Insulin vergifteten Kaninchens*. (II. vgl. vorst. Ref.) Der respiratorische Stoffwechsel der Kaninchen wurde bei Wechsel der Außentemp. von 29° auf 10° unter dem Einfluß des Insulins untersucht. Es ergab sich, daß die Insulintiere nicht imstande sind, die zur Erhaltung der n. Temperatur nötige Wärmeproduktion zu erhöhen. Die Hunde, welche mit Insulin vergiftet sind, sind zu einer stärkeren Muskelarbeit nicht zu zwingen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 761—65. Brünn, Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie.) HÜ.

St. Weiß und J. Pogány, *Über die Wirkung der Verdauungsfermente auf das Insulin*. Durch Trypsin wird Insulin in reversibler Weise unwirksam gemacht; die Wrkg. wird durch eine Änderung der $[H^+]$ sowohl nach der alkal. als auch nach der sauren Seite wieder hervorgerufen. — Im Magen-Darmkanal ist Insulin auch ohne Ggw. von Trypsin unwirksam. — Durch Pepsin wird das Insulin irreversibel zerstört. — An der Unwirksamkeit des per os gegebenen Insulins sind neben der Wrkg. der beiden proteolyt. Fermente auch noch andere Faktoren beteiligt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 786—94. Budapest, Kgl. Pázmány Péter-Univ.) HESSE.

L. Jendrassik und J. Geldrich, *Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Blutes von der Wasserstoffionenkonzentration*. Die Oberflächenspannung von reinem Pferdeserum ist ziemlich unabhängig von der $[H^+]$. Hämolyisiertes Blut zeigt dagegen Absinken der Oberflächenspannung mit $[H^+]$ -Zunahme, geringes Ansteigen mit $[H^+]$ -Abnahme. (Biochem. Ztschr. 174. 99—105. Budapest, Physiolog. Inst.) MEIER.

Erwin Becher und Elfriede Herrmann, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem Wert des freien und gebundenen Blutaminostickstoffes zu dem Gehalt des Blutes an kernhaltigen Zellen; ein Beitrag zur Kenntnis des Blutaminostickstoffes bei verschiedenen Tierarten*. Während beim n. Menschen, Kaninchen, Hammel, Schwein, Ziege, Rind, Hund für Aminostickstoff, freien 6—7,5 mg-%, gebundenen 2—3 mg-%, gefunden werden, betragen bei Huhn, Taube, Ente, Frosch die Werte das 3—4-fache, wie sie beim Menschen nur bei Leukämie gefunden werden. Ebenfalls sind Harnsäure u. arom. Aminosäuren bei den Vögeln erhöht. (Münch. med. Wchschr. 73. 1230—31. Halle, Med. Klinik.) MEIER.

Emmanuel Sterkin, *Zur Frage nach dem Einfluß der Ca^{++} - und K^+ -Ionen auf den Blutzuckerspiegel*. Intravenöse Injektion von $CaCl_2$ u. KCl üben beim Hunde keinen typ. Einfluß auf die Blutzuckerkurve aus, Schwankungsbreite wie bei Normalen. Die Adrenalinhyperglykämie wird weder durch Ca noch K in charakterist. Weise beeinflußt. Gleichzeitige Injektion von $CaCl_2$ oder KCl mit Atropin u. Pilocarpin ändert die Wrkg. nicht. (Biochem. Ztschr. 174. 1—17. Charkow, Lab. f. Patholog. Physiologie.) MEIER.

M. Kalf-Kalif, *Zur Frage der Harnsäureausscheidung beim Hunde und Menschen*. Verss., deren Ergebnisse nicht gestatten, einen bestimmten Zusammenhang zwischen der Intensität der Fäulnis- u. Gärungsprozesse im Darne einerseits u. der Ausscheidung

der Harnsäure andererseits festzustellen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 672—79. Charkow, Hochschule.) HÜCKEL.

R. Rafflin, *Beziehung zwischen Ammoniak und Harnacidität*. Verschiedene Größen, die p_H des Harns mit dem Stickstoffgehalt in Beziehung bringen, z. B.

$$\frac{p_H}{4} + \log \frac{N\text{-Ammoniak}}{N \text{ tot}}; \quad \frac{p_H}{4} + \log \frac{N\text{-Ammoniak}}{N\text{-Harnstoff}};$$

$$\frac{p_H}{4} + \log \frac{N\text{-Formol titrierbar}}{N\text{-Hypobromit titrierbar}}$$

u. für den n. Menschen als konstant in Anspruch genommen werden. schwanken mindestens um 10% beim n., sind bei Epilepsie in n. Grenzen, u. unterliegen zahlreichen Schwankungen, die z. B. von Tageszeit, Mahlzeit, Stundenvol. in unregelmäßiger Weise abhängig sind. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 352—61. Asile St. Anne, Clinique des Maladies mentales.) MEIER.

P. Litwakowskaja, *Zur Frage des Chlorstoffwechsels unter dem Einfluß der Limanprozeduren*. I. Mitt. *Die Ausscheidung der Chloride während „der Badereaktion“ des Organismus*. In Form einer bestimmten systemat. Kur verordnete Bäder beeinflussen bei den Kranken den Mineralstoffwechsel. Bei Kranken, denen ein bestimmtes Sanatoriumsregime verordnet wird, steigt die Chlorausscheidung während der „Bade-reaktion“ im Vergleich der vorhergehenden u. nachfolgenden Liman-Kur-Periode. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 709. Odessa, Biochem. Labor. der Kurortverwaltung.) HÜCKEL.

H. Heinelt, *Die Störungen des Phosphorstoffwechsels*. I. Mitt. *Der Phosphorhaushalt bei Nephritis*. Unter Mitarbeit von **H. Seidel**. Bei 3 Kranken mit chron. Glomerulonephritis zeigte der Ausscheidungswechsel bei Gleichgewicht im Erdalkali-stoffwechsel wiederholt stark negative P-Bilanz. Der intermediäre P-Wechsel zeigte in einem Fall nüchtern eine konstante Erhöhung des anorgan. u. Restphosphors im Serum, zwei Fälle zeigten Anreicherung der säurelöslichen P-Fractionen im Gewebs-substrat der Blutkörperchen. Die Veränderungen im P-Stoffwechsel der untersuchten 3 Fälle werden einheitlich durch eine Anstauung säurelöslicher Fractionen im Gewebe erklärt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 766—85. Greifswald, Medizin. Klinik.) HÜ.

Gaetano Piazza, *Bericht über den Metabolismus zwischen Kohlenhydraten und anorganischem Phosphor*. Die Verss. ergaben, daß durchaus kein Zusammenhang zwischen Hypoglycämie u. Insulinhypophosphatämie besteht. Beide sind voneinander un-abhängig, wenn auch aus gleicher Ursache entstanden. Es besteht keine nennens-werte Vergrößerung in der Ausscheidung des Harnphosphors durch Muskelermüdung. Es fehlt jeder Zusammenhang zwischen geleisteter Arbeit (Glucoseverbrauch) u. Ausscheidung von Harnphosphor. (Arch. Farmacologia sperim. 41. 85—91. Neapel.) GRIMME.

Theodor Brugsch und Jacques Irger, *Über die Ausscheidung des Eisens durch die Galle nach intravenöser und nach oraler Einverleibung von Eisenpräparaten bei ungeschädigter und durch Toluyldiamin geschädigter Leber*. III. Mitt. (Zugleich als Beitrag zur Physiologie und Pathologie der Galle.) (II. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 710; C. 1925. I. 704.) Das Verhältnis von Bilirubin: Eisen in der Hundegalle hält sich angenähert wie 10:1 u. spricht dafür, daß die Formel zutrifft, nach der aus 1 Mol. Hämatin 1 Mol. Bilirubin + 1 Atom Eisen entsteht. Intravenöse Injektion kleiner Eisenmengen führt zu vermehrter Eisenausscheidung durch die Galle, die etwa $\frac{1}{3}$ des intravenös zugeführten Eisens sofort, d. h. innerhalb von 24 Stdn., zur Ausscheidung bringt. Das Verhältnis von Bilirubin: Eisen in der Galle wird nicht bei intravenöser Eiseninjektion geändert, obgleich die Galle relativ wie ab-solut mehr Eisen enthält. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 625—36. Berlin, II. med. Klinik der Charité.) HÜCKEL.

Hans Völker, *Zur Wirkung des Morphiums auf den Eiweißstoffwechsel*. Durch Morphium wird die Stoffwechselerhöhung u. Vermehrung des Rest-N im Blute nach Fütterung mit 225 g Fleisch beim Hunde verzögert, dies beruht auf einer Hemmung der Magenentleerung, bei Fütterung ins Duodenum ist kein Einfluß des Morphins auf die genannten Veränderungen vorhanden. (Biochem. Ztschr. **174**. 55—67. Hamburg, Pharmakolog. Inst. St. Georg.) MEIER.

S. M. Neuschloß, *Untersuchungen über die Kaliumbindung in der Kammermuskulatur und ihre Bedeutung für die Herzfunktion*. Der n. Gehalt an K in der Herzkammermuskulatur der südamerikan. Kröte beträgt 0,20—0,25%. Bei Durchströmung mit K-freier Lsg. tritt K aus, je höher der Ca-Gehalt der Lsg. ist, desto mehr mit diastol. Herzstillstand. Bei Ca- u. K-haltiger Durchströmungsl. führt Überwiegen von Ca zu systol. Stillstand mit Erhöhung des K-Gehalts der Muskulatur, Überwiegen von K zu diastol. Stillstand mit herabgesetztem K-Gehalt des Muskels. Die isolierte Herzspitze verhält sich wie Skelettmuskel, Kontraktur in isoton. KCl-Lsg. Diastol. Stillstand durch Acetylcholin $\text{HCl } \frac{1}{1000000}$ bewirkt Abnahme von Gesamt-K u. gebundenem K. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **213**. 19—39. Rosario [Argentinien], Physiol. Inst.) MEI.

S. M. Neuschloß, *Über die Bedeutung der K-Ionen für den Tonus des quergestreiften Skelettmuskels*. V. Mitt. *Die tonische Komponente des Strychnintetanus und ihre Beeinflussung durch peripher angreifende Agenzien*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **207**. 37; C. 1925. I. 1504.) Strychnininjektion erhöht den Gehalt an gebundenem K in der Skelettmuskulatur der Kröte unabhängig von Eintritt von Krämpfen, z. B. bei vorheriger Injektion von Curare, die Erhöhung durch Strychnin wird durch Atropin gehemmt. Elektr. Reizung läßt den Gehalt an gebundenem K unverändert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **213**. 40—57. Rosario, Physiolog. Inst.) MEIER.

S. M. Neuschloß, *Über die Bedeutung der K-Ionen für den Tonus des quergestreiften Skelettmuskels*. VI. Mitt. *Über den Einfluß von Elektrolyten der Spülflüssigkeit auf den Gehalt der Muskeln an gebundenem Kalium*. (V. vgl. vorst. Ref.) Hypoton. Lsgg. erhöhen den Gehalt an gebundenem K in der Skelettmuskulatur, hyperton. setzen ihn herab, in elektrolytarmen Lsgg. behalten die Muskeln n. Gehalt. Bei Abwesenheit von K u. Ca tritt ein Teil des gebundenen K aus, K- u. Ca-Ggw. wirken in bestimmtem Verhältnis nicht, Erhöhung von K über diesen Wert bewirkt Vermehrung, von Ca Herabsetzung. Alle Änderungen treten nur beim gereizten Muskel ein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **213**. 47—57.) MEIER.

S. M. Neuschloß und **Kurt Walter**, *Über die Bedeutung der K-Ionen für den Tonus des quergestreiften Skelettmuskels*. VII. Mitt. *Über die physikochemischen Bedingungen der Ionenbindung an hydrophile Gele*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Gelatine (Aschegehalt 0,1%) mit Kaliumphosphat geschmolzen enthält nach dem Erstarren K in verschiedener Form gebunden. Ein Teil (frei diffusibel) tritt bei Einbringen der Gallerte in H_2O oder Nicht-elektrolytlsg. aus, ein anderer Teil (nur auf der alkal. Seite des isoelekt. Punktes, salzartig gebunden, dissoziiert) tritt aus bei Eindringen in Salzlsg. durch Austausch mit den Ionen der Lsg. Ein Rest bleibt zurück, der abhängig vom pH des Phosphats beim Schmelzen mit der Gelatine ist, Maximum bei $\text{pH} = 10$, Minimum bei 4,7, das daraus errechnete Verbindungsgewicht der Gelatine wäre bei $\text{pH} = 10$ 15600, bei $\text{pH} = 4,7$ (isoelekt. Punkt) 195000. Außerdem ist der Gehalt an fest gebundenem K abhängig von der gleichzeitigen Ggw. anderer Ionen, so daß quellungsfördernde ihn erhöhen, quellungsberabsetzende ihn vermindern. Sind beim Schmelzen andere Kationen vorhanden, so ersetzen sie das Kalium. Die salzfrei geschmolzene Gelatine nimmt nach Erstarren in K-Salzlsg. gebracht kein K als fest gebunden auf, sondern alles aufgenommene bleibt durch andere Salze ersetzbar. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **213**. 58—73.) MEIER.

B. Stuber und **A. Nathansohn**, *Klinische Magenstudien*. II. (I. vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. **150**. 60; C. 1926. I. 1868.) Bei den angewandten *Histamin*dosen (1—4 mg)

ist die Höhe der HCl-Sekretion abhängig von der Größe der Gabe, wobei das Optimum der Dosis verschieden hoch liegt. Bei Überschreiten dieses Optimums kann die Acidität wieder sinken. Die durch Histamin verursachte Steigerung der Magensaftacidität kann durch *Adrenalin* subcutan u. *Atropin* intravenös unbeeinflusst bleiben, muß aber nicht. Im übrigen patholog.-klin. Befunde. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 151. 293—310. Freiburg i. Br., Med. Klin.)

WOLFF.

P. György und **H. Röthler**, *Über Bedingungen der autolytischen Ammoniakbildung in Geweben. II. Mitt. Beeinflussung der Ammoniakbildung durch Aminosäuren und andere N-haltige Substanzen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 170. 359; C. 1926. I. 160.) Meer-schweinchenleberbrei zeigt in n. Phosphat u. Lactatpuffern bei 37° unter Zusatz von einigen Tropfen CHCl_3 in saurem Milieu bei Zugabe von Aminosäuren (Glykokoll, Leucin, Cystin, Glutaminsäure, Glutathion, Arginin, Histidin, Alanin) u. Hämoglobin, Harnsäure, Pepton, Ergotamin, Globulin, Hemmung oder geringe Steigerung der autolyt. NH_3 -Bildung, bei alkal. Rk. Abnahme der Hemmung oder Steigerung beträchtliche bei Pepton u. Cystin + Glutaminsäure, stärkste bei Histidin. (Biochem. Ztschr. 173. 334—47. Heidelberg, Kinderklinik.)

MEIER.

W. Arnoldi und **R. Roubitschek**, *Der Einfluß der Glaubersalzwässer auf Leber-krankte.* In Wasser gel. Karlsbadersalz übt per os einen nachhaltigen u. energ. Einfluß auf den Bilirubin- bzw. Farbstoffgehalt des Blutplasmas aus, indem ein erhöhter oder n. Blutfarbstoffgehalt auf n. oder unternormale Werte gesenkt wird. (Münch. med. Wchschr. 73. 1106—07. Berlin, II. Medizin. Klinik d. Charité.)

HÜCKEL.

Ernst Wiechmann und **M. Dominick**, *Über das Verhalten intravenös einverleibten Glykokolls beim Normalen und beim Diabetiker.* Nach intravenöser Zufuhr von Glykokoll wird bei Gesunden der Ausgangswert im NH_2 -N-Gehalt des Blutes viel schneller wieder erreicht als bei schweren Diabetikern. Vermutlich ist bei Diabetikern die Absorptionsfähigkeit der Gewebe für Aminosäuren herabgesetzt. Wird den Diabetikern vor der Glykokollinjektion Insulin injiziert, so wird der Nüchternwert schneller als beim Normalen wieder erreicht. Beim Gesunden kommt es in zahlreichen Fällen im Anschluß an die der Glykokollinjektion folgende Erhöhung zu einem Absinken des NH_2 -N-Spiegels unter den Nüchternwert, ebenso beim Diabetiker nach vorheriger Insulininjektion. Folgt beim Gesunden der 1. Glykokollinjektion in kurzer Zeit eine 2., so ist der Anstieg des NH_2 -N-Gehaltes im Blut nicht so hoch wie nach der 1. Injektion. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 151. 350—60. Köln, Univ.)

WOLFF.

Thomas C. Jaleski, *Studien über Beziehungen zwischen Geschmack und chemischer Konstitution.* Kurzer Bericht über Beobachtungen in der *Barbitursäurereihe*. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 461—63. Butler University, Indianapolis.)

ROJAHN.

E. E. Ecker und **A. Rademaekers**, *Untersuchungen über den Einfluß bestimmter Giftstoffe in Bakterienkulturen auf die Bewegung des Darmes. I. Der Einfluß löslicher Giftstoffe junger Kulturen von Bacillus paratyphosus B.* Filtrate derartiger Kulturen bewirken nach intravenöser Injektion bei Kaninchen häufig ausgesprochenen Durchfall. An Dünndarmabschnitten des lebenden Tieres in situ wurde außer einem auch nach Injektion von steriler Bouillon feststellbaren geringem Tonusanstieg der Längsmuskeln mindestens 10 Min. später ein sehr starker schrittweiser Anstieg des diastol. u. systol. Tonus beobachtet, der wenigstens 2 Stdn. anhielt. Dabei geht mit der Erregung der Längsmuskeln auch eine solche der Ringmuskulatur einher. Isoton. Mg-Salzlsgg., dem Bade zugefügt, ließen die Muskeln wieder erschlaffen. In Urethananästhesie treten die Durchfallerscheinungen nicht ein, zuweilen aber nach dem Verschwinden der anästhesierenden Wrkg. (Journ. Exp. Med. 43. 785—95. 1 Tafel. Cleveland, Western Reserve Univ.)

SPIEGEL.

Wilhelm Blume, *Über die erregbarkeitssteigernde und lähmende Wirkung einiger Narkotika auf das Rückenmark der dekapitierten Katze.* (Vgl. S. 461.) Die Ausschläge beim homolateralen Beugereflex werden durch intravenöse Injektion kleiner Mengen

A., Ä., Methylenchlorid in Ringerlsg. gesteigert. CHCl_3 u. Heptylalkohol zeigen fast immer nur Absinken der Zuckungshöhe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 114. 156—69. Bonn, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

Wilhelm Stross, *Untersuchungen über die Wirkungsweise einiger Analeptica*. I. Mitt. *Cardiazol*. Die Wrkg. des Cardiazols besteht vor allem in einer Blutdruck-erhöhung durch Erregung des Vasomotorenzentrums, am n. Säugerherzen nur Schä-digung, am n. Froschherzen Vaguslähmung. Nach Schädigung des Herzens wirkt Cardiazol fördernd, u. zwar auf Schädigung durch Ermüdung, Vorhofsdehnung, Chloral-hydrat, Chinin, Campher, Ca-Mangel, As_2O_3 in gleicher Weise ähnlich wie Coffein u. Adrenalin, aber schwächer. Die Gesamtwrkg. ist also von der des Camphers deutlich verschieden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 114. 177—205. Prag, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

M. Siebner, *Über Cardiazol*. Mitteilung zweier Fälle, in denen das Cardiazol bedrohliche Zustände des Kreislaufes u. der Atmung beseitigte. (Münch. med. Wehschr. 73. 1068—69. Stuttgart, Marienhospital.) HÜCKEL.

Seeliger, *Erfahrungen mit Hexeton*. (Therapie d. Gegenwart 67. 238—39. Freiburg, Chirurg. Klinik.) HÜCKEL.

Leo Pollak und **Walter Robitschek**, *Über die therapeutische Verwendbarkeit des Ephedrins in der inneren Medizin*. *Ephedrin*, das auch per os verabfolgt werden kann, hat sich für die Behandlung des Asthma bronchiale als recht brauchbares Mittel erwiesen. (Wien. klin. Wehschr. 39. 753—54. Wien, Krankenhaus Wieden.) HÜCKEL.

F. Lasch und **A. Perutz**, *Bemerkungen zu der Arbeit von St. K. Mayer, Mainz: „Pharmakologische Notizen über saponinhaltige Antiluetica.“* (Vgl. Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 1; C. 1926. I. 3085.) Prioritätsfragen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 499. Wien, Biol. Abt. d. Pharmakognost. Inst.) MEIER.

A. W. Forst, *Über die uteruswirksamen Substanzen im Mutterkorn*. Durch Per-kolation mit Aceton/W. oder A./W.-Gemisch 1:1 lassen sich sämtliche uteruswirk-samen Bestandteile frei von fetten Ölen extrahieren. Nach Abdest. (30—45°/12 mm Hg) von Aceton bzw. A. fällt der Alkaloidanteil aus, während die Amine u. Acetylcholin in der wss. Lsg. bleiben. Alkaloidanteil wird unter Zurücklassung unwirksamer Ver-unreinigungen in CHCl_3 gel., wird durch Versetzen mit Ä. von dunkelgefärbten Prodd. befreit, mit W. ausgeschüttelt, dann die CHCl_3 -Ä.-Lsg. mit k. gesätt. Sulfanilsäurelsg. aus-geschüttelt, von Ä. befreit, mit 10% Na_2CO_3 gefällt, abfiltriert. Weiße amorphe Stoffe, ll. in A., Aceton, Eisessig, CHCl_3 , Ä. nicht immer ganz. F. des Gemischs nach Umfällen 180—185°, Schwankung 170—190° selten. In dem Gemisch wird Ergotoxin u. Ergo-tamin nachgewiesen, pharmakolog. Alkaloidanteil gleiche Wrkg. wie Ergotamin. Gehalt an Rohextrakt bei verschiedenem Mutterkorn schwankt von 0,008—0,082%. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 114. 125—36. München, Pharmakol. Inst.) MEIER.

Leusser, *Über Gitapurin*. Auch die Anwendung des Gitapurins verdient solche Vorsicht wie die anderen Digitalispräparate. (Münch. med. Wehschr. 73. 992—93. Kissingen, Sanatorium „Villa Thea“.) HÜCKEL.

Aba Sztankay **Elder von Hermány**, *Über das Theobromincalcium-Calcium-saccharat*. Ein neues Theobrominpräparat. $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} =$ Mol.-Gew. 832,46. Vf. empfiehlt als ll. Präparat das obige von der Firma Chemisch-pharmazeutische Fabrik A.-G. „Labor“ in Budapest hergestellte Doppelsalz. Nach angestellten pharmakodynam. Unterss. setzt es den Blutdruck herab, erhöht die Arbeitsfähigkeit des Herzens, sowie die Abscheidung des Harns usw. Dosis 0,1—0,15 g. Es soll mit seinen 42,77% Theobromin intensiver als das 47,38% Theobromin enthaltende Diuretin wirken. Die oben angegebene Zus. wird nicht durch Zahlen belegt. (Pharm. Zentrallhalle 67. 113—15. Debreczen [Ungarn].) ROJAHN.

E. Herzfeld und **E. Mosler**, *Pilocarpinwirkung und Elektrokardiogramm bei nor-malen, thyreoidierten und thyreoidectomierten Meerschweinchen und Kaninchen*. Die

durch Pilocarpin hervorgerufenen Änderungen der Herzstätigkeit sind bei schilddrüsen-gefütterten Meerschweinchen bei kleineren Dosen Pilocarpin stärker als bei den n. Schilddrüsenlose Kaninchen verhalten sich wie n. Tiere. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 114. 170—76. Berlin, III. Med. Klinik.) MEIER.

W. Weimann, *Zur pathologischen Anatomie der akuten und chronischen Morphin-
vergiftung*. Die Organveränderungen nach Morphinvergiftung an Tieren u. Mensch werden besprochen. Die Wrkg. wird bei akuter Vergiftung als direkte degenerative Zellschädigung im Gehirn, parenchymatösen Organen, Herz, aufgefaßt, wozu chron. durch Gefäßblähmung hervorgerufene sekundäre Nekrosen mit Verfettung kommen. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 8. 205—19. Berlin, Gerichtsärztl. Inst.) MEIER.

Konrad Baade, *Zur Frage der Abhängigkeit von Giftwirkungen vom physikalisch-
chemischen Zustand von Zellen*. Die Resistenzveränderungen u. Volumenänderungen roter Blutkörperchen bei der Hypotoniehämolyse werden in NaCl, Ringer- u. Phosphat-lsg. bei Zusatz von Nicotin, Histamin, Pilocarpin, Cocain, Novocain, Urethan, Morphin, Veratrin, Strophanthin, Strychnin, Coffein, Phenol, Atropin, Ä., A., CHCl₃ untersucht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 114. 137—55. Göttingen, Pharmakol. Inst.) MEIER.

Dollinger, *Über Leuchtgasvergiftungen. (Wiederbelebungsversuche an Tieren mit
Lobelin.)* Verss. über Wiederbelebung mit Leuchtgas vergifteter Tiere lassen zwar noch kein vollkommen abschließendes Urteil zu, doch ging die Wiederbelebung bei Injektionen mit Lobelin rascher vor sich als bei bloßer Anwendung von künstlicher Atmung. Auch bei Behandlung gasvergifteter Menschen dürften damit Erfolge zu erwarten sein. (Gas- u. Wasserfach 69. 561—66.) HÜCKEL.

Hugo Sternberg, *Kupfersalzvergiftung als Krankheitsgrund der akuten und chronischen
Magen- und Darmkatarrhe*. Der dauernde Gebrauch schlecht verzinnter Kupfergeschirre im Haushalt kann infolge Vergiftung mit irgendeinem Kupfersalz zu Magen- u. Darmkatarrhen Anlaß geben. (Zentralblatt f. inn. Med. 47. 649—56.) HÜCKEL.

R. A. Feldhoff, *Über die Gefährlichkeit des Arbeitens mit Quecksilber*. (Vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. 39. 461; C. 1926. I. 3214.) Vf. berichtet über seine Erfahrungen als Leiter einer Hg-Präparatenfabrik in Italien. (Chem.-Ztg. 50. 568. Hamburg.) JU.

Gustav Haber, *Die Gefährlichkeit der Amalgamfüllung*. Vf. nimmt vom Standpunkt des Zahnarztes aus Stellung gegen die Ausführungen STOCKS (S. 1070), indem er sich auf die Unterss. WITZELS („Das Füllen der Zähne mit Amalgam“) stützt. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 905—07. Berlin.) JUNG.

L. Sterner-Rainer, *Zur Frage der Gefährlichkeit der Amalgamplomben*. Sachgemäß aus Zinnsilberspänen hergestellte Amalgamfüllungen können keine Gefahr bilden. Gealterte Späne nehmen weniger Hg auf als frische. In einer erhärteten Füllung ist kein freies Hg vorhanden. An offen aufbewahrten Amalgamresten konnte auch nach längerer Zeit kein Gewichtsverlust festgestellt werden. Die Verflüchtigung von Hg bei den Verss. STOCKS ist durch das Vakuum hervorgerufen worden. Wäre die Verflüchtigung so groß, würde eine Plombe in einem Jahr frei von Hg u. zerfallen sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 907—08. Wien.) JUNG.

J. Geppert, *Zur Frage vom gesundheitsschädlichen Bohnerwachs*. Vf. isolierte aus dem Bohnerwachs zwei verschiedene Lösungsmittel u. zwar *Tetralin* u. ein dem *Terebin* (Sangajol) ähnliches Präparat. Die einmalige längere Einatmung relativ starker Tetralindämpfe ist zwar ungefährlich, ruft aber Grünfärbung des Urins hervor. Beim Sangajol dauert es beim Kaninchen 20 Minuten, bis Herz- u. Atemblähung eintreten. Es ist zu widerraten, in einem Zimmer zu schlafen, das intensiv nach Bohnerwachs riecht. (Dtsch. med. Wehschr. 52. 1080—88. Gießen, Pharmakolog. Institut.) HÜ.

B. v. Issekutz und **F. v. Végh**, *Über Arsengewöhnung*. Die Herabsetzung der Toxicität peroral zugeführten, festen As₂O₃ beruht darauf, daß die Reizung der Schleimhaut, die primär die Lsg. u. Resorption erhöht, mit der Zeit verschwindet. In Lsg.

zugeführtes As_2O_3 bleibt ebenso tox. wie vorher. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 114. 206—17. Szeged, Pharmakol. Inst.) MEIER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Tschirch, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der galenischen Pharmazie*. Vf. tritt dafür ein, daß *Extrakte* u. *Tinkturen* glykosidhaltiger Drogen aus frischen Pflanzen bereitet werden, die zunächst zwecks Stabilisierung der „Primärkolloide“, in ganzem Zustande dem Dampfe von sd. A. ausgesetzt, dann zerkleinert u. extrahiert werden sollen. *Extracta spissa* sollten wegen der beim Eindampfen stattfindenden Zers. im Arzneibuch gestrichen werden. Bei alkaloidhaltigen Drogen ist Heranziehung frischer Pflanzen nicht notwendig, ja oft nicht einmal vorteilhaft. — *Ranzigwerden* der medizin. gebrauchten Fette u. Öle drängt man dadurch zurück, daß man durch Erhitzen entwässert, hierdurch gleichzeitig die fettspaltenden Lipasen „abtötet“, u. nach Behandeln mit geglühtem Na_2SO_4 noch h. in lichtdichte gut verschlossene Tongefäße füllt. — Bei *Tinkturen* sind die Ballaststoffe zu entfernen. — Die nach dem neuen Verf. aus frischen Pflanzen hergestellten Extrakte u. Tinkturen müssen erst, um eventuelle Vergiftungen zu vermeiden, klin. pharmakolog. geprüft werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 713—17. 1925. Bern.) ROJAHN.

B. Saiko-Pittner, *Die chemischen Vorgänge in der Jodtinktur*. Übersicht über die wichtigsten Arbeiten. (Pharm. Presse 31. 210—12.) ROJAHN.

A. C. Abraham und **J. Rae**. *Der Morphinverlust in gepulvertem Opium bei der Aufbewahrung, seine Ursachen und Verhütung*. Vf. stellten fest (vgl. Pharmaceutical Journ. 111. 28; C. 1923. IV. 514), daß gepulvertes Opium beim Aufbewahren unter Luftzutritt einer fortschreitenden Änderung des Morphingehaltes unterliegt. Wurde jedoch das Pulver 2 Stdn. auf 98—100° erhitzt u. in gut verschlossenen Gefäßen aufgehoben, so blieb im Laufe von 21 Monaten der Gehalt konstant. Daraus wird auf Ggw. einer Peroxydase geschlossen, für die der Name „*Opiase*“, vorgeschlagen wird. — Besprechung der Morphin-Best. nach der B. P. u. Abänderungsvorschläge. (Pharmaceutical Journ. 117. 3—5. 32—34.) ROJAHN.

L. Rosenthaler, *Versuche über das Verhalten von Schwermetallsulfiden zu Schwermetallsalzen bei Gegenwart von Weingeist*. Vf. stellte fest, daß die Umsetzung der Sulfide mit Salzen bei Ggw. von A. in allen Fällen, in denen eine sichere Beobachtung durchgeführt werden konnte dieselbe ist wie in wss. Lsg. Geprüft wurde die Wechselwirkung zwischen ZnS , Ag_2S , Bi_2S_3 , CuS , HgS , CdS , PbS u. den Acetaten von Cd , Cu , Pb , Bi , $Subnitrat$, $AgNO_3$ u. $HgCl_2$. (Pharm. Zentralhalle 67. 417—20. Bern.) ROJAHN.

Carl Stainier, *Über glycerinphosphorsaures Calcium*. An verschiedenen Mustern von *glycerinphosphorsaurem Ca* wurde festgestellt, daß dasselbe sich auch in viel W. nicht völlig löst, sondern einen Rückstand, wahrscheinlich ein bas. Salz, hinterläßt. Im Handel finden sich Lsgg. mit der Bezeichnung „50%ig. Lsg. von glycerinphosphorsaurem Ca“. Sie sind sirupös, stark sauer u. in W. klar l. Die analyt. Unters. einer solchen Lsg. ergab jedoch, daß sie nur 17% glycerinphosphorsaures Ca, außerdem 26—29% freie Glycerinphosphorsäure enthielt, welche letztere zweifellos die Löslichkeit in W. bewirkt. Ein solches Prod. verdient demnach obige Bezeichnung nicht u. ist pharmazeut. da nicht brauchbar, wo glycerinphosphorsaures Ca verlangt wird. (Journ. Pharm. de Belgique 8. 535—36. Lüttich, Univ.) LINDENBAUM.

R. Wolter, *Betilon, eine neue Benzylverbindung*. Na-Salz des Schwefelsäurehalb-esters des mandelsauren Benzyls. $C_6H_5 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot OSO_3Na \cdot H_2O$; F. gegen 106°, zers. sich bei 200°. Weiße geruchlose bittere Schuppen, l. in W., A. u. Aceton mit neutraler Rk. Wird aufgespalten durch h. verd. HCl in *Mandelsäure*, *Benzylalkohol* u. H_2SO_4 , durch k. 50-n. NaOH in 30 Minuten in *Benzylalkohol* u. *Mandelschwefelsäure*. Zur Identifizierung geeignet ist das Ba-Salz; glitzernde breite Nadeln, kristallisiert

mit $6H_2O$, F. 90° , ll. in W., k. A. u. Aceton. Brucin- u. Strychninsalze fallen aus W. ölig, krystallisieren gut aus A. Betilon wirkt Blutdruck senkend. Indikationen: Übermäßige Darmperistaltik, Pylorospasmus, spastische Obstipation u. kolikartige Erscheinungen, Dysmenorrhöe, Asthma, Angina pectoris. Darreichung: 3—4-mal täglich 0,25—0,5 g. Fabrikant: Auguste-Viktoria-Apotheke, Berlin SW. 11. (Pharm. Ztg. 71. 923. Berlin.) ROJAHN.

Paul Pfeiffer und Olga Angern, *Verbindung aus Pyramidon und Volantal*. Vf. stellen fest, daß 1 Mol. Pyramidon mit 1 Mol. Volantal (Urethan des Trichloräthylalkohols) eine aus Lg., A., oder W. gut krystallisierende, scharf bei $75-76^\circ$ schmelzende Molekülverb. bildet. Durch Schütteln mit 10%ig. HCl tritt Aufspaltung ein. Die Verb. kommt demnächst durch die I. G. Farbenindustrie, Leverkusen, unter dem Namen *Compral* in den Handel. (Pharm. Ztg. 71. 294. Bonn, Chem. Univ.-Inst.) ROJ.

C. Massatsch, *Beitrag zur Eisenfrage unter besonderer Berücksichtigung des sogenannten Nahrungsmittleisens*. Vf. kommt nach eingehender Unters. des *Eisentropons* zu dem Schluß, daß dieses entgegen der Angabe des Erzeugers das Fe lediglich als anorgan. Oxyhydrat, fixiert durch Adsorption an Lupinenmehl, enthalte. (Pharm. Ztg. 70. 1790—91. 1925. 71. 58. Charlottenburg.) ROJAHN.

Troponwerke Dinklage und Co., Köln-Mülheim, *Beitrag zur Eisenfrage unter besonderer Berücksichtigung des Nahrungsmittleisens. Bemerkungen zur Veröffentlichung von C. Massatsch*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Firma weist die wegen angeblich falscher Bezeichnungsweise der im *Propon* enthaltenen Fe-Verbb. erhobenen Vorwürfe zurück. Lupinenmehl wird zur Herst. nicht verwendet. (Pharm. Ztg. 71. 39—40. Köln-Mülheim.) ROJAHN.

C. A. Rojahn und G. Lemme, *Alvitol* (Chem. Fabrik MAX HAHN A.-G., Berlin SW. 68), Tabletten enthalten entgegen der Deklaration etwa 50% $ZnSO_4$, 30% Alumen ustum, 20% Acid. boricum; mit geringen Mengen Methyl. salicyl. parfümiert. (Apoth.-Ztg. 40. 1182. 1925. Braunschweig.) ROJAHN.

Aufrecht, *Untersuchung neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. Ayrtton's improved Malt Extrakt with Cod Liveroil* (AYRTON, SAUNDER and Co., Ltd. Mf. Chemists, Liverpool); nach Lebertran riechende, dunkelbraune, zähfl. M. Enthält in %: W. 14,72, N-Substanz 5,88, Fett (Ätherextrakt) 2,07, Zucker (als Maltose berechnet) 67,3, sonstige N-freie Stoffe 8,46, Asche 1,57. — *Dr. Köthners Radium-Simson-Haarwasser* (J. F. SCHWARZLOSE Söhne, Berlin NW.), wss. alkoh. aromatisierte Lsg. von β -Naphthol u. einer S-haltigen Substanz (Keratin?). Ra-Gehalt 5,6 Macheeinheiten je Liter. — *H. Ungers antiseptische, leicht lösliche Hämorrhoidal-Suppositorien Marke „SO“* (H. UNGER, Berlin NW.) Zäpfchen 1,2 g: Cacaobutter, ZnO , bas. Bi-Gallat, Perubalsam. (Pharm. Ztg. 71. 59. 1925. Berlin.) ROJAHN.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Arbaxal-Tabletten* (Apotheker WILH. HÜBNER, Magdeburg-Neustadt, Lübeckerstr. 116), laut Angabe Arbutin, Salol u. Hexamethylentetramin. Als Blasenantiseptikum. — *Cholecystetten* (H. WELTER, Cassel), je 0,5 g Cholecystin u. 0,02 g Papaverinhydrochlorid. Gegen Erkrankung der Gallenwege. — *Elektren-Pillen* (H. STERNBERG, Chem. Fabrik, Dresden 34, Wehlener Str. 34), laut Angabe Keimdrüsenhormone an Vitamine gebunden unter Vermeidung von Thyreoidin u. Adrenalin. Als Entfettungsmittel. *Haemosan* (Apotheker SÄHRIG u. Co., in Firma „Haemosan“ G. m. b. H. in Striegau 109), soll „sowohl die Bestandteile des Blutes, als auch nervenstärkende u. knochenbildende Substanzen in leicht assimilierbarer Form u. in konz. Menge“ enthalten. — *Huhnfrei* (C. SCHMITTER u. Co., Chem. pharmaz. Fabrik, Berlin-Wilmersdorf), Bezeichnung für Salicylkollodium mit Extr. Cannabis, das bekannte Hühneraugenmittel. — *Neues Antigen* (Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. SCHERING, Berlin) abgetötete Tuberkelbacillen, die 1—2 Wochen bei 60° geschüttelt werden. In Lsg. 1:10. Zur serolog. Diagnostik der Tuberkulose. — *Topovakzine* (Citron [?]), polyvalenter Impfstoff, der durch

mehrmalige Filtration u. Reinfektion einer Staphylokokkenkultur erhalten wird. Als Hilfsmittel des jeweiligen chirurg. Eingriffs bei infektiösen Prozessen, auch bei Erysipel. Die Verbände werden mit Topovakzine getränkt. — *Trypsogen-Tabletten* (CARNRICK, New York), sollen je 0,3 mg Goldbromid u. Arsenbromid sowie proteo- u. lipolyt. Fermente enthalten. — *Valupin* (Bassol-Werk, Gießen), laut Angabe: 1,4% 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, 0,56% Na-Diäthylmalonylureid (= Veronal Na) Humulus-Lupulus, Valeriana, Avena sativa in homocopath. Verdünnung u. 15% Geschmacksstoffe. Als Schlafmittel. — *Yeast-Vite* (*Irvings Hefe-Vitamin-Tabletten*) (Irvings Yeast-Vite Laboratories, London), enthielt nach Unters. von C. A. ROJAHN in %: Hefe 31, W. 6,65, NaHCO₃ 25,2, NH₄Br 8,9, Phenolphthalein 4,4, Pyramidon 15,5, Sand u. Füllstoffe 8,2. Hefe ist nicht mehr gärfähig. Gegen viele verschiedene Krankheiten angepriesen. (Pharm. Zentralhalle 67. 423—24.) ROJAHN.

H. Oestermann, *Über die Schafräude, ihre Bekämpfung und die Zusammensetzung verschiedener ausländischer Bekämpfungsmittel*. Am besten scheint sich Begasung mit SO₂ zu bewahren. Benutzt werden ferner: As-, Tabak-, Kresol- u. Schwefelkalkbäder. Vf. führt die Zus. (in %) einiger ausl. Badesubstanzen („Dips“) an: *Coopers-Sheep-Dipping-Powder*. H₂O 9,7, Gesamt-S 58,0, Arsensulfid 5,0, As₂O₃ 20,0, Soda 5,5. — *Capex Dips*: Ca 4,5, Gesamt-S 14,3, H₂O 76,7. — *Macdonalds Sheep Dip*: H₂O 20,0, Phenole u. Kresole 44,0, Harzsäure 27,5, Asche 8,8. — *Little's Dip*: H₂O 7,5, Teeröle 56,8, Phenole 14,9, Harzsäure 9,7, Asche 5,0. — *Springbock*: H₂O 10,0, Teeröle 36,4, Phenole 20,6, Harzsäure 28,5, Asche 3,5. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 65. 671—73. 1925. Hersfeld.) ROJAHN.

L. Zakarias, *Die Kolloidsaltherapie und die Kolloidkosmetik*. Vf. bespricht die Wirksamkeit u. die Anwendungsmöglichkeit der von ihm in die Therapie eingeführten *Kolloidsalbe „Physiol“*. (Pharm. Zentralhalle 66. 831—32. 1925. Prag.) ROJAHN.

J. J. Hofman, *Unguentum wilkinsonii*. Besprechung von 21 Vorschriften für diese Krätzealbe. (Pharm. Weekblad 63. 830—35.) ROJAHN.

Theodor Canzler, *Suppositol, eine gute Suppositorienmasse*. Das von Firma FRITZ WETZ, Hamburg-Wilhelmsburg, hergestellte Präparat vom F. 31,2—31,7 besteht, wie aus den mitgeteilten Kennzahlen hervorgeht, aus *Kokosöl*, dem durch unbekanntes Verf. die niederen Fettsäureglyceride entzogen sind, wodurch der F. erhöht wurde. Es dient als Ersatz für das leicht ranzig werdende Kakaoöl. (Apoth.-Ztg. 40. 1207—08. 1925.) ROJAHN.

H. Eschenbrenner, *Suppositol*. Vf. bestätigt die Befunde von CANZLER (vgl. vorst. Ref.) Er warnt vor längerer Aufbewahrung von Suppositorien mit wss. Extraktlsg., da sie infolge Bakterienwrkg. bald ranzig werden. (Pharm. Ztg. 70. 1791—92. 1925. Hamburg.) ROJAHN.

Ernest R. Jones, *Zubereitungen für die Zähne. Zahnpulver, -pasten u. -wasser*, Zus., Herst. u. Handel. (Bull. Pharmacy 40. 278—81. Detroit.) ROJAHN.

Hans Schwarz, *Eine amerikanische Zahnpaste*. Angabe der Zus. der „*Kolynos*“-Paste der *Kolynos Company*, New Haven, deren Brauchbarkeit erläutert wird. (Dtsch. Parfümerieztg. 12. 176—77. Zahntechnische Reform 30. Nr. 11.) HELLER.

Karl Süpfle, *Über den Mechanismus der Desinfektionswirkung von Chlorkalk und von Chloramin-Heyden*. Beide Stoffe haben gleichartigen Wirkungsmechanismus. Gegenüber den bekannten Nachteilen des Chlorkalks hat das Chloramin den Vorteil konstanter Zus., ca. 25% wirksames Cl im Rein-Chloramin, 20% im Roh-Chloramin, großer Haltbarkeit auch in wss. Lsg. (selbst in offenen Gefäßen 6 Tage unverändert), klarer oder nur leicht getrübt Lsgg., namentlich beim reinen Prod. Die Rk. der 1%/ig. Lsg. wurde zu p_H = 8,0 gefunden gegen 8,9—9,4 bei Chlorkalk. (Arch. f. Hyg. 97. 176—82. München, Univ.) SPIEGEL.

3-Amino-4-oxybenzol-1-carbonsäuremethylesters gelbe Krystalle, F. 221—222° unter Zers., — Pikrat des *p*-Aminobenzoesäureäthylaminoäthylesters gelbe Krystalle, F. 133 bis 134°, — Pikrat des *p*-Aminobenzoesäure-*n*-butylaminopropylesters gelbe Krystalle, F. 85—88°. Die Pikrate besitzen gleichzeitig *antisept.* u. *anästhesierende Wrkg.* u. finden therapeut. Verwendung gegen *Verbrennungen* oder andere *Verletzungen der Haut.* u. zwar in Form von öligen Suspensionen oder von Salben. Eine geeignete *Salben-grundlage* erhält man z. B. durch Vermischen von weißem Wachs, Paraffin, Mineralöl, W. u. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Hierzu gibt man 1% des bzgl. Pikrats u. verreibt zu einer homogenen gelben M. (E. P. 230 089 vom 27/2. 1925, ausg. 29/4. 1925. A. Prior. 27/2. 1924. Can. P. 249 058 vom 28/4. 1924, ausg. 28/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Bernadotte Goulet, Montréal, Quebec, Canada, *Heilsalbe*, bestehend aus gesalzenem Hammeltalg, Bienenwachs, reinem A., Ricinusöl, Olivenöl, Fichtenharz, etwas Rosenöl u. H_3BO_3 . (Can. P. 252 068 vom 27/9. 1924, ausg. 28/7. 1925.) SCHOTT.

G. Analyse. Laboratorium.

W. Lampe und R. Rössler, *Einfache Mischvorrichtungen für Wasserbäder.* Durchblasen von Luft durch ein U-förmig gebogenes Rohr mit an der Krümmung befestigtem Querstück hebert das W. vom Boden über die Oberfläche. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 114. 252—54. Wien, Pharmakol. Inst.) MEIER.

K. Hebbeler, *Aktivin in der Filtertechnik.* Vf. empfiehlt *Aktivin* zur Sterilisierung von Filtereylindern u. Zubehörtteilen. Auch von Serum u. Organpräparaten verstopfte Filter können durch Behandlung mit *Aktivin* wieder durchlässig gemacht werden. (Chem.-Ztg. 50. 578. Celle.) JUNG.

L. Dunoyer, *Bemerkungen über Hochvakuumpumpen und ihre Benutzungsweise. Kondensationspumpen mit mäßigem Vorkuum.* Theorie u. Unters. der Arbeitsweise der in einer früheren Mitteilung beschriebenen Hochvakuumpumpe (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 686; C. 1926. I. 3168). (Journ. de Physique et le Radium [6] 7. 69—75.) BIKERMAN.

H. Carlsohn, *Ein neuer Rückflußkühler.* Bei dem *Rückflußkühler* (Firma STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf) passiert das Kühlwasser 2 Kühlkammern, die vom Kolben entferntere zuerst. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 908—09. Leipzig.) JUNG.

Ivan Roy Mc Haffie, *Vorrichtung zur Zirkulation von Flüssigkeiten unter hohem Druck.* Elektromagnet. getriebene Pumpe, die vom Vf. zur Zirkulation von Luft bei Drucken bis 100 Atm. angewandt wurde. (Trans. Faraday Soc. 22. 147—49.) KR.

H. Herbst, *Gasentwicklungsapparat.* Abbildung eines App. zur Gasentw. (Herst.: HERM. FAHRENHOLZ, Jena), bei dem Säure- u. Entw.-Gefäß aus einem Stück sind, u. bei dem ein Meßgefäß zur Abmessung des entnommenen Gases angebracht ist. (Chem.-Ztg. 50. 579.) JUNG.

St. Reiner, *Ein selbstgebauter elektrischer Laboratoriumsofen für Temperaturen bis 1400°.* Beschreibung eines aus Schamottesteinen u. Silitwiderständen gebauten Laboratoriumglühofens. (Chem.-Ztg. 50. 578. Duisburg.) JUNG.

Albert Griffiths und P. C. Vincent, *Vergleichsweise Bestimmung der Viscosität von Wasser bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten mit einer thermischen Konvektionsmethode.* Es wird eine Methode zur Best. des Reibungskoeffizienten von H_2O bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten beschrieben. Zur Herst. der Strömung wird eine therm. Konvektion in der Weise erzeugt, daß zwei an den Enden der 18 m langen horizontalen Kapillaren befindliche große, vertikale, geschlossene Gefäße auf verschiedene Temp. gebracht werden. Als treibende Kraft der Strömung wirkt der Dichteunterschied des verschieden temperierten H_2O , sie kann durch Änderung der Temp.-Unterschiede variiert werden. Die der therm. Konvektion überlagerte, durch die Ausdehnung des H_2O hervorgerufene „thermometr. Bewegung“ kann durch eine

besondere Vers.-Anordnung experimentell bestimmt u. eliminiert werden. Um die Strömung beobachten u. ihre Geschwindigkeit messen zu können, wird weiter ein Verf. beschrieben, das gestattet, in die Kapillaren des aus den zwei Gefäßen u. zwei Kapillaren bestehenden, geschlossenen Strömungskreises eine Uraninlg. als Indicator einzufügen. Vff. finden, daß der Reibungskoeffizient des H_2O bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten von dem bei großen Strömungsgeschwindigkeiten nicht verschieden ist. Die Genauigkeit der Messungen beträgt 1%. (Proc. Physical Soc. London 38. 291—301.)

STEINER.

T. Iredale, *Die Tropfengewichtsmethode zur Messung der Oberflächenspannung*. Erwiderung auf die Kritik von HARKINS (S. 615) an der Methode des Vf. (vgl. Philos. Magazine [6] 45. 1088 [1923]). (Nature 118. 48—49. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong Coll.)

JOSEPHY.

Carl Leiss, *Über ein neues großes Spiegelspektrometer für Gittermessungen im langwelligeren Spektrum*. (Ztschr. f. Physik 37. 681—84.)

STEINER.

Ch. Spierer, *Ein neues Ultramikroskop mit zweiseitiger Beleuchtung*. Vf. beschreibt ein neues Ultramikroskop, welches das Präparat senkrecht u. schief, von unten u. von oben zu belichten gestattet, wodurch die Möglichkeit gegeben wird, die günstigsten Beleuchtungsbedingungen sich aufzusuchen. Die Wirksamkeit des App. wird durch ultramikroskop. Aufnahmen (bis 7000-facher Vergrößerung) von Goldblättchen, Gelatine usw. dargelegt. (Arch Sc. phys. et nat. Genève [5] 8. 121—31. Genf.)

BIK.

R. J. Lang und Stanley Smith, *Größere Dispersion im äußersten Ultraviolett*. Vff. beschreiben die Konstruktion eines Vakuumspektrographen, der zum Zwecke größerer Dispersion mit einem Gitter von 2 m Krümmungsradius ausgestattet ist. Die photograph. Platte kann eingeführt u. die Gitterstellung geändert werden, während das Vakuum aufrecht erhalten wird. Der Spektrograph dient den Vff. dann zur Auflösung der feineren Struktur ionisierter Atome. Es wurden die Dubletts $2\pi_1 - 3\sigma$, $2\pi_2 - 3\sigma$ u. $2\pi_1 - 3\delta$ u. $2\pi_2 - 3\delta$ von C II aufgelöst u. die Frequenzunterschiede bestimmt, ebenso wurde von Si III das Dublett $3\sigma_1 - 4\pi$, $3\sigma_2 - 4\pi$ aufgelöst. Es sind die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ (in der 2. Ordnung des Gitters aufgenommen) 64; 64,5 u. 153. (Journ. Opt. Soc. America 12. 523—28.)

STEINER.

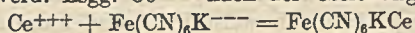
Stanley Smith und R. J. Lang, *Wellenlängennormen für den Gebrauch im extremen Ultraviolett*. Vff. geben die Ergebnisse von Vakuumaufnahmen (Dispersion 4,5 Å pro mm) von Funkenlinien zwischen einer C- u. einer Fe-Elektrode. Vff. teilen 28 in der 2. u. 3. Ordnung gemessenen Linien (meist des C u. Fe) zwischen 903,62 u. 1561,46 Å mit, die unter Benutzung von Standardwerten der 1. Ordnung z. T. in der Gegend von 2600, z. T. in der von 3100 Å ausgemessen wurden. Es wird eine neue Methode für Wellenlängenkorrekturen angegeben. (Physical Review [2] 28. 36—45. Department of Physics, Univ. of Alberta.)

LESZYNSKI.

Alexander Janke und Stephan Kropacsy, *Zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. Co- u. Fe-Salz-Mischungsreihen als Vergleichsstandardlsgg. für pH-Best. geben in Farbton u. spektraler Absorption keine Übereinstimmung mit den angewandten Indikatoren Methylrot, Methylorange, Tropaeolin 00 u. Neutralrot. Chromat-Dichromatmischungen geben sowohl in Farbton als Absorption befriedigende Übereinstimmung mit den Indikatoren der Dinitrophenolreihen nach MICHAELIS. (Biochem. Ztschr. 174. 120—30. Wien, Techn. Hochsch.)

MEIER.

Jean A. Atanasiu, *Über die elektrometrische Titration einiger Elemente nach der Fällungsmethode*. Vf. empfiehlt, bei der elektrometr. Titration die rein wss. Lsgg. durch 30% alkoh. Lsgg. zu ersetzen. Aus der Anwesenheit des A. ergibt sich eine allgemeine Stabilisierung u. eine Vergrößerung des Potentialsprunges. Nach dieser Methode läßt sich in verd. Lsgg. Ce^{+++} nach der Gleichung:



quantitativ bei 70° nachweisen. Na^+ u. Ca^{++} , die in wss. Lsg. den Potentialsprung

zum Verschwinden bringen, stören in alkoh. Lsg. nicht. Nach der angegebenen Methode gelingt ferner die quantitative Best. von Hg^+ , Pb^{++} u. Ba^{++} durch B. der Chromate bei Temp. von bzw. 70° , 70° u. 65° . Zu hohe Acidität stört diesen Nachweis, Alkali- u. Erdalkalitionen sind ohne Einfluß. (Journ. de Chim. physique **23**. 501—14. Nancy, Lab. de Chimie physique.) LESZYNSKI.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Erwin Benesch, *Schnellmethode zur Analyse von Chlorschwefel*. S_2Cl_2 wird durch Kochen mit NaOH zers. u. das Cl mit $AgNO_3$ u. $K_2Cr_2O_7$ titriert. (Chem.-Ztg. **50**. 565. Blumau-Felixdorf, Österreich.) JUNG.

K. Fridli, *Über die quantitative Bestimmung des Arsens als metallisches Arsen und als Ammoniummagnesiumarsenathexahydrat*. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**. 400—02. — C. 1926. I. 3496.) ROJAHN.

Georges Denigès, *Einwirkung der konzentrierten Brom- und Jodwasserstoffsäure auf das Kobaltion. Neue Reaktion des Nickels*. Das von Co^{++} mit konz. HCl gebildete Komplexsalz (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1748; C. 1925. II. 1075) weist 4 Absorptionsbanden bei 704, 660, 625 u. 605 $\mu\mu$ auf. Der Komplex mit konz. HBr (0,1 bis 0,2 ccm 5%ig. Co-Salzlsg. + 5 ccm 10-n. HBr) hat 3 Banden bei 700, 662 u. 640 $\mu\mu$. Obwohl die Farbe der Lsg. in HBr schwächer, als die in HCl ist, ist der spektroskop. Nachweis von Co^{++} mittels HBr empfindlicher. Versetzt man 2 ccm 10-n. HJ mit 0,7—0,8 ccm 5%ig. Co^{++} -Lsg., so entsteht eine grüne Lsg., die Absorptionsstreifen bei $>715 \mu\mu$ (Endabsorption), 698, 555, 535, 517 u. $<490 \mu\mu$ (Endabsorption) besitzt. Bei kleineren u. größeren Co^{++} -Mengen ist die Färbung schwächer (Zerfall des Komplexes). — Ein Tropfen einer 4%ig. Ni^{++} -Lsg. gibt mit 1—2 ccm konz. HJ eine blutrote Färbung, die bei Verd. verschwindet. Noch 0,1 mg Ni^{++} in 1 ccm HJ kann dadurch nachgewiesen werden. Das Spektrum der Lsg. zeigt stetige Absorption der kürzeren (vom Grün) Wellen. — Weder HF noch H_2SO_4 geben mit Ni^{++} oder Co^{++} Farbenrkk., die offenbar durch Komplexbildung u. nicht durch Dehydratation bewirkt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 55—57.) BIKERMAN.

Ivor Backhurst, *Richtungskorrekturen bei der Radiumbestimmung*. Bei der Best. des Ra-Gehaltes nach der γ -Strahlenmethode mit Hilfe eines Ra-Standards kann die Messung zu großen Fehlern führen, wenn die geometr. Gestalt des zu untersuchenden Präparats von der des Standards sehr verschieden ist, da dann ein ganz anderer Strahlengang vorliegt. Vf. berechnet nun für eine Anzahl der in der Praxis am meisten vorkommenden geometr. Gestalten von Ra-Präparaten die notwendigen Korrekturen. Ferner wird der Einfluß der zerstreuten Strahlung berücksichtigt u. die für ihn notwendige Korrektur eingeführt. (Proc. Physical Soc. London **38**. 277—90.) STEINER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

C. W. Geiter, *Jodbestimmung in organischen Stoffen*. Vf. gibt folgende abgeänderte Vorschrift: 0,2 g Substanz nach dem Trocknen mit 3,0 g pulverisierter K_2CO_3 in Porzellan- oder Ni-Tiegel mischen, mit 1 g K_2CO_3 überdecken u. bis zum Verbrennen der organ. Substanz erhitzen. In 150 ccm W. lösen, 50 ccm NaOCl-Lsg. (2,5% Cl) zugeben, mit H_3PO_4 ansäuern, mit gleichen Teilen W. verd. u. nach Zusatz von 10 ccm H_3PO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. oder solange als Dämpfe noch KJ-Stärkepapier bläuen, kochen. Nach Abkühlen 10 ccm KJ-Lsg. (10%ig.) zufügen u. ausgeschiedenes J mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titrieren. 1 ccm = 0,002115 g J. (Amer. Journ. Pharm. **98**. 352—55. Technical Chemistry Laboratory of Philadelphia College of Pharmacy and Science.) ROJAHN.

J. Meßner, *Zur Trennung der Chinaalkaloide*. Unter Bezugnahme auf die von DÁVID (Pharm. Ztg. **71**. 26; C. 1926. I. 1865) zur quantitativen Best. der Chinaalkaloide mitgeteilte Natriumphosphatmethode weist Vf. darauf hin, daß das von DAVID benutzte Reagens von ihm (Ztschr. f. angew. Ch. **16**. 477; C. 1903. I. 1445) zum Nachweis

der verschiedenen Chinaalkaloide vorgeschlagen wurde. Vf. teilt nochmals die Ausführung der qualitativen Prüfung mit u. regt an, die theoret. Seite des Vorgangs zu klären. (Pharm. Zentralhalle 67. 146—48. Darmstadt.) ROJAHN.

Otto Kirchner und **Hermann Nagell**, *Die Verwendbarkeit der Methoden zur quantitativen Katalase- und Peroxydasebestimmung für Untersuchungen an Bakterien.* Die Wrkg. der Katalase aus *Gonokokken* ist im Gegensatz zu der Katalase aus Geweben sowie aus anderen Bakterien stark abhängig vom p_H ; die Wrkg. ist bei $p_H = 7,2$ stärker als bei $p_H = 6,4$. *Bact. coli* hat eine sehr geringe, nur $\frac{1}{10}$ der Wrkg. von *Staph. aureus* betragende katalatische Wrkg.; Katalase von *Gonococcus* wirkt dreimal stärker als die Katalase von *Staphylococcus*. — Die B. von Purpurogallin durch die Peroxydase aus H_2O_2 u. Phenol wird bei der Bakterienperoxydase durch die Rk., die Temp. u. den O_2 -Gehalt der Lsg. beeinflusst. Diese Einflüsse wurden genau studiert. Der Einfluß des O_2 läßt die Methode zur Unters. von Peroxydase neben Katalase als ungeeignet erscheinen. Verss. mit Äthylperoxyd an Stelle von H_2O_2 , welches angeblich nur durch Peroxydase angegriffen werden soll, gaben keine brauchbaren Ergebnisse. (Biochem. Ztschr. 174. 167—81. Rostock, Univ.) HESSE.

E. Pfau, *Über die Haltbarkeit des Guajakreagens.* Vf. prüft auf verschiedene Weise dargestelltes Guajakreagens, sofort, nach 8, 50 u. 80 Tagen colorimet. mittels Cu-Salz u. findet, daß kein Reagens längere Zeit haltbar ist. Tabellen im Original. (Apoth.-Ztg. 41. 738—40. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) ROJAHN.

R. Bieling und **R. Weichbrodt**, *Was leistet die Waltersche Brommethode?* Die Waltersche Methode ist in Nachprüfungen der Vff. zur Best. des gesamten in dem untersuchten Serum vorhandenen *Broms* nicht geeignet. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1125—26. Frankfurt a. M., Psychiatr. u. Nervenlinik.) HÜCKEL.

André Tercinet, *Die chemische Homogenisierung des Auswurfs.* Vf. empfiehlt als besonders brauchbar die hydrolyt. Methode mittels Hypochlorit oder Hypobromit. (Bull. Sciences Pharmacol. 33. 70—77.) ROJAHN.

A. Tilger, *Bemerkungen und Fragen zur gebräuchlichen Harnuntersuchung.* (Münch. med. Wchschr. 73. 1111. Mammern Thurgau, Kuranstat.) HÜCKEL.

A. Narath, *Eine Vereinfachung der quantitativen Jodbestimmung des Harnes bei der Funktionsprüfung der Niere mit Jodkalium.* (Münch. med. Wchschr. 73. 1066 bis 1067.) HÜCKEL.

W. Mestrezat, *Der nach der Methode von Kjeldahl nicht bestimmbare Harnstickstoff.* Die Methode von DUMAS liefert beim n. Menschen meist die gleichen Werte wie die Kjeldahlmethoden für Gesamt-Harn-N. Beim n. Hunde u. in zahlreichen Krankheitsfällen werden mit Dumasmethode höhere Werte, die bis zu 15% des N-Gehalts ausmachen können, bzw. 1 g pro Liter. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 341—51.) MEIER.

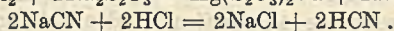
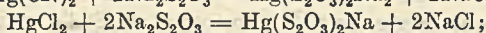
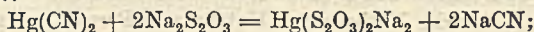
Ernst Schnürpel, *Beitrag zur Gallenblasendarstellung im Röntgenbild durch Injektion mit Tetraiodphenolphthalein-Merck.* Bei intravenöser Injektion von 4 g Tetraiodphenolphthalein in 45 ccm H_2O wurde bei 44 Fällen nur 2-mal kurzdauernde Nebenwrkgg., Erbrechen, Pulsverlangsamung, beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 73. 1237. Spremberg-Lausitz, Städt. Krankenhaus.) MEIER.

B. Wottschall, *Über den Wert der Albumin-A-Reaktion nach Kahn.* Vf. glaubt nicht, daß die Kahnsche Rk. nur eine Kachexierk. ist. Sie ist aber keinesfalls als spezif. anzusehen, doch erscheint es nicht berechtigt, die Rk. zu verwerfen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 50. 701—08. Hamburg, Direktorlabt. des Eppendorfer Krankenhauses.) HÜCKEL.

H. Jesser, *Über den Arsengehalt von Leichenaschen.* Bei der Leichenverbrennung läßt sich *As*, das der Leiche vorher eingespritzt war, in der Asche ermitteln. Nach dieser Verbrennung enthalten noch 10 Leichen, die in demselben Ofen verbrannt wurden, deutliche Mengen *As*. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 8. 275—78. Stuttgart, Chem. Untersuchungsamt.) MEIER.

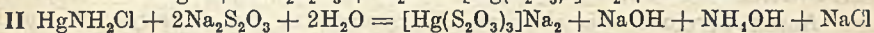
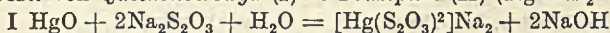
Anton Werkgartner, *Zur Ausführung der biologischen Eiweißbestimmung in der gerichtsarztlichen Tätigkeit.* Methode zur Ausführung der Präcipitnrk. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 8. 221—25. Wien, Gerichtsarztl. Inst.) MEIER.

E. Rupp, *Über eine acidimetrische Bestimmung beider Komponenten in Hydrargyrum oxycyanatum.* Da sich reines Quecksilberoxycyanid chem. wie ein äquimolekulares Gemisch von HgO u. Hg(CN)₂ verhält, kann man die Komponenten einzeln bestimmen. Außer nach der vom Vf. u. K. MÜLLER (Apoth.-Ztg. 40. 539; C. 1925. II. 488) angegebenen Methode läßt sich dieses folgendermaßen mit einmaliger Substanzeinwage (0,3 g) ausführen: I. Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl nach Zusatz von 0,5 g NaCl (Methylorange als Indicator): $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO} + 2\text{HCl} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. II. Alsdann wird 1,5—2 g Na₂S₂O₃ zugesetzt u. das aus der Hg(CN)₂-Komponente gebildete NaCN mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl titriert:



Bei reinen Präparaten muß der Verbrauch für beide Titrationen gleich sein. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,0108 g HgO bzw. 0,0126 g Hg(CN)₂. (Pharm. Zentralhalle 67. 145 bis 146. Breslau, Univ.) ROJAHN.

E. Rupp, K. Müller und O. Lemke, *Acidimetrische Gehaltsbestimmung weißer und roter Quecksilbersalben und die Methoden des Arzneibuches.* Die von RUPP u. MÜLLER (Apoth.-Ztg. 40. 539; C. 1925. II. 488) vorgeschlagene acidimetr. Best. von Quecksilbercyanid u. die Methode von RUPP (vorst. Ref.) für Quecksilberoxycyanid läßt sich auch zur Best. von Quecksilberoxyd (I) u. Präzipitat (II) (Hg·NH₂·Cl) benutzen.



Die entstehenden Basen lassen sich bei Anwendung von Methylrot oder Methylorange als Indicator glatt u. mit guter Umschlagsschärfe durch $\frac{1}{10}$ -n. Säure wegtitrieren. 0,2 g Substanz, 1,5—2,0 reines Na₂S₂O₃, 10 ccm W., 15 Minuten stehen lassen, 30 ccm W. zufügen u. titrieren. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,01083 g HgO, bzw. 0,0126 g Hg·NH₂·Cl. Da durch Hitze die Hg-Thiosulfatverb. unter Abscheidung von HgS zerlegt wird, ist Erwärmung zu vermeiden. Auch die mit Vaseline als Grundlage dargestellten DAB-Salben mit gelbem oder rotem HgO (a) u. die Präzipitatsalbe (b) können nach dieser Methode bestimmt werden, während sie für Salben, die mit Fetten, Lanolin oder Ölen bereitet sind, nicht brauchbar ist.

Vorschrift: 1—2 g Salbe a (b 2 g) in Glasstöpselflasche mit 15 ccm Bzn. übergießen, nach Zusatz von 10 ccm W. (b 20 ccm) u. 2—2,5 g gepulvertem Na₂S₂O₃ (b: 3 g) unter öfterem Umschütteln bis zur Lsg. des HgO bzw. HgClNH₂ stehen lassen (10—15 Minuten). Wandungen mit 25 ccm W. nachspülen, nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Methylrot unter Schütteln mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl auf Rosa titrieren. Soll-Verbrauch für 1 g Salbe 9,25 ccm (b: 7,7—8) = 10% HgO (bzw. 9,7—10% HgNH₂Cl). Auch beim Arbeiten nach der D. A. B.-Vorschrift kann auf eine Sonderung des Salbenkörpers verzichtet werden. (Apoth.-Ztg. 41. 329—30. Breslau, Univ.) ROJAHN.

H. Valentin, *Über die Grenzwertbestimmung des Wismuts in den offiziellen Präparaten.* Da die früher (Apoth.-Ztg. 40. 894) angegebene Methode bei Ggw. der nach dem D. A. B. erlaubten Menge Cl⁻ nicht gut anwendbar ist, wird sie folgendermaßen abgeändert: In 2 Kolben (a, b) werden 15,9 ccm 1%ig. KH₂AsO₄-Lsg. gebracht, je 2,0 g Na-Acetat darin gel. u. je 25 ccm der nach früher gegebener Vorschrift hergestellten 1%ig. Bi-Subnitrat Lsg. zugesetzt, dann zum Sieden erhitzt u. sofort filtriert. Während Filtrat a nach Zusatz von 5 Tropfen 10%ig. KJ-Lsg. sofort eine Gelbfärbung gibt, darf ein Teil von Filtrat b hierbei nicht sofort verändert werden. • Später auftretende Gelbfärbung bleibt unberücksichtigt. Der andere Teil von Filtrat b ist mit NH₃ auf alkal. Erden u. Schwermetalle zu prüfen. Bei anderen Bi-Salzen ist Vorschrift

analog abzuändern. Prüfung auf Alkalimetalle muß nach Vorschrift des D A B V ausgeführt werden. (Apoth.-Ztg. 41. 680. Tilsit.) ROJAHN.

Bohrisch, Zur Prüfung von Zinkpaste. Bericht über die Prüfung verschiedener Zinkpasten auf vorschriftsmäßigen Gehalt an Vaseline, ZnO u. Stärke, ferner auf Schwermetalle u. Acidität der Ä. l. Bestandteile. Methode wird angegeben. (Apoth.-Ztg. 41. 770. Dresden.) ROJAHN.

Wilmer H. Schulze, Notiz über die Untersuchung von Arsen- und Quecksilberjodidlösung. Der Gehalt von *Donovans Lösung* an AsJ_3 geht in kurzer Zeit beim Stehen am Licht von 1% bis auf weniger als 0,1% zurück, wobei eine Gelbfärbung durch J-Ausscheidung stattfindet. Es sollte daher nicht die Best. des AsJ_3 , sondern des Gesamt-As vorgeschrieben werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 464—65. Bureau of Chemistry, State of Maryland, Department of health.) ROJAHN.

H. Valentin, Über die Herstellung und Wertbestimmung von *Oleum Hyoscyami*. Vf. fand, daß gehaltreichere Öle dadurch erhalten werden, daß 10 g NH_3 statt der vom D A B. vorgeschriebenen 3 g bei der Extraktion verwendet u. A. u. NH_3 durch Erhitzen auf dem W.-Bad verflüchtigt werden. Um grünes Öl zu erhalten, sollte es entsprechend der Schweizer Vorschrift im Cu-Kessel oder Emailleschale hergestellt werden. Der Säuregrad soll nicht über 2 liegen. *Hyoscyamin-Nachweis*: man mischt in einem Reagensglase 10 g Öl mit 10 ccm Chlf. u. 10 ccm 3%ig. HCl u. schüttelt stark durch. Nach Trennung der Schichten filtriert man den oberen Teil möglichst vollständig durch ein mit Talkum beschicktes Filter. Filtrat wird ammoniakal. gemacht, 10 ccm Ä. zugesetzt u. kräftig durchgeschüttelt, Ä. im Porzellanschälchen verdunstet u. Rückstand mit 5 Tropfen Furfurol- H_2SO_4 versetzt. Bei vorsichtigem Erwärmen entsteht beständige intensiv violette Färbung. (Apoth.-Ztg. 41. 752—53. Tilsit, Chem. Lab. d. Königin Luise-Schule.) ROJAHN.

D. Aye, *Pepsin und seine Verdauungskraft*. Vf. prüfte verschiedene Pepsinzubereitungen des Handels u. fand, daß sie bis auf die D A B.-Präparate mit wenigen Ausnahmen nicht die vorgeschriebene Verdauungsfähigkeit hatten, ja meist vollständig unwirksam waren. (Apoth.-Ztg. 41. 753—54. Frankfurt a. O.) ROJAHN.

G. Bümming, Über die Prüfung von Arzneimitteln nach den Vorschriften des Ergänzungsbuches 4 des D. Ap. V. *Acidum sulfosalicylicum*. Da die Säure nur zur Eiweißbest. im Harn benutzt wird, ist es unnötig, daß sie rein weiß ist, ihre Lsg. darf vielmehr rötlich gefärbt sein. — *Aerugo*, Gehaltsbest. als CuO durch Abrauchen mit HNO_3 u. Glühen. — *Agar-Agar*, im Text zu setzen: Agar Agar quillt in k. W. auf. — *Ammoniumpersulfuricum*. Die Forderung eines Glührückstandes von 0,1% ist nicht haltbar, man sollte daher etwas mehr zulassen. Bei der jodometr. Gehaltsbest. muß man statt $\frac{1}{2}$ Stde. 2 Stdn. auf KJ einwirken lassen, um gute Resultate zu erzielen. — *Benzonaphthol*. Als Löslichkeit ist zu fordern 1:6 in A. von 96 Vol.-%. Zur Prüfung auf freie Benzoesäure wird die Vorschrift des 10. schwed. Arzneibuches vorgeschlagen, nach der 1 g mit einer Mischung von 4 ccm n. NaOH u. 6 ccm W. geschüttelt u. sofort filtriert werden; das Filtrat soll nach dem Übersättigen mit n. H_2SO_4 nicht verändert werden. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 383—85. Kontrollaborat. der I. D. RIEDEL-A.-G. Berlin-Britz.) ROJAHN.

Willy Wobbe, *Codex medicamentarius Gallicus*. Besprechung der folgenden im zweiten Nachtrag zur französ. Pharmakopoe vom Jahre 1908 neu aufgenommenen Mittel: *Baryum sulfuricum gelatinosum*, *Chinino-Bismutum jodatum*, *Natrium perboricum*, *Oxydum nitrosum*, *Alcoholatura Aesculi stabilisata*, *Alcoholatura Valerianae stabilisata*, *Aqua Albcuri*. (Apoth.-Ztg. 41. 792—93. Berlin.) ROJAHN.

R. Kayser, *Die Drogen des neuen amerikanischen Arzneibuches*. Besprechung der dort vorgeschriebenen Probeentnahme, der Methoden zur Best. der Asche, Feuchtigkeit, flüchtigen Bestandteile, Rohfaser, Extraktstoffe, des Alkaloidgehaltes. Die Isolierung der Alkaloide erfolgt nach zwei Methoden: 1. „Type Prozeß A“, etwa der

deutschen Vorschrift entsprechend u. 2. „Type Prozeß B“, „Totalextraktionsmethode“ mittels eines etwa 27 cm langen Glasperkolators. Die Best. erfolgt teils gravimetr., teils volumetr. (Apoth.-Ztg. 41. 760—61. Hamburg, Inst. für angewandte Botanik.) RO.

Ados G. m. b. H. und Karl Hensen, Aachen, *Bestimmung der Dichte von gas- oder dampfförmigen Stoffen*, dad. gek., daß man den zu untersuchenden Stoff aus einem frei beweglichen Körper durch eine Düse ausströmen läßt u. die durch die auftretende Reaktionswrkg. erzeugte, der Ausströmungsrichtung entgegengesetzte Bewegung des Körpers mißt. — Bei der benutzten Vorr. ist ein mit einer Ausströmungsdüse versehenes Rohr in senkrechter Ebene an einem in einer Fl. schwimmenden Körper so befestigt, daß die Reaktionswrkg. des ausströmenden Stoffes eine senkrechte Bewegung des Körpers hervorbringt, deren Größe an einer Skala gemessen wird. (D. R. P. 431 453 Kl. 421 vom 5/9. 1924, ausg. 8/7. 1926.) KÜHLING.

Svenska Aktiebolaget Mono (Erfinder: **Olof Rodhe**), Stockholm, *Gasanalysierapparat mit aus ineinanderliegenden Hohlkörpern bestehendem Meßgefäß für die zu analysierende Gasprobe*, dad. gek., daß der innere, aus mehreren Rohrteilen verschiedenen Durchmessers bestehende Körper so gestaltet ist, daß mehrere ringförmige, miteinander kommunizierende Kammern von verschiedenen Querschnitten zwischen ihm u. dem äußeren rohrförmigen Körper gebildet sind. (D. R. P. 431 392 Kl. 421 vom 3/6. 1924, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

G. Nyman, *Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien*. Für die Best. der dielekt. Verluste in Isoliermaterialien hat die direkte Wattmetermethode gegenüber einer Brückenmethode den Vorteil der größeren Schnelligkeit u. Einfachheit. Die hierzu erforderlichen Wattmeter für hohe Spannungen u. niedrige Stromstärken dürften kaum im Handel sein. Vf. schildert Konstruktion u. Theorie eines Wattmeters (gewöhnliches Quadrantelektrometer), das die Messung der Verluste in Probestücken von allen in der Praxis vorkommenden Abmessungen u. Ausführungen sowohl bei hohen wie auch bei niedrigen Spannungen gestattet. (Ztschr. f. Physik 37. 907—10. Skövde [Schweden].) LESZYNSKI.

Winstanley Lunt, *Über die Bestimmung der J-V-Charakteristik eines Siemens Ozonisators*. (Philos. Magazine [7] 2. 314—16. London, Univ. College.) LESZYNSKI.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von elektrischen Isolierstoffen*. Kurzes Ref. nach Schwz. P. 111 998; C. 1926. I. 1916. Nachzutragen ist folgendes: Die *Aldehydharze* werden entweder trocken mit Glimmerpulver gemischt u. gehärtet, wobei sie als *Bindemittel* dienen, oder sie werden in A., Bzn., Aceton, Trichloräthylen, Leinöl oder Terpentinöl gel. u. nach Zugabe anderer *Klebstoffe* oder von leicht dispergierbaren Stoffen, wie Talk, Stärke, Cupren, Steinstaub, Asbest, BaSO₄, Lithopone, mineral. oder Anilinfarbstoffen auf *elektr. Isolierstoffe* verarbeitet. Sie vermögen hierbei, im Gegensatz zu Phenol-CH₂O-Harzen, die bisher benützten natürlichen Harze, wie Schellack, vollwertig zu ersetzen. (E. P. 220 949 vom 20/8. 1924, ausg. 22/10. 1924. D. Prior. 20/8. 1923.) SCHOTT.

Taylor Laboratories, Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor**, Brooklyn, V. St. A., *Elektrisch isolierte Gegenstände*. Die Gegenstände, z. B. Leitungsdrähte, werden in eine Lsg. von Cellulose oder Seide in ammoniakal. Kupfer-, Nickel- oder Zinkchloridlsg. eingehängt, als Anode geschaltet u. die Lsg. elektrolysiert. Dabei schlägt sich auf ihnen ein zäher, elastischer durchscheinender Überzug von Seide bezw. Cellulose nieder. (A. P. 1 590 599 vom 17/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Léon Louis Camille Boutier und **Gaston Jules Marc Granier**, Alpes-Maritimes, Frankreich, *Formbare Massen zur Herstellung von Straßenpflaster, Wärmeisoliermitteln usw.* Man vermischt fein pulverisierten u. getrockneten Sand, Sägemehl, Kork usw. mit einer Lsg. von Kolophonium in CS₂, nach dem Verdampfen des Lösungsm. vermischt man die Stoffe mit einer Lsg. eines Bitumens in Petroleum u. trocknet. Beim Gebrauch vermischt man das Pulver mit einer Lsg. von Kautschuk, Tetrachloräthan u. Bzn., die Mischung kann zum *Wegebau*, zur Herst. von *elektrischen Isoliermitteln, Wärmeisoliermassen* usw. verwendet werden. (F. P. 603 016 vom 9/9. 1925, ausg. 7/4. 1926.)
FRANZ.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., (Erfinder: **Hans Deutsch** und **Willy O. Herrmann**), München. *Kitte und Klebmittel für die Herstellung von Isolierstoffen für elektrotechnische Zwecke.* (D. R. P. 430 966 Kl. 21 c vom 21/8. 1923, ausg. 23/6. 1926. — C. 1926. I. 1916.)
KÜHLING.

Kjellberg Elektroden Gesellschaft, Berlin, *Umhüllte Elektrode für elektrische Lichtbogenschweißung von Gußeisen*, 1. dad. gek., daß die Umhüllung seltene Erdmetalle oder deren Legierungen enthält. — 2. dad. gek., daß die Hülle aus 0,8 Teilen CaCO₃, 2 Teilen C, 0,08 Teilen Al, 0,07 Teilen Si u. 0,05 Teilen Cereisen besteht. — Das Cereisen hält die Schmelze in leichtfl. Zustand, so daß vorhandene Gase entweichen können. (D. R. P. 431 313 Kl. 21 h vom 19/2. 1922, ausg. 3/7. 1926.)
KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: **Anton Eduard van Arkel** und **Jan Hendrik de Boer**), Eindhoven, Holland, *Niederschlagen von Metallen auf einen glühenden Körper*, dad. gek., daß dieser Körper in einer Atm. erhitzt wird, welche eines oder mehrere der Jodide der niederzuschlagenden Metalle, Ti, Zr, Hf oder Th, enthält. — Das Verf. ist besonders zum Überziehen eines Wolframdrahtes (Glühfaden) mit Hf geeignet. (D. R. P. 431 389 Kl. 40 a vom 9/6. 1925, ausg. 7/7. 1926. Holl. Prior. 14/3. 1925.)
KÜHLING.

General Electric Co., Schenectady, V. St. A., übert. von: **Ernst Friederich**, Berlin-Charlottenburg, *Einschmelzdrähte für elektrische Glühlampen*. Die Drähte bestehen aus Legierungen, welche mehr als 65% Fe neben Co, W u. Mo enthalten. Sie besitzen Ausdehnungskoeffizienten, welche denen der Gläser gleichen, aus denen die Lampen hergestellt werden, u. an den Einschmelzstellen sammeln sich keine Gasbläschen. (A. P. 1 588 179 vom 30/8. 1921, ausg. 8/6. 1926. D. Prior. 10/2. 1916.)
KÜ.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **H. M. Fernberger**, New Jersey, V. St. A., *Wolframfäden*. Dem zur Herst. der Fäden dienenden Rohstoff wird weniger als je 0,5% Na, K, SiO₂ u. ThO₂ beigemischt. Die Fäden hängen nicht durch u. sind beständig gegen Erschütterungen. (E. P. 250 974 vom 19/4. 1926. Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 17/4. 1925.)
KÜHLING.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Harvey C. Rentschler**, und **John W. Marden**, East Orange, N. J., *Entfernen von Gasen aus evakuierten Einrichtungen* (elektrischen Lampenbirnen) mit Hilfe gepulverter, aktivierter, seltener Metalle. (Can. P. 254 607 vom 15/5. 1922, ausg. 13/10. 1925.)
KA.

Joseph Crosfield & Sons Ltd., Warrington, England, *Elektrische Batterie mit den Elektrolyten aufsaugender pulveriger Füllung*. (D. R. P. 431 667 Kl. 21 b vom 14/8. 1923, ausg. 15/7. 1926. E. Prior. 14/8. 1922. — C. 1924. I. 2811 [E. P. 206 269].)
KÜHLING.

Taylor Laboratories Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor**, Brooklyn, *Elektrische Batterien*. Celluloselsgg., besonders solche in Cuprammoniumlsg., werden bis zur zähfl. Konsistenz konz., Metalloxyd, z. B. PbO₂, bezw. fein verteiltes Metall in den Lsgg. suspendiert, die Lsgg. auf elektrolyt. bezw. elektrosmot. Wege von gel. Metall, NH₃ usw. befreit u. die Erzeugnisse als Anoden bezw. Kathoden elektr. Batterien verwendet. (A. P. 1 590 605 vom 21/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.)
KÜHL.

L. Darimont, Brüssel, *Galvanisches Element*. Bei dem Element gemäß dem Hauptpatent (vgl. D. R. P. 386 320; C. 1924. I. 1083) wird das porige Diaphragma mit einer Alkaliöleat enthaltenden Schicht bedeckt, welche mit dem in der Erregerfl. enthaltenen Fe oder Zn eine halbdurchlässige Membran erzeugt. Als Erregerfl. kann eine wss. Lsg. verwendet werden, welche NaCl, das Doppelsalz $ZnCl_2 \cdot NaCl$, $CaCl_2$ u. Dextrin oder Fischleim enthält; ein W. absorbierender Stoff, wie Baumwolle, kann zugegeben werden. Die Depolarisationslsg. kann $FeCl_3$, $BaCl_2$, CrO_3 u. HCl enthalten. Es wird so viel W. zugegeben, bis der osmot. Druck in beiden Behälterteilen gleich ist. (E. P. 250 803 vom 30/7. 1925, ausg. 13/5. 1926. Zus. zu E. P. 241729.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

C. R. Houseman, *Sauerstoffgewinnung aus der Luft*. Vortrag über das Verf. der British Oxygen Co., Ltd., zur Gewinnung von reinem O_2 aus der Luft. (Chem. Age 14. 414—15.) JUNG.

Franz Fischer und Hans Tropsch, *Notiz über das Verhalten von Schwefeleisen gegen Wasserdampf bezw. Wasserstoff*. Unter den gewählten Bedingungen reagiert S zwar mit H_2 , wobei jedoch S nur in geringen Mengen abgespalten wird. Anscheinend wirkt der Wasserdampf auf Schwefeleisen in der Hauptsache oxydierend. Schwefeleisen mit H_2 unter gleichen Bedingungen behandelt, gab keinen S in Form von H_2S ab. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 178. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

P. Parrish, *Fabrikation von Ammoniumsulfat. Probleme der Korrosion und Erosion*. Vortrag. Zentrifugen aus Phosphorbronze unterliegen starkem Verschleiß. Stahlgaze hat sich nicht bewährt. Die Korrosion von „Armco“-Eisen (besonders reines Eisen) ist geringer. Am geeignetsten wäre Monel-Metall oder nicht rostender Stahl. (Chem. Trade Journ. 79. 98—100.) JUNG.

Franz Fischer und Carl Zerbe, *Über eine Anlage zur Herstellung von Wasserstoff*. Eine Anlage wird beschrieben, welche in der Stde. 400 l H_2 zu erzeugen gestattet. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 172—74. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Josef Florian, *Über die Entfärbung der Bleicherden*. Vf. bringt eine Zusammenstellung der von ihm geprüften Bleicherden mit Angaben des von ihm für jedes einzelne Prod. ermittelten wirklichen Wertes (in \$ per 100 kg). (Petroleum 22. 780—81.) FR.

C. Harnist, Paris, *Ammoniumsulfat, -bisulfat und Schwefel*. SO_2 u. NH_3 enthaltende Gase werden in Sättiger geleitet u. die entstehenden $(NH_4)_2SO_3$, $NH_4 \cdot H \cdot SO_3$, $(NH_4)_2S_2O_3$, Ammoniumpolythionat u. gegebenenfalls Schwefel enthaltenden Lsgg. zweckmäßig unter Einleiten von Wasserdampf unter Druck erhitzt, wobei eine $(NH_4)_2SO_4$ u. $NH_4 \cdot H \cdot SO_4$ enthaltende Lsg. u. freier Schwefel entsteht. Es kann auch in einem Skrubber das SO_2 enthaltende Gas, in einem anderen das NH_3 enthaltende Gas absorbiert werden, wobei die absorbierende Lsg. im Kreislauf durch beide Skrubber geführt wird. Enthalten die NH_3 führenden Gase noch H_2S , so beteiligt sich dieser an der B. von Schwefel. (E. P. 250 990 vom 20/4. 1926. Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 20/4. 1925.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Rassow**, Heidelberg), *Arbeiten mit heißen Lösungen von Ammoniumchlorid, welche neben dem Ammoniumchlorid Ammoniumnitrat enthalten*, oder denen solches zugesetzt wird, dad. gek., daß die dem Angriff der Lsgg. ausgesetzten Gefäße, Vorr. u. Vorrichtungsteile aus kohlenstoffarmem Chromnickelstahl hergestellt sind. — 20% Co u. 6% Ni enthaltender Stahl wird von einer sd., etwa 20% NH_4NO_3 enthaltenden, an NH_4Cl gesätt. Lsg. nur halb so stark angegriffen als von einer NH_4Cl -Lsg., welche kein NH_4NO_3 enthält. (D. R. P. 431 508 Kl. 12k vom 6/4. 1923, ausg. 10/7. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Willy Eißner**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Krytallsalmiak* aus gegebenenfalls überschüssige Säure oder überschüssiges NH_3 enthaltenden Lsgg., dad. gek., daß Zusätze von Biuret oder Cyanursäure allein oder in Gemisch miteinander oder mit Glycerin verwendet werden. — Es wird sehr reiner NH_4Cl in Würfeln erhalten. (D. R. P. 431 760 Kl. 12k vom 18/12. 1923, ausg. 16/7. 1926.) KÜHLING.

Hüttenwerke Tempelhof A. Meyer, Berlin-Tempelhof, *Gewinnung von Antimon aus seinen Legierungen mit anderen Metallen*. (D. R. P. 431 984 Kl. 40a vom 12/10. 1924, ausg. 21/7. 1926. — C. 1926. I. 1266.) KÜHLING.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Actien-Gesellschaft, Zweigniederlassung **Mannheim**, Mannheim-Wohlgelegen, übert. von: **Paul Wöhler**, Mannheim-Wohlgelegen, *Hochaktive Kohle*. Holz in Form kleiner Stücke (3—5 cm) wird unter Ausschluß von Luft auf 300—500° erhitzt, die erhaltene Kohle mit Alkali imprägniert u. das Prod. sodann unter Luftausschluß auf 1000—1100° erhitzt. (A. P. 1 588 868 vom 1/9. 1921, ausg. 15/6. 1926. D. Prior. 14/4. 1917.) KAUSCH.

Rodman Chemical Co., Pennsylvania, übert. von: **Hugh Rodman**, Oakmont, Pennsylvanien, *Aktive Kohle*. Kohle wird in direkter Berührung mit h. Verbrennungsgasen unter Umrühren auf etwa 1000° in einem Drehofen erhitzt. (A. P. 1 591 235 vom 21/8. 1918, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

Allied Process Corporation, New York, übert. von: **Hans Weidmann**, Frankfurt a. M., *Lithiumsalze aus Lithium enthaltenden Mineralien*. (A. P. 1 591 196 vom 24/11. 1924, ausg. 6/7. 1926. D. Prior. 12/12. 1923. — C. 1925. II. 596 (Metallbank und Metallurg. Ges. und HANS WEIDMANN D. R. P. 413 722).) KAUSCH.

Electric Smelting & Aluminium Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Alfred H. Cowles**, Sewaren, N. J., *Tonerde, Alkali und Dicalciumsilicat*. Man stellt ein Gemisch aus Ton, Na_2SO_4 , CaO u. SiO_2 u. zwar unter Verwendung eines Verhältnisses von 1 Mol. SiO_2 auf 2 Moll. CaO u. weniger als 76/100 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. Al_2O_3 her, worauf man das Gemisch sintert u. alsdann auslaugt. (A. P. 1 591 364 vom 20/11. 1915, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

Electric Smelting & Aluminium Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Alfred H. Cowles**, Sewaren, N. J., *Tonerde, Alkali und Dicalciumsilicat*. Man erhitzt ein Gemisch zum Sintern, das eine Al-Si-Verb., CaCO_3 u. Na_2CO_3 in solchen Mengen aufweist, daß das erhaltene Prod. 1 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Na_2O enthält, löst aus dem Gemisch das Aluminat mit W. heraus, das von vornherein Na_2O enthält, so daß die erhaltene Lsg. weniger als 1,75 Mol. u. mehr Na_2O auf 1 Mol. Al_2O_3 enthält, u. trennt das Aluminat ab. (A. P. 1 591 365 vom 20/11. 1915, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

George S. Tilley, Berkeley, Californien, *Behandlung von Alunit* zwecks Gewinnung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 u. Alaun. Man digeriert den Alunit mit H_2SO_4 (20%) 1—2 Tage lang bei einer Temp. über 95°. Hierbei wird der Fe- u. Al-Gehalt als Sulfate in Lsg. gebracht; hierauf wird der Rückstand mit H_2SO_4 bei einer Temp. von nicht über 120° erhitzt, bis das Al_2O_3 gelöst ist. (A. P. 1 591 798 vom 20/5. 1924, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

American Zinc, Lead & Smelting Co., Boston, Massachusetts, übert. von: **Leland E. Wemple**, St. Louis, Missouri, *Oxyde des Zinks, Bleis u. dgl.* Man führt Luft durch eine M. hindurch, die aus einem Gemisch von Zn u. Pb u. einem Reduktionsmittel (Kohle) besteht u. auf einer Schicht von Klinkern oder Gangart, die mit einem der flüchtigen Metalle gesättigt ist, auf dem Roste eines Ofens ruht. (A. P. 1 591 253 vom 17/2. 1920, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

A. v. Nostitz, *Die Bedeutung des Kalkes für das Pflanzenleben*. Vf. stellt die landwirtschaftlichen Nutzwirkg. des CaO u. ihr Ineinandergreifen übersichtlich dar.

(Landwirtsch. Ztschr. f. d. Rheinprovinz, Nr. 31; Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 714—15.) RÜHLE.

Mariano Tirona, *Natur und Verwertbarkeit der Pflanzennahrungsbestandteile in Philippinenguano*. 12 Proben von verschiedenen Orten enthielten 1—2% N, 6—20% P₂O₅, Bruchteile von 1 bis wenig >1% K₂O. Der Philippinenguano, wenigstens der ältere ist demnach wesentlich Phosphatdünger, aber die Phosphorsäure ist nur in frischem Guano in direkt verwertbarer Form, im älteren hauptsächlich als Al- u. Fe-Phosphat. Vom N waren 16—60% in W. l., davon 3—15% aus NH₃, NH₄-Salzen, einfachen Amiden, l. Proteiden usw. bestehend, der Rest aus Nitraten. Vom K₂O waren 3—68% direkt verwertbar. (Philippine Journ. of Science 30. 69—78. Manila, Bureau of Science.) SPIEGEL.

Josef Nolz, *Die Gärungsvorgänge im Heu und die Selbstentzündung desselben*. Besprechung der verschiedenen Hypothesen über die Gründe der Selbsterhitzung von Heu. Die Frage, ob Mikroorganismen-tätigkeit oder chem. Rkk. ist noch nicht einwandfrei geklärt. Angabe von Schutzmaßnahmen. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 445—51. Bruck a. d. Leitha.) GRIMME.

F. Münter, *Eisenphosphat als Pflanzennährstoff*. Die Verss. zeigten, daß auf sesquioxhydhaltigen Böden mit ansteigender Versäuerung eine Verringerung der pflanzenaufnehmbaren P₂O₅ eintritt. Die Auswaschbarkeit der P₂O₅ steigt ebenfalls mit dem Grade der Versäuerung. Eisenphosphat ist in bezug auf Wrkg. u. Ausnutzbarkeit gegenüber Monocalciumphosphat u. Dicalciumphosphat unterlegen. Vorläufig kann deshalb einer direkten Düngung mit Al- u. Fe-Phosphat noch nicht das Wort geredet werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 5. 305 bis 311. Halle [Saale].) GRIMME.

W. Zielstorff, **A. Kelle** und **E. Spuhrmann**, *Düngungsversuche mit städtischen Abwässern*. Die ständige Ausbreitung der Industrie wirkt verschlechternd auf die Zus. der städt. Abwässer, so daß diese nicht mehr uneingeschränkt der Pflanzenernährung zugeführt werden können. Hier kommen vor allem die sich durch einen hohen Abdampfrückstand kennzeichnenden Celluloseabwässer in Frage, welche bei Senf u. Hafer in Sandkulturen schon bei 3 cm je 10 kg Sand schädigten. Städt. Abwässer wirkten von 7 cm an schädigend, woraus geschlossen wird, daß der Grad der Schädigung dem Abdampfrückstande parallel läuft. Reine städt. Abwässer ohne Celluloseabwasser-Zusatz zeigten selbst bei der höchsten Gabe (10 cm) keine Schädigung. Klärbeckenschlamm, im Frühjahr gegeben, war nur von geringer Wrkg.; da seine Nährstoffe schwerl. sind, wird Herbstgabe empfohlen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 5. 289—304. Königsberg, Agrikulturchem. Inst. der Univ.) GRIMME.

I. Valmari, *Die Einwirkung der Düngung und des Wassergehaltes auf die Stickstoffumsatzung in Moorböden*. Auf Moorböden mit leicht zersetzbaaren organ. Substanzen bewirkt Sättigung mit W. infolge O-Verlustes kaum eine Behinderung der Ammonifikation. 70—80% der Höchstkapa-zität an W. bildet das Optimum für die Ammonifikation, 70—75% ein Optimum für die Nitrifikation. Erhöhung des W.-Gehaltes wirkt verzögernd. Vollständige Sättigung läßt jede Nitrifikation aufhören infolge Entw. anaerober Denitrifikationsbakterien. — Der W.-Gehalt ist auch bestimmend für die Rk. des Bodens. CaCO₃ begünstigt die Nitrifikation, doch darf die Rk. nicht zu alkal. werden. Schwach saure Rk. begünstigt dagegen die Denitrifikation. Kainit u. Kalisalz üben deutlichen Einfluß auf die Umformung des N in Moorböden aus, P₂O₅ wirkt erhöhend auf die Löslichkeit der N-Verbb. Zugaben von NaNO₃ u. (NH₄)₂SO₄ bewirken anfänglich starken Verlust an l. N, doch kehrten sich die Resultate schließlich ins Gegenteil um. Sandzugabe zeigte kaum eine Wrkg., Lehm war aktiver u. zeigte ähnliche Ergebnisse wie P₂O₅ u. K₂O. Bei Moorkulturen ist Überfluten der Böden möglichst zu vermeiden u. durch Berieselung mittels Furchen oder Drainröhren zu ersetzen. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 304—05.) GRI.

D. J. Hissink, *Der Sättigungszustand des Bodens. Mineralböden (Tonböden)*. Der Sättigungszustand des Bodens (V) wird definiert als das Verhältnis zwischen der Menge der im Boden vorhandenen adsorptiv gebundenen oder austauschfähigen Basen (S) zu der Menge an Basen, die der Boden adsorptiv binden kann (T). Beide Werte in Äquivalenten ausgedrückt; also $V = 100 S : T$. Zur Best. der Größe $T - S$, also der Menge der Basen, welche ein Boden adsorptiv noch binden kann, ergab nur die Baryttitration brauchbare Werte, da die Neutralisations- oder Salzgerade des Baryttonens im Anfange ziemlich nahe der horizontalen Achse verläuft, so daß man, ohne große Fehler zu machen, den Schnittpunkt der Barytgeraden mit der horizontalen Achse als Äquivalenzpunkt annehmen kann. Da die Leitfähigkeit der stärkeren Barytllsg., welche die Barytgerade bilden, der Menge Baryt, welche man bei der Titration der klaren Filtrate mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl gegen Phenolphthalein bekommt, proportional ist, können auch diese in Lsg. gebliebenen Mengen Baryt statt der Leitfähigkeit auf der vertikalen Achse aufgetragen werden. Der Schnittpunkt dieser Barytgeraden mit der horizontalen Achse ist der Äquivalenz- oder Sättigungspunkt ($T - S$). — Verss. mit holländ. Böden ergaben, daß die Acidität bei humusarmen Tonböden keine große Rolle spielt. Solange Humus fehlt, kann trotz starker Entbasung alkal. Rk. vorhanden sein. Trotzdem brauchen diese Böden schon eine CaO-Düngung zur Strukturverbesserung. Böden mit V größer als 50 brauchen schon CaO-Düngung. Auf Böden mit sehr geringem CaCO₃-Gehalt wird die CaO-Düngung zunächst zum größten Teil zur B. eines CaCO₃-Vorrates ausgenützt, auf CaCO₃-freien, stark entbasten Böden dient sie sowohl zur Erhöhung des Sättigungszustandes der Tonsubstanz als auch zur B. eines CaCO₃-Vorrates. — Das Äquivalenzgewicht der Tonsubstanz war als zwischen 1033 u. 2061 liegend festgestellt, die der Humussubstanz zu ca. 160. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 289—92. Groningen, Rikslanbouwoefstation.) GRIMME.

S. Winogradsky, *Untersuchungen über die Mikrobiologie des Bodens*. II. Mitt. *Über die stickstofffixierenden Mikroben*. (I. vgl. Ann. Inst. Pasteur 39. 299; C. 1925. II. 233.) Nach ausführlich beschriebenen Methoden werden untersucht u. unterschieden: *Akt. Böden*, charakterisiert durch maximale Dichte der aeroben N-Binder auf der Silicagelplatte u. Fähigkeit, leicht spontane Kulturen von solchen zu liefern, wenn sie mit assimilierbarem C angereichert werden. — *Wenig akt. Böden*; viel geringere Dichte auf der Platte, spontane Kulturen treten spät oder gar nicht auf. — *Inakt. Böden* ohne aerobe N-Binder, daher auch keine Kulturen. (Ann. Inst. Pasteur 40. 455—520. 3 Tafeln. Brie-Comte-Robert, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Mehling, *Die Behandlung der Reben und Weinbergböden mit Schwefelkohlenstoff*. CS₂ in Gaben von 200 g je 1 qm 40 cm tief wirkt nicht nur stark desinfizierend auf den Boden, so daß reblausverseuchte Weinberge nach dieser Behandlung wieder bepflanzungsfähig sind, sondern bewirkt auch üppige Entw., frühzeitige Tragfähigkeit, Ertragssteigerung, gute Entw. von Stufreben u. Verlängerung der Tragbarkeit alter Weinberge. Bei übermäßigem Wachstum ist gegebenenfalls mit der anderen Düngung auszusetzen. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 299—300. Forst [Pfalz].) GRI.

A. Strobel und **K. Scharrer**, *Die Vegetationsanlagen des Agrikulturchemischen Instituts der Hochschule Weihenstephan*. Beschreibung von Vegetationshaus u. Vegetationstöpfen System „A h r“. Letztere sind in den Wagen hängend angeordnet. Die tägliche Wägung zur Regulierung des W.-Gehaltes erfolgt durch eine fahrbare Waage, welche durch einfachen Hebeldruck den darüber hängenden Topf hebt. Hierdurch vermeidet man einen Transport der Kulturen. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 437—41. Weihenstephan bei München.) GRIMME.

Bjarne Colbjørnsen, *Geometrische Berechnungen von dreiteiligen Düngermischungen mittels Koordinatendreieck*. Vf. führt an der Hand von Beispielen den Nachweis, daß die Berechnung des Mischungsverhältnisses eines dreiteiligen Mischdüngers sich bedeutend

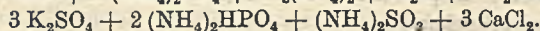
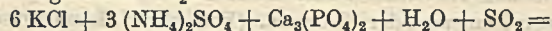
schneller geometr. mittels des Koordinatendreiecks ausführen läßt als mit algebraisch Gleichungen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 724—26. Stockholm [Schweden].) GRIMME

G. Flusin und H. Giran, *Bestimmung des Calciumcarbids im Calciumcyanamid*. Da die Best. von CaC_2 in CaCN_2 mittels der volumetr. Best. von aus dem Untersuchungsmaterial mit W. entweichendem Acetylen nicht genau genug ist, empfiehlt Vf. das Acetylen (welches auch H_2S enthält) in Ag_2C_2 überzuführen, das Carbid mit HCl zu zersetzen, das AgCl vom Ag_2S durch NH_3 zu trennen u. die ammoniakal. Lsg. zu titrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1628—29.) BIKERMAN.

Elie Aghnides, *Der Einfluß der Düngemittel und der Mikroorganismen auf die Wasserstoffionenkonzentration des Bodens*. Das Wesen der Best. von p_H , die dazu nötigen Lsgg. usw. werden eingehend besprochen. Die exakten Verss. ergaben, daß p_H des Bodens einerseits durch die Düngung bestimmt wird, daß ein deutlicher Parallelismus zwischen Ertrag u. p_H besteht, daß aber letzten Endes der Ertrag von dem Gehalte des Bodens an aeroben Bakterien abhängt. Man kann sogar sagen, daß die Fruchtbarkeit eines Bodens im direkten Verhältnis steht zu seiner aeroben u. im umgekehrten Verhältnis zu seiner anaeroben Bakterientätigkeit. p_H um den Neutralpunkt herum liefert die günstigsten Eigenschaften für die aerobe Bakterientätigkeit, somit sinkt mit Ansteigen des Säuregrades auch die Fruchtbarkeit. — *Stagonometrie: ein neues Verfahren zur Best. der $[\text{H}^+]$* (Stagôn = Tropfen). Behandelt man 1 ccm eines Bodenfiltrates mit einem geeigneten Indicator, so ergibt sich eine Farbenänderung, deren Größe der Maßstab für p_H ist. Vf. bestimmt rasch den Grad dieser Änderung, indem tropfenweise ein „alkal. Reagenz“ zu 1 ccm Standardlsg. von bekannter p_H zugefügt wird. Die Anzahl der Tropfen, die hinzugefügt werden müssen, bis die Färbung des Bodenfiltrates, dem die gleiche Menge Indicator zugefügt war, erreicht ist, gibt die p_H der Bodenlsg. an, die auf einer dem Indicator entsprechenden Kurve abzulesen ist. Als Indicatoren dienen die auf 0,01% verd. Reservelsgg. von CLARK u. LUBS, als alkal. Reagenz eine Mischung aus 50 ccm $\text{KCl } M/5 + 50 \text{ ccm } \text{H}_3\text{BO}_3 M/5 + 43,9 \text{ ccm } \text{NaOH } M/5$. 1 Tropfen Indicator = 5 Tropfen alkal. Reagenz. Als Tropfenzähler verwendet man einen App., welcher genau 20 Tropfen auf 1 ccm alkal. Reagenz liefert. Die bekannte p_H wird durch die Standardlsg. $\text{p}_\text{H} = 5,8$ von CLARK u. LUBS gebildet. Ausführung der Rk. in kleinen Porzellantiegeln mit umgekehrt aufgelegten Deckeln. Der erste Tiegel erhält 1 ccm klares Bodenfiltrat u. 4 Tropfen Indicator. Der zweite Tiegel erhält 1 ccm Standardlsg. ($\text{p}_\text{H} = 5,8$), 4 Tropfen des gleichen Indicators u. tropfenweise das alkal. Reagenz zugesetzt, bis die Färbung in beiden Tiegeln vollkommen gleich ist. Werden mehr als 5 Tropfen alkal. Reagenz verbraucht, so müssen je 5 Tropfen 1 Tropfen Indicator mehr genommen werden. Bilder der Vergleichskurven im Original. (Internat. Agrikultur-Wiss. Rundschau 2. 313—26. Gembloux.) GRIMME.

Stockholders Syndicate, Los Angeles, Californien, übert. von: **Henry Blumenberg, jr.**, Los Angeles, *Alkaliphosphate aus Phosphatgesteinen*. Man mischt die gemahlene Gesteine mit einem Alkalisulfat, erhitzt das Gemisch bis die M. schmilzt, kühlt sie ab, pulverisiert sie u. unterwirft das Pulver in Ggw. von W. der Einw. von SO_2 . (A. P. 1 591 271 vom 23/6. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

Stockholders Syndicate, Los Angeles, Cal., übert. von: **Henry Blumenberg, jr.**, *Dünger aus Phosphatgesteinen*. Man mischt feingemahlene Phosphatgestein $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. KCl mit W. in Ggw. von SO_2 :



(A. P. 1 591 272 vom 7/8. 1925, ausg. 6/7. 1926.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Griebbach** und **Willy Eißner**, Ludwigshafen a. Rh.), *Düngemittel*, bestehend aus schwerl., aus

CH₂O u. Harnstoff, gegebenenfalls bei Ggw. von anderen Düngestoffen, insbesondere Stickstoffsalzen, erhaltenen Kondensationsprodd. — Die Schwerlöslichkeit der Stoffe ermöglicht ihre Verwendung unter W., z. B. beim Reisbau. (D. R. P. 431 585 Kl. 16 vom 14/9. 1924, ausg. 12/7. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Eyer** und **Robert Griessbach**, Ludwigshafen a. Rh.), *Überführung von Kalksalpeter in streufähige Düngesalze* gemäß Patent 423 958, dad. gek., daß unter Verwendung hochkonz. Kalksalpeterlsgg. die zugesetzte Harnstoffmenge bis zu etwa dem Mol.-Verhältnis 1:1 herabgesetzt wird. — Ein solches Mengenverhältnis entspricht häufig dem Verwendungszweck besser als das im Erzeugnis gemäß dem Hauptpatent vorhandene. (D. R. P. 431 766 Kl. 16 vom 20/6. 1925, ausg. 16/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 423 958; C. 1926. I. 2736.) KÜHLING.

Ruric Creegan Roark, Washington, Columbia, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus Essigsäureäthylester u. CCl₄. — Zweckmäßig setzt man so viel CCl₄ zu dem Ester, daß ein nicht brennbares Gemisch entsteht. Das CCl₄ steigert die insekticide Wrkg. des CH₃CO₂C₂H₅. Das Prod. dient insbesondere zur Vernichtung der *Mehlmotte*. Das Getreide wird hierzu mit dem Mittel in geschlossenen Behältern oder Elevatoren behandelt. (Can. P. 252 548 vom 26/5. 1924, ausg. 11/8. 1925. E. P. 234 456 vom 30/3. 1925. Auszug veröff. 15/7. 1925. Can. Prior. 26/5. 1924.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von haltbaren Pyrethrumextrakt-emulsionen*, gek. durch die Verwendung sulfonierter, hochmolekularer Stoffe bzw. deren Salzen, von Ligninsulfosäure, Ligninsäure, Huminsäure bzw. deren Salzen u. verwandter Körper. — Z. B. wird *Pyrethrumextrakt* mit *naphtholpechsulfosaurem Na* bzw. mit *benzylnaphthalinsulfosaurem Na* in der Kugelmühle zu einer gleichmäßigen M. verarbeitet, der gegebenenfalls indifferenten Stoffe, wie Kaolin oder Kieselgur, zugesetzt werden. Es können nicht nur fl. Präparate hergestellt werden, sondern auch feste, pulverförmige Prodd., die sich einerseits in W. leicht lösen u. verspritzen, andererseits auch nach der trockenen Bestäubungsmethode für *Schädlingsbekämpfungszwecke* benutzen lassen. Die insekticide Wrkg. der Emulsionen erleidet auch nach jahrelanger Aufbewahrung keine Beeinträchtigung, während die bekannten seifenhaltigen Pyrethrumextrakt-emulsionen infolge der alkal. Rk. der Seife eine teilweise Spaltung des wirksamen Bestandteils des Pyrethrumextrakts, eines Esters, erleiden u. damit an Wirksamkeit einbüßen. (D. R. P. 431 699 Kl. 451 vom 22/2. 1925, ausg. 15/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Dr. H. Stoltzenberg, Hamburg, *Ungeziefervertilgung*. In den zu entwesenden Räumen werden Doppelverb. der HCN mit Metallchloriden, wie AlCl₃, FeCl₃, Ti-Chlorid oder SnCl₄, durch eine beschränkte Menge w. W., ca. 90—120°/o des Gewichtes der Doppelverb., zers. — Die selbst in trop. Klima trocken unzers. haltbaren Doppelverb. lassen sich leicht handhaben u. verpacken. Die HCN bleibt in ihnen lange Zeit unverändert, falls Feuchtigkeit ausgeschlossen bleibt. Wendet man zur Zers. der Doppelverb. zu wenig oder zu viel W. an, so werden schlechte Ergebnisse erzielt. (E. P. 231 497 vom 25/3. 1925. Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. vom 27/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Wilhelm Sonne, Darmstadt, Deutschland, übert. von: **Jules Lebell**, New York, V. St. A., *Herstellung eines farblosen, die Haftfähigkeit von Pflanzenschutzmitteln fördernden Präparates*. Chines. Holzöl wird bei 40° mit wss. NaOH verseift, die entstandene harte M. zu einem feinen Pulver verrieben, mit Gummi arabicum oder tier. Leim u. Zuckersirup gemischt, getrocknet u. nochmals gepulvert. — Setzt man dem Gemisch vor dem Erhärten *Ca-Arsenat* bzw. *CuSO₄* zu, so erhält man wirksame insekticide Mittel, die zur Vernichtung des *Baumwollwurms* bzw. von *Rebschädlingen* Verwendung finden. Die auf die Pflanzen gestäubten hygroskop. Pulver haften gut an den Pflanzenteilen u. werden weder durch Wind entfernt, noch durch die Luftfeuchtigkeit, Tau oder

Regen ausgewaschen. Man kann sie auch mit W. verd. als Spritzmittel verwenden. (Can. P. 254 673 vom 7/2. 1925, ausg. 13/10. 1925. F. P. 592 569 vom 2/2. 1925, ausg. 5/8. 1925. D. Prior. 4/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Minerals Separation North American Corp., New York, übert. von: **Carl Pierce Lewis**, San Francisco, *Erzkonzentration*. Man unterwirft die Erze in Breiform dem Schaumswimmverf. unter Verwendung von in einem flüchtigen Lösungsm. gel. Naphthalin als Flotationsmittel. (Can. P. 254 683 vom 28/7. 1920, ausg. 13/10. 1925.) OELKER.

Fritz Hinze, Düsseldorf, *Trommel zum Rösten und Trocknen*, dad. gek., daß das Gut von der Aufgabevorr. durch die Hohlwelle in die Abteilung *d* der Röst- u. Trockentrommel gelangt, wo es über einer spiralförmig sich nach außen windenden, als Hohlmantel ausgebildeten Herdfläche u. über der spiralförmig sich wieder nach innen windenden, ebenfalls als Hohlmantel ausgebildeten Herdfläche der Abteilung *e* der Röst- bzw. Trockentrommel in die Hohlwelle zurückwandert, um von da aus durch die Abbrandentleerung nach außen zu gelangen. — Bei hoher Durchsatzleistung arbeitet die Vorr. ohne Rührwerk. (D. R. P. 431 386 Kl. 40a vom 18/7. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

George Septimus Evans, Oak Park, V. St. A., *Reinigung von Eisen*. Gemische von Roheisen, Koks u. Kalkstein werden mit zu Stücken gepreßtem Na_2CO_3 versetzt u. die Zusätze im Innern der Gemische untergebracht. Beim Ausschmelzen des Metalles entsteht Fe von geringerem Gehalt an Schwefel als das Roheisen, auch wenn Koks von hohem Gehalt an Schwefel verwendet worden war. (A. P. 1590731 vom 9/5. 1925, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: **George S. Evans**, Oak Park, V. St. A., *Reinigen von Gußeisen*. Das in einem geeigneten Ofen erschmolzene Gußeisen wird auf ein in einem Kessel befindliches Eisenbad abgelassen, wo es mittels geschmolzenem, gegebenenfalls mit Kalkstein, Dolomit o. dgl. gemischtem Na_2CO_3 oder K_2CO_3 , mit CaO, BaCO_3 , MgCO_3 oder Mischungen dieser Stoffe von Schwefel, l. Gasen, Oxyden o. dgl. befreit wird, welche Fehlgüsse veranlassen können. Das gereinigte Metall wird vom Boden des Kessels, das alkal. Reinigungsmittel von der Oberfläche der Schicht abgezogen. (A. P. 1590 739 vom 10/4. 1925, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Henry Harris, London, *Bleiraffination mittels Alkalihydroxydschmelze und Aufarbeitung der dabei entstehenden sowie ähnlicher Erzeugnisse*, dad. gek., daß 1. geschmolzenes Pb mit geschmolzenem Ätzalkali in Ggw. eines Oxydationsmittels, gegebenenfalls in Mischung mit Salzen, wie NaCl, bei niedrigen Tempp. behandelt wird, bis die Alkalischmelze As, Sb u. Sn, jedoch kein PbO enthält; 2. die Alkalischmelze in h. W. aufgel. wird, wobei Antimonverb. zurückbleiben u. As u. Sn enthaltende Lsgg. entstehen; 3. das As u. Sn aus der eingeengten, abgekühlten Lsg. durch Krystallisation entfernt wird, gegebenenfalls unter Zusatz einer ausreichenden Menge As zwecks vollständiger Abscheidung des Sn; 4. aus den nach Abscheiden des Sb, As u. Sn entfallenden Mutterlaugen das Ätzalkali zurückgewonnen wird; 5. das ausgeschiedene As u. Sn mittels Calciumverb. oder anderer Reagentien getrennt wird. — Vorhandenes NaCl wird aus der Mutterlauge, aus der As u. Sn auskrystallisiert ist, entfernt. (D. R. P. 431 849 Kl. 40a vom 1/11. 1923, ausg. 17/7. 1926. E. Prior. 4/12. 1922.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Siemensstadt bei Berlin, *Umwandlung von Quecksilber in andere Elemente*. Mittels gegen Hg beständiger, z. B. eiserner Elektroden wird Gleich- oder Wechselstrom durch das Hg geleitet. Die Elektroden können in

das Hg eintauchen. Sie überziehen sich mit einer Oxydschicht. (E. P. 250 890 vom 13/6. 1925. Auszug veröf. 23/6. 1926. Prior. 18/4. 1925.) KÜHLING.

L. D. Hooper, Malvern, *Gewinnung von Metallen der Platingruppe*. Metalle der Platingruppe enthaltende Erze, Konzentrate o. dgl. werden zwecks Entfernung von Fe oder anderen leicht angreifbaren Metallen mit CO oder Säuren behandelt. Die Rückstände werden mit CO in Ggw. eines geeigneten „Katalysators“ behandelt, wobei Carbonyle der Platinmetalle entstehen, welche von den Rückständen u. voneinander durch Verflüchtigen oder Lösungsm. getrennt u. durch Erhitzen, gegebenenfalls mit W., zersetzt werden. Geeignete „Katalysatoren“ sind Halogene, vorzugsweise Cl₂, in Ggw. eines Halogenalkalis oder -erdalkalis. Auch COCl₂ ist brauchbar. (E. P. 250 726 vom 6/3. 1925, ausg. 13/5. 1926.) KÜHLING.

Hermann Crotogino, Neustaßfurt bei Staßfurt, *Aufschluß von eisenreichen Metallegierungen*, dad. gek., daß solche Legierungen, insbesondere Ofensauen, in zerkleinertem Zustande der Behandlung mit zweckmäßig Magnesiumsalz enthaltenden Salzlsgg. u. Luft unterworfen werden, worauf das gebildete Fe(OH)₃ durch Abschlämmen von dem an wertvollen Metallen angereicherten Rückstand getrennt wird. — Die anzuwendende Luftmenge kann sehr gering sein. (D. R. P. 431 801 Kl. 40a vom 18/6. 1924, ausg. 16/7. 1926.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen-Ruhr, *Veredlung von Legierungen zwischen Zink und Aluminium* mit solchem Gehalt an Al₂Zn₃, daß ihre mechan. Bearbeitbarkeit darunter leidet, oder Verf., ein aus dieser intermetall. Verb. bestehendes Metallgut für die mechan. Bearbeitung geeignet zu machen, dad. gek., daß das gegossene Metallgut zunächst durch einen Glühprozeß oberhalb der Zerfalltemp. der Verb. Al₂Zn₃ oder durch langsames Abkühlen aus dem Schmelzfluß mit oder ohne nachfolgendes Abschrecken unter Zuendeführung der zur B. der Verb. Al₂Zn₃ führenden Rk. homogenisiert u. danach unterhalb, u. zwar vorteilhaft nicht viel unterhalb der Zerfalltemp. der Verb. Al₂Zn₃ solange angelassen wird, bis der Zerfall in die duktilen Krystallarten eingetreten ist. — Eine weitere Verbesserung wird durch Zusätze von Cu, Ce, Mg, Si, Be, Ti, Mn, Cr usw. erzielt. (D. R. P. 431 985 Kl. 40d vom 16/5. 1922, ausg. 21/7. 1926.) KÜHLING.

Isabellenhütte G. m. b. H., übert. von: **Friedrich Heusler**, Dillenburg, *Legierung*, bestehend aus Cu, Si, Fe u. Mn. (A. P. 1 590 092 vom 29/8. 1921, ausg. 22/6. 1926. D. Prior. 2/2. 1917.) KÜHLING.

R. Wellesley, London, *Legierung*. 1 Teil einer fertigen Legierung von 16 Teilen Sn u. 1 Teil Bi wird unter einer Decke von Tierkohle mit etwa 40,5 Teilen Cu, 31,5 Teilen Ni, 25,5 Teilen Zn u. 1 Teil Al zusammen geschmolzen. (E. P. 250 721 vom 26/2. 1925, ausg. 13/5. 1926.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **F. C. Kelley**, Schenectady, V. St. A., *Behandeln metallischer Oberflächen*. Beim Erhitzen von Metallen mit gepulvertem Cr oder chromhaltigen Mischungen in einer Atm. von H₂ werden dem Cr bezw. der chromhaltigen Mischung bis zu 10% gepulvertes Si zugesetzt. (E. P. 250 975 vom 19/4. 1926. Auszug veröf. 30/6. 1926. Prior. 17/4. 1925.) KÜHLING.

Catherine D. Murray, Bridgeport, Connecticut, *Mittel gegen die Korrosion von Metallflächen durch Wasser, Säuren und Alkalien*, bestehend aus einem Gemisch aus 45% Vaseline, 25% Asphalt, 29% Mennige u. dem geschmolzenen Gemisch von 40% Methylsalicylat, 40% Citronenöl u. 20% roter Zeder. (A. P. 1 591 049 vom 30/9. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

IX. Organische Präparate.

Pierre Billon, Paris, *Darstellung von β-Amino-α,α-diäthylbutanol*. Man reduziert das Oxim des Diäthylacetessigsäureäthylesters CH₃C:(NOH)·C(C₂H₅)₂CO₂C₂H₅ mit

Na in absol. alkoh. Lsg. (Hierzu vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1054; C. 1925. I. 483.) (F. P. 601 968 vom 8/11. 1924, ausg. 10/3. 1926.) SCHOTTL.

Kikunaë Ikeda, Tokyo, Japan, *Herstellung von Glutaminsäure und deren Salzen*. Man unterwirft *Melasseschlempe* der Hydrolyse mit überschüssigem Ca(OH)₂ oder besser mit H₂SO₄ oder HCl u. behandelt dann die neutralisierte Lsg. mit Ca(OH)₂. — Man kann auch die Glutaminsäure aus dem sauren Hydrolysat als Chlorhydrat abscheiden u. dieses mit Ca(OH)₂ in das wl. Ca-Salz überführen. — Bei der Hydrolyse der Schlempe mit Ca(OH)₂, wobei unmittelbar das wl. Ca-Salz der Zus. C₅H₇O₄N₂Ca, H₂O gewonnen wird, darf keine zu hohe Temp. verwendet werden u. das Erhitzen zu lange erfolgen, da andernfalls eine Racemisierung der opt.-akt. Glutaminsäure eintritt. Beim Erhitzen der Schlempe, die zweckmäßig mit W. verd. wird, mit H₂SO₄ oder HCl entstehen humusartige Stoffe, die abfiltriert werden. Die Fl. wird alsdann mit Ca(OH)₂ neutralisiert, das gegebenenfalls entstandene CaSO₄ abfiltriert, die Fl. mit Tierkohle entfärbt, mit überschüssigem Ca(OH)₂ digeriert, noch w. filtriert u. der Krystallisation überlassen. Das in k. W. wl. Ca-Salz der *Glutaminsäure* wird durch Auswaschen mit k. W. von der Mutterlauge befreit u. getrocknet. — Zur Abscheidung des *Chlorhydrats* wird, nach Entfernung der Humusstoffe aus der mit HCl hydrolysierten Schlempe, die Fl. zunächst der Krystallisation überlassen, wobei *KCl* u. *Betainchlorhydrat* krystallin. ausgeschieden werden. Das Filtrat hiervon wird durch Eindampfen konz. u. mit konz. HCl oder gasförmiger HCl übersättigt. Nach wenigen Tagen erstarrt die ganze M. zu einem Krystallbrei, der von der Mutterlauge befreit wird u. nach dem Lösen in W. durch Einw. von Ca(OH)₂ bei ca. 80° das wl. Ca-Salz liefert. Die Abscheidung des letzteren kann durch Zugabe von A. beschleunigt werden. Zusatz von l. Ca-Salzen u. etwas freiem NH₃ haben die gleiche Wrkg. — Das wl. Ca-Salz läßt sich durch Behandeln mit NaHCO₃ in Ggw. von W. in das *Na-Salz* der *Glutaminsäure* überführen. Auch andere saure Alkalisalze, wie saures Na-Oxalat, eignen sich hierfür. Durch Einw. von CO₂ auf das wl. Ca-Salz in Ggw. von W. erhält man nach der Gleichung: $2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Ca} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ca} + \text{CaCO}_3$ das ll. *glutaminsaure Ca* in krystallin. Form. Neutralisiert man das Na-Salz mit H₂SO₄, bezw. das Ca-Salz mit HCl, so entsteht die ebenfalls krystallin. freie *Glutaminsäure*. (A. P. 1 582 472 vom 5/1. 1925, ausg. 27/4. 1926. Can. P. 256 279 vom 5/1. 1925, ausg. 15/12. 1925. E. P. 248 453 vom 3/12. 1924, ausg. 14/4. 1926. F. P. 591 059 vom 29/12. 1924, ausg. 27/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof (Erfinder: **Albert Rothmann**, Heidelberg, und **Helmut Stein**, Mannheim), *Verfahren zur Reinigung von Bisalkylxanthogenen*, darin bestehend, daß man sie, gegebenenfalls im Vakuum, mit einem indifferenten Gasstrom behandelt. — Z. B. wird *äthylxanthogensaures K* in W. gel. u. unter Eiskühlung durch die Lsg. ein starker Luftstrom mit ca. 5—10% Cl₂ geleitet, bis eine Probe der Fl. mit CuSO₄ keinen Nd. von Cu-Xanthogenat mehr gibt. Der entstandene krystallin. Nd. wird abgesaugt, in Ä. gel. u. dieser nach dem Trocknen abdest. Man erhält ein hellgelbes, alsbald erstarrendes Öl. Das *Bisäthylxanthogen*, F. 27—28°, ll. in Ä., CCl₄ u. Bzl., wl. in k. A., ist nahezu geruchlos. — Überschichtet man das durch Einw. von Cl₂ auf eine wss. Lsg. von *propylxanthogensaurem K* erhaltene rohe, scharf riechende *Bispropylxanthogen* mit der mehrfachen Menge W. u. behandelt es längere Zeit bei 50° mit einem kräftigen Luftstrom, so verliert es seinen scharfen Geruch u. nimmt einen birnenätherartigen an. Man trennt vom W. u. trocknet. — Ebenso kann man aus rohem, stechend riechenden *Bisäthylxanthogen* durch Wasserdampfdest. im Vakuum bei 80—90° oder durch Behandeln des entwässerten Disulfids mit einem trockenen Luftstrom die riechenden Verunreinigungen völlig beseitigen. Die reinen Bisalkylxanthogene zeichnen sich durch antiparasitäre Eigenschaften aus u. finden besonders zur Bekämpfung von *Scabies* u.

von *Acarus-Räude* der Hunde sowie ähnlicher Krankheiten *therapeut.* Verwendung. (D. R. P. 431 752 Kl. 12o vom 29/1. 1924, ausg. 16/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Franz Fischer, Mülheim, Ruhr, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Phenolen* unter Verwendung metall. Leitungen oder Behälter, deren Innenflächen mit einem die C-Ausscheidung verhindernden Überzug versehen sind, dad. gek., daß die mit den organ. Dämpfen oder Gasen in der Hitze in Berührung kommenden Metallteile mit S-Metall z. B. in der Weise überzogen werden, daß zunächst durch die Behälter u. Leitungen S-haltige Gase oder Dämpfe hindurchgeführt werden. — (Hierzu vgl. auch FISCHER u. ZERBE, Brennstoffchemie 4. 309; C. 1924. II. 780.) (D. R. P. 431 479 Kl. 12o vom 21/6. 1922, ausg. 8/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères, Paris, *Herstellung von N-Aminobenzoylderivaten von Aminoarylsäuren*. Man behandelt entweder Aminoarylsäuren mit den Chloriden aromat. Nitrocarbonsäuren u. reduziert die Nitroacylaminoarylsäuren oder läßt die Chloride von Urethanoarylcarbonsäuren auf die Aminoarylsäuren einwirken u. verseift die entstandenen Urethane mit verd. NaOH. — Die entstandenen N-Aminoacylaminoarylsäuren können durch Behandeln mit COCl₂ nach den üblichen Methoden in die entsprechenden Harnstoffderiv. übergeführt werden. — Z. B. gibt man zu einer Lsg. von *p*-aminophenylarsinsäure in 20^o/_{ig}. wss. Na-Acetat das Chlorid der *p*-Urethanobenzoesäure in Ä. gel. u. rührt 1 Stde. Die nicht in Rk. getretenen Ausgangsstoffe werden mit verd. HCl u. Extraktion mit Ä. entfernt. Der feste Rückstand wird in verd. NaOH gel. u. mit HCl wieder ausgefällt. Die entstandene *p,p'*-Urethanobenzoylamino-phenylarsinsäure, C₆H₄(AsO₃H₂)¹·(NH·CO·C₆H₄·NH·CO·C₂H₅)² ist in W. u. Säuren unl., in Alkalien sl. — Erhitzt man das Urethan 1 Stdo. unter Rückfluß mit verd. NaOH, so geht es in *p,p'*-Aminobenzoylamino-phenylarsinsäure, l. in h. verd. HCl, über. — Analog erhält man aus 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure u. dem Chlorid der *p*-Urethanobenzoesäure die 3,4'-Urethanobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure u. aus dieser durch Verseifung mit verd. NaOH die 3,4'-Aminobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure, — aus dem Chlorid der *m*-Urethanobenzoesäure u. 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure die 3,3'-Urethanobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure u. aus dieser die 3,3'-Aminobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure, in k. HCl l. — Leitet man in die wss.-alkal. Lsg. der 3,4'-Aminobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure in Ggw. von 20^o/_{ig}. wss. Na-Acetatlg. COCl₂ ein, so erhält man das entsprechende Harnstoffderiv., CO[NH⁽⁴⁾·C₆H₄CO·NH⁽³⁾·C₆H₃(OH)¹·(AsO₃H₂)¹]₂. — Aus *p*-Nitrobenzoylchlorid u. der 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure erhält man die 3,4'-Nitrobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure, aus CH₃CO₂H Krystalle. — *p*-Nitrophenyllessigsäurechlorid u. *p*-Aminophenylarsinsäure geben die *p,p'*-Nitrophenylacetylaminophenylarsinsäure, C₆H₄·(AsO₃H₂)¹·(NH·CO·CH₂·C₆H₄·NO₂⁽⁴⁾)¹, aus 50^o/_{ig}. CH₃CO₂H Nadeln, sich beim Erhitzen ohne F. zers. — Reduziert man die Nitrosäure mit Na₂S₂O₄ in der Kälte, so geht sie in die *p,p'*-Aminophenylacetylaminophenylarsinsäure, Krystalle, sl. in verd. HCl u. NaOH, swl. in W., über. (F. P. 583 338 vom 28/9. 1923, ausg. 10/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Carl Ludwig Lautenschläger, Frankfurt a. M., Max Bockmühl und Wilhelm Heinrich Ludwig, Höchst a. M.), *Organische Wismutkomplexverbindungen*. Zu dem Ref. nach E. P. 210095, Oc. P. 100456 u. Schwz. P. 107094; C. 1926. I. 493 (Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING) ist folgendes nachzutragen: Außer den in der NH₂-Gruppe durch hydroxylhaltige Reste substituierten Aminophenolen u. deren kerncarboxylierten Derivv. kann man zur Herst. der Bi-Komplexverb. auch die entsprechenden durch die Sulfo-, Phosphinsäure- u. Arsinsäuregruppe substituierten Derivv. verwenden. Z. B. wird 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure in 2-n. NaOH gel. u. 1 Stde. bei 60° mit Glycid erwärmt. Zu der k. Lsg. wird unter Kühlung in konz. HCl gel. BiCl₃ u. alsdann NaOH 40° B_é. gegeben. Durch Einrühren der filtrierten Lsg. in CH₃OH wird die Bi-Komplexverb., gelblichweißes, in W. ll. Pulver, abgeschieden. — Analog erhält man aus 2-Amino-

1-oxybenzol-4-sulfosäure, Glycid u. BiCl_3 eine fast weiße, in W. ll. *Bi-Komplexverb.* — Ebenso aus Glycid, BiCl_3 u. *3-Amino-4-oxybenzol-1-phosphinsäure* eine schwach bräunlich gefärbte, in W. ll. *Bi-Komplexverb.* Die *3-Amino-4-oxybenzol-1-phosphinsäure*, F. 241° unter Dunkelfärbung, in W. u. organ. Lösungsmm. wl., in h. konz. HCl u. Na-Acetatlg. ll. , die wss. Lsg. der Alkalisalze färbt sich beim Stehen rasch dunkel, kann wie folgt erhalten werden: Durch Nitrieren der *p-Chlorphenylphosphinsäure* gewinnt man die *4-Chlor-3-nitrobenzol-1-phosphinsäure*. Diese wird durch KOH-Schmelze in die *4-Oxy-3-nitrobenzol-1-phosphinsäure*, zers. sich bei 290—295°, l. in h. W., schwerer l. in A., unl. in den übrigen organ. Lösungsmm., übergeführt u. letztere der katalyt. Hydrierung zur *Aminoverb.* unterworfen. (D. R. P. 431 515 Kl. 12q vom 23/1. 1923, ausg. 8/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Les Établissements Poulenc Frères, Paris, und **Charles Oechslin**, Ablon, Frankr., *Organische Zinnverbindungen*. (D. R. P. 431 762 Kl. 12o vom 29/8. 1924., ausg. 16/7. 1926. F. Prior. 12/9. 1923. — C. 1926. I. 3361.) SCHOTTLÄNDER.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel (Erfinder: **Siegfried Skraup** und **Konrad Steinruck**, Würzburg), *Verfahren zur Diazotierung von Aminophenolen*, darin bestehend, daß man solche Aminophenole, die bei der Diazotierung in der üblichen Weise Chinone liefern, bei Ggw. von Salzen des Cu , Fe , Zn oder ähnlicher Metalle in mineralaurer Lsg. mit Nitriten behandelt. — Die Abscheidung der Diazophenole als solche ist nicht erforderlich, vielmehr kann man die Diazogruppe in üblicher Weise gegen H oder andere Atome oder Atomgruppen ersetzen oder die Diazophenole durch Kuppelung mit geeigneten Farbstoffkomponenten auf *Azofarbstoffe* verarbeiten. Z. B. werden *Aminoxylenolsulfat* u. ZnSO_4 in wss. H_2SO_4 gel. u. bei 0° mit NaNO_2 behandelt. Beim Zusammengeben der *Diazolsg.* mit 1 Mol. *2-Oxynaphthalin-3,4-disulfosaurem Na* in Na_2CO_3 -Lsg. erhält man einen in üblicher Weise abscheidbaren *blauroten Farbstoff*. — Diazotiert man in wss. H_2SO_4 gel. *6-Amino-3-oxy-4-i-propyl-1-methylbenzolsulfat* in Ggw. von ZnSO_4 bei 0° u. gibt die *Diazoniumlsg.* zu CuCl_2 -Lsg., so entsteht unter lebhafter N_2 -Entw. *6-Chlor-3-oxy-4-i-propyl-1-methylbenzol* (Chlorthymol), Kp._{18–20} 143—147°, F. 61°. — Durch Zusatz einer Lsg. von SnCl_2 in konz. HCl zu der *Diazolsg.* aus obigem *Aminothymol* bildet sich unter Gasentw. ein rotes Öl, wahrscheinlich das *6-Hydrazino-3-oxy-4-i-propyl-1-methylbenzol* (Oxycymylhydrazin), das nach Zugabe von CuSO_4 durch kurzes Kochen unter Abspaltung von N_2 in *Thymol* übergeführt wird. — Bei der Diazotierung von *2,5-Dichlor-4-amino-1-oxybenzol* in schwefelsaurer Lsg. bei Ggw. von ZnSO_4 erhält man eine *Diazoverb.*, die durch Verköchen in üblicher Weise das *2,5-Dichlor-1,4-dioxybenzol*, F. 166° liefert. Das Verf. ermöglicht die Diazotierung unter n. Bedingungen schwer diazotierbarer Amine. (D. R. P. 431 513 Kl. 12q vom 25/3. 1924, ausg. 10/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Kurt Schmidt**, Berlin-Reinickendorf-West), *Darstellung von Oxindol-3-essigsäure*, dad. gek., daß man Isatin mit Malonsäure, zweckmäßig in molekularen Mengen, zusammenschm. u. die so erhaltene Oxindol-3-methincarbonensäure mit Reduktionsmitteln behandelt. — Z. B. wird *Isatin* u. *Malonsäure* bei 135° bis zur Beendigung der CO_2 -Entw. verschmolzen. Die *Oxindol-3-methincarbonensäure* aus Eg. + absol. A. schwach gelblich gefärbte, sich bei 335° zers. Nadeln, zll. in Eg. u. Essigester, zl. in A., Ä., Bzl. u. h. W., sll. in Na_2CO_3 u. Alkalihydroxyden, entfärbt alkal. KMnO_4 -Lsg. augenblicklich. Durch Red. mit Al-Amalgam in alkal. wss. Lsg. geht sie in *Oxindol-3-essigsäure*, aus h. W. u. A. Krystalle, F. 218°, ll. in fast allen organ. Lösungsmm., wl. in k. W., über. Alkal. KMnO_4 -Lsg. wird nicht mehr von ihr entfärbt. Das Prod. findet zur Darst. pharmazeut. Präparate Verwendung. (D. R. P. 431 510 Kl. 12p vom 18/2. 1925, ausg. 8/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères und **Auguste Béhal**, Paris, *Herstellung von Theobromin-N-essigsäure und deren Homologen*. Zu dem Ref. nach F. P. 569463 u.

F. P. 27349 [Zus.-Pat.]; C. 1925. I. 1537 ist folgendes nachzutragen: Die Oxydation der *N*-Oxalkylderiv. des *Theobromins* kann außer mit KMnO_4 auch mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 bewirkt werden. — Zur Herst. der *Theobromin-N-propionsäure* Nadelchen, F. 202—203°, in 3 Teilen sd. W. u. ca. 30 Teilen W. von 15° l., in A. l., in Bzl. fast unl., wird z. B. *Theobrominpropylalkohol*, F. 135°, durch Einw. von γ -Chlor-*n*-propylalkohol, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, auf *Theobromin* in alkal. Lsg. erhalten, in W. gel. u. unter Kühlung mit KMnO_4 u. etwas $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ behandelt. (D. R. P. 431 511 Kl. 12p vom 14/12. 1922, ausg. 8/7. 1926.)
SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Alfred Pflanzler, *Über die Verwendung von Leicogummi als Schlichtehilfsmittel in der Praxis*. Vf. empfiehlt *Leicogummi*, ein aus Johannisbrotkernen gewonnener Pflanzenschleim als Hilfsmittel zur Verbesserung der Schlichte. (Melliands Textilber. 7. 700.)
BRAUNS.

M. Nopitsch, *Appret-Avirol E, ein modernes Appreturöl*. Nach Besprechung der verschiedenen Appretierungsmittel empfiehlt Vf. ein besonders für Bittersalzappreturen geeignetes Appreturöl, *Appret-Avirol E*, das noch bei einer Zugabe bis zu 15% zu einer MgSO_4 -Lsg. (1:1) eine klare Lsg. gibt. (Melliands Textilber. 7. 688—89.)
BRAUNS.

A. Hesse, *Untersuchung von Stärkeaufschließungsmitteln*. Vf. wendet sich gegen gegen die viscosimetr. Messung des Verlaufs des Stärkeabbaus nach HALLER u. HOHMANN (Melliands Textilber. 7. 239; C. 1926. I. 2844.) (Melliands Textilber. 7. 689 bis 692.)
BRAUNS.

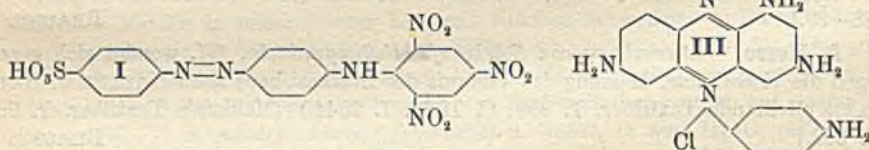
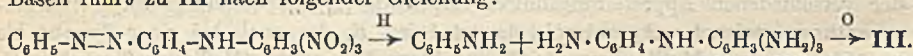
Haller, *Zu dem Artikel „Untersuchung von Stärkeaufschließungsmitteln“ von Hesse*. Entgegnung auf vorst. Arbeit. (Melliands Textilber. 7. 692.)
BRAUNS.

Hans Wagner, *Die Lichtechtheit der Körperfarben und ihre Bestimmung in künstlicher Lichtquelle*. Vf. behandelt die Lichtechtheit der Körperfarben u. ihre Prüfung mit der Quecksilberdampfampe (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1191; C. 1926. I. 1886.) (Umschau 30. 616—19.)
JUNG.

Felix Hebler, *Über die Beziehungen von Teilchenzahl, Teilchengröße und Lichtabsorption bei Graphitsuspensionen*. (Vgl. S. 497.) An Graphitsuspensionen bekannter u. annähernd einheitlicher Korngröße, die durch fraktionierte Schlämmen bezw. Zentrifugieren erhalten wurden, bestimmt Vf. den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption, Teilchenzahl *Z* u. Teilchenradius *r*. Es zeigt sich, daß die Lichtabsorption zunächst annähernd proportional mit *Z* steigt, dann immer langsamer. Bei $r = 2,5 \mu$ ist das Absorptionsmaximum noch nicht erreicht; die Lichtabsorption bleibt hier bereits um 50% hinter dem bei Proportionalität zwischen Deckkraft u. Teilchenzahl zu erwartenden Werte zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 741—44. Hannover.)
KR.

—, *Neue Farbstoffe und Verfahren*. Eine Musterkarte der Firma KUHLMANN zeigt folgende Wollfarben: *Echtgelb N5R*, *Amidonaphtholrot NJL*, das sich besonders eignet zum Mischen mit *Echtgelb N5R* u. *Alizarinsaphirblau NB* oder *NSE*; ferner *Echtgelb N3J* mit seinem lebhaften grünlichgelb u. das *Naphtholgrün NB*. — Eine Musterkarte der Firma J. R. GEIGY, Basel, zeigt 26 Baumwolldrucke mit bas. Farbstoffen auf Taninbeize u. 48 andere mit auf Metallbeize fixierten Farbstoffen; ferner zeigt die Karte Färbungen von Mischgeweben (aus Wolle, Seide, Kunst- u. Acetatseide) mit direkten *Sétacyl*farben, die sich durch ihre Einfachheit im Gebrauch, ihre Reib-, Wasch- u. Lichtechtheit auszeichnen. Angabe von Färbeverf. — Von neuen Prodd. wird das *Permétol* der Firma R. W. GREEF genannt, eine gelblich ölige schwach alkal. Fl., die in w. W. ll. ist u. in der Bleicherei, beim Mercerisieren u. in der Färberei als Reinigungsmittel Verwendung findet. (Rev. gén. Teinture Impression Blanchiment Apprêt. 4. 51—53.)
BRAUNS.

A. Beretta, *Die Phenylazonitrodiphenylamine in der Farbstofftechnik*. Ausgehend von der Tatsache, daß das Phenylazodinitrodiphenylamin für eine Reihe von Farbstoffen ein sehr wichtiges Ausgangsprod. ist (vgl. S. 586), versucht Vf. für die Herstellung neuer Farbstoffe vom Phenylazotrininitrodiphenylamin auszugehen. Die Einführung der SO₃H-Gruppe vollzieht sich sehr leicht u. führt zu *Trinitrophenylazodiphenylaminsulfosäure*, C₁₈H₁₂O₉N₆S (I) (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 974; C. 1905. II. 1174), aus *2,4,6-Trinitro-4'-phenylazodiphenylamin* (II) mit H₂SO₄-Monohydrat bei 45—50°, gelbes Pulver aus sd. W., l. in konz. H₂SO₄ mit rot-violetter Farbe. Na-Salz, aus sd. W. feine gelbe Nadeln. Beim Erhitzen der Lsgg. der Säure in Alkalihydroxyden tritt eine vollkommene oder teilweise Aufspaltung des Mol. ein, die im ersten Fall zur B. von *p-Aminoazobenzolsulfosäure* u. *Trinitrophenol*, im zweiten Falle zur B. von *p-Aminoazobenzol* u. *Trinitrophenol* führt. Der Farbumschlag nach dunkelbraun beim Kochen der alkal. Lsg. von I, ist auf eine Substitution des H der NH-Gruppe durch Na u. B. eines Na-Amidderiv. zurückzuführen, welches die Aufspaltung sehr begünstigt. Die Einw. starker Reduktionsmittel auf II u. Oxydation der beiden entstehenden Basen führt zu III nach folgender Gleichung:



Diaminophenosafranin, C₁₈H₁₇N₆Cl (III), aus II zuerst mit Sn u. HCl, dann mit K₂Cr₂O₇-Lsg., aus sd. W., rotbraunes Pulver mit metall. Reflex, ll. in W. mit lebhaft roter Farbe, färbt mit Tannin u. Brechweinstein behandelte Baumwolle rot, ähnlich dem Toluosafranin, l. in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe, die beim Verdünnen in violett u. rot übergeht. — Eine vergleichende spektrograph. Unters. über das Desensibilisierungsvermögen auf photograph. Bromsilbergelatineschichten, die 1 Min. mit einer Lsg. von III 1 : 20 000 behandelt waren, zeigte eine sehr große Ähnlichkeit der Desensibilisierungskurven in fast allen Teilen des Spektrums mit denen des Aminophenosafranins, während hingegen das Phenosafranin ein sehr viel größeres Desensibilisierungsvermögen aufweist. (Annali Chim. Appl. 16. 211—16. Pavia, Univ.) LEH.

H. H. Hodgson, *Die Anwendung von m-Chlorphenol zur Herstellung von Zwischenprodukten und der Stellungseinfluß der Methylthiol- und Methoxygruppen und des Chlors auf die Farben einiger Azofarbstoffe*. Die Methylthiolgruppe (—SCH₃) besitzt in 4-Stellung die stärkste bathochrome Wrkg., während die Methoxygruppe in Farbstoffen aus Schäffers- u. R-Salzen in 2-Stellung am wirksamsten ist. Mit —SCH₃ in 4- u. OCH₃ in 2-Stellung entsteht der stärkste Effekt, umgekehrt der geringste mit —SCH₃ in 2- u. OCH₃ in 4-Stellung. Chlor ähnelt in seiner Wrkg. der —SCH₃-Gruppe, jedoch in schwächerem Maße. In allen untersuchten Fällen besaßen die Farbstoffe aus 4-Thioanisidin die stärkste Färbekraft. Die die Gruppe —SCH₃ enthaltenden Farbstoffe der H-Säure zeigen geringe Unterschiede, während die bathochrome Wrkg. der OCH₃-Gruppe umgekehrt erscheint, d. h. die 2-Stellung ist hypsochrom im Vergleich zur 4-Stellung. Als Ausgangsmaterial für die S-haltigen Verbb. diente das nach einem Patent des Vf. (E. P. 200 714) leicht zugängliche m-Chlorphenol. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 175—79. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

Albert Jaeger, *Über Versuche zur Herstellung eines Schutzanstriches für Mannesmann-Röhren*. Die Kombination von Steinkohlenhartpech u. Urteeröl (Destillationsrückstand über 200—250°) zeigte im ganzen gute Ergebnisse. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 166—71. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

J. Auerbach, *Prüfung von Netzmitteln*. Nach Schilderung der bisherigen Methoden zur Prüfung der Netzkraft von Netzmitteln beschreibt Vf. eine neue, darin bestehend, daß quadrat. Stoffstücke von 4 cm Seitenlänge aus Rohwollstoff von besonders gleichmäßiger, glatter Oberfläche auf die Oberfläche einer je 1, 2, 3 u. 5 g des zu prüfenden Netzmittels im Liter enthaltenden Lsg. bei Temp. von 16, 30, 50 u. 80° glatt aufgelegt werden u. mit der Stoppuhr die Zeit bestimmt wird, die zum Untersinken des Stoffstückes nötig ist. Aus den Verss. geht hervor, daß von allen untersuchten Netzmitteln *Oranit Nekal A* u. *Neomerpin N* die größte Netzkraft besitzen. (Melliands Textilber. 7. 681—85.)

BRAUNS.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

G. E. Koken, *Moderne Lacke und Lackiermethoden*. Vortrag, insbesondere über die *Nitrocelluloselacke* u. ihre Anwendung. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 33. 164—66. Berlin.)

HELLER.

Hans Rebs, *Über Weißlacke*. Besprechung der Ausgangsmaterialien für *Weißlacke* wie gebleichtes *Leinöl*, *Standöl* aus *Lein-* u. *Holzöl*, helle *Harztypen*, deren *Resinate* u. *Ester*, *Dammar* u. *Kunstharz*, Verdünnungsmittel, *Zink-*, *Titanweiß* u. *Lithopone* u. *Siccative*, ferner die Maschinen u. der verschiedenen Arten von *Weißlacken*. (Farbe u. Lack 1926. 367—68. 381.)

BRAUNS.

J. G. Davidson, *Die Glykoläther und ihre Verwendung in der Lackindustrie*. Vf. beschreibt die physikal. Eigenschaften einer Reihe von Äthern des Glykols, die in der Lackindustrie als Lösungsm. große Bedeutung haben. Es werden die *Kpp.*, *DD.*, u. Brechungsindices des *Monomethyl-*, *Monoäthyl-*, *Monoisopropyl-*, *Mono-n-propyl-*, *Mono-n-butyl-* u. *Monoisoamyläther des Äthylen-* u. *Propylenglykols*, die des *Diäthylenglykols*, *Triäthylenglykols*, *Tetraäthylenglykols*, *Diäthylenglykolmonoäthyläthers*, *Triäthylenglykolmonoäthyläthers*, *Tetraäthylenglykolmonoäthyläthers* angeführt. Bei den Polyglykolen ist der Lösungseffekt bei gleicher Anzahl Hydroxyl- u. Äthergruppen am größten. Von den cycl. werden das *Äthylenoxyd*, α - u. β -*Propylenoxyd*, α , β - u. γ -*Butylenoxyd*, *Dimethyläthylenoxyd* u. das *Isobutylenoxyd* genannt. Die Mischungsverhältnisse verschiedener Lösungsm. für Nitro- u. Acetylcellulose mit Toluol, Gasolin u. W. werden angeführt u. die Dampfdrucke u. Verdunstungszeiten der einzelnen Lösungsm. in Kurven angegeben. (Ind. and Engin. Chem. 18. 669—75. New York [N. Y.]

BRAUNS.

—, *Kurzprüfung von Nitrolacken*. Vff. arbeiteten eine Kurzprüfungsmethode für Nitrolacke aus, die mit den Resultaten der Dauerprüfung übereinstimmen. Sie prüften damit das Verh. der verschiedenen Kollodiumwollsorten, den Einfluß des prozentualen Anteils der Wolle an dem Lack, sowie den Einfluß des Zusatzes von Harzen zum Lack u. Weichmachungsmittel zur Wolle. (Farben-Ztg. 31. 1745.)

BRAUNS.

K. Schmidinger, *Die Verwendungsmöglichkeit der Analysenquarzlampe in der Farben- und Lackindustrie*. Vf. untersucht eine große Anzahl von Lösungsm., Ölen, Wachsen, Trockenstoffen, Erd- u. chem. Farben auf ihr Verh. bei der Unters. mit der Analysenquarzlampe u. findet diese in vielen Fällen zur raschen Ermittlung der Art eines Stoffes brauchbar. (Farben-Ztg. 31. 2451—53. Berlin-Neukölln, Wissenschaftl. Lab. der Zöllnerwerke.)

BRAUNS.

J. W. T. Cadett und **E. V. Cadett**, London. *Harzige Massen* für die Bögen musikal. Instrumente, bestehend aus einem Schleifmittelpulver, wie *Bernstein*, gepulvertes Glas, Bimssteinpulver, SiO_2 , CaSi_2 , Rubin, Saphir oder Diamantstaub, gemischt mit Kolophoniumharzen, Ölharzen, Balsamen o. dgl. (E. P. 251 369 vom 7/2. 1925, ausg. 27/5. 1926.)

KAUSCH.

Bakelite Gesellschaft m. b. H., Berlin (Erfinder: **Fritz Seebach**, Erkner b. Berlin), *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Alde-*

hyden in reiner Form, dad. gek., daß man die rohen Kondensationsprodd. mit Alkali in zur B. der Harzsalze ungenügenden, aber zur Neutralisation freier Phenole u. Verhinderung der Abspaltung aus deren Salzen durch Einw. von W. genügenden Mengen, gegebenenfalls in Ggw. eines organ. Lösungsm., löst u. mit W. oder wss. Lsgg. hydrotrop. wirkender Salze fällt. — Das Verf. bietet neben der Ersparnis an Lauge u. dem Unnötigwerden eines Fällungsmittels den Vorteil der schnellen Ausführbarkeit u. liefert durch freie oder ungenügend gebundene Phenole nicht verunreinigte Kondensationsprodd. Als Lösungsmm. eignen sich A., CH₃OH, Aceton oder Mischungen von Ä. mit ersteren, als hydrotrop. wirkende Salze, Na-Salicylat, Alkali- u. NH₄-Salze der höheren Fettsäuren, Harzsäuren, Wachssäuren, sulfonierter Fette, Sulfofettsäuren, Oxy- u. Halogenfettsäuren. Z. B. wird ein in Ggw. eines bas. Katalysators aus *Phenol* u. CH₂O erhältlich, *harzartiges Kondensationsprod.* in A. gel. u. mit 2,5⁰/₀ig. Seifenlsg. versetzt. Die entstehende Emulsion wird mit wss. NaOH (1:2) homogenisiert u. in 1⁰/₀ig. Seifenlsg. einfließen gelassen. Dabei erhält man einen fast farblosen, pulverigen, aus vollkommen reinem *Harz* bestehenden Nd., der sich schnoll absetzt u. abfiltriert wird. Das gewaschene u. getrocknete Harzpulver ist frei von Begleitstoffen. Man arbeitet entweder bei 15⁰ oder bei 50—70⁰. (D. R. P. 431 514 Kl. 12q vom 18/2. 1925, ausg. 12/7. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung hochwertiger Kunstschellacke*, 1. dad. gek., daß man den in A. l. Kunstharzen, welche durch Schwefelung von arom. Oxyverb., insbesondere Phenol, erhalten werden, anorgan. oder organ. Basen zusetzt. — 2. dad. gek., daß mit der Basenbehandlung eine Behandlung mit akt. CH₂-Gruppen enthaltenden Verb., zweckmäßig bei bas. Rk. kombiniert wird. — 3. dad. gek., daß dem Prod. Elastifizierungsmittel zugefügt werden. — 4. dad. gek., daß die Behandlung mit Basen in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln vorgenommen wird. — Z. B. wird ein *S-Phenolharz* mit 20⁰/₀ S bis zur neutralen Rk. mit Säure u. W. gewaschen, nach Entwässerung geschmolzen, mit *cyclo-Hexylamin* kurz erwärmt, CH₂O-Lsg. 35⁰/₀ig. zugegeben, das Gemisch gut emulgiert u. durch vorsichtiges Erwärmen zur Rk. gebracht. Nachdem die M. wieder fast völlig wasserfrei geworden ist, gibt man *Bienenwachs* u. CH₂O-Lsg. hinzu u. erhitzt weiter bis die Härte des Naturschellacks überschritten ist. Nach nochmaliger Zugabe von *cyclo-Hexylamin* u. von W. wird die Schmelze homogenisiert, auf Bleche ausgegossen u. zu dünnen Blättchen ausgewalzt. Das völlig geruchlose, dem *Naturschellack* gleichende Prod. ist in A. langsam aber restlos unter B. einer feinen Wachsemulsion l. Eine ca. 15⁰/₀ig. Lsg. in 95⁰/₀ig. A. *poliert* wie Naturschellack unter B. fliegender Wolken u. ohne Kleben oder Harzen. Auch zur *Porenfüllung* mit Bimssteinpulver läßt sie sich wie verd. Schellacklsg. verwenden. Das Decken der Fläche erfordert weniger Öl als mit anderen synthet. Harzlsgg. Die Politur läßt sich für ungebeizte helle Hölzer verwenden, ist lichtecht u. ihre Unempfindlichkeit gegen W. u. Temp. nimmt mit der Zeit zu. — Eine 30⁰/₀ig. CH₂O-Lsg. wird vorsichtig mit einem *S-haltigen Phenolharz* mit 23⁰/₀ S verrührt. Nach Verdampfen des größten Teiles des W. wird 25⁰/₀ig. NH₃-Lsg. zugerührt u. nach einiger Zeit *Japanwachs* u. eine benzol. *Kautschuklsg.* Hierauf wird vorsichtig weiter gehärtet, nochmals 25⁰/₀ig. NH₃-Lsg. u. W. in die Schmelze hineingeknetet, sofort auf Bleche ausgegossen u. ausgewalzt. — An Stelle von *Japanwachs* oder *Bienenwachs* kann man auch Bestandteile oder Verseifungs- bzw. Ersatzprodd. dieser zufügen, wie *Resinotannolester* oder *acylierte S-Phenolharze*, wie den *Benzoyl ester* des *S-Harzes*, ferner *Trikresylphosphat*, *Cetylalkohol* oder *Benzoesäurebenzylester* verwenden. — In ähnlicher Weise lassen sich auch die durch Einw. von S₂Cl₂ auf *Phenole* bei niedriger Temp. in Ggw. von CCl₄ erhältlichen *S-haltigen Harze* mit *Dimethylcyclohexylamin*, 35⁰/₀ig. CH₂O-Lsg., *Bienenwachs*, einer Lsg. von *Kautschuk* in Bzl. u. einer 25⁰/₀ig. wss. Lsg. von *Diäthylamin* bzw. dieser u. zur Hälfte *Aminopropandiol*, *Piperazin* oder *Piperidin* in dem Naturschellack ähnliche Prodd. überführen. — Das Verf. ist mit gleichem Er-

folge auf andere *synthet.* oder minderwertige *natürliche Harze* anwendbar, wie auf das Handelsprod. *Albertol-Schellack K-6-S*, in A. II., spröde *Kondensationsprodd.* aus *Phenol* u. *CH₂O*, — *Acetaldehydharz* — bzw. *Sandarakharz*. Letzteres wird z. B. unter Zusatz von wenig A. vorsichtig geschmolzen u. mit 3% *Diallylamin* u. 3% W. verrührt. Das Prod. liefert eine gut gleitfähige *Politur*. (D. R. P. 431 599 Kl. 22h vom 11/9. 1923, ausg. 13/7. 1926. E. P. 221 205 vom 21/8. 1924, Auszug veröff. 29/10. 1924. Schwz. Prior. 30/8. 1923. F. P. 585 379 vom 19/8. 1924, ausg. 26/2. 1925. Schwz. Prior. 30/8. 1923. Oe. P. 103 227 vom 26/7. 1924, ausg. 26/4. 1926. Schwz. P. 107 626 vom 30/8. 1923, ausg. 1/11. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Carl Kulas, Leipzig, und **Curt Pauling**, Leipzig-Lindenu, *Herstellung von Resiten durch Kondensation von Phenolen und Formaldehyd*, 1. darin bestehend, daß man entweder einen in B. begriffenen *Novolak* saurer Kondensation in Gw. von *Oxybenzylalkoholen* oder *Dioxydiarylmethanen* oder beiden Körperklassen oder ein Gemisch von *Oxybenzylalkoholen* u. *Dioxydiarylmethanen* mit einem in B. befindlichen *Resol* bas. Kondensation vereinigt oder ein Gemisch aus *Phenol* u. *Oxybenzylalkohol* oder aus *Phenol*, *Oxybenzylalkohol* u. *Dioxydiarylmethanen* mit *Formaldehyd* u. *HCl* zu einem Ansatz vereinigt u. zu dem in B. befindlichen Prod. einen zweiten Ansatz eines in B. befindlichen *Resols* bas. Kondensation zufügt alsdann in allen Fällen die eintretende Rk. unter der Einw. von freier Base durch Kochen vervollständigt, entwässert u. das zunächst erhaltene l. Harz durch Erhitzen in *Resitol* umwandelt, bei dieser Stufe bis zur beendeten Diffusion der flüchtigen Spaltprodd. hält u. dann, gegebenenfalls unter Temperatursteigerung, in *Resit* überführt. — 2. dad. gek., daß man die Herst. des entwässerten, l. Harzes u. dessen Überführung in *Resit* zeitlich oder räumlich bzw. zeitlich u. örtlich nach Belieben trennt. — 3. dad. gek., daß man vor, während oder nach der Herst. des l. Harzes beliebige Füll- oder Farbstoffe oder beide zusammen in üblicher Weise setzt. — 4. dad. gek., daß man die Umbildung des *Resitols* in *Resit* durch stufenweise gesteigerte Erhitzung bewirkt. — Z. B. wird ein Gemisch von *Kresol* u. 40%_{ig} *CH₂O* mit wss. *HCl*, D. 1,15 bis zur eben bemerkbaren Schichtenbildung erhitzt u. sofort mit neuen Mengen *Kresol*, 40%_{ig} *CH₂O*, sowie 25%_{ig} wss. *NH₃-Lsg.* versetzt, längere Zeit gekocht, in bekannter Weise entwässert u. schließlich bis zur B. eines festen, restlos in A. I. u. klar durchscheinenden *Harzes* eingedampft. — Dem ersten Ansatz kann man auch *p-Oxybenzylalkohol* oder ein *Dioxydiphenyl-* bzw. *Dioxydinaphthylmethan* zufügen oder an seiner Stelle ein Gemisch von *Oxybenzylalkohol* u. *Dioxydiphenyl-* bzw. *Dioxydinaphthylmethan* benutzen. Die *Harze* vertragen längeres Erhitzen auf 100° u. mehr, ohne über die *Resitolstufe* hinauszugehen, solange noch Diffusion flüchtiger Spaltprodd. (*Phenol* usw.) aus den inneren Teilen erfolgt. Erst dann tritt allmählich Umwandlung in *Resit* ein, wobei völlig spannungsfreie u. gleichmäßige Prodd. entstehen. Nach Beendigung der Diffusion kann die B. der *Resite* durch stufenweise Erhöhung der Temp., etwa von 10 zu 10° gefahrlos beschleunigt werden. Durch Zugabe von Farb- oder Füllstoffen oder von beiden werden die besonderen Eigenschaften der *Harze* nicht beeinflusst. Der *CH₂O* läßt sich bei dem Verf. durch *C₆H₁₂N₄*, seine *Polymeren*, ferner durch *homologe Aldehyde* oder *Acrolein* ersetzen. — Zur Umwandlung in *Resit* wird das wie oben gewonnene *Resol* z. B. in Form von Lack einseitig auf *Papier* gebracht. Das getrocknete *Papier* wird über eine h. Walze gezogen, wobei das Harz klebrig wird, u. dann auf einem Dorn aufgewickelt. Der gewickelte Körper wird mit dem Dorn in einem Ofen auf 60° angewärmt, später die Temp. langsam auf etwa 100° gesteigert u. solange gehalten, als sich ein *Phenolgeruch* bemerkbar macht. Schließlich wird noch einige Zeit weiter erhitzt, wobei die Temp. bis gegen 120° erhöht wird. Das Abkühlen erfolgt im Ofen. — Oder man stellt aus dem *Resol* mit Füll- u. Farbstoffen eine Formmischung her, formt diese unter Erhaltung des *Resol-*zustandes, wärmt die Formstücke in einem Ofen bei ca. 60° an u. steigert die Temp. alsdann stufenweise von 10 zu 10°, bis ca. 100—110° erreicht sind. Bei dieser Temp.

wird bis zum Verschwinden des Phenolgeruchs gehalten, hierauf die Temp. um je 10° bis schließlich 130—140° (bei Mischungen mit *Holzmehl*), bezw. 160—180° (*Asbest* usw.) gesteigert. Nach langsamem Abkühlen werden die Stücke gegebenenfalls noch längere Zeit bei 80—100° nachgehärtet. (D. R. P. 431 619 Kl. 12q vom 13/10. 1922, ausg. 14/7. 1926. Can. P. 240 145 vom 18/10. 1923, ausg. 20/5. 1924. Schwz. P. 106 557 vom 28/6. 1923, ausg. 1/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Bakelite Corporation, New York, übert. von: **Leo H. Baekeland**, Yonkers, New York, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Den in üblicher Weise hergestellten *Novolaken* oder *Resolen* werden vor ihrer Überführung in *Resite Arylester anorgan.* Säuren, wie der H_3PO_4 , H_2SiO_3 , Titansäure, H_3BO_3 , Molybdänsäure, als *Plastifizierungsmittel* beigemischt. — Der Zusatz der Arylester kann entweder zu den gepulverten festen *Novolaken* u. *Resolen* oder zu deren Lsgg. in A. oder anderen organ. Lösungsmm. oder auch bereits vor der Kondensation zu dem Phenol- CH_2O -Gemisch erfolgen. Abgesehen von der Gewinnbarkeit elast., gut formbarer Massen, verhindern die Arylester auch in beträchtlichem Maße die B. von Blasen bei der endgiltigen Härtung der Harze. Bei Verwendung von Füllmitteln gibt man zweckmäßig mit den Arylestern auch flüchtigere Lösungsmm., wie A., Aceton oder Mischungen von A. u. Bzl. zu den Harzen, wodurch eine bessere Verteilung der Arylester in der ganzen M. ermöglicht wird. Die flüchtigen Lösungsmm. werden bei der nachfolgenden Härtung wieder ausgetrieben. Von den Arylestern eignen sich besonders *Triphenylphosphat*, *Tri-*o*-kresylphosphat* oder Mischungen der Phosphate der 3 isomeren Kresole. (A. P. 1 439 056 vom 21/9. 1918, ausg. 19/12. 1922.) SCHOTTL.

Bakelite Corporation, New York, übert. von: **Leo H. Baekeland**, Yonkers, New York, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Additionsverb. des Hexamethylentetramins mit Phenolen vom Typus des $C_6H_{12}N_4$ -Triphenols werden mit Phenolalkoholen zusammengesmolzen oder in wss. Lsg. erhitzt, bis die Abscheidung in W. unl. Verb. erfolgt, u. die Reaktionsprodd. in üblicher Weise in *Resite* umgewandelt. — An Stelle der fertigen Phenolalkohole kann man auch eine Lsg. von 1 Mol. *Paraformaldehyd* in dem bzgl. Phenol unter Zusatz von Spuren NaOH usw. verwenden. Z. B. wird *Oxybenzylalkohol* mit *Hexamethylentetramintriphenol* in offenem Gefäß bis zur Beendigung der Blasenbildung u. bis die M. anfängt, dicker zu werden, erhitzt. Durch Erhitzen des Reaktionsprod. unter Druck auf ca. 150° wird es in *Resit* übergeführt. Das Verf. ermöglicht die genaue Beobachtung des Reaktionsverlaufs u. die Innehaltung der richtigen Mengenverhältnisse. Auch lassen sich die Anfangskondensationsprodd. mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln, leicht formen. (A. P. 1 442 420 vom 31/10 1919, ausg. 16/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

The Barrett Company, New York, übert. von: **Louis Weisberg**, Grantwood, New Jersey, V. St. A., *Herstellung formbarer Massen aus den harzartigen Kondensationsprodukten von mehrwertigen Alkoholen mit mehrbasischen Säuren*. Die nach den Verff. des E. P. 173225; C. 1922. II. 748, der A. PP. 1413144, 1413145; C. 1923. IV. 368 u. 1424137; C. 1923. IV. 668 (DOWNS, WEISBERG, POTTER u. BARRETT Co.) aus mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. organ. Säuren erhältlichen, in Aceton unl. Harze der zweiten Stufe werden bis zur völligen Quellung mit h. Aceton behandelt. — Z. B. wird ein aus *Phthalsäureanhydrid* u. *Glycerin* erhältliches *Harz* der zweiten Stufe zerkleinert u., nach Zugabe von Füllmitteln, Pigmenten u. Schellack, mit *Aceton* unter Rückflußkühlung u. Rühren zwei Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Das entstandene homogene Gemisch wird von der Hauptmenge des Acetons durch Dest. befreit u. läßt sich dann zu einem Pulver verreiben. Vor der Formung müssen die letzten Reste des Acetons aus dem Pulver entfernt werden. Das Verf. liefert völlig gleichmäßig zusammengesetzte Massen. (A. P. 1 443 936 vom 24/9. 1921, ausg. 23/1. 1923.) SCHOTTL.

Diamond State Fibre Company, Elsmere, Delaware, übert. von: **James McIntosh**, Norristown, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten*

aus Phenolen und Ketonen. Man läßt ein Mol. eines Ketons auf 2 Moll. eines Ketons in Ggw. saurer oder bas. Katalysatoren einwirken. — Z. B. wird Phenol mit Aceton, Methyläthylketon oder Diäthylketon 12—14 Std. in Ggw. von H₂SO₄, Br, S₂Cl₂, Pyridin oder Anilinchlorhydrat als Katalysator unter Rückfluß erhitzt u. ein etwaiger Ketonüberschuß abdest. Die dickfl. M. wird dann für sich 10—12 Std. auf 120—130° weiter erhitzt, wobei sie in ein gelb- oder orangegefärbtes, hochglänzendes, bei ca. 80° schm., in A., Bzl., Aceton, Amylacetat, Bzn. l., in W. unl. Harz übergeht, das als Schellackersatz Verwendung finden kann. Durch Einw. von C₆H₁₂N₄, Acetondisulfitnatrium, Benzidin-Aceton (? der Ref.) oder den NH₃-Kondensationsprodd. der Ketone, wie Diacetonamin, Triacetonamin, Triacetondiamin, wird es in ein unl. Harz umgewandelt. — Z. B. wird eine Lsg. des Harzes in Aceton gründlich mit C₆H₁₂N₄ gemischt, das Lösungsm. abdest. u. der Rückstand unter Druck bis zur B. des unl. Prod. erhitzt. — Das dickfl. Anfangskondensationsprod. eignet sich besonders zur Herst. elektr. Isoliermittel. Man imprägniert hierfür Faserstoffe oder Gewebe, z. B. Papierstoff, mit einer Acetonlsg. des Prod., dampft das Lösungsm. ab, legt die imprägnierten Schichten aufeinander u. erhitzt sie in einer hydraul. Presse unter hohem Druck. Die harte, wasserbeständige M. erweicht bei einer Temp. von 65° noch nicht u. läßt sich in jeder Weise mechan. bearbeiten. (A. P. 1 448 556 vom 27/5. 1920, ausg. 13/3. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Walter O. Snelling, Allentown, Pennsylvania, V. St. A., Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Man kondensiert einerseits wasserfreie Phenole mit C₆H₁₂N₄ u. andererseits Phenole mit wasserfreiem polymeren CH₂O, mischt die beiden Zwischenprodd. u. polymerisiert das Gemisch in üblicher Weise. — Z. B. schm. man wasserfreies Phenol mit C₆H₁₂N₄ bei verhältnismäßig niedriger Temp. zusammen, erhitzt dann bei etwas höherer Temp. bis ein Teil des im C₆H₁₂N₄ enthaltenen NH₃ ausgetrieben ist, gießt auf eine k. Fläche aus u. läßt erkalten. Das leicht brüchige Zwischenprod. wird hierauf gepulvert u. mit einem durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Phenol u. wasserfreiem Paraformaldehyd erhältlichen Prod., das nur wenig kondensierte Bestandteile enthält, innig gemischt. Man erhitzt dann das Gemisch bis zur B. der unl. u. unschmelzbaren Prodd. weiter, wobei der Rest des NH₃ in dem ersten Prod. als Katalysator wirkt. Man erhält so von flüchtigen Bestandteilen freie, durchsichtige u. gleichmäßige zusammengesetzte Massen. (A. P. 1 462 771 vom 18/5. 1920, ausg. 24/7. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

John Stogdell Stokes, Huntingdon Valley Post Office, Pennsylvania, übert. von: Emil E. Novotny, Logan, Pennsylvania, und Donald S. Kendall, Glen Ridge, New Jersey, V. St. A., Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen, Acetylen und Aldehyden. Die in Ggw. von H₂SO₄ u. HgSO₄ aus Phenolen u. C₂H₂ erhältlichen harzartigen Kondensationsprodd. werden durch Einw. von Aldehyden in harte, dauernd schmelzbare u. l. Harze übergeführt u. diese gegebenenfalls durch weitere Kondensation mit C₆H₁₂N₄ in harte, unl. u. unschmelzbare Massen umgewandelt. — Z. B. wird von ungebundenem Phenol befreites, halbfl. viscoses C₂H₂-Phenol-Harz mit 0,5—1% H₂SO₄ u. Paraldehyd in einem säurefesten, mit Rührwerk versehenen u. durch Dampf heizbaren Autoklaven allmählich auf 125° unter Rühren erhitzt u. ca. 1 Stde. bei dieser Temp. gehalten, bis der gesamte Paraldehyd gebunden ist. Man neutralisiert dann den Katalysator durch NH₃, Alkalihydroxyd oder -carbonat u. leitet durch das Reaktionsgemisch Wasserdampf. Das entstandene dauernd schmelzbare, schellackartige Harz ist in A. u. Aceton l. u. läßt sich leicht in gepulvertem Zustande mit Füllmitteln vermischt, zu Knöpfen, Phonographenplatten, verarbeiten. Gibt man zu diesem Gemisch 5—10 Teile C₆H₁₂N₄ u. ca. 1% Stearinsäure zur Verhinderung des Anbackens an den Formen, u. erhitzt 1—10 Min. unter Druck auf 90—205°, so geht es in das unl. u. unschmelzbare, harte Endprod. über. Man kann das Harz auch mit C₆H₁₂N₄ u. Cellulosebrei im Holländer verarbeiten oder in A. mit dem C₆H₁₂N₄ gel. auf Gegenstände auftragen u. diese dann erhitzen. Der Paraldehyd läßt sich bei

dem Verf. durch andere Aldehyde, wie *Furfurol*, CH_2O , dessen *Polymere*, CH_3CHO oder *Metaldehyd*, ersetzen. (A. P. 1 470 637 vom 17/1. 1922, ausg. 16/10. 1923.) SCH.

William Hoskins, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Man unterwirft ein Gemisch von CH_2O u. Phenolen in Dampfform der stillen elektr. Entladung u. kondensiert die austretenden Dämpfe. — Z. B. werden *Phenol* u. CH_2O -Lsg. für sich verdampft, die austretenden Dämpfe in einem Zweiwegrohr gemischt u. das Gemisch durch ein Reaktionsrohr geleitet, das von einem Dampf- oder Heißwassermantel umgeben ist, um Kondensationen innerhalb des Rohres zu verhindern. Innerhalb des Reaktionsrohres befindet sich eine Elektrode u. zwischen dem Rohr u. Dampfmantel eine zweite. Beide Elektroden bilden das Ende einer elektr. Stromquelle von 20 000 Volt. Der eintretende Dampfstrom wird nunmehr der stillen elektr. Entladung unterworfen u. geht dann durch ein Verbindungsrohr in ein durch W. gekühltes Kondensationsgefäß. Zweckmäßig wird die ganze Apparatur unter teilweisem Vakuum gehalten, wodurch die Anwendung geringerer Stromstärken u. niedrigerer Arbeitstemp. ermöglicht wird. Beim Destillieren des Kondensats gehen ca. 60% über. Diese bestehen zum Teil aus Phenol u. teilweise aus bisher unbekanntem Polymeren des CH_2O . Der Rest von 40% des Destillats besteht aus einem kondensierten Harz, das sich nicht wesentlich von den nach den üblichen Methoden gewonnenen *Phenol- CH_2O -Harzen* unterscheidet. Das hellbraun gefärbte, harte u. brüchige Prod. ist in A. II. u. auch nach nicht allzu lange andauerndem Erhitzen auf Temp. bis zu 280° in A. u. Ä. l. Bei längerem Erhitzen wird das Harz in W., A., Ä., Leinöl, Terpentinöl, sowie Mischungen von A. u. Ä. u. Terpentin- u. Leinöl unl. Das Verf. ermöglicht die schnelle Kondensation von reinem CH_2O u. reinem Phenol ohne Anwendung von Katalysatoren oder anderen Fremdstoffen. (A. P. 1 473 347 vom 21/7. 1921, ausg. 6/11. 1923.) SCH.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden*. Phenole werden mit *Butyraldehyd* in Ggw. saurer Katalysatoren kondensiert u. gegebenenfalls mit *Furfurol* in Ggw. bas. Katalysatoren weiter behandelt. — Z. B. wird *Phenol* mit *Butyraldehyd* unter Zusatz von wenig konz. HCl 4 Stdn. in einem Ölbad auf 150° erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich W. ab u. es hinterbleibt ein weiches, hochviscoses braunes Harz, das bei weiterem Erhitzen härter wird. — Kondensiert man *Phenol* mit *Butyraldehyd*, wie vorher, u. gibt zu dem Reaktionsgemisch *Furfurol* u. bis zur alkal. Rk. K_2CO_3 , erhitzt weiter auf 150°, bis sich das *Furfurol* verbunden hat, so entsteht ein schwarzes harziges Prod. Die Harze sind in den üblichen organ. Lösungsm. l. u. können zur Herst. von *Lacken* oder, mit CH_2O , *Paraformaldehyd* oder $C_6H_{12}N_4$, sowie Füllmitteln, wie Asbest oder Sägemehl, vermischt, von *plast. MM.* dienen. (A. P. 1 477 870 vom 26/12. 1922, ausg. 18/12. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Acetaldehyd*. Man gibt zu einem Gemisch aus Phenol u. einem sauren Katalysator ganz allmählich *Paraldehyd*, läßt das Reaktionsgemisch ohne äußere Wärmezufuhr einige Zeit stehen u. erhitzt dann kurz auf 150°. — Z. B. wird *Phenol* mit 1% konz. HCl angesäuert u. sehr langsam anteilsweise *Paraldehyd* solange zugegeben, bis das Reaktionsgemisch h. wird. Hierauf läßt man über Nacht stehen u. erhitzt am folgenden Tage 1 Stde. unter Rückfluß auf 150°. Hierauf wird die freie Mineralsäure durch Na_2CO_3 neutralisiert u. ein etwaiger Überschuß von CH_3CHO u. freiem Phenol durch Dest. oder Wasserdampfdest. entfernt. Das entstandene rötlichbraune, schmelzbare Harz ist in Aceton oder denaturiertem A. l. Die Acetonlsg. des Harzes kann mit Asbestfaser oder anderen Füllmitteln gemischt in der Kälte zu Gegenständen geformt u. dann erhitzt werden. Die so erhaltenen Formstücke sind jedoch nicht unschmelzbar. Um dies zu erreichen, gibt man z. B. zu der Harzlsg. 5—10% $C_6H_{12}N_4$, imprägniert mit der Mischung Säge-

mehl, trocknet das Prod., vermahlt es in der Kugelmühle unter Zusatz von 2—3% Al-Palmitat, formt u. erhitzt 2—4 Min. auf 160—170°. Das Verf. beruht auf der Nutzbarmachung der bei der Depolymerisierung von Paraldehyd zu CH₃CHO durch konz. Mineralsäuren entwickelten Wärme zur Verharzung u. ermöglicht ein glatteres Arbeiten als bei Anwendung des hochflüchtigen CH₃CHO. (A. P. 1 500 303 vom 3/7. 1923, ausg. 8/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

S. Karpen & Bros., Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie Blake Carter und Albert Edwin Coxe**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden*. Phenole werden mit Aldehyddichloriden, wie CH₂Cl₂, CH₃CHCl₂ oder CH₃.CH₂.CH.Cl₂, in Ggw. von wss. NH₃ erhitzt, wobei die Menge des Phenols zum Aldehyddichlorid ca. 1,5 Phenolgruppen auf jede CH₂- oder Alkylidengruppe betragen soll, die entstandenen l. u. schmelzbaren Harze vom entstandenen NH₄Cl durch Kneten u. Auswaschen mit W., vom Phenolüberschuß durch Auskochen oder Durchblasen von Luft durch die h. M. befreit u. schließlich mit CH₂O oder C₆H₁₂N₄ weiterkondensiert. — Z. B. wird *Phenol*, wss. NH₃ u. CH₂Cl₂ während 1/2 Stde. auf 180° oder 12—24 Stdn. auf 100° unter Druck erhitzt, das entstandene NH₄Cl durch Auswaschen oder Durchkneten mit W. aus dem viscosen oder halbfesten Reaktionsgemisch ausgewaschen u. durch Ca(OH)₂ wieder in NH₃ übergeführt, in das zum Sieden erhitzte Reaktionsgemisch wird dann Luft eingeblasen u. das beim Erkalten nunmehr *feste Harz*, l. in wss. Alkalien, A., Aceton, u. Ä. vom W. befreit. Die Lsgg. in organ. Lösungsmm. finden als *Lacke* Verwendung. Behandelt man die l. u. schm. Harze, mit CH₂O oder besser C₆H₁₂N₄ unter Erhitzen, mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln, so gehen sie in unl. u. unschmelzbare *plast. Massen* über. Bei Verwendung des reaktionsträgeren CH₃.CH.Cl₂ muß das Erhitzen unter Druck bei 180° 6—8 Stdn. u. bei derjenigen von CH₃CH₂.CHCl₂ länger als 24 Stdn. erfolgen, unter sonst analogen Bedingungen wie oben. Das NH₃ kann durch CH₃.NH₂ oder (NH₄)₂CO₃ ersetzt werden. (A. P. 1 543 369 vom 23/8. 1922, ausg. 23/6. 1925. Can. P. 234 506 vom 15/2. 1923, ausg. 25/9. 1923. E. P. 220 985 vom 24/5. 1923, ausg. 25/9. 1924. F. P. 566 854 vom 30/5. 1923, ausg. 24/2. 1924.) SCH.

S. Karpen & Bros., Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie Blake Carter und Albert Edwin Coxe**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. Überschüssige Phenole werden mit Methylendialkyläthern CH₂(O. Alkyl)₂ in Ggw. von W. u. geringen Mengen einer Säure unter Druck erhitzt, der entstandene Alkohol abdest. u. das gebildete Harz entwässert. — Geeignete Katalysatoren sind HCl, HCO₂H, CH₃CO₂H oder Oxalsäure. Z. B. wird *Phenol* im Überschuß in W. gel., dem ca. 0,05—0,1% HCl zugesetzt sind, ein Methylendialkyläther, wie CH₂(OCH₃)₂, zugegeben u. das Gemisch ca. 1 Stde. unter Druck auf 180° erhitzt. Hierauf wird der entstandene CH₃OH abdest., das W. vom Reaktionsprod. abtrennt u. das überschüssige Phenol weggekocht oder mit Dampf oder Luft abgeblasen. Das durchsichtige, nahezu farblose, in der Kälte harte u. brüchige *Harz*, ist in wss. Alkalien, A., Ä. u. Aceton l. Seine Lsgg. in A. finden als *Lacke* u. *Firnisse* Verwendung. Durch Erhitzen mit C₆H₁₂O₄ oder CH₂O, mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln u. Farbstoffen oder Pigmenten geht es in eine unl. u. nicht schm. *M.* über. (A. P. 1 566 817 vom 23/8. 1922, ausg. 22/12. 1925. E. P. 254 703 vom 23/10. 1925, ausg. 4/2. 1926. F. P. 605 736 vom 5/11. 1925, ausg. 1/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Grigori Petrow, Moskau, Rußland, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Man kondensiert Phenole mit CH₂O in Ggw. von Mineral- oder Teerölen oder beiden Arten von Ölen u. von Salzen arom. Sulfosäuren hochmolekularer Oxy- oder Sulfofettsäuren als Emulgiermittel für die Öle, sowie von Erdalkalisalzen der Phenole als Katalysatoren, u. zwar derart, daß man zunächst nur einen Teil des CH₂O verwendet u. im Vakuum arbeitet, nach er-

folgt Schichtenbildung das W. entfernt, nunmehr den Rest des CH₂O, sowie gegebenenfalls das Emulgiermittel zugibt u. unter gewöhnlichem Druck die Kondensation durch mäßiges Erwärmen beendet. — Z. B. wird ein Gemisch von kristallisiertem Phenol, neutralem Steinkohlenteeröl, D. 1,08, 40%ig. CH₂O-Lsg. u. wss. Ba-Phenolatlg. bis zur B. einer dicken, durchsichtigen M. am Rückflußkühler unter vermindertem Druck zum Sieden erhitzt. Hierauf läßt man das Reaktionsgemisch stehen, hebt die ausgeschiedene wss. Schicht ab, dampft die lackartige, fadenziehende M. unter Rühren ein, wobei ein Teil des verflüchtigten Phenols aufgefangen wird, u. gibt nunmehr bei 35—40° unter Rühren den Rest des 40%ig. CH₂O zu. Hierauf wird noch einige Zeit unter Rühren unterhalb 50° erwärmt u. der abgetriebene CH₂O aufgefangen. Das fertige Prod. wird entweder in Formen gegossen u. in üblicher Weise in Resit umgewandelt oder man verd. es mit 10—15% A. oder einem anderen geeigneten Lösungsm. u. verwendet es so als Isolierlack oder Schutzanstrich gegen Feuchtigkeit u. saure Dämpfe. — Ähnlich arbeitet man bei Verwendung eines Gemisches aus Rohkresol, neutralem Steinkohlenteeröl, D. 1,05, wss. Ca-Kresolatlg. u. 40%ig. CH₂O-Lsg. Nur gibt man nach Entfernung des ausgeschiedenen W. zu dem Anfangskondensationsprod. ein Emulgiermittel, wie die K-Salze von Ricinussulfolsäure oder von durch Oxydation trocknender Öle entstandenen Oxyfelsäuren u. dann erst den Rest der berechneten Menge CH₂O zu der Emulsion, die dann wie oben weiter verarbeitet wird. Die Prodd. zeichnen sich durch ihre hochwertigen dielekt. Eigenschaften aus. Sie widerstehen sowohl dem Einfluß der Feuchtigkeit u. dunklen elektr. Entladungen sehr gut. (Aust. P. 8622 vom 24/8. 1922, ausg. 28/8. 1923. F. P. 553 755 vom 7/7. 1922, ausg. 30/5. 1923. E. P. 205 167 vom 7/7. 1922, ausg. 8/11. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Canadian Electro Products Company Ltd., übert. von: Howard W. Matheson, Montreal, Quebec, Canada, Gehärtete, harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Acetylen. Man vermischt die in Ggw. von Hg-Katalysatoren aus Phenolen u. C₂H₂ erhältlichen harzartigen Kondensationsprodd. mit Faserstoffen aller Art, gibt ein Härtungsmittel, wie Aldehyde u. Furfuramid, hinzu u. erhitzt das Gemisch unter Druck. — Geeignete Faserstoffe sind z. B. zerkleinertes Holz, Sägemehl, Baumwolle, Jute, Flachs, Kokosnußfaser, Lederfasern, Haare, Asbest. Als Härtungsmittel lassen sich außer aliphat. Aldehyden oder deren Polymeren, auch Furfural, ferner C₆H₁₂N₄, Furfuramid u. Phenylendiamin verwenden. Man mischt die Faserstoffe entweder mit den in A. gel. harzartigen Kondensationsprodd. oder trägt sie in die geschmolzenen Harze unter starkem Rühren ein, oder vermischt wss. Zellstoffbrei mit den feingepulverten synthet. Harzen im Holländer, wobei auch Füllmittel, Klebstoffe oder Pigmente zugesetzt werden können. Das innige Gemisch wird dann zu Schichten geformt u. unter Druck auf 135° erhitzt. Vor der Härtung müssen etwaige Lösungsmm. aus den Harz-Faserstoffgemischen entfernt werden. (Can. P. 239 863 vom 29/7. 1922, ausg. 6/5. 1924. E. P. 227 216 vom 18/10. 1923, ausg. 5/2. 1925.)

SCHOTTL.

John Stogdell Stokes, Huntingdon Valley, übert. von: Emil E. Novotny und Charles J. Romieux, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Kohlenhydraten. Man läßt auf Phenole in Ggw. von sauren Katalysatoren Kohlenhydrate, vorzugsweise Polyosen, bei erhöhter Temp. einwirken u. behandelt gegebenenfalls die entstandenen harzartigen Kondensationsprodd. mit C₆H₁₂N₄ oder CH₂O nach. — Als Kohlenhydrate eignen sich Holz, Sägemehl, Papierabfälle, Reis- u. Haferhülsen, Kleie, Stroh, Maiskolben, Bagassefaser, Baumwollabfälle, ferner Gummi arabicum, Kirschgummi, Dextrin, Stärke, Rohrzucker oder Steinnußmehl. Z. B. wird reines geschmolzenes Phenol mit 5 Teilen 50%ig. H₂SO₄ am Rückflußkühler 1—5 Stdn. unter allmählicher Zugabe von weichem Sägemehl erhitzt, dann das überschüssige Phenol abdest., die sirupöse, fl. M. auf ca. 40° abgekühlt u. mit 10—20 Teilen 40%ig. CH₂O-Lsg. versetzt. Nach dem Abkühlen erhält man ein festes Harz. Dieses kann gemahlen u. mit Füllmitteln versetzt auf

plast. Massen verarbeitet werden oder dient in A. oder Aceton gel. als *Lack*. Das Harz kann auch zum *Leimen* von *Papier* verwendet werden, indem man es in alkal. Lsg. mit Cellulosebrei im Holländer mischt u. auf der Faser durch $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ausfällt. — Das 1. Harz kann ferner erst nachträglich mit festem polymerem CH_2O , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ oder *Furfuramid* vermahlen u. durch Erhitzen unter Druck in harte, unl. u. unschmelzbare Prodd. übergeführt werden. (Can. P. 249 166 vom 10/7. 1922, ausg. 28/4. 1925. E. P. 208 193 vom 11/8. 1922, ausg. 10/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Canadian Electro Products Company Ltd., übert. von: **Howard W. Matheson**, Montreal, und **Frederick W. Skirrow**, Shavinigan Falls, Quebec, Canada, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen, Acetylen und Aldehyden*. Die durch Einw. von C_2H_2 auf *Phenole* in schwefelsaurer Lsg. in Ggw. von HgSO_4 erhältlichen *harzartigen Kondensationsprodd.* werden mit *Aldehyden* oder deren Derivv. behandelt u. gegebenenfalls durch Erhitzen unter Druck in unl. u. nicht schm. Prodd. übergeführt. — Z. B. wird ein C_6H_5 -Phenolharz auf 50° erwärmt u. mit k. *Paraldehyd* innig gemischt u. unter starkem Rühren die Temp. durch Außenkühlung auf ca. 35 bis 50° gehalten. Nach $\frac{1}{4}$ —1 Stde. gießt man die dickfl. M. in Formen u. erhitzt hierin unter Druck auf ca. 100° . Man erhält ein dunkelbraunes, hartes, elast., unschmelzbares u. unl. Harz. — Erhitzt man die dickfl. M. für sich auf 50° während 2 Stdn. weiter, so geht sie in ein bei 20 — 25° erweichendes, brüchiges Harz über. Durch Erhitzen auf 70° wird der Erweichungspunkt auf 35 — 40° erhöht. Erhitzt man auf 100° so erhält man ein bei 50° erweichendes, u. bei 2-tägigem Erhitzen auf 90 — 95° ein bei 80° erweichendes, in A. ll. Harz. Die letzterwähnten Prodd. gehen erst nach Zugabe von $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ u. Erhitzen unter Druck auf 135° in unl. u. unschmelzbare Prodd. über. Die l. Prodd. können zu Pulver gemahlen, mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen u. Pigmenten, zu Gebrauchsgegenständen geformt u. unter Druck erhitzt werden. Der *Paraldehyd* kann durch CH_2O , *Trioxymethylen*, *Paraformaldehyd*, *Furfurol*, das $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ durch *Phenylendiamine*, *Aldehydammoniak*, *Furfuramid* oder *Äthylidenanilin* ersetzt werden. (Can. P. 250 294 vom 29/7. 1922, ausg. 2/6. 1925. E. P. 232 277 vom 18/10. 1923, ausg. 14/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

John Stogdell Stokes, Spring Valley Farms, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Kohlehydraten*. Man kondensiert Kohlenhydrate, vorzugsweise Polyosen, mit Harnstoff in Ggw. saurer Katalysatoren, gibt $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ oder CH_2O zu dem Reaktionsprod. u. erhitzt, gegebenenfalls unter Druck, auf höhere Temp. — Z. B. wird *Harnstoff* mit trockener, wasserfreier *Maisstärke* u. etwas 50% ig. H_2SO_4 einige Stdn. unter Rückfluß erhitzt, zu der dicken, sirupösen M. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ zugegeben u. diese bei erhöhter Temp. unter Druck gehärtet. Je nach Zeitdauer der Härtung erhält man l. Harze oder unl. u. nicht schm. *plast. Massen*. (E. P. 209 697 vom 11/8. 1922, ausg. 7/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

The British Thomson-Houston Company, Ltd., London, übert. von: **James Gilbert Ernest Wright**, Alplaus, New York, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten*. Die l. Anfangskondensationsprodd. aus mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. Säuren, wie z. B. das durch Kondensation von *Glycin* mit *Phthalsäureanhydrid* erhältliche, unter dem Namen „*Glyptal*“, in den Handel gebrachte Prod., werden in Ggw. von fein verteilten Metalloxyden oder Metallen kurze Zeit auf höhere Temp. erhitzt. — Man löst z. B. *Glyptal* in Aceton oder einem Gemisch aus A. u. Aceton, setzt als Füllmittel Marmorstaub u. als Katalysator durch H_2 -Red. von Fe-Oxyden gewonnenes, feinverteiltes Fe zu u. erhitzt das Gemisch 1—2 Min. auf ca. 240° , wobei ein hartes, unschmelzbares Harz erhalten wird. Als Katalysatoren können auch feinverteiltes Zn oder die Oxyde des Ca, Mg u. Zn benutzt werden. Durch die Katalysatoren wird die Überführung des *Glyptals* in die unl. Endstufe wesentlich beschleunigt. (E. P. 236 591 vom 6/7. 1925, ausg. 26/8. 1925. A. Prior. 5/7. 1924.) SCH.

General Electric Company, New York, übert. von: **James G. E. Wright**, Alplaus, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte*. (A. P. 1 581 902 vom 5/7. 1924, ausg. 20/4. 1926. — vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Adolph Bau, Ramsbattom b. Manchester, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Gemische aus einem Phenol, CH₂O, HCl u. einer Aldose werden unter Rühren langsam auf 65—70° erwärmt. — Z. B. werden Phenol, 40%ig, CH₂O, Glucose u. HCl, D. 1,160, langsam unter ständigem Rühren auf 65—70° erhitzt, wobei ein dickes Öl ausfällt. Dieses wird mit W. neutral gewaschen u. bei Temp. unterhalb 55° getrocknet, wobei es in ein in A. l. Harz übergeht. Eine äth. Lsg. des Prod. wird durch einige Tropfen konz. H₂SO₄ dunkelrot gefärbt. Das Harz reduziert Fehlingsche Lsg. u. wird beim Kochen mit Alkalien in seine Komponenten gespalten u. gibt dann mit C₆H₅NH.NH₂ gelbe Krystalle des *Osazons*. Das Phenol kann bei dem Verf. durch *Rohkresol*, *Thymol*, *Carvacrol*, *Brenzcatechin*, *Guajacol* oder *Resorcin* ersetzt werden. Die Harze finden als *Schellackersatz* Verwendung, sind weniger brüchig als nach anderen Methoden gewonnene Phenol-CH₂O-Harze, durchdringen Gewebe u. Filze besser u. liefern glänzendere Polituren als jene. (E. P. 218 054 vom 30/4. 1923, ausg. 24/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Charles Ostrander Terwilliger, Mount Vernon, New York, V. St. A., *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte aus phenolhaltigen Teerölen oder Phenolen, Ketonen und Formaldehyd*. Man kondensiert Steinkohlenteeröle, Kp. 184—300°, zweckmäßig die Fraktion Kp. 224—300°, oder isolierte Phenole, wie Phenol, Kresole, Xylenole, Pyrokresole, zwei- u. mehrwertige Phenole, bzw. Phenolalkohole, in Ggw. bas. Katalysatoren mit CH₂O oder dessen Polymeren u. einem Keton. — Z. B. wird ein Teeröl, Kp. 224—300° durch Dest. von teerigen Bestandteilen u. freiem C befreit. u. hierauf mit Aceton, Paraformaldehyd u. in möglichst wenig W. gel. NaOH oder KOH gemischt. Das in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß befindliche Gemisch wird schwach angewärmt u. die heftig einsetzende exotherme Rk. durch zeitweise Kühlung gemäßigt. Zum Schluß wird noch kurze Zeit bis auf 95° erwärmt. Man erhält ein schmelzbares, l. Harz, das bei weiterem Erhitzen in ein unl. aber schmelzbares, u. schließlich in ein unl. u. unschmelzbares Prod. übergeht. Zur Überführung der erstgenannten Harze in geformte Gegenstände, werden sie mit oder ohne Zusatz von Asbest oder Sägemehl in den Formen unter Druck auf höhere Temp. (150°) erhitzt. Man kann die l. Harze auch in A., Bzl. oder Aceton gel. als Lack verwenden. Die mit den Lsgg. überzogenen Gegenstände werden im Lackierofen ca. 5 Stdn. allmählich ansteigend bis zu 160° erwärmt, wobei der Überzug unl. u. unschmelzbar wird. — Analog verfährt man bei Verwendung eines Teeröls, Kp. 184—224° oder eines Gemisches aus o- u. p-Kresol. Das Aceton läßt sich auch durch Acetonöle, der Paraformaldehyd durch C₆H₁₂N₄ ersetzen. (E. PP. 218 277 vom 17/6. 1924, Auszug veröff. 20/8. 1924. A. Prior. 29/6. 1923 u. 218 638 vom 17/6. 1924, Auszug veröff. 27/8. 1924. A. Prior. 5/7. 1923. F. P. 583 582 vom 27/6. 1924, ausg. 17/1. 1925. A. Prior. 29/6. u. 5/7. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Diamond State Fibre Company, Elsmere, Delaware, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen*. Kurzes Ref. nach Can. P. 229 396; C. 1924. I. 1717. Nachzutragen ist folgendes: Man erhitzt z. B. Phenol mit Stärke u. einigen Tropfen H₂SO₄ 10—30 Stdn. unter Rückfluß u. dest. das überschüssige Phenol ab. Es bleibt eine viscose, in A. u. Aceton l. Fl. zurück, die beim Erkalten zu einem schmelzbaren Harz erstarrt. Erhitzt man eine alkoh. Lsg. des Harzes mit C₆H₁₂N₄, bzw. mit Anhydroformaldehydanilin, Äthylidenanilin oder Dimethylsulfat, so geht es in ein unl. u. unschmelzbares Prod. über. Das l. Harz dient zum Imprägnieren von Papier, Geweben, Vulkanfaser oder kann mit feingepulverten Füllmitteln gemischt durch Erhitzen unter Druck auf geformte Gegenstände verarbeitet werden. (E. P. 221 553 vom 9/6. 1923, ausg. 9/10. 1924. F. P. 567 315 vom 12/6. 1923, ausg. 29/2. 1924.)

SCH.

Konstantin Tarassow, Moskau, Rußland, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Phenol oder dessen Homologen werden zunächst mit Terpentinöl oder anderen Terpen-KW-stoffen in Ggw. von Naphthasulfosäuren bis zur Beendigung der SO₂-Entw. erhitzt u. alsdann mit CH₂O, gegebenenfalls unter Zusatz von Ricinusöl, weiterkondensiert. — Z. B. wird *Phenol* oder *Kresol* mit *Terpentinöl* u. *Naphthasulfonsäure* gemischt, wobei die Temp. auf 75—85° steigt. Hierauf wird ca. 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei eine dicke, harzige, nach SO₂ riechende M. entsteht. Zu dieser gibt man nach dem Erkalten 40%ig. CH₂O-Lsg. u. erhitzt bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches weiter. Das Endprod., ein schmelzbares *Harz* wird in der Kälte zu einem feinen Pulver verrieben, mit W. u. schließlich mit wss. NH₃ ausgewaschen, getrocknet u. ausgeschmolzen. Es ist in Bzl. u. Toluol l., in A. unl. u. findet als *Ersatz* für *Kopal* u. andere natürliche Harze zur Herst. von *Lacken* Verwendung. — Erhitzt man nach Zugabe des CH₂O u. gegebenenfalls von *Ricinusöl* bis zur Entwässerung, gießt die fl. M. in Formen, läßt einige Stdn. bei 30—40° stehen u. erhitzt dann allmählich auf 105—120°, so wird ein unl. hellgraugefärbtes, elast. *Prod.* erhalten, das sich mechan. bearbeiten läßt. (E. P. 223 636 vom 18/7. 1923, ausg. 20/11. 1924. F. P. 568 925 vom 21/7. 1923, ausg. 3/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

The British Thomson-Houston Company Ltd., London, übert. von: **James Gilbert Ernest Wright**, Alplaus, New York, und **Willard John Bartlett**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Härtung von leicht löslichen harzartigen Kondensationsprodukten aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Säuren*. Das II. Harz der ersten Stufe aus *Glycerin* u. *Phthlsäureanhydrid* (*Glyptal*) wird, in einem ziemlich hochsd. Lösungsm. dispergiert, bis zur B. von in Aceton swl. Prodd. auf höhere Temp. erhitzt. — Man löst z. B. *Glyptal* in *Phthalsäurediäthylester* oder *Benzoesäurebenzylester* u. erhitzt einige Zeit auf 210—290°. Hierauf wird die Lsg. in Bzl. gegossen, wobei das *Harz* der zweiten Stufe als weißer Nd. ausfällt. Nach dem Trocknen wird es zu Pulver vermahlen. Es ist dann in Aceton nur ganz langsam l. u. wirkt auf Metalle im Gegensatz zum Glyptal nicht ätzend. Mit oder ohne Füllmittel kurze Zeit auf 180° erhitzt, geht es in das völlig unl. *Endprod.* der dritten Stufe über. Es findet zur Herst. *elektr. isolierender Überzüge* u. *Gegenstände* Verwendung. (E. P. 235 589 vom 12/6. 1925, ausg. 6/8. 1925. A. Prior. 13/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paris, *Härtung von leicht löslichen, harzartigen Kondensationsprodukten aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Säuren*. (F. P. 604 198 vom 4/6. 1925, ausg. 30/4. 1926. A. Prior. 13/6. 1924. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paris, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Das Verf. beruht auf der Nutzbarmachung der bei der Einw. von CH₂O auf Phenole entwickelten Wärme. Ein geschlossenes mit Rührwerk u. zwei Thermometer versehenes Reaktionsgefäß, das von einer Wärmeschutzmasse umgeben ist, wird mit dem Ansatz von Phenol u. CH₂O beschickt. Das Reaktionsgefäß ist mit einem Rückflußkühler u. dieser mit einem Kondensationsgefäß verbunden. Letzteres enthält ebenfalls ein Thermometer u. ist einerseits durch ein Überfallrohr mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Die drei Thermometer sind durch Drähte an ein Registrierwerk angeschlossen, das jederzeit das Ablesen der jeweiligen Reaktionstemp. ermöglicht. Die bei der exothermen Rk. entstehenden Dämpfe gehen durch das Verbindungsrohr in den Rückflußkühler, wo sie sich ganz oder teilweise kondensieren, gehen dann in das Kondensationsgefäß u. fließen dann in das Reaktionsgefäß zurück. Die Rk. läßt sich so in jedem beliebigen Zeitabschnitt unterbrechen. Man kann im Vakuum, unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck arbeiten. Die so erhältlichen *Harze* sind sehr rein u. enthalten nur Spuren W. u. nicht kondensierter Ausgangsstoffe. Sie

besitzen einen scharfen F. Beim Erhitzen werden sie zu beständigen, unl. u. nicht schm. Körpern polymerisiert, ohne hierbei flüchtige Verb. abzuspalten. Die I. Harze u. ihre Polymerisationsprodd. sind durch bemerkenswerte dielekt. Eigenschaften ausgezeichnet. Sie ziehen beim Reiben Papier an u. weisen sowohl w. als k. gegenüber dem Durchschlagen des elektr. Funkens eine hohe Widerstandskraft auf. (F. P. 588 266 vom 23/9. 1924, ausg. 4/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Louis Helm, Paris, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus mehrwertigen Phenolen und Formaldehyd*. Man kondensiert die mehrwertigen Phenole mit CH_2O , mit oder Zusatz ohne von Katalysatoren, in Ggw. von Na-, Ca-, Zn-Salzen der HCl, Salicylsäure oder Benzolsulfosäure. — Z. B. wird *Resorcin* mit 40%ig. CH_2O -Lsg. unter Zusatz von HCl oder Anilin, sowie CaCl_2 bezw. ZnCl_2 in üblicher Weise kondensiert. Durch die Ggw. der erwähnten Metallsalze wird ein Verziehen u. Brüchigwerden der mit den Kondensationsprodd. hergestellten Überzüge oder festen plast. Massen verhindert. Ähnlich wirken auch Zusätze von Na_2CO_3 , MnCl_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na-Acetate, Na-Formiate, freie $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder Benzolsulfosäure. Der CH_2O -Lsg. u. dem mehrwertigen Phenol können vor der Kondensation andere fl. oder pulverförmige Stoffe, wie Glycerin, Phenol, Aceton, Furfurol, Öle, Xanthogenate, Harnstoff, dessen Kondensationsprodd. mit CH_2O , mineral. oder vegetabil. Füllmittel, zugesetzt werden. (F. P. 602 704 vom 11/12. 1924, ausg. 25/3. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Ernst Jäck, Bern, Schweiz, *Herstellung von Gegenständen aus harzartigen Phenol-Formaldehydkondensationsprodukten*. Den noch fl. *Phenol- CH_2O -Kondensationsprodd.* werden geschmolzene Naturharze, sowie Füllstoffe zugesetzt, die M. in Gußformen gegossen u. in diesen bei 80—90° gehärtet. — Als Füllstoffe eignen sich Kartoffelmehl, CaCO_3 , Talk oder Kaolin. Ferne kann man der noch fl. M. einen oder mehrere Farbstoffe zusetzen u. so kostbare Naturhölzer, wie Mahagoni, imitieren. Legt man die Gußform mit Metallfolie oder Metallpulver aus u. gießt die ungefärbte M. ein, so heftet sich die Metallfolie oder das Pulver fest an die M. an. Stellt man hiermit Buchstaben her, so sind diese von wirklichen Metallbuchstaben nicht zu unterscheiden. Durch Behandeln in säurehaltigen Bädern können die Gegenstände dann an der Oberfläche patiniert werden. Die Prodd. lassen sich hobeln, bohren u. wie Holz mechan. bearbeiten u. sind wetterfest, säure- u. ölbeständig. Man kann sie ferner zu Photographie- u. Bilderrahmen, Ornamenten, Knöpfen oder Messerschalen verarbeiten. (Schwz. P. 107 630 vom 14/1. 1924, ausg. 16/2. 1925. F. P. 591 637 vom 12/1. 1925, ausg. 11/7. 1925. Schwz. Prior. 14/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Resan Kunstharzerzeugungsgesellschaft m. b. H., Wien, *Herstellung von farbigen, durchsichtigen, harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, durch Einw. von mehr als 1 Mol. CH_2O auf 1 Mol. Phenol oder seiner Homologen in Ggw. einer schwachen organ. Säure, 1. dad. gek., daß man zu dem Gemisch nach Ausscheidung des Harzes soviel Mono-, Di- oder Trimethylamin oder einer anderen flüchtigen Base zusetzt, daß der Neutralisationspunkt um ein geringes überschritten wird. — 2. dad. gek., daß man zu den noch fl. Harzen während der Dest. nochmals eine geringe Menge einer flüchtigen Base zusetzt. — Je nach der gewünschten Härte des fertigen Prod. mischt man z. B. 1 Mol. *Phenol* mit 1, 2 oder 3 Moll. CH_2O u. setzt als Kondensationsmittel eine geringe Menge einer ein- oder mehrbas. Oxycarbonsäure, wie *Salicylsäure*, zu u. erhitzt am Rückflußkühler 8—12 Stdn. bis zur milchigen Trübung des Gemisches. Hierauf setzt man *Dimethylamin* u. gegebenenfalls etwas 1%ig. wss. NH_3 -Lsg. zu, kocht 3—5 Min. weiter, läßt erkalten, wäscht mehrmals mit dest. W., unterwirft das feuchte Reaktionsgemisch einer Dest. im Vakuum, bis die M. ganz klar wird, setzt nochmals eine geringe Menge einer flüchtigen Base zu u. dest. wieder im Vakuum, bis nur noch ganz geringe Mengen Fl. übergehen. Das so behandelte Harz wird alsdann bei 70—110°, unter oder ohne Druck gehärtet. Man erhält so wesentlich härtere, bruchfestere, lichtechtere, durchsichtigere u. reinere, dem *Bern-*

stein ähnliche Prodd. als bei Verwendung von nur 1 Mol. CH_2O auf 1 Mol. Phenol, D. 1,274—1,287 (die nach üblichen den Verff. erhältlichen *Resole* haben eine D. 1,26, die *Novolake* eine solche von nur 1,27). Das aus 3 Moll. CH_2O u. 1 Mol. Phenol erhältliche Harz wird, wie natürlicher Bernstein, beim Reiben mit Tuch elektr. Diese Eigenschaft erhalten die bekannten Harze nur durch nachträgliches längeres Erhitzen des fertig bearbeiteten Gegenstandes, u. auch nur vorübergehend. (Oe. P. 102 677 vom 4/11. 1921, ausg. 10/3. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Isidor Pollak und **Erich Möhring**, Wien, Österreich, *Farbige, durchsichtige, harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. (A. P. 1 475 446 vom 20/4. 1922, ausg. 27/11. 1923. F. P. 558 507 vom 10/11. 1922, ausg. 29/8. 1923. — vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Condensite Company of America, Bloomfield, V. St. A., *Lösliche, schmelzbare und unlösliche und unschmelzbare Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. Zu den Ref. nach D. R. PP. 258 250; C. 1913. I. 1481 u. 307 892; C. 1918. II. 786 [AYLSWORTH] ist folgendes nachzutragen: Zur Herst. der unl. u. unschmelzbaren *Endprodd.* geht man zweckmäßig von *Phenol-CH₂O-Kondensationsprodd.* aus, die man aus Phenolen u. 35%ig. CH_2O -Lsg. durch Erhitzen unter Druck auf 150 bis 176° ohne Zusatz eines Katalysators erhalten kann. Rohes Phenol oder Kresol muß vor der Kondensation durch Dest. von bas. metall. Verunreinigungen sowie Mineralsäuren befreit werden. Diese Kondensationsprodd. sind dauernd schmelzbar u. l., also *Novolake*. — Vor der Weiterkondensation mit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ setzt man den l. Harzen *Naphthalin* oder dessen *Derivv.* zu, um die Endprodd. vor dem Härten plast. u. formbar zu machen. Eine ähnliche Wrkg. u. gleichzeitig eine wasserbindende üben Zusätze von organ. Säureanhydriden, wie *Benzoessäure-*, *Ricinelaidinsäure-* oder *Phthalsäureanhydrid* aus. (Oe. P. 99 124 vom 11/2. 1921, ausg. 26/1. 1925. A. Prior. 11/2. 1910.)

SCHOTTLÄNDER.

Gustav Brunn, Wien, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen oder deren Substitutionsprodukten*. Man behandelt die Phenole oder ihre Abkömmlinge unter Erwärmen mit *Thioformaldehyd*, *Thioacetaldehyd* oder *Thioaceton*. — Der Thioformaldehyd kann auch während der Kondensation aus NH_4HS u. CH_2O erzeugt werden. — An Stelle der Phenole lassen sich auch *aromat. KW-stoffe*, deren *Cl-*, *Amino-* oder *Sulfosubstitutionsprodd.* oder *Terpentinöl* mit den Thioaldehyden kondensieren. Es werden so *harz-, wachs-, gerbstoff- oder gummiartige Prodd.* von heller Farbe u. hoher Lichtechtheit erhalten. Z. B. wird kristallisiertes Phenol mit *Thioformaldehyd*, bei Ggw. oder ohne Kondensationsmittel, auf 100° erwärmt, wobei sich ein gelbes, *harzartiges Prod.* bildet, das durch weiteres Erhitzen auf 160° entwässert wird. — Man kann auch Phenol mit NH_4HS u. CH_2O 6 Stdn. oder mehr unter Druck allmählich auf ca. 180° erhitzen, wobei sich aus der Fl. das feste Harz ausscheidet, das in üblicher Weise weiter verarbeitet werden kann. ((Oe. P. 100 564 vom 30/3. 1921, ausg. 25/7. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

British Thomson-Houston Company Ltd., London, übert. von: **Lester Vernon Adams**, Schenectady, New York, V. St. A., *Herstellung von Öllacken aus Harzen der Glyptalreihe*. Harzartige Kondensationsprodd. aus *Glycerin* u. *Phthalsäureanhydrid* der ersten Stufe (Glyptal) werden mit trocknenden Ölen in Ggw. von zwischen 180 u. 200° sd. Lösungsmm. bis zur völligen Dispersion der Harze in dem fetten Öl erhitzt. — Die hochsd. Lösungsmm. dienen als Lösungsvermittler für die an sich in trocknenden Ölen unl. Glyptale. Man erhitzt z. B. *Glyptal* mit *chines. Holzöl* unter Zusatz von *Benzoessäurebenzylester* auf ca. 200° bis zur B. einer gleichmäßigen kolloidalen Lsg. Hierbei gelatiniert das Holzöl bei 100—110°, um dann bei 200° ebenfalls dispergiert zu werden. An Stelle von Holzöl lassen sich andere trocknende u. auch nicht trocknende Öle, wie *Leinöl*, *Perillaöl*, *Sojabohnenöl*, *Ricinusöl* oder *Baumwollsaamenöl* verwenden. Der *Benzoessäurebenzylester* kann durch *Benzylacetat*, *Nitro-*

benzol, Toluidin, Benzylalkohol, Kresol, Anilin, Glykoldiacetat, $C_6H_5NH.NH_2$ oder Benzoesäure-o-kresylester ersetzt werden. Nach dem Abdest. des hochsd. Lösungsm. aus der Dispersion hinterbleibt eine dicke, viscose M., die nunmehr in geeigneten flüchtigen Lösungsm., wie *Solventnaphtha* gel. wird u. zur Herst. elektr. isolierender Überzüge Verwendung findet. Nach dem Trocknen im Lackierofen hinterbleibt eine zähe, biegsame Schicht auf dem überzogenen Gegenstand (Draht), die unl. u. unschmelzbar, öl- u. temperaturbeständig ist. (E. P. 235 595 vom 13/6. 1925, ausg. 6/8. 1925, A. Prior, 13/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

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

A. Corbusier, *Übersicht über die Methoden der Wiedergewinnung und der Behandlung der bei der Wollwäscherei abfallenden Nebenprodukte*. Erörterung der hierbei in Betracht kommenden Gesichtspunkte u. Beschreibung der techn. Verff. (Le Cuir Technique 18. 198—202.)

RIESS.

Erik Hägglund, *Untersuchungen über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung*. IV. (III. vgl. Svensk Kem. Tidskr. 37. 116; C. 1926. I. 271.) Nach seiner Theorie verläuft der Sulfitkochprozeß in 2 Stufen: nämlich Addition der SO_2 bzw. des Sulfits an die im Ligninkomplex vorhandenen Äthylengruppen unter B. ligninsulfosaurer Salze u. Hydrolyse der Ligninsulfosäure-Kohlhydratverb. Letztere ist von der $[H^+]$ abhängig, die wegen der Begünstigung der Polymerisation der Ligninsulfosäure u. der damit zusammenhängenden Schwarzkochung nicht zu hoch sein darf. Ihre Best. ist also für die Verfolgung des Kochprozesses von großer Bedeutung. Die $[H^+]$ hängt ab von der H_2SO_4, H_2SO_3 , der Ligninsulfo-, Essig- u. Ameisensäure. Von $[H^+]$ -Best.-Methoden erwies sich nur die Rohrzuckerinversionsmethode brauchbar. Dazu wurden 15 cem 10%ig. Rohrzuckerlsg. mit 15 cem verd. Sulfitlauge (15:100) gemischt u. in bekannter Weise die $[H^+]$ bestimmt. Aus Verss. mit Ca-, Mg- u. NH_4 -bisulfitkochungen zeigte sich, daß die $[H^+]$ der Kochlauge zu Beginn der Kochung etwas abnimmt infolge der Addition der SO_2 zu fester Ligninsulfosäure u. mit eintretender Hydrolyse wieder zunimmt, besonders am Schluß der Kochung, wo sie über den Anfangswert der Kochlauge hinausgeht. Mit der $[H^+]$ im Zusammenhang steht offenbar der Pentosengehalt des Zellstoffs. Da Cellulose u. Hemicellulose bei der Dest. mit HCl Oxymethylfurfurof geben, gab nur die Methode von GIERISCH durch Anwendung von Barbitursäure als Fällungsmittel genaue Resultate. Die Unters. ergab eine Abnahme des Pentosengehaltes von 5 auf etwa 2%. Weiter zeigt der Verlauf der Kochung; daß der Gehalt des Zellstoffs an S bei verschiedenen Kochzeiten gleichgroß ist, der Aschgehalt sich etwa proportional den Äquivalentgewichten der 3 Kationen verhält. Die feste Ligninsulfosäure läßt sich nicht mit verd. Alkali auswaschen. Zum Schluß gibt Vf. noch die Resultate der Analysen der Lauge u. des Zellstoffs an. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 177—92. Abo.)

BRAUNS.

J. R. Katz, *Die Wärmeentwicklung bei der Verquellung und Mercerisation der Cellulose, verglichen mit den Ergebnissen der Absorptionsversuche und der röntgenspektrographischen Messungen*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 32. 125; C. 1926. I. 3220.) Ein Vergleich der Wärmetönungen, die bei der Quellung der Cellulose in NaOH steigender Konz. auftreten, mit den Viewegschen Absorptionskurven zeigen, daß die Kurve der Quellungswärme 2 Punkte aufweist, die annähernd mit den Knickpunkten der Viewegschen Kurve zusammenfallen, jedoch geht das Kurvenstück zwischen den beiden Punkten bei der Quellungswärmenkurve nicht horizontal wie bei der Quellungskurve, sondern steigt stark an. Diese Wärmetönungen verglichen mit den röntgenspektrograph. Verss., die im Röntgendiagramm bei 10—15%ig. NaOH das Auftreten eines neuen Spektrums u. damit die B. einer neuen Verb. anzeigen, würden dann mit der

Bildungswärme dieser Verb. übereinstimmen. Ob die stärkere Wrkg. der Mercerisierungen bei niedriger Temp. mit dem positiven Wert der Wärmetönung zusammenhängt, ist, da es sich um einen irreversiblen Prozeß handelt, noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Ein Vers. über den Einfluß der Temp. auf die Intensität des röntgenspektrograph. Mercerisierungseffektes zeigt, daß eine gleiche Lauge bei 27° schwächer als bei 18° u. hier wieder schwächer als bei 2° wirkt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 269—74. Amsterdam.)

BRAUNS.

Karl Wolfgang, *Betrachtungen der Acetatseide und ihrer Färbeprozesse*. VI. schildert den Unterschied zwischen Nitro- u. Acetatseide, das Quellungsvermögen u. die verschiedenen Färbemethoden der letzteren. (Kunstseide **8**. 209—11.)

BRAUNS.

Hermann Stadlinger, *Beiträge zur Prüfung der Nitrokunstseide auf Stabilität*. Die von RISTENPART (Ztschr. f. ges. Textilind. **1925**. 614; C. **1926**. I. 1328) vorgeschlagene verschärfte Stabilitätsprobe zur Prüfung von Nitrokunstseide ist unbrauchbar, da sie auch den Bedingungen der Praxis wegen zu langem u. zu hohem Erhitzen nicht angepaßt ist. Es wird eine Appreturfestigkeitsprüfung beschrieben, bei der die mit 1% Essigsäure vorgesäuerte u. 24 Stdn. bei Zimmertemp. getrocknete Nitroseite 15 Min. im Luftbad auf 127° erhitzt wird. Hochwertige Nitroseite verliert dabei 30% seiner Reißfestigkeit, Viscose, ebenso vorbehandelt, nur 7% während Acetat- u. Cu-Seide keine Einbuße erleiden. Das Griffigmachen der Nitroseite mit organ. Säuren sollte in der Praxis möglichst vermieden werden, es ist besonders dann gefährlich, wenn bei dem anschließenden Formen zu lange u. zu hoch erhitzt wird. Die Heermannsche einfache Stabilitätsprobe (LEINERS Färberzeitung **1913**. 6) auf einfache Lagerfestigkeit behält ihren Wert. Bei der chem. Veredelung der Nitroseite sind starke Säuren zu vermeiden oder es ist nachträglich eine Behandlung mit Alkali vorzunehmen. (Kunstseide **8**. 149—52. 214—17. Berlin-Grunewald.)

BRAUNS.

Wood & Pulp Process Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **Frederick Knapp Fish, jr.**, San Francisco, Calif., *Behandlung von Pflanzenstoffen für die Papierbereitung*. Man behandelt die pflanzlichen Stoffe mit einer, ein Lösungsm. für die Extraktivstoffe enthaltenden h. Alkalilauge, entfernt dann diese Lauge u. unterwirft die M. einer Behandlung im Vakuum. (Can. P. **253 564** vom 20/12. 1924, ausg. 8/9. 1925.)

OELKER.

Wood & Pulp Process Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **The Lumber Securities Corp.**, New York, übert. von: **Frederick Knapp Fish, jr.**, Reno, Nevada, V. St. A., *Papierstoff*. Man behandelt den pflanzlichen Ausgangsstoff mit h., ein flüchtiges Lösungsm. enthaltendem Dampf, um einen Teil der l. Bestandteile zu entfernen u. die unl. zu schmelzen. Danach läßt man überhitztes W., welches flüchtige Extraktivstoffe des Pflanzenstoffes enthält, auf letzteren einwirken u. kocht die M. schließlich mit geeigneten Laugen aus. (Can. P. **249 174** vom 5/3. 1925, ausg. 28/4. 1925.)

OELKER.

Wood and Pulp Process Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **Frederick Knapp Fish, jr.**, San Francisco, Calif., *Papierstoff*. Das Ausgangsmaterial wird zunächst entlüftet u. dann wiederholt mit einer Fl. gekocht, welche ein Lösungsm. für die zu entfernenden Extraktivstoffe enthält. (Can. P. **252 860** vom 22/12. 1924, ausg. 18/8. 1925.)

OELKER.

Pierre Carpentier, Paris, *Herstellung eines Glasersatzes*. Phenole werden mit CH₂O in Ggw. bas. Katalysatoren, unter Verwendung eines Überschusses an CH₂O, kondensiert u. entweder in die noch fl. Kondensationsprodd. Filme oder Platten aus Gelatine, Cellophan oder Celluloid beiderseitig eingetaucht, oder man löst die noch weichen synthet. Harze in Essigsäuremethylester u. A. u. zerstäubt die Lsgg. gleichmäßig auf beide Seiten der durchsichtigen Grundlage, worauf man die beiderseitig überzogenen Platten oder Filme in einem Ofen bei mäßig erhöhter Temp. trocknet. —

Z. B. wird *Phenol* oder *Kresol* in Ggw. von NH_3 , NaOH oder Na-Salicylat mit 40%ig. CH_2O -Lsg. im Überschuß kondensiert, eine Platte aus *Cellophan* oder *Gelatine* auf einem starren Holzrahmen ausgespannt u. das Ganze in die noch fl. *synthet. Harze* eingetaucht. Man nimmt alsdann den Rahmen aus dem Bade u. trocknet die Platte frei aufgehängt im Lackofen bei 85° bis die Harzschicht unl. u. unschmelzbar geworden ist. Will man eine dickere Schicht erzeugen, so nimmt man den Rahmen vor der völligen Erhärtung aus dem Ofen, taucht ihn erneut in das fl. Harz u. wiederholt die Trocknung im Ofen. — Analog verfährt man bei Verwendung von Platten aus *Cellophan* oder *Celluloid*, die beiderseitig, auf einem starren Rahmen ausgespannt, durch Zerstäubung einer Lsg. der noch weichen Harze in Methylacetat u. A. überzogen wurden. Die völlig durchsichtigen, starren, unverbrennlichen, gegen Dampf u. W. widerstandsfähigen Platten sind wesentlich leichter als gewöhnliche Glasscheiben u. finden vorzugsweise zum Verglasen von *Automobil-* oder *Eisenbahnwagenfenstern* Verwendung. (F. P. 586 303 vom 27/11. 1923, ausg. 24/3. 1925.) SCHOTTL.

Taylor Laboratories Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor**, Brooklyn, V. St. A., *Elektrolytische Behandlung von Celluloselösungen*. Die Lsg. von Cellulose in ammoniakal. Kupferlsg. befindet sich in einem äußeren Gefäß mit kupfernen Wänden, welche als Kathode dienen. Die Anode (Platin oder Kohle), befindet sich in einer gedrehten Trommel aus porösem, z. B. keram. Stoff, welche teilweise mit verd. Säure oder besser Ammonsalzlsg. gefüllt ist u. in die Celluloselsg. taucht. Während der Elektrolyse schlägt sich die Cellulose auf der Außenwand der Trommel nieder u. wird von dieser durch Messer entfernt u. gegebenenfalls aufgerollt. (A. P. 1 590 604 vom 21/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Emil Czapek und **Richard Weingand**, Bomlitz, Deutschland, *Hohlkörper aus Viscose und ähnlichen Celluloselösungen*. Man bespült die innere Fläche einer offenen Form mit einer Viscoselsg. u. läßt ein Fällmittel auf die gebildete Schicht einwirken, entfernt den Film in feuchtem Zustande aus der Form, macht ihn unl. in W., wäscht ihn aus u. trocknet ihn nach entsprechender Gestaltung. (A. P. 1 591 000 vom 1/10. 1924, ausg. 29/6. 1926. D. Prior. 15/10. 1921.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Franz Fischer, *Einiges über Ziele und Ergebnisse der Kohlenforschung*. Für die völlige chem. Verarbeitung der Kohle stehen zwei Wege zur Verfügung; der eine besteht in einer gemäßigten oxydierenden Einw. von O_2 bzw. Luft (Ozonisierung, Druckoxydation), der andere in der Einw. von reduzierenden Mitteln wie H_2 oder CO . — Auf dem ersten Weg gelingt es alle Arten von Kohlen vollständig in lösliche organ. Verb. überzuführen, mit Ausbeuten von 50% des Kohlegewichts. Von diesen Verb. ist einstweilen erst ein Teil bekannt. Während z. B. magere Steinkohle auf diese Weise 40% nicht flüchtige, organ. Säuren liefert, konnten von diesen mehr als ein Viertel identifiziert werden; es ist unter ihnen, auf Kohle berechnet, rund 12% eines Gemisches von *Benzoesäure* u. *Phthalsäure* erhalten worden; je nach den Arbeitsbedingungen kann man aber auch andere Benzolcarbonsäure, insbesondere die Benzolpentacarbonsäure erhalten. — Mit der Einw. von H auf Kohle will man vor allem ihre Umwandlung in künstliche *Mineralöle* u. in leichte *Motorbetriebstoffe* herbeiführen. — Vorerst erscheint es aber noch zweifelhaft, ob überhaupt die Behandlung fester, also nicht pumpbarer Brennstoffe in Druckapparaten zwecks Umwandlung in erdölarartige Prodd. im Hinblick auf die techn. Schwierigkeiten wirtschaftlich möglich sein wird. — Es ist anzunehmen, daß die Verkokung bei tiefer Temp. u. die Umwandlung des Urteers in leichte Motorenbetriebsstoffe die meiste Aussicht auf baldige Verwirklichung hat. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 257—67. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Hans Tropsch, *Reduktions- und Hydrierungsversuche an Urteerölen*. Da Schmieröle aus Urteer im Vergleich zu denen aus Erdöl stark ungesätt. Charakter aufweisen,

wodurch ihre Verwendbarkeit sehr beeinträchtigt wird, sind verschiedene Reduktions- u. Hydrierungsmittel geprüft worden, die ohne Katalysatoren wirksam sind, wie elektrolyt. Red., Red. mit Eisessig u. Zinkstaub, Red. mit CO₂ u. H₂. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 138—40. 1925. Sep.)
FRIEDMANN.

Oetken und Hubmann, *Das Lurgiverfahren zur Schwelung von Braunkohle*. Die Entwicklungsstufen des Schwelverf. werden beschrieben u. die leitenden Gesichtspunkte aufgezählt, nämlich Erreichung einer hohen Durchsatzleistung, Durchführung des Vorganges bei niedrigster Temp. bei günstigster Wärmewirtschaft in Anlagen von betriebsicherer, ausdauernder Bauart, welche die Trennung von Schwelung u. Trocknung erlauben u. die Erhaltung des Gefüges der Kohlen gewährleistet. Die Apparatur wird beschrieben. (Die Wärme 49. 455—57.)
FRIEDMANN.

Rudolf Krahmann, *Elektrische Bodenuntersuchung, besonders von Erdöl- und Erz-lagerstätten*. Vf. beschreibt von den neueren geophysikal. Untersuchungsverf. die „Sonden“ oder „Äquipotentialmethode“, ferner die elektr. Induktionsmethode, welche mit ihren Feststellungen weit größere Tiefen erreicht. Letztere ist am wirksamsten bei den best- u. schlechtestleitenden Lagerstätten, also vornehmlich den Erz- u. Öllagerstätten. (Petroleum 22. 750—52.)
FRIEDMANN.

F. Jacobsohn, *Eine neue Synthese von Erdölprodukten*. Vf. sieht im Berginverf. den Mangel, daß einmal die Kohle auch hier nicht restlos in Öl umgewandelt wird, u. daß ferner nur ein Teil der Berginöle als Treibmittel zu verwenden ist. Von dem neueren einfacheren Verf. von FISCHER u. TROFSCH, bei welchem unter gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodd. der Kohle wirkliche Erdöl-KW-stoffe erhalten werden, glaubt er, daß die techn. Ausführung des Prozesses keine besonderen Schwierigkeiten bieten kann. (Auto-Technik 15. 9—12.)
FRIEDMANN.

Jacques C. Morrel, Gustav Egloff und Henny, *Klopffestes Benzin, erhalten durch Kracken von schweren Smackover Ölen*. Aus dem in einer Dubbsanlage gekrackten Smackover-Rohöl resultiert ein Benzin, welches die Eigenschaft des „Nichtklopfens“ dadurch erhalten hat, daß sich beim Kracken erhebliche Mengen aromat. KW-stoffe (28,5%) neben ungesätt. (14,7%) gebildet haben sollen. (Petroleum 22. 778—80.) FR.

Walter Friedmann, *Moderne Gasolinerzeugung*. Auf die in den Ver. Staaten zunehmende Verarbeitung auch armer Erdgase auf Gasolin wird hingewiesen; die Vorzüge u. Nachteile der Absorptionsverf. u. Adsorptionsverf. werden auseinandergesetzt. Die Vorteile der Arbeitsweise nach D. R. P. 405 533, C. 1925. I. 454 werden besprochen; bei dieser handelt es sich um die Dest. von Rohöl unter Verwendung von Erdgas als Abtreibmittel u. um die gleichzeitige Adsorption von den im Gasstrom abtransportierten Mengen leichter KW-stoffe, mit welchem das Erdgas angereichert wird. Durch die Anreicherung mit Komponenten von niedrigem Partialdruck, wie sie die Pentane, Hexane, Heptane des Erdöls vorstellen, wird die Gesamtension im Gasraum herabgesetzt; hierdurch tritt eine erhöhte Adsorption der leicht verdichtbaren Komponenten ein, die zu einer Verarmung des Gasgemisches an solchen Bestandteilen u. somit zu einer Fraktionierung führt. (Petroleum 22. 739—49.) FR.

Otto Jellinek, *Die Umwandlung der Kohle in Öl*. Nach einem Überblick über den Weltbedarf an Erdölprodd. u. unter Hinweis auf die Überlegenheit der Öle gegenüber der Kohle bzgl. der Energieausnutzung geht Vf. auf die Verss. über aus der Kohle Erdöl zu erzeugen u. beschreibt das Bergiussche Verf., unter Angabe der erzielbaren Ausbeuten an Mineralölen; seine Wirtschaftlichkeit wird nachgewiesen u. mit derjenigen der neuen Benzinsynthese von FISCHER verglichen, zum Nachteil der letzteren. (Umschau 30. 533—38.)
FRIEDMANN.

Franz Fischer, *Die Umwandlung der Kohle in Öle*. Vf. führt aus, daß bei der destruktiven Dest. nur gewisse Bestandteile der Kohle in Öle verwandelt werden; die Grundsätze, nach denen die Tieftemperaturverkokung ausgeführt werden kann,

werden erläutert. Durch Hydrierung kann die Kohle theoret. vollkommen in KW-stoffe umgewandelt werden, tatsächlich tritt aber nur eine teilweise Verflüssigung ein, der Rest der Kohle wird lediglich löslich. — Vergast man Kohle zu Wassergas, so läßt sich das Wassergas durch ein Hochdruckkontaktverf. in synthet. Öle verwandeln — Synthol, welches fast vollständig unter 200° sd. u. als Motorenbetriebsstoff an Stelle von Benzin oder Benzol verwendbar ist. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 287—97. 1925. Sep.)

FRIEDMANN.

Hans Tropsch, *Über die Druckerhitzung von Holzkohle mit Wasser bei hohen Temperaturen*. Der Umsatz der Holzkohle mit H₂O erfolgt nicht einfach nach der Wassergasgleichung, vielmehr bilden sich aus ausgeglühter Holzkohle bei Temp., die unter ihrer Glühtemp. liegen, mit W. beträchtliche Mengen CH₄. Die einer hohen Temp. ausgesetzte Holzkohle gibt bei der Druckerhitzung nur noch geringe Mengen CH₄. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 107—10. 1925. Sep.)

FRIEDMANN.

Hans Tropsch und Alexander v. Philippovich, *Über die künstliche Inkohlung von Cellulose und Lignin in Gegenwart von Wasser*. Die künstliche Kohlebildung, welche BERGIUS in seiner Arbeit „Die Anwendung hoher Drucke bei chem. Vorgängen u. eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle“, Halle a. S., 1913) beschreibt, wird häufig als Beweis für die Abstammung der Kohle von Cellulose herangezogen. Eine Nachprüfung der Bergiusschen Verss. hat ergeben, daß die künstliche Inkohlung von Cellulose, Lignin u. Holz in Ggw. von W., neben der B. von wasserunl. auch erhebliche Mengen wasserlöslich. Abbauprodukte u. flüchtiger saurer u. neutraler Verbb. liefert. Bei BERGIUS fehlen Angaben, daß auch bei Cellulose wasserl. Prodd. entstehen, weiter eine Bemerkung über ätherl. Extraktstoffe. Die neben verkohlten Massen aus Cellulose entstandenen beträchtlichen Mengen von wasserl. Prodd. hat BERGIUS bei der theoret. Auswertung seiner Verss. nicht beachtet. Während nach der von BERGIUS angenommenen Gleichung 46% vom Gewicht der angewandten Cellulose an Inkohlungsprodd. entstehen müßten, erhielten Vff. nur 30% im Durchschnitt. Schließlich hängt die Ausbeute an festen Inkohlungsprodd. in hohem Maße von dem Material ab, aus dem der Autoklav besteht. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 84—102. 1925. Sep.)

FRIEDMANN.

Franz Fischer und Hans Tropsch, *Vergleichende Vakuumdestillation von Cellulose, Lignin und entharztem Holz*. Bei der Cellulose wurden etwa 43% eines wasserlöslichen Destillats erhalten, in welchem zufolge seiner opt. Aktivität Lävoglucosan vorhanden war. Auch der wasserlösliche Anteil des Holzteeres war opt.-aktiv, nicht aber der vom Lignin, wodurch die Abwesenheit von Lävoglucosan im Ligninvakuumteer erwiesen ist. — Das Holz nimmt bzgl. der Ausbeute an Teer u. Koks u. der Beschaffenheit der Destillationsprodd. eine Mittelstellung zwischen Cellulose u. Lignin ein. Die vergleichende Vakuumdest. von Cellulose, Lignin u. entharztem Holz ergab, daß das Holz ebenso wie das Lignin alkalilösliche, phenolartige Destillationsprodd. liefert. Die im Ligninvakuumteer vorhandenen Phenole sind nicht durch eine Veränderung des Lignins bei der HCl-Behandlung bedingt. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 181—86. 1925. Sep.)

FRIEDMANN.

Hans Tropsch und Alexander v. Philippovich, *Über die Kondensation von Methylalkohol an Kontaksubstanzen*. Für die Aufklärung des der Syntholbildung zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus ist das Verh. des CH₃OH gegenüber Kondensationsmitteln von Interesse, speziell gegenüber den bei dem Syntholprozeß tatsächlich in Betracht kommenden Kontaksubstanzen. Diese Verss. ergaben die Möglichkeit der B. von höhersdd. Prodd. In fast allen Fällen entstand in geringen Mengen ein terpenartig riechendes Öl. — Bei den Verss. mit Na-Methylat wurde die B. von Methyläther festgestellt, das Reaktionsgas bestand hier fast vollständig aus H₂. Bei allen anderen Verss. enthielt das Reaktionsgas u. a. größere Mengen CH₄. — Die Verss. mit alkalisiertem Eisen lieferten größere Mengen öligere Reaktionsprodd. Die Frage,

ob dieses Öl direkt aus dem CH₃OH entstanden ist oder ob es sich durch die Kontaktwrkg. des alkalisierten Fe aus dem Zersetzungsprod. gebildet hat, kann dahin beantwortet werden, daß eine solche direkte Ölbildung aus CH₃OH möglich ist. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 78—83. 1925. Sep.)
FRIEDMANN.

Hans Tropsch, *Über die höher siedenden Bestandteile von Synthol*. In den höher sd. Bestandteilen des *Synthols* sind viscosc Öle in geringen Mengen enthalten, deren Acetylbarkeit auf Hydroxylgruppen schließen lassen; die schwerstflüchtigen Anteile sind fest u. asphaltartig; außerdem konnten noch geringe Mengen einer festen paraffinartigen Verb. festgestellt werden. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 75—77. 1925. Sep.)
FRIEDMANN.

Wa. Ostwald, *Neuzeitliche Spritkraftstoffe*. Kraftspiritus besitzt vorzügliche, kloppfreie motor. Eigenschaften, sofern er folgenden Bedingungen entspricht: Er darf keine oder nicht zuviel hocho siedende Bestandteile enthalten; er muß etwa die Hälfte Benzol oder Benzin enthalten, jede Entmischungsgefahr muß ausgeschaltet sein u. er muß korrosionsfest sein. (Auto-Technik 15. Nr. 13. 7—8.)
FRIEDMANN.

Franz Fischer und **Walter Krönig**, *Versuche zur Wertbestimmung von Kohlenstauben*. Die Verss. haben nicht zu einer geeigneten Wertbestimmungsmethode geführt, vielmehr erkennen lassen, daß eine Wertbest. von Kohlenstauben nur erfolgen kann durch eine Versuchsanordnung, die sich aufs engste den Verhältnissen im Großbetrieb anschließt. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 156—63. 1925. Sep.)
FRIEDMANN.

Carl Zerbe, *Versuche zur Erzeugung eines verdichteten Halbkokes auf einer erhitzten Walzenpresse*. Die Verss., Kohle im plast. Zustand durch erhitzte rotierende Walzen durchzuwalzen, haben nicht dazu geführt, einen versandfähigen Halbkoks von guter physikal. Beschaffenheit zu erzeugen. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 164—65. 1925. Sep.)
FRIEDMANN.

G. Baum, *Wie erfolgt die Flammführung beim Flammprüfer*. Die Art, wie die Führung der Flamme beim Flammprüfer zu erfolgen hat, wird klargestellt u. die betreffende Apparatur beschrieben. (Petroleum 22. 749.)
FRIEDMANN.

Fritz Hofmann, **Manfred Dunkel**, **Myron Heyn**, Breslau, und **Wolfgang Grote**, Heidelberg, *Brikettieren von Steinkohlenstaub durch stufenweise Pressung*, dad. gek., daß der Steinkohlenstaub zuerst bei niedriger Temp. (bis etwa 350°) vorgepreßt u. daß die erhaltenen Preßlinge dann bei höherer Temp. fertiggepreßt werden. — Das Verf. gibt völlige Sicherheit gegen Explosionsgefahr u. erfordert erheblich geringere Temp. u. Drucke als die bekannten Verff. (D. R. P. 431 502 Kl. 10b vom 9/9. 1924, ausg. 8/7. 1926.)
OELKER.

Prest-O-Lite Co., Inc., New York, übert. von: **Charles Ness**, Indianapolis, Indiana, *Füllstoff für Behälter für explosible Gase*, bestehend aus dem Gemisch von Gips, W. u. Aceton. Dieses wird in plast. Zustände in die Behälter eingebracht. (A. P. 1 591 397 vom 24/8. 1925, ausg. 6/7. 1926.)
KAUSCH.

Friedrich Jahns, Georgenthal, Thür., *Vergasen von rohen, besonders von schlacken- und wasserreichen Brennstoffen und Ölschiefern in Ringgaserzeugern*, dad. gek., daß die jeweilig als Trocken- u. Schwelschächte arbeitenden Kammern des Ringes mit den aus den Vergasungsrückständen erhaltenen Heißgasen oder mit den Heißgasen einer anderen Kammer des Ringes von außen beheizt werden. (D. R. P. 431 677 Kl. 24e vom 5/3. 1924, ausg. 20/7. 1926.)
OELKER.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Edgar Milton Clark**, New York, *Destillation von Rohpetroleum*. Rohpetroleum wird durch eingeblasenen Dampf unterhalb der Cracktemp. behandelt, bis ein Brennpech zurückbleibt, das in noch fl. Zustände abgezogen wird. (A. P. 1 582 123 vom 3/7. 1919, ausg. 27/4. 1926.)
KAUSCH.

De Laval Separator Co., New York, übert. von: **Archibald F. Meston**, Poughkeepsie, N. Y., V. St. A., *Reinigen von Petroleumölen*. Man vermischt das Öl unter Rühren u. Aufrechterhaltung einer Temp. von unter 100° F, mit H₂SO₄, läßt den dickeren Schlamm absitzen, trennt das Gemisch von Öl, Säure u. dünnem Schlamm von jenem u. führt es durch eine Trennschleuder, in welcher eine Scheidung des Öles von den übrigen Bestandteilen in kontinuierlichem Strom erfolgt. Den Östrom führt man mit einem Entfärbungsmittel zusammen u. unterwirft ihn dann der Filtration. (**Can. P. 252 815** vom 24/1. 1924, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

Wilhelm Buchholz, Trier, *Herstellung und Verarbeitung einer leichten Stampf-asphaltmasse* nach Patent 409 944, dad. gek., daß zur schnelleren Erhärtung der M. während der Durcharbeitung ein kleiner Teil Zementbeton in das w. Gemenge geworfen wird. — Der Zusatz verbilligt die Stampfen. (**D. R. P. 431 741** Kl. 80b vom 9/4. 1925, ausg. 16/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 409 944**; **C. 1925. I. 2184.**) KÜHL.

Gesellschaft für Gas- und Teerverwertung m. b. H., Köln a. Rh., *Herstellung von Kunstasphalt* unter Verwendung von Naturasphalt u. Einblasen von Luft durch die M., dad. gek., daß man Naturasphalt (Trinidad-Epurée) mit Braunkohlenteer oder Petroleumpech oder ähnlichen zähfl. Stoffen unter Zusatz von natürlichen Ölen oder künstlich gewonnenem Öl innig vermischt u. durch dieses Gemisch in bekannter Weise w. Luft unter tüchtigem Umrühren so lange hindurchbläst, bis sich die Kohlenteilchen von dem reinen Asphalt getrennt haben u. leicht zu Boden setzen. — Dem Ausgangsstoff kann auch Cumaronharz zugesetzt werden. Die Erzeugnisse dienen zum Durchtränken keram. Gegenstände. (**D. R. P. 431 742** Kl. 80b vom 8/7. 1924, ausg. 16/7. 1926.) KÜHLING.

B. C. Sellars, Manchester, *Bituminöse Emulsionen*, welche insbesondere zur Straßenbesprengung dienen sollen, werden hergestellt, indem man in einem mit Rührwerk ausgestatteten Behälter *Asphalt*, eine kaust. Alkalilsg. u. vegetabil. Teer mischt, dabei die Mischung auf die Schmelztemp. des Asphaltes erhitzt u. dann die Emulsion unter weiterem Rühren abkühlt. (**E. P. 251 148** vom 24/7. 1925, ausg. 20/5. 1926.) OELKER.

Standard Oil Company, Louisiana, übert. von: **Daniel Roby Weller** und **Louis Link**, Baton Rouge, Louisiana, *Ölverkokung*. Das Öl wird in einer Blase erhitzt, bis eine Temp. von 680—720° F erreicht ist. Man setzt dann die Dest. mit einer Geschwindigkeit fort, daß der verdampfbare Teil des Öles in einer Zeit von nicht weniger als 10 u. nicht mehr als 18 Stdn. völlig verdampft ist. Die Dämpfe werden der fraktionierten Kondensation unterworfen. (**Can. P. 253 558** vom 6/6. 1924, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

George L. Fogler, Tulsa, Oklahoma, V. St. A., *Behandlung von Mineralölen*. Zwecks Abscheidung des W. aus Emulsionen desselben mit Mineralölen, versetzt man die Emulsion in strömende Bewegung, läßt W. von 90—120° F. hinzufließen, erteilt der Mischung eine rotierende Bewegung u. überläßt sie hierauf in einem besonderen Behälter der Ruhe. (**A. P. 1 587 111** vom 17/7. 1923, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa., übert. von: **Ernst M. Johansen**, Fall River, Mass., V. St. A., *Entschwefeln von Mineralölen*. Man unterwirft die schwefelhaltigen Öle der Einw. von Natriumplumbit. (**A. P. 1 587 649** vom 1/5. 1923, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Kotaro Isomura, übert. von: **Tsuguyoshi Mii**, Yamaguchi-Ken, Japan, *Herstellung von niedrig siedenden Ölen aus schweren Mineralölen*. Die Öle werden in Ggw. eines Katalysators, welcher durch Imprägnieren von Tonerde mit CaCl₂ erhalten wird, einem Krackprozeß bei etwa 220° unterworfen. (**A. P. 1 590 640** vom 19/1. 1923, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Ges. für Wärmetechnik und A. Ufer, Bochum, *Reinigung von Ölen*. Man verührt die Öle mit H₂SO₄ bei gewöhnlicher Temp., fügt W. oder die Lsg. eines Elektro-

lyten, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, hinzu u. neutralisiert noch Abtrennung der Säure u. Säureharze mittels NaOH, Kalkmilch o. dgl. (E. P. 251 117 vom 21/5. 1925, ausg. 20/5. 1926.) OELKER.

Edward William Green, Herbert Ogden und George Rohdam Unthank, England, *Ölabscheidung aus solches enthaltendem Wasser*. Das W. wird auf einer großen Oberfläche (Koks) der Luft ausgesetzt. Auf der Oberfläche scheidet sich eine Ölhaut ab, die durch das fließende W. in Tropfen übergeführt wird. (F. P. 605 318 vom 16/9. 1925, ausg. 25/5. 1926. E. Prior. 29/10. 1924.) KAUSCH.

Oelwerke Stern-Sonneborn Akt.-Ges., Hamburg, *Herstellung von Schmierölemulsionen* unter Benutzung von Kalkwasser o. dgl. als wss. Emulsionsfl., dad. gek., daß einer Mischung aus Braunkohlenteerdestillat u. Kalkwasser o. dgl. wenige Prozente gewisser hochviscoser Erzeugnisse, z. B. *Vollölöle* (durch elektr. Behandlung aus Rüböl oder Ricinusöl o. dgl. hergestellte viscosse Öle) zugesetzt werden, wodurch bei entsprechender Durcharbeitung Emulsionen erhalten werden, die sich auch durch längere Erwärmung auf über 50° nicht entmischen. (D. R. P. 429 551 Kl. 23c vom 21/6. 1922, ausg. 31/5. 1926.) OELKER.

G. Schicht Akt.-Ges., Aussig a. E., *Herstellung von hochviscosen Schmierölen*. Trocknende Öle, welche soweit polymerisiert oder oxydiert sind, daß die Fettsäuren mit zwei oder mehreren Doppelbindungen prakt. verschwunden, die Prodd. aber in Mineralölen noch l. sind, werden auf Tempp. über 200°, vorzugsweise auf 300° erhitzt. — Zur Darst. der Schmieröle mischt man die Prodd. in der Wärme mit Mineralölen. (E. P. 250 947 vom 24/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 14/4. 1925.) OELKER.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **A. E. Becker**, Newark, N. J., *Schmiermittel*, welches durch Erhitzen von 75—95 Tln. *Leinöl* mit 25—5 Tln. *S* auf 430° F. erhalten wird u. bei 300° eine Viscosität von 49 Sek. Sayboldt besitzt. (A. P. 1 590 800 vom 9/3. 1922, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

United States Graphite Company, Saginaw, übert. von: **Charles W. Adams**, Saginaw, Michigan, *Graphitlager* für Achsen u. dgl., welches aus einer gebrannten Mischung von Petroleumkoks, Graphit u. einer Lsg. von Pech in Bzl. o. dgl. hergestellt ist. (A. P. 1 589 919 vom 1/2. 1924, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Robert Henry Schumaker, Long Beach, California, V. St. A., *Holzimprägnierungsmittel*. Man mischt Kreosot, Cu-Resinat oder -Oleat u. den festen Rückstand, der beim Entsäuern von fetten Ölen mit Alkalien zurückbleibt, u. erhitzt bis zur völligen Lsg. der einzelnen Bestandteile. (Can. P. 253 239 vom 13/6. 1924, ausg. 1/9. 1925.) S.

Malcolm Sparkes, London, England, *Holzimprägnierung*. Man behandelt das Holz zunächst mit einer Lsg. von CuSO_4 u. Gallussäure, verdampft das Lösungsm. u. läßt auf die Holzoberfläche gasförmiges oder wss. NH_3 einwirken. (Can. P. 256 106 vom 12/2. 1924, ausg. 8/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Ellis-Foster Company, New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Behandlung von Holzteerölen*. Man läßt auf die Öle NH_3 u. danach ein Oxydationsmittel einwirken. — Es sollen Prodd. von weniger unangenehmen Geruch erhalten werden, die sich als Lösungsm. für Nitrocellulose, sowie zur Herst. von Anstrichfarben, Firnissen, Lacken etc. eignen. (A. P. 1 590 156 vom 27/3. 1924, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Standard Development Company, Delaware, übert. von: **Frank Atherton Howard**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Brennstoff für Motoren*, welcher aus flüchtigen KW-stoffen besteht, denen NH_3 u. Alkoholdämpfe einverleibt sind. — Es soll dadurch das Klopfen der Motoren verhütet werden. (A. P. 1 589 885 vom 16/8. 1920, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Walter Edwin Trent, Washington, Col., V. St. A., *Behandlung von kohlenstoffhaltigen Substanzen*. Zur Erzeugung eines fl. Brennstoffs unterwirft man fein pulveri-

sierte Kohle der Dest. bei einer Temp., bei welcher die feinen Kohlenpartikelchen nicht zusammenbacken, u. vermischt dann den Rückstand mit den durch die Dest. erhaltenen Ölen. (A. P. 1 589 022 vom 27/9. 1924, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

A. P. Mackilligin, Changkat Asa Estate, Tonjoing Malein, Selangor, und F. Garland, Ipoh, Perak, Malag States, *Motortreibmittel*, welches aus einer Mischung von 55 l A., 43 l Ä., 0,5 l Pyridin, 0,5 l einer durch Dest. von Rohkautschuk gewonnenen Fl., u. 1 l Petroleum besteht. (E. P. 251 157 vom 29/8. 1925, ausg. 20/5. 1926.) OEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*, welches aus Gasolin mit einem Zusatz von, vorzugsweise, wasserfreiem CH₃OH besteht. — Höhere Alkohole, Ketone, KW-stoffe der Bzl.-Reihe können ebenfalls zugesetzt werden. (E. P. 251 969 vom 27/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*. Der im Hauptpat. angegebenen Mischung werden l. organ. Verbb. eines Metalles oder eines metallähnlichen Elementes, wie z. B. Borsäuremethyl- oder -äthylester, Kieselsäure-äthylester, Tetraäthylsilicium, Trikresylphosphat, Zinkoleat, Aluminiumpalmitat etc. sowie event. auch andere organ., Cl, O oder N enthaltende Verbb., z. B. höhere Alkohole, Ketone, Nitroverbb., Amine usw. zugesetzt. (E. P. 252 018 vom 10/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925. Zus. zu E. P. 226 731; C. 1925. I. 2134 [F. P. 583 027].) OELKER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*, welches aus Gasolin o. dgl., Eisencarbonyl u. einer in dem Gasolin o. dgl. l., O oder N oder beide enthaltenden organ. Verb. (Methyl-, Äthyl- oder Isobutylalkohol, Ketone, Nitrobenzol, Anilin o. dgl.) zusammengesetzt ist. (E. P. 252 019 vom 10/5. 1926, Ausz. veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925. Zus. zu E. P. 226 731; C. 1925. I. 2134 [F. P. 583 027].) OELKER.

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie, Deutschland, *Verbesserung von Motortreibmitteln*. Um das Klopfen der Motoren zu verhüten, setzt man den üblichen Motortreibmitteln die niedrig sdd. Teile von KW-stoffen zu, welche man aus diesen durch Extraktion mit fl. SO₂ erhält. (F. P. 606 473 vom 17/11. 1925, ausg. 14/6. 1926. D. Prior. 27/12. 1924.) OELKER.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

—, *Jahresbericht IV der Chemisch-Technischen Reichsanstalt 1924/25*. Der Bericht umfaßt die Darst. der Unterss. der Anstalt u. der dabei gewonnenen Ergebnisse in den Abteilungen für allgemeine Chemie (*gastechn.*, *schweißstechn.* u. allgemeine chem.-techn. Arbeiten), für *Sprengstoffe* (Explosionen u. Unfälle, Handhabungs- u. Transport-sicherheit, amtliche u. gesetzliche Vorschriften, besondere Sprengstoffunterss. techn. u. wissenschaftlicher Art, Prüfungsverf.), für Metallchemie u. *Metallschutz* (Metallkorrosion, Metallschutz durch metall. u. durch nichtmetall. Überzüge, Arbeiten für Behörden u. Industrie), für Physik u. für mechan.-techn. Unterss. (*Jahresbericht der Chem.-Techn. Reichsanst. 1924—25*. 1—242. Berlin, Sep. v. Vf.) RÜHLE.

M. Tonedutti, *Die chemische Beständigkeit von Explosivstoffen als additive Eigenschaft*. Vf. untersuchte Gemische stabiler u. unstabiler Nitroglyzerinpulver auf ihre chem. Beständigkeit nach der von TALIANI (Gazz. chim. ital. 51. I. 184; C. 1921. IV. 727) abgeänderten Obermüllerschen Methode. Die beobachtete Beständigkeit von Gemischen aus stabilem u. unstabilem Ballistit kommt der errechneten mittleren Stabilität der Komponenten sehr nahe, so daß die chem. Beständigkeit als eine additive Eigenschaft anzusehen ist, wie dies bereits früher von LENZE u. PLEUS (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 14. 396; C. 1920. II. 622) u. DE BRUIN (Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 40. II. 632; C. 1922. III. 1155) für Nitrocellulose nachgewiesen wurde. Verss. mit Korditpulvern zeigten ähnliche Ergebnisse. Gemische-

von Ballistit u. Kordit dagegen ergaben die Stabilität der beständigsten Komponente (Kordit), was Vf. auf eine die Zersetzung verzögernde Wrkg. des im Kordit enthaltenen Vaselins auch auf die weniger beständige Komponente (Ballistit) zurückführt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 21. 81—84. Spezia, Zentrallaboratorium der ital. Kriegsmarine.)

KAST.

Léopoldo Parodi-Delfino, Italien, *Gelatinieren der Nitrocellulose in nitrirten Pulvern sowie des Celluloids*. Man verwendet *Phthalid* u. seine Homologen zu diesem Zwecke. (F. P. 605 085 vom 28/10. 1925, ausg. 19/5. 1926. It. Prior. 18/11. 1924.) KAU.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Robert C. Moran**, Woodbury, N. J., *Nitroglucosidsprengstoff*, bestehend aus nitrirtem Glucosid u. einem A. (A. P. 1 583 895 vom 21/1. 1923, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

Trojan Powder Company, New York, übert. von: **Walter O. Snelling**, Allentown, Pa., V. St. A., *Sprengstoff*, welcher aus Nitrostärke, einem Sauerstoffträger u. einem Chlorkohlenwasserstoff besteht. — Beispielsweise wird eine Mischung von 75 Teilen Nitrostärke, 20 Teilen Hexachloräthan u. 5 Teilen NaNO₃ erwähnt. (A. P. 1 588 277 vom 16/3. 1921, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Allen E. Scott, Late of San Francisco, Calif., *Sprengstoff*, welcher dadurch erhalten wird, daß man Pikrinsäure, Alaun, (NH₄)₂CO₃ u. KClO₃ in W. löst, die Lsg. kocht u. dann abkühlt. Die dabei erhaltenen Krystalle bilden den Sprengstoff. (A. P. 1 589 237 vom 26/12. 1922, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Société Française des Explosifs, Frankreich (Seine), *Herstellung von bei niedrigen Temperaturen plastischen Sprengstoffen*. Nitroglycerinsprengstoffen, welche ein oder mehrere Nitroderiv. des Toluols enthalten, werden Nitroderiv. des Xylols einverleibt. Beispielsweise wird folgende Mischung empfohlen: 23% Nitroglycerin, 7% Dinitrotoluol, 7% Dinitroxylol, 60,7% NH₄-NO₃, 0,7% Cellulose u. 1,6% Schießbaumwolle. (F. P. 606 544 vom 20/2. 1925, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Atlas Powder Company, Wilmington, Delaw., übert. von: **Carl O. Pratt**, Tamaqua, Pa., V. St. A., *Sprengpulver*, welches aus gewöhnlichem Schwarzpulver, 5—35% Kohlehydraten (Zucker, Cellulose, Glucose, Stärke o. dgl.) u. 1—15% NH₄Cl zusammengesetzt ist. (A. P. 1 590 393 vom 31/5. 1924, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

E. Merck, Darmstadt (Erfinder: **Bernhard Rapp**, Darmstadt), *Herstellung von Reibmassen*. Man vermischt bekannte Zündstreichmassen, z. B. solche, welche aus amorphem P, Spießglanzpulver u. Quarzmehl bestehen, mit Leinöl u. Siccativ, formt Tafeln aus dieser Mischung u. trocknet sie. — Es werden elast., gegen Feuchtigkeit beständige Zündstreichtafeln von hoher Zündfähigkeit erhalten. (D. R. P. 430 723 Kl. 78b vom 3/11. 1925, ausg. 21/6. 1926.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

T. Körner, *Beiträge zur Geschichte der Gerberei und Gerbereichemie*. Sigismund FRIEDRICH HERMSTAEDT, der erste deutsche Gerbereichemiker. (Ledertechn. Rdsch. 18. 59—62. 99—104.) RIESS.

G. Powarnin und **J. Esrochi**, *Über die Änderung der „wahren Durchgerbungszahl“ im Prozesse der Gerbung*. Unterss. über die Zusammenhänge zwischen wahrer Durchgerbungszahl (WDZ; nach der A.-W.-Methode) u. anderen Zahlengrößen während des Prozesses der vegetabil. Gerbung zeigen, daß sich der Feuchtigkeitsgehalt des Leders umgekehrt wie die WDZ ändert. Die Zerreiβfestigkeit nimmt mit fortschreitender Gerbung ab; die Kurven von Zerreiβfestigkeit u. W.-Gehalt laufen parallel. Funktionelle Zusammenhänge zwischen Festigkeit, W.-Gehalt u. WDZ werden vermutet. Schwellung mit H₂SO₄ erhöht die Durchgerbung, vermindert aber die Zerreiβfestigkeit des Leders. (Collegium 1926. 165—76.) RIESS.

Andrea Ponte, *Chemische Kontrolle einer Batterie zur schnellen vegetabilischen Gerbung*. Die Kolonne bestand aus 5 hintereinander geschalteten Bottichen, von denen der erste ein saures Bad, das zweite usw. Gerblsg. von 4, 6,5, 10, u. 17,5° Bé. enthielten. Bottich 4 enthielt frische Lsg., die anderen waren entsprechend nach Durchgang der Häute verd. Der Inhalt der Bottiche wurde ständig nach jedem Arbeitsgange genau untersucht. Die Resultate sind in zahlreichen Tabellen mitgeteilt. Aus diesen läßt sich keine Gesetzmäßigkeit in der Ausnutzung ableiten. Erwähnt sei noch, daß die Häute im Arbeitsgang von Bottich 1—5 passierten. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 157—69. 173—86. 197—207. Mailand.) GRIMME.

Vittorio Casaburi, *Die Schwefelkalkbäder*. Sammelbericht über Anwendungsmöglichkeiten von Schwefelkalkbädern bei der Herst. von Sohllleder, Kalbleder (Chrom- u. Gerbsäure), Chevreauleder u. Handschuhleder. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 236—59. Neapel.) GRIMME.

Giacinto Baldracco, *Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Anwendung in der Gerbereichemie*. Vf. bespricht eingehend die Best. von p_H mit der Chinhydronelektrode. Da diese richtige Werte nur bis $p_H = 9$ liefert, in der Gerberei aber oftmals stärker bas. Lsgg. zu untersuchen sind, schlägt er vor, diese mit sauren Lsgg. bekannter p_H auf meßbare Stärke einzustellen. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 227—35. Turin.) GRIMME.

Robert Russell, Rhodes, Lancaster, und **Herbert Broomfield**, Stockport, Chester, England, *Wasserdichtmachen und Imprägnieren von Häuten und Fellen*. Man extrahiert aus den Häuten oder Fellen die gesamten l. Fettbestandteile u. N-haltigen Stoffe, mischt Kautschukmilch mit den ausgezogenen Bestandteilen u. imprägniert die vorbehandelten Häute oder Felle mit dem Gemisch. (Can. P. 256 033 vom 14/11. 1923, ausg. 8/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Fritz Ullmann, Genf, Schweiz, übert. von: **Hans Benfey**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zum Enthaaren von Fellen*. Man behandelt die Felle mit einer Äscherfl., bestehend aus einer wss. $Ca(OH)_2$ -Lsg., die weniger als 1% NaSH enthält. — Die Hautblößen sind weniger stark geschwellt als bei Verwendung des üblichen $Na_2S-Ca(OH)_2$ -Äschers. Auch geben die so gewonnenen Blößen ein helleres, von Fe-Flecken freies Leder. (E. P. 246 114 vom 17/12. 1925, ausg. 17/3. 1926. D. Prior. 13/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Société Anonyme Des Anciens Etablissements A. Combe et Fils et Cie., Seine, Frankreich, *Bedrucken, Reservieren und Ätzen von Chromleder*. Das Chromleder wird nach dem Gerben nicht getrocknet, sondern während des Färbens u. Druckens feucht gehalten, man verwendet am besten ein Leder mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 50—70% , um das Feuchtbleiben zu erleichtern, tränkt man das Chromleder mit einer Glycerinlg., das feuchte Chromleder kann dann mit Farbstoffen, Beizen oder Reservieren bedruckt werden, als Reservieren kann man eine mit Britishgum verdickte alkoh. Lsg. von Tannin verwenden, der man saure Farbstoffe oder basische Farbstoffe mit Essigsäure zusetzen kann; zum Ätzen verwendet man verdicktes Hydrosulfit, das mit Farbstoffen, die gegen Hydrosulfit beständig sind, gefärbt werden kann. (F. P. 601 432 vom 31/7. 1925, ausg. 2/3. 1926.) FRANZ.