

# Chemisches Zentralblatt.

1927 Band I.

Nr. 23.

8. Juni.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Rudolf Ladenburg**, *Magnetismus und periodisches System*. Nach einer allgemeinen Einführung über die Elektronenverhältnisse der Atome stellt Vf. eine Tabelle der Elemente, geordnet nach der Ordnungszahl  $Z$  auf, wobei überall (außer natürlich bei den Edelgasen) die Elektronenanordnung der Ionen u. nicht die der freien Atome eingetragen wird. Außer der Gesamtzahl der Elektronen im Ion wird noch die Verteilung derselben auf Haupt- u. Untergruppen angegeben. Es zeigt sich, daß die Ionen der ersten 21 Elemente, die nur vollständig besetzte Untergruppen der Edelgasanordnung aufweisen, durchweg diamagnet. sind. Das erste paramagnet. Ion ist  $Ti^{3+}$ , u. dieses ist zugleich das erste, welches eine unvollständig besetzte Untergruppe enthält, ein einzelnes Elektron in der  $3d$ -Gruppe. In den Ionen der folgenden Elemente wird die  $3d$ -Gruppe allmählich aufgefüllt, die Ionen bleiben zugleich paramagnet. bis zum  $Cu^{2+}$  mit 9  $3d$ -Elektronen. Im  $Cu^{2+}$  ist diese Gruppe auf die symmetr. Anordnung aufgefüllt u. auch das magnet. Moment verschwunden. Die folgenden Ionen bis einschließlich  $La^{3+}$ , sowie die Ionen von  $Hg^{2+}$  bis  $Th^{4+}$  wird wieder diamagnet., sie besitzen ohne Ausnahme nur vollständig besetzte Untergruppen. Dagegen sind die Ionen der seltenen Erden  $Ce^{3+}$  bis  $Yb^{3+}$  u.  $U^{4+}$  paramagnet., in ihnen ist die Untergruppe  $4f$  bzw.  $6f$  unvollständig besetzt u. daher wenig symmetr. In der Tabelle des Vf. sind die Elemente 40—46 u. 71—78 nicht aufgeführt, da das magnet. Verh. ihrer Ionen nicht bekannt ist. Paramagnetismus tritt bei Ionen also nur dann auf, wenn irgendwo in einer Untergruppe nicht alle verfügbaren Plätze besetzt sind.

Durch Hinweis auf die Suszeptibilitätserscheinungen einer Reihe von Verbb. der Elemente Sc—Mn zeigt Vf., daß es aber noch eine andere Art von Paramagnetismus gibt, sie ist im Gegensatz zum gewöhnlichen Paramagnetismus nahezu temperaturunabhängig u. muß von besonderen Elektronenverhältnissen in den betreffenden Verbb. herrühren. Im Rahmen der von Vf. gefundenen Gesetzmäßigkeit werden des weiteren einige Komplexverbb. u. andere paramagnet. Verbb. wie die Gase  $O_2$ ,  $NO$  u.  $NO_2$ , dann  $ClO_2$  in  $CCl_4$ , Na in  $NH_3$ , Th in Hg usw. diskutiert, wo überall als Träger des Magnetismus unvollständig besetzte Elektronengruppen bzw. einzelne Elektronenbahnen erscheinen. Den Befunden des Vf. entspricht auch, daß die freien elementaren Atome, wie das H-Atom u. die Alkali- u. Edelmetallatome ein magnet. Moment besitzen im Gegensatz zu den Atomstrahlen von Zn, Cd, Hg, Sn u. Pb. (Ztschr. physikal. Chem. 126. 133—52. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) ULMANN.

**W. Herz**, *Die Temperaturabhängigkeit des freien Raums*. (Vgl. Ztschr. Elektrochem. 32. 460; C. 1926. II. 2526.) Die *therm. Ausdehnung* des freien Raumes kann durch eine einkonstantige Formel wiedergegeben werden, die der MENDELEJEFFSchen Gleichung für die Temp.-Abhängigkeit des Molvolumens entspricht. Der Ausdehnungsmodulus (Konstante der MENDELEJEFFSchen Gleichung) ist stets kleiner als der Ausdehnungskoeffizient. Der Ausdehnungsmodulus für den freien Raum beträgt rund das Dreifache desjenigen für das Molvol.; der Ausdehnungskoeffizient des freien Raumes ist etwa das Vier- bis Fünffache desjenigen des Molvol., u. zwar steigt die Größe des Multiplikators in der Reihe der *KW-stoffe* mit der Anzahl der C-Atome. (Ztschr. Elektrochem. 33. 76—77. Breslau, Univ., Physik.-chem. Abt.) LESZYNSKI.

**W. Swietoslowski und S. Poznanski**, *Über die Gleichgewichtskonstante der Veresterungsreaktion in der Gasphase*. Vff. erhalten in einem im Original beschriebenen App. für die Gleichgewichtskonstante in der Gasphase bei Mischungen von A. u. Essigsäure sowie von W. u. Essigester 58 mit einem mittleren Fehler von  $\pm 10\%$ , während EDGAR u. SCHUYLER (Journ. Amer. chem. Soc. 46. 64; C. 1924. I. 1764) wesentlich höhere Werte u. eine Genauigkeit von  $26\%$  erhielten. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 92—94.)

R. K. MÜLLER.

**A. Weissberger**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Neutralsalzwirkung*. Vf. zeigt, daß die von SCHMID u. OLSEN (S. 1262) geltend gemachten Einwände gegen die Erklärung der Neutralsalzwirkg. durch eine Dehydratation der Säure nicht gegen die Annahmen von HANTZSCH u. WEISSBERGER (S. 2501) sprechen, auch nicht, wenn man dabei die Dehydratation der H<sup>+</sup>-Ionen durch Neutralsalze auf Grund der thermodynam. Ableitungen von BJERRUM berechnet. (Ztschr. physikal. Chem. 126. 127—32. Leipzig, Univ.)

ULMANN.

**H. Austin Taylor und W. Andrew Wesley**, *Die Gasreaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd*. Vff. haben die Kinetik der Rk. zwischen den trockenen Gasen H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub> zwischen 370 u. 730° nach einer dynam. Methode untersucht. Durch Best. der Zus. der das Rk.-Gefäß verlassenden Gase wurde die Rk.-Geschwindigkeit berechnet. Diese Gase durften jedoch nicht auf Zimmertemp. abgekühlt werden, um die Kondensation des bei der Rk.: 2H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub> = 3S + 2H<sub>2</sub>O gebildeten W. zu vermeiden, da W. wie bekannt die Rk. stark katalysiert. Abkühlen der Gase auf 100° stoppte die Rk., ohne W. zu kondensieren. Der gebildete S-Dampf kondensierte sich. Ein Vergleich der Verss. mit Rk.-Gefäßen verschiedener Oberfläche zeigt, daß die Rk. fast vollständig an der Wand des Rk.-Gefäßes stattfindet, im Gasraum findet kaum Rk. statt. Von den Partialdrucken P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> u. P<sub>SO<sub>2</sub></sub> hängt die Rk.-Geschwindigkeit, ausgedrückt durch die Geschwindigkeit der Schwefelbildg. in folgender Weise ab:  $K = S/P^{1.5}_{H_2S} \cdot P_{SO_2}$  S = Anzahl der g S, die pro Min. gebildet werden. Der Temp.-Koeffizient nimmt mit zunehmender Temp. ab. Er ist bei niederen Temp. verhältnismäßig hoch u. nimmt dann beständig ab. Diese Änderung steht im Einklang mit der Theorie, daß die Rk.-Geschwindigkeit von der Menge der adsorbierten, reagierenden Gase abhängt; der so entstehende Temp.-Koeffizient ist gleich der Summe aus dem negativen Temp.-Koeffizienten der Adsorption u. dem der chem. Rk. Die Rk. findet nur zwischen den durch Adsorption aktivierten Moll. statt. (Journ. physical Chem. 31. 216—30. New York [N. Y.])

E. JOSEPHY.

**Anton Skrabal und Alfred Zahorka**, *Zur Kinetik der Teilvorgänge der Landoltischen Reaktion*. Die Geschwindigkeit der Rk.:  $JO_3' + 6H' + 5J' \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$  wird unter Anwendung von arseniger Säure als Abfangmittel in Essigsäure-Acetat u. in Primär-Sekundärarsenatlg. gemessen. Die Zeitgleichung:

$$-d[JO_3']/dt = K_2 [JO_3'] [H']^2 [J']^2$$

wird bestätigt. In Acetatpufferlg. ergibt sich  $K_2 = 10,2 \cdot 10^{10}$  (25°). Aus den Verss. in Primär-Sekundärarsenatlg. folgt für die zweite Dissoziationskonstante der *Arsensäure* der Wert  $1,6 \cdot 10^{-7}$  (25°). — Die Unters. der LANDOLTschen Einleitungsrk.:  $JO_3' + 3SO_3'' \rightarrow J' + SO_4''$  lieferte nur im Gebiet p<sub>H</sub> 4—13 gesicherte Ergebnisse. Innerhalb dieses weiten Bereiches läßt sich der zeitliche Verlauf durch folgende Gleichung einer Nebenwrkg. beschreiben (Mole pro l, Min., 25°):

$$d[JO_3']/dt = 0,53 \cdot 10^6 [H'] [HSO_3'] [JO_3'] + 0,67 \cdot 10^{17} [H']^2 [SO_3'']^2 [JO_3']$$

Die beiden Zeitgesetze der Nebenwrkg. wurden aus der Kinetik der isolierten Rkk. in Essigsäureacetatlg. u. aus Landoltverss. in Bisulfit-Sulfitlg. u. in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. allein erschlossen. — Das Zeitgesetz der Jodid-Jodatrk. kann in verschiedener Weise ausgelegt werden. Vf. nimmt an, daß dem meßbaren Vorgange das sich mit großer Geschwindigkeit einstellende Gleichgewicht:  $JO_3' + 2J' + 2H' \rightleftharpoons J_3O_2' + H_2O$  vorlagert ist, u. daß die Weiterrk. des Zwischenstoffes J<sub>3</sub>O<sub>2</sub>' zeitbestimmend ist. Diese

Weiterrk. ist ein Vorgang 1. Ordnung u. führt mit meßbarer Geschwindigkeit zu einem weiteren Zwischenstoff, der derart instabil ist, daß er sich mit den Endprodd. der Rk. dauernd im Gleichgewicht befindet. (Ztschr. Elektrochem. **33**. 42—63. Chem. Inst. d. Univ. Graz.)

LESZYNSKI.

**Carl Faurholt**, *Studien über Monoalkylcarbonate*. I. *Über die Bildung vom Monoalkylcarbonaten aus Natriumbicarbonat in wäßrigen Lösungen von Alkoholen. Das Gleichgewicht zwischen Alkohol, Monoalkylcarbonat, Carbonat und Kohlendioxyd in wäßriger Lösung.* Löst man etwas Natriummonomethylcarbonat in W., so zersetzt es sich — prakt. genommen — vollständig in *Methylalkohol* u. *Natriumbicarbonat*; enthält das W. jedoch nur einige Prozent Methylalkohol oder löst man soviel Monomethylcarbonat in reinem W., daß eine entsprechende Menge Methylalkohol durch die Zers. entsteht, so verbleibt eine meßbare Menge unzersetzt zurück:



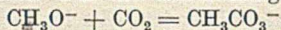
In 2-mol. Methylalkohol bleiben ca. 15% zurück, unabhängig davon, ob die Temp. 0 oder 18° ist, u. löst man umgekehrt etwas Natriumbicarbonat in 2-mol. Methylalkohol, so werden 15% des Bicarbonates in Monomethylcarbonat umgewandelt. In stark alkal. Lsg. wird Monomethylcarbonat prakt. vollständig in Carbonat u. Alkohol zersetzt, selbst wenn 10—20% Alkohol zugegen sind; in stark saurer Lsg. verläuft die Zers. in Kohlensäure u. Alkohol ebenfalls prakt. vollständig. Vf. bestimmt die Gleichgewichtskonstante für obigen Prozeß zu  $K = 12$  bei 0°. Mit Hilfe dieser u. anderer schon bekannter Gleichgewichtskonstanten wird die prozentige Verteilung der *Gesamtkohlendioxydmenge* auf  $\text{CH}_3\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCH}_3\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$  u.  $\text{CO}_2$  in Lsgg. von 0° von verschiedenster Acidität u. verschiedener Alkoholkonz. berechnet. Die Resultate werden tabellar. gebracht. — Verss. in alkal. Lsgg. zeigen, daß sowohl die Umwandlung von Monomethylcarbonat in Carbonat oder in Bicarbonat, wie auch der umgekehrte Prozeß als monomolekulare Rk. verläuft. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen diesen zwei Substanzen wechseln nicht viel im Werte — maximal etwa 1:10 —, trotzdem der Aciditätsgrad der Lsgg. von  $p a_{\text{H}} = \text{ca. } 14,5$  bis ca. 8,5 variiert wurde. Man kann sagen, daß die Geschwindigkeit gewöhnlich von dem Aciditätsgrade unabhängig ist, aber daß sie in Lsgg. von demselben Aciditätsgrade kleiner ist, je größer die Alkoholkonz.

In *Äthylalkohol* sind die Gleichgewichtsbedingungen für das *Natriummonoäthylcarbonat* nicht so günstig; in 2-mol. A. werden nur 8% des Bicarbonates in Monoäthylcarbonat umgewandelt. Es wird gefunden  $K = 23$ . *Traubenzucker* u. *Rohrzucker* vermögen selbst in einer 8%ig. Zuckerlsg. nicht einmal 1% des Bicarbonates in Monoalkylcarbonat umzuwandeln. — Nach den in der Literatur vorliegenden Daten liegt die erste Ionisationskonstante einer zweibas. Säure stets in der Nähe der Konstanten der entsprechenden Alkylestersäure. Daher ist es anzunehmen, daß die Ionisationskonstante der *Monomethylkohlsäure* von ähnlicher Größe wie die der *Kohlensäure* ist (vgl. Journ. Chim. physique **21**. 400; C. **1925**. I. 1573), weshalb Vf. sie auch dieser gleich setzt: bei 0°  $K_{\text{HCH}_3\text{CO}_3} = 10^{-3.7}$ . (Ztschr. physikal. Chem. **126**. 72 bis 84.)

ULMANN.

**Carl Faurholt**, *Studien über Monoalkylcarbonate*. II. *Über die Bildung von Monoalkylkohlsäuren oder ihrer Salze bei Lösung von Kohlendioxyd in wäßrigen Lösungen von Alkoholen bei verschiedenen Aciditätsgraden.* (I. vgl. vorst. Ref.). Leitet man etwas  $\text{CO}_2$  in eine wss. Lsg. von NaOH u. *Methylalkohol*, so wird sowohl Carbonat wie auch *Natriummonomethylcarbonat* gebildet. Verss. zeigen, daß das Verhältnis von  $\text{CO}_2$ , das zur Bldg. von Monoalkylcarbonat verbraucht wird, zu dem, das in Carbonat übergeht, der Alkoholkonz. proportional, dagegen unabhängig von der  $\text{OH}^-$ -Konz. ist. So werden in 1-mol. Methylalkohol 58% des  $\text{CO}_2$  in Monomethylcarbonat umgewandelt, unabhängig davon, ob die Lsg. 0,1-mol. oder 1,0-mol. an NaOH ist. Vf.

nimmt an, daß  $\text{CO}_2$  in alkal. Lsg. sich nicht oder kaum mit dem Alkohol selbst, sondern mit dem Methylation verbindet. Für die Geschwindigkeitskonstante des Prozesses:



berechnet sich ca.  $5 \cdot 10^{+5}$  bei  $0^\circ$ , u. für die Zers. von Monomethylcarbonation zu  $\text{CO}_2$  u. Methylation 0,0024. Auch beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in alkal. Lsgg. von *Äthylalkohol* u. von *Rohrzucker* werden primär große Mengen von *Natriummonoäthylcarbonat* gebildet. Die Addition von  $\text{CO}_2$  an das Äthylation verläuft wahrscheinlich etwa zweimal so langsam, als die Addition an das Methylation. — Die Bldg. von Monomethylcarbonat in saurer Lsg. geht nach einem analogen Prozesse wie die Hydratation des  $\text{CO}_2$  in saurer Lsg. vor sich:  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_3$ . Aus Verss. über die Geschwindigkeit bei dem umgekehrten Prozesse findet Vf. die Geschwindigkeitskonstante für die Zers. der *Monomethylkohlenensäure* gleich 90 bei  $0^\circ$ . Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich in Verbindung mit der Gleichgewichtskonstanten des Prozesses die Geschwindigkeitskonstante für die Addition des  $\text{CO}_2$  an den Alkohol zu  $8,3 \cdot 10^{-3}$  berechnen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Addition von  $\text{CO}_2$  an Alkohole u. Alkoholationen sowie die früher gefundenen Konstanten der Addition von  $\text{CO}_2$  an  $\text{W}$ ,  $\text{OH}^-$ , Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin u. die bas. Modifikation des Glykokolls werden von Vf. tabellar. zusammengestellt. Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Addition von  $\text{CO}_2$  mit den Geschwindigkeitskonstanten für die Addition des hydratisierten H-Ions sieht man, daß zwar durchaus keine Proportionalität zwischen den beiden Konstanten vorhanden ist, aber daß im großen u. ganzen doch die Regel gilt, daß mit der zunehmenden Fähigkeit der betreffenden Verb. H' zu binden, eine größere Schnelligkeit für die Vereinigung mit  $\text{CO}_2$  folgt. — Daß in alkal. Lsg. ein Teil des  $\text{CO}_2$  an Methylationen unter Bldg. von Monomethylcarbonat gebunden wird, trotzdem die OH-Ionen mit außerordentlich großer Geschwindigkeit  $\text{CO}_2$  in Carbonat umzuwandeln suchen — bei  $0^\circ$  werden 90% des  $\text{CO}_2$  in einer 1-mol NaOH-Lsg., die keinen Methylalkohol enthält, schon im Verlauf von  $1/400$  Sek. in Carbonat übergegangen sein — deutet darauf hin, daß die Methylationenkonz. in alkal. Lsg. bedeutend größer sein muß, als wohl allgemein angenommen wird. — Überlegungen, einerseits über die wahrscheinliche Größe des Verhältnisses der Ionisationskonstanten des Methylalkohols in absol. Methylalkohol u. in wss. Lsg., andererseits über die wahrscheinliche Größe des Verhältnisses der Ionisationskonstanten in wss. Lsg. von  $\text{W}$  u. von Methylalkohol, der als saurer Methyl ester des  $\text{W}$ . aufgefaßt werden kann, wie auch Verss. über die Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in reinem  $\text{W}$ . u. in 1-mol. Methylalkohol führen Vf. zu der Annahme, daß die Hydrolysenkonstante der Methylate bei gewöhnlicher Temp. einen Wert in der Nähe von 16 besitzen muß. (Ztschr. physikal. Chem. 126. 85—104. Kopenhagen, Hochsch.)

ULMANN.

**David S. Smith**, *Die Geschwindigkeit der Racemisierung von Pinen. Eine homogene Gasreaktion erster Ordnung.* Die Geschwindigkeit der Racemisierung einer Verb. kann durch Messung der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes durch das Gemisch der beiden Isomeren verfolgt werden. Diese Methode wird auf *d-Pinen* in Lsgg. u. in der Gasphase zwischen  $184$  u.  $237^\circ$  angewandt, u. stellt somit die erste Unters. einer Racemisation in der Gasphase dar. Die Rk. erweist sich als *monomol. homogene Gasrk.* Die Geschwindigkeiten in der Gasphase, in der reinen Bzl.-Lsg. u. in Lsgg. von PAe., Acetophenon u.  $\alpha$ -Methylnaphthalin bleiben innerhalb großer Konz.-Bereiche nahezu konstant. Nach der Gleichung von ARRHENIUS wird die Aktivierungswärme zu  $43710$  cal/Grammol. berechnet. Die Ergebnisse stehen ungefähr im Einklang mit der von DUSHMAN (Journ. Amer. chem. Soc. 43. 397; C. 1921. III. 577) abgeleiteten Gleichung  $k = \nu e^{-Nhr/RT}$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 43—50. Berkeley [Cal.], Univ.)

E. JOSEPHY.

**W. Herz**, *Die Klärpunkte kristallinischer Flüssigkeiten.* In der Art, wie R. LORENZ u. Vf. (Ztschr. angew. Chem. 135. 374; C. 1924. II. 910) die Umwandlungspunkte

krystallisierter Stoffe in die Regeln der übereinstimmenden Zustände einbezogen haben, betrachtet Vf. jetzt die *Klärpunkte* anisotroper Fll. Für 84 organ. Fll. wird als Mittel der absolut gezählten FF. durch die Klärpunkte ( $T_e: T_{KI}$ ) 0,911 gefunden. Da sich die Fälle nach den höheren Quotientenwerten zusammendrängen, wäre nach Vf. der Wert 0,94 als der wahrscheinlichste Durchschnitt u. als ein übereinstimmender Punkt anzusprechen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **161**. 228—30. Breslau, Univ.) UL.

**W. Herz**, *Dielektrizitätskonstante und Brechungsquotient*. Vf. vergleicht an einer größeren Reihe von Verbb. die Werte, welche man erhält, wenn man die Formel der Mol.-Refr. von LORENZ-LORENTZ einmal mit dem Brechungsquotienten, das andere Mal unter Verwendung der DE. ausrechnet. Bei KW-stoffen erweisen sich die Werte als nahezu gleich, die Moll. dieser Verbb. dürften keinen Dipolcharakter besitzen. Halogenierte KW-stoffe hingegen, wie auch Ester, Äther, Alkohole, Säuren, Ketone u. Aldehyde zeigen große Abweichungen; der Wert mit der DE. übersteigt den mit dem Brechungsquotienten stets um ein Vielfaches. Letztere Verbb. haben alle Dipolcharakter. Als Regelmäßigkeit findet sich, daß in homologen Reihen die Quotienten aus beiden Werten mit steigender C-Zahl abnehmen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **161**. 217—20. Breslau, Univ.) ULMANN.

**Juro Horiuchi**, *Eine Beziehung zwischen orthobaren Dichten*. Es wird die Gleichung (I.)  $R T \ln V_g/V_e = A (1/(V_e - E) - 1/(V_g - E))$  ( $V_e$  u.  $V_g =$  Mol.-Vol. der Fl. bzw. des Dampfes,  $A$  u.  $E =$  individuelle Konstante) abgeleitet, die mit den experimentellen Daten für eine größere Zahl n. u. anormaler Fll. sehr gut übereinstimmt; für W. gilt sie nicht. Für n. Fll. ist  $E/V_k$  ( $V_k =$  krit. Vol.) im Mittel 0,169, für  $\text{CO}_2$  u. anormale Fll. z. B. Alkohole höher (0,21—0,24);  $E$  ist ungefähr gleich dem TAMMANNschen (Ann. Physik [4] **37**. 975; C. **1912**. I. 1649) Mol.-Vol. der Fll. unter unendlich hohem Druck. Für n. Fll. ist  $A = 32,3 \cdot T_k^2/P_k$  ( $T_k$  u.  $P_k =$  krit. Temp. bzw. Druck. Daraus ergibt sich für n. Fll. die red. Form  $R \Theta \ln \varphi_g/\varphi_e = 1,47 (1/(\varphi_e - 0,17) - 1/(\varphi_g - 0,17))$  ( $\Theta = T/T_k$ ,  $\varphi = V/V_k$ ). Die Größe  $q = R T \ln V_g + A/(V_g - E) = R T \ln V_e + A/(V_e - E)$  ist eine lineare Funktion der Temp.; ihr Temperaturkoeffizient ist für n. Fll. sehr klein, für anormale beträchtlich negativ. Aus (I.) wird für den Dampfdruck  $P$  bei niedrigen Temp. die Gleichung  $\ln P = \ln R T/V_e - 1/Rt \cdot A/(V_e - E)$  abgeleitet, die die experimentellen Daten für  $A$ . gut wiedergibt. (Bull. chem. Soc. Japan **1**. 189—97. 1926. Tokyo, Imp. Univ.) KRÜGER.

**C. James, H. C. Fogg, B. W. McIntire, R. H. Evans und J. E. Donovan**, *Löslichkeiten der Salze seltener Erden*. II. Die Löslichkeiten der wasserhaltigen Bromate von *La, Pr, Nd, Sm, Gd* u. *Tb* vom Typus  $\text{M}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in W. wurden bestimmt. Zahlen u. Kurven im Original. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 132—35. Durham [N.-Hampshire], Univ.) E. JOSEPHY.

**R. W. Harman**, *Wässrige Lösungen von Natriumsilicaten*. V. *Osmotische Aktivität, Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung*. (IV. vgl. Journ. physical Chem. **30**. 1100; C. **1926**. II. 1833.) Vf. bestimmt die Dampfdruckerniedrigung wss. *Na-Silicat*lsgg. bei Konz. von 0,1—2,5  $N_{\text{Gew}}$ . für das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = R = 1 : 1$  u.  $1 : 2$  bei  $25^\circ$  u. die Gefrierpunktserniedrigung bei Konz. von 0,01—2,0  $N_{\text{Gew}}$ . für  $R = 1 : 1, 2 : 1, 1 : 2, 1 : 3$  u.  $1 : 4$  u. berechnet unter der Annahme, daß für alle  $R$  durch vollständige Dissoziation bei unendlicher Verdünnung 4 Ionen entstehen, die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  u. die VAN'T HOFFSchen Faktoren  $i$  der Lsgg. Die Dampfdruckmessungen gaben nur in den konz. Lsgg. befriedigende Resultate, die im allgemeinen mit den Gefrierpunktmessungen übereinstimmende  $\gamma$ - u.  $i$ -Werte liefern; nur bei  $R = 1 : 1$  treten, vielleicht wegen hydrolyt. Einflüsse, Abweichungen auf. Für  $R = 1 : 2$  ist  $\gamma$  in verd. Lsg. fast ebenso groß, in konz. Lsg. sehr viel kleiner als in entsprechenden  $\text{NaOH}$ -Lsgg. Wird  $\gamma$  gegen  $R$  aufgetragen, so erhält man Kurven mit Richtungsänderungen bei  $R = 1 : 1$  u.  $1 : 2$  in konz. Lsgg. u. bei  $R = 1 : 2$  in verd. Lsgg.; bei  $R < 1 : 2$  fällt  $\gamma$  bei allen Konz. prakt. linear mit der  $\text{SiO}_2$ -Menge. Die Kurven der

molekularen Gefrierpunktserniedrigung gegen  $R$  verlaufen analog. Die Verhältnisse 1:1 u. 2:1 zeigen hohe osmot. Aktivität, besonders in verd. Lsg., die Verhältnisse 1:3 u. 1:4 anormal niedrige Aktivität in konz. aber unerwartet hohe in verd. Lsg. — Vergleich der Ergebnisse mit den früheren Leitfähigkeitsmessungen (Journ. physical Chem. 29. 1155; C. 1926. I. 5) läßt Folgendes schließen: Bei  $R = 1:1$  liegt das Salz  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  vor, das sowohl hydrolyt., als elektrolyt. dissoziiert unter Bldg. von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  u.  $\text{SiO}_3^{''}$ -Ionen u. zum größten Teil krystalloider  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ; in 0,005-mol. Lsgg. ist die elektrolyt. Dissoziation fast vollständig, die hydrolyt. nur 27,8%. Das Verhältnis 1:2 entspricht dem definierten Salz  $\text{NaHSiO}_3$ , das sich wie  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  verhält, in 0,005 mol. Lsg. zu 0,60% elektrolyt. u. nur zu 0,05% hydrolyt. dissoziiert ist, wobei die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HSiO}_3'$  u.  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  entstehen. Die Verhältnisse 1:3 bis 1:4 stellen keine bestimmten Salze dar; die Lsgg. enthalten Ionenmizellen  $[\text{m SiO}_3 \cdot \text{n SiO}_2 \text{ aq.}]^{\text{m}'}$  ( $\text{m} + \text{n}/\text{m} = R$ ) u. bei höheren Konz. komplexe Aggregate, wobei folgende Gleichgewichte vorliegen: 1.  $\text{SiO}_3^{''} + [\text{kolloidales SiO}_2 \text{ aq.}] \rightleftharpoons [\text{m SiO}_3 \cdot \text{n SiO}_2 \text{ aq.}]^{\text{m}'}$  u. 2.  $[\text{kolloidales SiO}_2 \text{ aq.}] \rightleftharpoons \text{krystalloide H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{''}$ ; Gleichgewicht 2. spielt auch in mäßiger konz. Lsg. eine bedeutend größere Rolle, als bisher angenommen worden ist. (Journ. physical Chem. 31. 355—73. London, Univ.) KRÜGER.

**Gustav F. Hüttig und Wilhelm Stuedemann**, *Studien zur Chemie des Lithiums*. VI. Die thermische Analyse der Systeme Lithiumhalogenid—Wasser. (V. vgl. HÜTTIG u. SCHLISSMANN, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148. 87; C. 1926. I. 854.) Taucht man eine nach außen abgeschlossene Lsg. von *Li-Halogenid* in fl. Luft, so wird sie zähfl. u. geht dann innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Temperaturintervalls in eine vollkommen feste, glasartig amorphe M. über. Eine derartig erstarrte Lsg. kann durch weiteres Abkühlen nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden; eher wird durch langsames Erwärmen einer unterkühlten Lsg. Krystallisation erreicht. Diese Unterkühlungserscheinungen u. die Schwierigkeiten ihrer Behebung sind am größten bei den  $\text{LiCl}$ -Lsgg. u. nehmen allgemein mit steigender Konz. zu. Leichter läßt sich Krystallbldg., wie Vff. an  $\text{LiCl}$ -Lsgg. finden, durch geeignetes Impfen der Lsg. hervorrufen. Es wird ein Glaskügelchen mit etwas Lsg. benetzt, in eine kleine Flamme gehalten, bis sich Salz ausscheidet, in fl. Luft gekühlt u. in die zu impfende Lsg. eingeworfen. Dieses Verf. führt aber auch nur dann zur Krystallisation, wenn der Gehalt der Lsg. an  $\text{LiCl}$  höher als der des Eutektikums ist. — Unters. der Temperaturhaltepunkte u. der therm. Effekte bei den Schmelzvorgängen ergab bei dem System  $\text{LiBr} | \text{W.}$  das Auftreten eines eutekt. Gemisches der Gesamtzus.  $\text{LiBr} \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$ . Es sind außer der gesätt. Lsg. u. dem Wasserdampf noch folgende zwei feste Phasen im Gleichgewicht vorhanden: Eis |  $\text{LiBr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ( $-72^\circ$ ),  $\text{LiBr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} | \text{LiBr} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ( $-53^\circ$ ),  $\text{LiBr} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} | \text{LiBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $+4^\circ$ ),  $\text{LiBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} | \text{LiBr} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  ( $+32^\circ$ ) u.  $\text{LiBr} \cdot 1 \text{H}_2\text{O} | \text{LiBr}$  ( $+159^\circ$ ). — Das System  $\text{LiJ} | \text{W.}$  ergab ein Eutektikum der Zus.  $\text{LiJ} \cdot 6,95 \text{H}_2\text{O}$ ; Phasen: Eis |  $\text{LiJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ( $-91^\circ$ ),  $\text{LiJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} | \text{LiJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $+70,5^\circ$ ),  $\text{LiJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} | \text{LiJ} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  ( $+77^\circ$ ),  $\text{LiJ} \cdot 1 \text{H}_2\text{O} | \text{LiJ} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  ( $\leq +133^\circ$ ) u.  $\text{LiJ} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} | \text{LiJ}$  ( $-$ ). — Das System  $\text{LiCl} | \text{W.}$  ergab ein Eutektikum der Zus.  $\text{LiCl} \cdot 6,95 \text{H}_2\text{O}$ ; Phasen: Eis |  $\text{LiCl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ( $-80^\circ$ ),  $\text{LiCl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} | \text{LiCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ( $-68^\circ$ ),  $\text{LiCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} | \text{LiCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $-20^\circ$ ),  $\text{LiCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} | \text{LiCl} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  ( $+12,5^\circ$ ) u.  $\text{LiCl} \cdot 1 \text{H}_2\text{O} | \text{LiCl}$  ( $+100,5^\circ$ ). (Ztschr. physikal. Chem. 126. 105—17. Jena, Univ.; Prag, Dtsch. Techn. Hochschule.) ULMANN.

**Robert N. Pease und C. W. Griffin**, *Bericht über Versuche, Kupfer für die katalytische Hydrierung durch Oxydation und Reduktion zu aktivieren*. Vff. haben den Einfluß der Oxydation u. Red. auf einen  $\text{Cu}$ -Katalysator untersucht, ohne jedoch dabei den Katalysator für die Dauer zu aktivieren. Ein  $\text{CuO}$ -Draht wurde mit reinem elektrolyt.  $\text{H}_2$  bei  $300^\circ$  red., das Metall dann im  $\text{H}_2$ -Strom oder im Vakuum auf 500 bis  $550^\circ$  erhitzt. Das Material wurde bei einer bestimmten Temp. teilweise reoxydiert u. red. u. dann gegen ein Gemisch von  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{H}_2$  auf seine Aktivität geprüft. Bei

genügender Oxydation wurde auf diese Weise ein Katalysator erhalten, der für eine Versuchsreihe aktiv war, danach aber inakt. war. Diese Entaktivierung hängt weder von der Oxydationstemp. des Cu, noch von der Temp., bei der der Katalysatorbehälter evakuiert wird, noch von der Red.-Temp. bei der Darst. des Katalysators, noch von dem Vorhandensein von Oberflächenkrystallen auf dem Katalysator ab. — Der Grad der Oxydation des Katalysators ist stark abhängig von der Temp., unterhalb 120° findet überhaupt keine Oxydation statt. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 25—28. Virginia, Univ.) E. JOSEPHY.

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

**Elmer Hutchisson**, *Die Energie des Wasserstoffmolekülmodells mit gekreuzten Elektronenbahnen*. Berechnungen gemäß der klass. Quantentheorie zur Ermittlung der Energie einer H<sub>2</sub>-Mol., die dem He-Modell mit gekreuzten Bahnen ähnelt, dessen Kern zwierteilt ist. Das Problem wird durch Vernachlässigung der Abstoßungskräfte zwischen diametral gegenüberstehenden Elektronen von einem Vierkörperproblem auf ein Dreikörperproblem reduziert u. die von PAULI für das H<sub>2</sub>-Ion entwickelten Ansätze im wesentlichen übernommen. Es ergibt sich für das H<sub>2</sub>-Molekülmodell mit gekreuzten Bahnen eine Energie des Normalzustandes = 45,2 Volt, den experimentell ermittelten (31,42 Volt) erheblich übersteigt, so daß zu folgern ist, daß gemäß der älteren Quantentheorie dieses Modell nicht mit der Wirklichkeit in Übereinstimmung steht. (Physical Rev. [2] **29**. 270—84. Univ. of Minnesota.) FKBG.

**M. Ponte**, *Über das Reflexionsvermögen des Kohlenstoffatoms für Hochfrequenzstrahlung*. Die Bedeutung des Reflexionsvermögens eines Atoms für Hochfrequenzstrahlung u. seiner Abhängigkeit vom Streuwinkel für die Elektronenverteilung auf verschiedene Schalen veranlaßte die vorliegende Unters. Die bekannte Methode der Unters. der Reflexionsintensität an den verschiedenen Flächen eines großen Krystalls wurde verlassen, da auch die vollkommensten Ebenen aus zahlreichen kleinen, nur annähernd parallel orientierten Flächen bestehen. Statt ihrer wurde die Pulvermethode angewandt, die von den Unvollkommenheiten der vorigen nahezu frei ist. Als erster Schritt zur Unters. der Streuung von Atomen diente die Unters. der Streuung eines pulverförmigen Elements. Als solches wurde Diamantpulver gewählt, als Methode im einzelnen die von BRAGG in „X-Rays and Crystal Structure“ beschriebene. Messungen mit NaCl-Pulver vermittelten den Anschluß an solche mit der Drehkrystallmethode. Die Messungen am Diamanten wurden mit den Linien K<sub>α</sub>(Mo) = 0,708, K<sub>α</sub>(Cu) = 1,537, K<sub>β</sub>(Fe) = 1,746 u. K<sub>α</sub>(Fe) = 1,931 ausgeführt. Für die Amplitude ergab sich der Strukturfaktor  $1/\sqrt{2}$  u. die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Reflexionswinkel  $\theta$  ergab sich gleich für die untersuchten Wellenlängen. Aus dem Vergleich mit Steinsalz ergab sich das Reflexionsvermögen des C-Atoms  $f_{C(III)} = 2,75$  mit 10% Genauigkeit. Um zu demselben Werte für C auf anderem Wege zu gelangen, wurden entsprechende Messungen des Reflexionsvermögens an Naphthalin- u. Anthracenpulver vorgenommen. Die Reflexionsvermögen der Spaltebenen betragen  $F_N = 16,5$  u.  $F_A = 20,2$ , woraus sich für  $f_c$  5,7 bzw. 5,9 errechnet. Für Graphit ergab sich  $f_c = 3,4$ . Im Grenzfalle des Reflexionswinkels  $\theta = 0$  sollte  $f$  gleich der Anzahl der Elektronen des Atoms sein (6). (Philos. Magazine [7] **3**. 195—209.) KYROPOULOS.

**O. Hassel**, *Vorläufige Notiz über die Krystallstruktur einiger Verbindungen von der Zusammensetzung  $MG_6 \cdot LR_6$* . Eine ganze Reihe von Verbb. der allgemeinen Formel  $MG_6 \cdot LR_6$  kristallisiert im trigonalen System. Vf. nimmt Drehdiagramme derartiger Salze auf. Am eingehendsten werden die beiden Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure  $ZnSiF_6 \cdot 6 H_2O$  u.  $MgSiF_6 \cdot 6 H_2O$  untersucht, außerdem die entsprechenden Salze des Ni, Co, Fe u. die Salze  $ZnZrF_6 \cdot 6 H_2O$  u.  $ZnTiF_6 \cdot 6 H_2O$ . Die verschiedenen Diagramme erweisen sich als durchaus übereinstimmend, die Unterschiede in den Gitterdimensionen sind nicht groß. Die Zn-, Ni-, Co- u. Fe-Salze der  $H_2SiF_6$  besitzen

fast gleiche Intensitäten. — Beim Zn-Salz liegen in den drei zur Diskussion stehenden Raumgruppen  $C_{2v}^3$ ,  $D_{2d}^3$  u.  $D_{3d}^5$  die Zn- u. Si-Atome in  $[[0, 0, 0]]$  u.  $[[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]]$ ; falls man F u. H<sub>2</sub>O als gleichwertig annimmt, liegen dieselben zu 6 u. 6 symm. um die beiden Punktlagen geordnet. Vf. nimmt es als sicher an, daß das SiF<sub>6</sub>'' im Gitter vorhanden ist, unsicherer bleibt die Frage, ob das Zn'' als das „hydratisierte“ Ion zu betrachten ist. Für die Kante des Grundrhomboeders wird 6,27 Å gefunden, hieraus berechnet sich D. 2,150 beim Zn-Salz gegen 2,104 u. 2,139 gefunden. Die Perioden des entsprechenden Mg-Salzes werden um 1,6% größer ermittelt, voraus sich D. 1,78<sub>8</sub> berechnet gegen 1,788 gefunden. — Bemerkenswert ist, daß die Vorsch.  $Co(NH_3)_6Co(CN)_6$  u.  $Co(NH_3)_6Cr(CN)_6$  analog wie obige Salze gebaut sind. (Ztschr. physikal. Chem. 126. 118—26. Oslo, Univ.)

ULMANN.

**Ralph W. G. Wyckoff** und **Thomas P. Mc Cutcheon**, *Die Krystalstruktur von Hexaminkobaltijodid*,  $[Co(NH_3)_6]J_3$ . Pulver- u. Laueaufnahmen von kub.  $[Co(NH_3)_6]J_3$  wurden hergestellt u. aus ihnen die Kantenlänge der Elementarzelle, die vier Moleküle enthält, zu  $a = 10.88$  Å.-E. bestimmt. Auf Grund eingehender Diskussion der Intensitätsverhältnisse kommen Vff. zu nachstehenden Atomschwerpunktlagen: Co in  $000$ ;  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ;  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ;  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . — J in  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} 0 0$ ;  $0 \frac{1}{2} 0$ ;  $0 0 \frac{1}{2}$ ; —  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ ; —  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ . — N in  $u 0 0$ ;  $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ;  $u + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ;  $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; —  $\bar{u} 0 0$ ;  $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}, 0$ ;  $\frac{1}{2} - u, 0, \frac{1}{2}$ ;  $\bar{u} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ; —  $0 u 0$ ;  $\frac{1}{2} u + \frac{1}{2}, 0$ ;  $\frac{1}{2} u \frac{1}{2}$ ;  $0, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; —  $0 \bar{u} 0$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, 0$ ;  $\frac{1}{2} \bar{u} \frac{1}{2}$ ;  $0, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}$ ; —  $0 0 u$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, u$ ;  $\frac{1}{2}, 0, u + \frac{1}{2}$ ;  $0, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}$ ; —  $0 0 \bar{u}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{u}$ ;  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} - u$ ;  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u$ .  $u$  wurde zu etwa 0,20 bestimmt. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 13. 223—33.) GOTTFRIED.

**A. H. Warner**, *Ein Vergleich der thermionischen und lichtelektrischen Austrittsarbeiten für reines Wolfram*. Vf. prüft experimentell, ob die Werte  $\varphi$  für die „Austrittsarbeiten“ von Elektronen aus Metalloberflächen für den Thermionenstrom, der gemäß

$$\frac{1}{2} \frac{-\varphi}{kT}$$

RICHARDSON der Gleichung  $i = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{\varphi}{kT}}$  gehorcht u. für den lichtelektr. Effekt, der gemäß EINSTEIN der Beziehung  $\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - \varphi$  folgt, einander ident. sind. Vf. führt Messungen des Thermionen- u. des lichtelektr. Stromes an W-Drähten aus, welche mittels besonders peinlich durchgeführter Operationen völlig gasfrei gemacht werden. Die Beschreibung dieser Behandlung ist in der Originalarbeit gegeben. Die Bestrahlung des in Form einer schneckenförmigen Spirale verwendeten W-Drahtes erfolgt mittels einer Quarzquecksilberlampe. Die Messungen der thermionischen Austrittsarbeit ergeben 4,71 Volt, die der lichtelektr. 4,79 Volt; d. h. die  $\varphi$ -Werte sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen einander gleich. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13. 56—60. Pasadena, Techn. Instit. von Californien.)

FRANKENBURGER.

**George Glockler**, **Warren P. Baxter** und **Robert H. Dalton**, *Die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch Elektronenstoß*. Ausführliche Wiedergabe der bereits kurz nach Science 64. 505 (vgl. S. 849) referierten Arbeit. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 58—65. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.)

E. JOSEPHY.

**F. L. Mohler** und **Paul D. Foote**, *Elektronenstöße in Kohlenoxyd*. Die vor einiger Zeit ausgeführte Arbeit ist durch die genaue Analyse der CO-Banden von BIRGE u. SPERNER (Physical Rev. [2] 28. 259; C. 1926. II. 2276; MULLIKEN, Physical Rev. [2] 28. 481; C. 1926. II. 2662) wichtig geworden. Es werden die krit. Potentiale für CO gemessen u. in Beziehung zu spektralen Daten gesetzt. Die beobachteten Potentiale betragen für die Anregung: 5,8; 8,0; 10,1 V für die Ionisation 14,3 Volt. Die Bandenspektren ergeben 6,0; 8,0; 10,34 u. 14,2 Volt. Bezeichnet man die 6 u. 8 V Zusammenstöße mit  $a$  resp.  $b$ , so sind Energieverluste, die nacheinander folgenden Zusammenstößen entsprechen, vom Typ  $a, a a, b a, b a a$  u.  $b b a$  sehr wahrscheinlich, während Zusammenstöße vom Typ  $b$  u.  $b b$  relativ selten sind. Diese Eigentümlichkeit ist auch bei den Metallen der 2. Gruppe beobachtet worden. Die Ähnlichkeit des CO mit den



Metallen der 2. Gruppe stimmt überein mit der Einteilung, die sich aus den Spektren ergibt. (Physical Rev. [2] 29. 141—44.) BENJAMIN.

**W. Hardmeier**, *Anomale Zerstreuung von  $\alpha$ -Strahlen*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 27. 574; C. 1926. II. 2269.) Die anomale Zerstreuung von  $\alpha$ -Strahlen durch Al u. Mg wird auf Grund der folgenden Annahmen gedeutet: 1. Der Atomkern erfährt im elektr. Felde des herannahenden  $\alpha$ -Teilchens eine Verschiebung seiner Ladungen; das resultierende elektr. Moment erzeugt eine zusätzliche, umgekehrt mit der 5. Potenz des Abstandes vom Kern variierende Anziehungskraft. — 2. Das  $\alpha$ -Teilchen wird in seiner Kraftwrkg. nach außen als Punktladung betrachtet. — 3. Für seine Bewegung gelten Energie- u. Impulssatz; unelast. Stöße sind ausgeschlossen. — 4. Es gelten die Gesetze der klass. Mechanik. — Die Rechnung ergibt im wesentlichen eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Einzelne Abweichungen sind nur zum Teil darauf zurückzuführen, daß im Experiment andere Bedingungen vorliegen als sie der Rechnung zugrunde liegen (im Experiment wird z. B. über einen größeren Winkelbereich gemessen, während die Rechnung nur einen unendlich kleinen Raumwinkel behandelt). Zum Teil wird zu berücksichtigen sein, daß die Annahmen 2. u. 3. nur als erste Annäherung anzusehen sind. Die Polarisierbarkeiten der Atomkerne sind von der Größenordnung der Atomkerne; hieraus könnte vielleicht geschlossen werden, daß auch für die Zusammenhängekräfte der Kernbestandteile die COULOMBSCHEN elektrostat. Kräfte in Frage kommen. (Physikal. Ztschr. 28. 181—95. Zürich.) LE.

**F. de Boer**, *Präzisionsmessungen der Absorptionsspektren des Kobalts und seiner Verbindungen im Gebiet der Röntgen-K-Strahlung*. Vf. beschreibt eine, auch die von L. BIERMASZ beschriebene Justiervorr. benutzende Präzisionsmethode zur Best. der Absorptionskanten von metall. Co u. dessen Verb. für Röntgenstrahlen. Er stellt fest, daß die Lage dieser Kante im Gebiet der K-Strahlung von der chem. Bindung abhängt, in der das Co in seinen Verb. vorliegt. Das metall. Co zeigt ein Abschneiden der Absorption bei der größten Wellenlänge, mit steigender Valenz des Co in seinen Verb. verlagert sich die Absorptionskante nach der Seite der kürzeren  $\lambda$  hin. Für alle 2-wert. Verb. [ $CoO$ ,  $CoCl_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $CoCO_3$ ,  $Co_3(PO_4)_2$ ,  $(CH_3COO)_2Co$ ,  $CoSO_4$ ,  $CoCrO_4$ ] ist die Wellenlänge der Absorptionskante ident., ebenso für alle untersuchten höherwertigen Verb. ( $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ,  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ,  $[Co(NH_3)_6Cl_2] \cdot H_2SO_4$ ,  $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ ,  $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]Cl_3$ ,  $[Co(NH_3)_4CO_3]Br$ ,  $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ ). Auf allen Aufnahmen (mit Ausnahme der des metall. Co) zeigt sich auf der kurzwelligen Grenzseite der Absorptionskante eine dunkle Linie. Keines der untersuchten Präparate weist nach der langwelligen Grenze der Absorption hin ein anomales Verh. auf. (Arch. Néerland. Sciences exact. nat. Serie 3A. 10. 101—30.) FKBG.

**C. Mihul**, *Neue Untersuchungen über die Struktur des Spektrums dritter Ordnung des Sauerstoffs*. (Vgl. S. 980.) Vf. gibt eine Tabelle der von ihm studierten 20 Triplets u. 30 Quintuplets im Sauerstoffspektrum III. Ordnung. Die Werte der neuen Terme  $a^3D$  u.  $^3F$  sind:  $a^3D_1 = 168928$ ;  $a^3D_2 = 169036$ ;  $a^3D_3 = 169243$ ;  $^3F_2 = 125905,58$ ;  $^3F_3 = 127101,56$ ;  $^3F_4 = 127280,17$ . (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 89 bis 91.) R. K. MÜLLER.

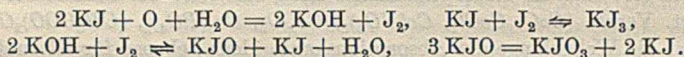
**S. Piña de Rubies**, *Das Bogenspektrum des Europiums. Messungen bei normalem Druck zwischen 3100 und 2200 Å*. Vf. findet bei Ausdehnung seiner Unters. bis 2200 Å (vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 183. 385; C. 1926. II. 2389) alle von EXNER-HASCHEK u. EDER beschriebenen Linien bis auf 19 wieder u. stellt sie tabellar. dar. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 87—89.) R. K. MÜLLER.

**Willard H. Bennett** und **Farrington Daniels**, *Infrarot Absorptionsspektren II. Die Chloressigsäuren*. (I. vgl. DANIELS, Journ. Amer. chem. Soc. 47. 2856; C. 1926. I. 1627.) Die Absorptionsspektren von Essigsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Methylacetat u. Essigsäureanhydrid wurden mit einer neuen

Mikrometerabsorptionszelle bestimmt. Wenn das Mol. durch Ersatz eines H-Atoms durch ein Cl-Atom stärker polar wird, verschiebt sich die Bande bei  $5,90 \mu$ , die der Carboxylgruppe entspricht, um  $0,05 \mu$  für jedes Cl-Atom nach kürzeren Wellenlängen. Andere Banden werden nicht verschoben. Absorptionskurven im Original. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 50—57. Madison [Wis.], Univ.) E. JOSEPHY.

**Léon Bloch** und **Eugène Bloch**, *Über die Fluoreszenz des Chlors und des Broms*. (Vgl. S. 1924.) Bei den Unterss. über das Funkenspektrum des Br u. des Cl wurde neben der Hauptentladung noch ein schwaches Leuchten wahrgenommen, daß von den Vff. einwandfrei als Fluoreszenzleuchten des betreffenden Halogenides erkannt wurde. Das Leuchten trat nur bei einem Druck von einigen Hundertstel mm Hg auf. Durch geeigneten Bau der App. gelang es Vff., das Leuchten anstatt in dem kleinen Rohre in einer großen Flasche zu erzeugen, wo die Intensität so groß war, daß das Licht mit einem Spektrographen geringer Auflösung untersucht werden konnte. Es wurden bei dem Br 25 Banden in den Gebieten von  $6400\text{—}5100 \text{ \AA}$  gefunden, die stärksten Banden waren in der Nähe der D-Linie zu finden. Bei dem Cl lagen die 15 Banden zwischen  $4920 \text{ u. } 3960 \text{ \AA}$ . Die stärksten Linien lagen in der Mitte des Spektrums. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 744—46.) HAASE.

**Hans Stobbe** und **Franz Karl Steinberger**, *Zur Photochemie der Alkali- und Erdalkalijodide*. Bei den Verss. der Vff. diente als Lichtquelle das Sonnenlicht oder eine Quarz-Quecksilberlampe. Die Konz. der angewandten Lsgg. war 0,5-n., die Natur des Kations (K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg) erwies sich ohne Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Salze. Es zeigte sich, daß die Alkali- u. Erdalkalijodide bei Abwesenheit von Luft lichtbeständig sind. Dagegen erfahren sie bei der Belichtung unter  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft zwei voneinander unabhängige Zerss. Der erste, als Haupt-rk. zu bezeichnende Vorgang, beruht auf der durch  $\text{CO}_2$  hervorgerufenen Bldg. von HJ u. auf dessen Oxydation:  $2 \text{HJ} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ . Der zweite Vorgang, die Nebenrk., gliedert sich in mehrere Teilvorgänge, bei denen außer  $\text{J}_2$  noch das *Trijodid*, das *Hypojodid* u. das *Jodat* gebildet werden:



Wie  $\text{CO}_2$  wirken auch *Borsäure*, *p-Nitrophenol* u. *Kakodylsäure*. — In  $\text{CO}_2$ -freier Luft oder in alkal. Lsg. ist die Photolyse der Alkalijodide sehr gering, weil aus Mangel an H' die Hauptrk. ausbleibt u. nur die Nebenrk. erfolgt. An der *Photolyse* der Jodidlsgg. sind nur die blauen u. violetten, ganz besonders aber die ultravioletteten Strahlen beteiligt. Hieraus schließen Vff., daß nicht nur die Lichtabsorption des Trijodions, sondern auch die des J' von Einfluß ist. Außer von der Wellenlänge ist die Zersetzungsgeschwindigkeit neutraler u. saurer Jodidlsgg. abhängig von der Konz. des  $\text{O}_2$  u. der  $\text{CO}_2$ , also der H- u. J-Ionen. Die Geschwindigkeit wächst auch mit steigender J-Konz., ohne jedoch der Konz. des Jodides u. des J' proportional zu sein; hierfür sind opt. Einflüsse maßgebend. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **161**. 21—45. Leipzig, Univ.) UL.

**J. Livingston R. Morgan** und **Ray H. Crist**, *Die photochemische Zersetzung von Kaliumpersulfat*. I. Vff. beschreiben die experimentellen Methoden zur Verfolgung der *photochem. Zerss.* des Kaliumpersulfats u. bestimmen die Rk.-Geschwindigkeit u. die Wrkg. von Gasen darauf. Die photochem. Zers. läßt sich wie die therm. Zers. oberhalb  $30^\circ$  durch die Gleichung  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KHSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  formulieren. Anzeichen für eine Zwischenrk. wurden nicht gefunden. Die Analyse der Lsgg. wurde durch Red. des unzers. gebliebenen  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  mit Ferrosulfat in saurer Lsg. u. Rücktitration des Überschusses mit  $\text{KMnO}_4$  ausgeführt. In 0,1-mol.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  verläuft die Rk. nach der Gleichung  $y = 8,95 - 0,001993 t$  ( $y = \text{cm FeSO}_4\text{-Lsg.}$ ;  $t = \text{Zeit}$ ), sie ist also von 0. Ordnung. In sehr verd. Lsgg. verläuft die Rk. monomolekular. In den Zwischenkonz. zeigt die Zers. beschleunigten monomol. Verlauf. Die Geschwindig-

keitskonstanten hängen von der Lichtintensität u. von der Konz. ab. Eine Änderung der O<sub>2</sub>-Konz. beeinflusst die Rk.-Geschwindigkeit nicht, die Rk. ist also irreversibel. H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> scheinen die Rk. zu beschleunigen. Auch festes K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zers. sich unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 16—25. New York [N. Y.], Columbia Univ.)

E. JOSEPHY.

**C. V. Raman und K. S. Krishnan**, *Elektrische Doppelbrechung in Beziehung zur Polarisation und der optischen Anisotropie der Moleküle*. Teil I. *Gase und Dämpfe*. Fl., die in einem elektr. Felde angeordnet sind, zeigen eine schwache Doppelbrechung (Kerreffekt). Dieser Effekt wird durch die Annahme erklärt, daß das elektr. Feld eine richtende Wrkg. auf die Moll. ausübt u. daß daher die Fl. als Ganzes opt. anisotrop wird. Vff. vergleichen auf der Grundlage der BORNSchen Theorie der elektr. Doppelbrechung die Ergebnisse des Kerreffekts von Gasen u. Dämpfen, mit denen der opt. Anisotropie der Moll., die aus Beobachtungen der Lichtbrechung gemacht sind, u. mit der Polarisation der Moll., gefunden aus Messungen der DE. Es wird gefunden, daß wenn die Moll. elektr. polar sind, die richtende Wrkg. eines elektr. Feldes auf ein Mol. hauptsächlich von der Bindung abhängt. Bei nicht polaren Moll. ist der Effekt nicht so groß. Die Formel für die Kerrkonstante ist:

$$k = n_p - n_s / \lambda E^2 = 3 \pi r / \lambda (\Theta_1 + \Theta_2)$$

( $r$  = Anzahl der Moll. pro Vol.-Einheit;  $\lambda$  = Wellenlänge;  $E$  = elektr. Feld;  $n_p$ , u.  $n_s$  = Brechungsindices parallel u. senkrecht zum Feld;

$\Theta_1 = 1/45 kT [(A - B)(A' - B') + (B - C)(B' - C') + (C - A)(C' - A')]$ ; u.  $\Theta_2 = 1/k^2 T^2 [(A - B)(\mu_1^2 - \mu_2^2) + (B - C)(\mu_2^2 - \mu_3^2) + (C - A)(\mu_3^2 - \mu_1^2)]$ , wo  $k$  = die BOLTZMANN-Konstante pro Mol.,  $T$  = die absol. Temp.,  $A, B, C$  = die Momente eines Mol. in Richtung der 3 Achsen der opt. Anisotropie,  $A', B', C'$  ähnliche Momente, wenn die Mol. sich im elektr. Feld befindet, bedeutet.  $\mu_1, \mu_2, u. \mu_3$  sind die Komponenten des permanenten elektr. Moments für das Mol. längs dieser Richtung). Nach Umformung der Gleichung für nicht polare Moll. u. Einsetzen von  $r$  ( $r$  = Depolarisationsfaktor) wird der Kerreffekt berechnet für CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. CO u. in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen gefunden. Vff. zeigen weiter, daß man bei polaren Moll., die eine opt. Symmetrieachse haben, zu der das permanente Moment parallel oder in einem bekannten Winkel geneigt ist, aus der Kerrkonstante u. aus dem Faktor der Depolarisation den Wert für das Moment berechnen kann. Berechnungen werden durchgeführt für CH<sub>3</sub>Cl u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl u. befinden sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Umgekehrt ist es möglich, wenn das Moment bekannt ist, die elektr. Achse zu bestimmen. Die Berechnungen werden an einigen einfachen Benzolderivv. ausgeführt. (Philos. Magazine [7] 3. 713—24. Calcutta.)

BENJAMIN.

**C. V. Raman und K. S. Krishnan**, *Elektrische Doppelbrechung in Beziehung zur Polarisation und der optischen Anisotropie der Moleküle*. Teil II. *Flüssigkeiten*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. dehnen ihre Berechnungen auf Fl. aus. Die Formel für die Kerrkonstante bei Fl. ist:  $k = \pi r (n_0^2 + 2)^2 / 3 n_0 \lambda (\delta + 2/3)^2 (\Theta_1 + \Theta_2)$ , wo  $\delta$  = DE. ist. Es wird gezeigt, daß alle Fl. mit großer Kerrkonstante charakterisiert werden durch den Besitz stark polarer Moll. Nach Vff. ist der Einfluß der elektr. Polarität der Moll. auf den Kerreffekt ein doppelter. Bei nicht polaren Moll. genügt die Kenntnis ihres Momentes im elektr. Feld völlig zur Berechnung der Doppelbrechung. In dem einfachen Fall einer polaren Fl. wie CH<sub>3</sub>Cl, wo die Form der Moll. (opt. Ellipsoid) u. die Lage des elektr. Momentes bekannt ist, befindet sich der beobachtete Wert für die Kerrkonstante in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten, wenn man die BORNSche Theorie der Berechnung zugrunde legt. Die Messungen der Temp.-Abhängigkeit der Doppelbrechung unterstützen die Gültigkeit der Theorie. (Philos. Magazine [7] 3. 724—35. Calcutta.)

BENJAMIN.

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

**Heinrich Remy**, *Beiträge zum Hydratproblem. V. Elektrolytische Wasserüberführung in 1-normalen Lösungen.* (IV. vgl. S. 868.) Bei Elektrolyten, die in sehr verd. (z. B.  $\frac{1}{1000}$ -n.) Lsgg. nur eine geringe spezif. Elektroendosmose durch Pergamentpapiermembranen zeigen, verschwindet die Elektroendosmose in genügend konz. Lsgg. prakt. völlig im Vergleich zur *elektrolyt. Wasserüberführung*. In den bisher von Vf. untersuchten 1-n. Lsgg. war diese Voraussetzung im allgemeinen erfüllt, so daß die Wasserüberführungswerte sich ohne weiteres aus den beobachteten Flüssigkeitsverschiebungen ergeben. Nur für NaCl u. Hydroxylammoniumchlorid könnte möglicherweise die Anbringung einer auf Elektroendosmose Rücksicht nehmenden Korrektur in Frage kommen, deren Einfluß auf die für die Wasserhüllen resultierenden Werte jedoch nur gering ist. Die früher ausgeführten Bestst. der elektrolyt. Wasserüberführung ergänzt Vf. durch neue. — Die in Gemeinschaft mit **H. Reisener** nach der Diaphragmamethode ermittelten Wasserüberführungswerte  $\mathfrak{B}$  in 1-n. Elektrolytlsgg. von KCl (0,47), NaCl (1,30), LiCl (1,53), NH<sub>4</sub>Cl (0,70), BaJ<sub>2</sub> (−0,8), SrJ<sub>2</sub> (−0,7), CaJ<sub>2</sub> (−0,9), MgJ<sub>2</sub> (−0,7) u. Hydroxylammoniumchlorid (−0,67) werden von Vf. tabellar. gebracht, desgleichen Bestst. der spezif. Elektroendosmose in 0,001-n. Lsg. (die gleichen Salze außer LiCl u. NH<sub>4</sub>Cl). (Ztschr. physikal. Chem. **124**. 394—404. 1926. Hamburg, Univ.) ULMANN.

**Warren C. Vosburgh**, *Das Elektrodengleichgewicht in dem Westonnormalelement.* (Vgl. Journ. Amer. chem. Soc. **47**. 1255. 2531; C. **1925**. II. 640. **1926**. I. 594.) Vf. sucht die hohen Anfangswerte, den Mangel an Konstanz, die anormalen Werte, die bei Rotation des Gefäßes erhalten werden, u. die Hysteresis der Westonnormalelemente zu erklären. Der Hauptfaktor der Ursache dieser Mängel ist die Anwesenheit von Mercurionen in größerer als Gleichgewichtskonz. im Kathodensystem, was experimentell bestätigt wird. Durch passende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. können demnach diese Fehler wenigstens teilweise behoben werden. Zufriedenstellende Resultate wurden mit einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. von 0,01 Mol pro Liter im Elektrolyten des Elementes erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 78—92. Newport [R. I.], Eppley Labor.) E. JOSEPHY.

**Naoto Kameyama, Haruji Yamamoto und Shumpei Oka**, *Chloraktivität bei verschiedenen Partialdrucken.* Es wird die EK. der Kette Hg | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gesätt. KCl, Cl<sub>2</sub> | (Pt) für verschiedene Cl<sub>2</sub>-Partialdrucke  $P$  (0,0675—0,980 at) unter Benutzung von N<sub>2</sub> als Verdünnungsmittel bei 25° gemessen. Die daraus nach der Formel EK. =  $E_{1\text{atm}} + 0,02958 \log P$  berechneten Werte für  $E_1$  sind außer bei den kleinsten Partialdrucken, wo offenbar die Störungen durch Hydrolyse des Cl<sub>2</sub> u. durch Bldg. komplexer Ionen merklich werden, konstant = 1,0902 V. Wird die Fugazität des Chlors bei Atmosphärendruck zu 0,989 bei 25° angenommen, so ergibt sich für freie Energie der Bldg. von Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{HgCl} + 25\,158 \text{ cal.}$  (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **3**. 41—43. Tokyo, Imp. Univ.) KRÜGER.

**Merle Randall und Gordon N. Scott**, *Die Veränderung der Zellenkonstante mit der Konzentration und die molare Leitfähigkeit von wäßrigem Bariumnitrat, Natriumsulfat und Schwefelsäure bei 0°.* Vff. verwenden bis auf das anders konstruierte Schwingrohr die von RANDALL u. VANSELAW (Journ. Amer. chem. Soc. **46**. 2418; C. **1925**. I. 621) benutzte Vers.-Anordnung; in den Telephonkreis ist, wie bei HALL u. ADAMS (Journ. Amer. chem. Soc. **41**. 1515; C. **1920**. II. 393), ein zweifacher Verstärker eingeführt. Die Leitfähigkeitsmessungen werden in 2 Zellen entsprechend denen von WASHBURN (Journ. Amer. chem. Soc. **38**. 2431; C. **1917**. I. 555) ausgeführt. Vff. bestimmen das Verhältnis der gemessenen Widerstände der Zellen (u. damit das Verhältnis der Zellenkonstanten), wenn dieselben mit Lsgg. von Bariumnitrat, Natriumsulfat, Schwefelsäure u. Kaliumchlorid gefüllt werden. Die graph. Darst. ergibt für KCl bei geringen Widerständen den schon von PARKER (Journ.

Amer. chem. Soc. **45**. 1366; C. **1923**. III. 1535) beobachteten Anstieg des Verhältnisses der Zellenkonstanten. Bei Bariumnitrat Zunahme dieser Größe in verd. Lsgg., in konzentrierteren nicht. Bei Natriumsulfat u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist das Verhältnis der Zellenkonstanten unverändert; dementsprechend keine Veränderung der Zellenkonstanten selber mit der Konz. Es existieren also für Leitfähigkeitsmessung geeignete Standards als KCl, Vff. schlagen als vorläufigen Standard Natriumsulfat vor. — Die bei 0° für  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beobachteten *Leitfähigkeiten* sind tabellar. zusammengestellt u. eine teils analyt., teils graph. Methode zur Best. der Molarität aus der Leitfähigkeit angegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 636—47. Berkeley [Cal.]) EIS.

**J. N. Brönsted** und **Cecil V. King**, *Die Dissoziationskonstante von Nitramid*. (Vgl. BRÖNSTED u. DUUS, Ztschr. physikal. Chem. **117**. 299; C. **1926**. I. 299.) Vff. haben sowohl die Leitfähigkeit von *Nitramid*lsgg. wie von denen des Na-Salzes mit blanken Pt-Elektroden untersucht. Die Zers. des Nitramids nach dem Schema  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$  wird durch Platinschwarz stark katalysiert, während blankes Pt keinen merklichen Einfluß ausübt. Die monomol. Zers. von Nitramid bei 15° in reinen verd. wss. Lsgg. verläuft um 10% schneller als die „spontane“ Zers. in saurer Lsg. Aus den Messungen berechnet sich die *Dissoziationskonstante* von Nitramid als Säure zu  $K = 2,55 \times 10^{-7}$  bei 15°, demnach ist Nitramid etwa 70-mal so schwach wie Essigsäure. Colorimetr. Messungen mit Bromthymolblau in verd. Pufferlsgg. von Nitramid ergeben in Übereinstimmung mit obigem Wert  $K = 3 \times 10^{-7}$  bei 20°. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 193—200. Kopenhagen, Polytechn. Inst.) E. JOSEPHY.

**J. H. Hildebrand** und **G. C. Ruhle**, *Die Änderung der Aktivität von geschmolzenem Bleichlorid bei der Verdünnung mit Kaliumchlorid*. Vff. bestimmen die Zers.-Spannung von *geschmolzenem Bleichlorid*, das mit variierenden Mengen KCl verdünnt ist, bei verschiedenen Temp. zwischen 500 u. 600°. Für 550 u. 600° wird die Beziehung zwischen Zus. u. *Aktivitätskoeffizient*  $\gamma$  von geschmolzenem  $\text{PbCl}_2$  nach molaren KCl-Zusätzen (von 0—0,4 Molen) berechnet.  $\gamma = a/\text{Molarität}$ ;  $a = \text{Aktivität}$ , bestimmt nach Gleichung  $E_N - E_0 = -(RT/2F) \ln a$ , worin  $E_0$  Zers.-Spannung des reinen  $\text{PbCl}_2$ ,  $E_N$  Zers.-Spannung bei einem Zusatz von  $N$  Molen KCl bedeutet. Vff. interpretieren die Resultate unter der Annahme, daß die Komplexe  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{PbCl}_4$  u.  $\text{K}_4\text{PbCl}_6$  auch teilweise ionisiert in den Lsgg. zusammen mit nicht ionisiertem Bleichlorid existieren. Aus der Zers.-Spannung von reinem, geschmolzenem Bleichlorid ergibt sich für die freie Energie bei 498° —58,700 cal, in guter Übereinstimmung mit dem von GERKE (Journ. Amer. chem. Soc. **44**. 1684; C. **1923**. III. 810) für 25° erhaltenen Wert. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 722—29. Berkeley [Cal.]) EISNER.

**Heinrich Goldschmidt** und **Leif Thomas**, *Leitfähigkeits- und Geschwindigkeitsmessungen in n-Propylalkohol*. (Vgl. S. 835.) Vff. messen die Leitfähigkeit von HCl in absol. u. wasserhaltigem *n-Propylalkohol*; dieselbe wird durch Wasserzusätze anfänglich herabgesetzt, passiert bei  $n = 0,5$  ein Minimum u. steigt dann wieder mit wachsendem Wassergehalt. Die nach der  $\sqrt[3]{\quad}$ -Formel berechneten  $\lambda_\infty$  zeigen einen ähnlichen Verlauf.  $\text{HBr}$  u. noch mehr  $\text{HJ}$  besitzen eine größere Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit von *Piperidinchlorhydrat* ist klein im Verhältnis zu der von HCl. — Die Veresterungsgeschwindigkeit von *Phenyllessigsäure*, *Eq.*, *n-Buttersäure* u. *Isovaleriansäure* werden von Vff. in absol. *n-Propylalkohol* mit 0,1-n. HCl als Katalysator gemessen. Der verlangsamende Einfluß des unter der Rk. entstehenden  $W$ . ließ sich bei allen untersuchten Säuren mit Hilfe einer gemeinsamen empir. Konstanten eliminieren. Größere Wasserzusätze wirken etwas verschieden auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein. Zusatz von *salzsaurem Anilin* oder *salzsaurem Piperidin* bewirken eine geringe Verlangsamung der Veresterung von *Phenyllessigsäure* in wasserfreiem *Propylalkohol*. Bei größeren Wasserzusätzen scheint dagegen die Anwesenheit

der Salze eher in der entgegengesetzten Richtung zu wirken. Bei näherer Unters. der Veresterungsgeschwindigkeit der Phenyllessigsäure mit wachsendem HCl-Zusatz ergab sich keine Proportionalität zwischen Geschwindigkeit u. Konz. des Katalysators. Der Quotient  $K_1/c$  wird um so größer, je kleiner  $c$  ist. HBr katalysiert besser als HCl, HJ übertrifft HBr nur um ein kleines. Für HBr besteht eine ähnliche Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit u. HBr-Konz., wie für HCl, doch steigen die Quotienten  $K_1/c$  mit Abnahme von  $c$  etwas langsamer. Kleine Wasserzusätze beeinflussen die Katalyse mit HBr in ähnlicher Weise wie mit HCl, die stärkere Wrkg. von HBr tritt noch zutage. Bei größeren Zusätzen verschwinden die Unterschiede, die Geschwindigkeitskonstanten der Verss. mit viel W. sind dieselben für HBr wie für HCl. Sämtliche Meßresultate werden tabellar. gebracht. (Ztschr. physikal. Chem. 126. 24—40. Oslo, Univ.)

ULMANN.

**H. Sack**, Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen bei geringen Konzentrationen. (Vgl. Physikal. Ztschr. 27. 206; C. 1926. I. 3304.) In einer modifizierten NERNSTschen Brückenordnung wird die Erniedrigung der DE. beim Auflösen starker Elektrolyten gemessen. Die Ergebnisse werden durch die Formel:  $D_1 = D_0(1 - \gamma c)$  dargestellt, wobei  $c =$  Konz. in Mol/l. Für  $\gamma$  werden die folgenden Mittelwerte bestimmt:  $KCl$  (1000  $c = 1,30$  bis  $0,32$ ):  $\gamma = 6,9 \pm 1,0$ ;  $NaCl$  (1000  $c = 1,22$  bis  $0,50$ ):  $\gamma = 7,1 \pm 1,2$ ;  $LiCl$  (1000  $c = 1,32$  bis  $0,66$ ):  $\gamma = 7,4 \pm 1,4$ ;  $BaCl_2$  (1000  $c = 0,75$  bis  $0,25$ ):  $\gamma = 16,5 \pm 2,8$ ;  $MgSO_4$  (1000  $c = 0,75$  bis  $0,25$ ):  $\gamma = 17,3 \pm 2,7$ ;  $CuSO_4$  (1000  $c = 0,75$  bis  $0,25$ ):  $\gamma = 19,0 \pm 2,3$ ;  $La(NO_3)_3$  (1000  $c = 0,50$  bis  $0,17$ ):  $\gamma = 24,2 \pm 3,4$ ;  $LaCl_3$  (1000  $c = 0,50$  bis  $0,17$ ):  $\gamma = 26,5 \pm 3,3$ . — Es gelingt, die Ergebnisse rechner. wiederzugeben, indem die Annahme fest begrenzter Sättigungssphären, innerhalb deren in der Umgebung der Ionen das Dielektrikum völlig gesättigt ist, fallen gelassen, u. statt dessen ein stetiger Übergang angenommen wird. Es ergibt sich, daß gerade die Gebiete sehr geringen Sättigungsgrades den Hauptteil zur gesamten Erniedrigung der DE. beitragen. Nach der Theorie des Vf. sollte die relative Abnahme nicht stark mit der DE. des Lösungsm. variieren, was durch vorläufige Messungen an (allerdings nicht wasserfreiem) Glycerin bestätigt zu werden scheint. (Physikal. Ztschr. 28. 199—209. Zürich, Physik. Inst. der E. T. H.) LE.

**Homer H. Lowry**, Die Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten eines Gemisches. Vf. legt sich die Frage vor, ob die DE. eines Gemisches aus den DEE. der Komponenten in allgemein gültiger Form errechnet werden könnte u. gibt einen reichhaltigen Überblick über die bisher in dieser Hinsicht gegebenen theoret. Ansätze sowie die zahlreichen Experimentalarbeiten, welche die Best. der DE. von Gemischen (Fl.-Fl., elektrolyt. Lsgg., nichtelektrolyt. Lsgg., kolloidale Lsgg., stark heterogene Gemische, z. B. Pulver in Luft) zum Gegenstand haben. Bzgl. der wertvollen Literaturzusammenstellung (etwa 65 Arbeiten) sei auf die Originalarbeit verwiesen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die DE. eines Gemisches im allgemeinen nicht aus den DEE. der Einzelkomponenten berechnet zu werden vermag. (Journ. Franklin Inst. 203. 413—39. Bell Telephone Lab.)

FRANKENBURGER.

**Linus Pauling**, Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Dielektrizitätskonstante eines zweiatomigen dipolaren Gases. Die Unters. der Bewegung eines zweiatomigen dipolaren Mol. im magnet. u. elektr. Feld, die schräg zueinander stehen, zeigt in Übereinstimmung mit der alten Quantentheorie, daß eine räumliche Quantelung ausgeführt werden muß mit Rücksicht auf die Richtung des Magnetfeldes, um experimentell realisierbare Werte für die Feldkraft zu haben. Die Anwendung der alten Quantentheorie fordert als Resultat, daß die Anwendung eines starken Magnetfeldes auf ein Gas wie z. B. HCl, eine sehr starke Änderung der DE. des Gases hervorruft. Die Theorie der DE. eines zweiatomigen dipolaren Gases, die in Übereinstimmung mit der neuen Quantenmechanik steht, fordert auf der anderen Seite, daß die DE. nicht von der Richtung, die die räumliche Quantelung charakterisiert, abhängt, so daß keine Einw. auf ein

Magnetfeld vorausgesagt werden kann. Es ist experimentell gefunden worden, daß der Effekt nicht existiert. Die Voraussage ist also inkorrekt u. durch die Anwendung der alten Quantentheorie hervorgerufen worden. Mathemat. (Physical Rev. [2] 29. 145—60.) BENJAMIN.

**J. W. Beams** und **Fred Allison**, *Die Unterschiede in der zeitlichen Verzögerung des Faradayeffektes nach der Einstellung eines Magnetfeldes bei verschiedenen Flüssigkeiten.* Es wird eine Methode angegeben, durch die es möglich ist, den Zeitraum zwischen der Entfernung eines Magnetfeldes u. des Verschwindens des Faradayeffektes bzw. des Anlegens u. Auftretens des Effektes zu messen. Die Methode, die Vff. hierzu angeben, ist so genau, daß sie Unterschiede von  $0,3 \cdot 10^{-9}$  sec. zu messen gestattet. Nach genauer

Substanz	Magnet. Suszeptibilität $K \times 10^6$ , 20° C.	Verzögerung in Sek.	Substanz	Magnet. Suszeptibilität $K \times 10^6$ , 20° C.	Verzögerung in Sek.
HCl . . .	—0,83	$-0,3 \times 10^{-9}$	CHCl <sub>3</sub> . .	—0,76	$2,4 \times 10^{-9}$
CCl <sub>4</sub> . . .	—0,72	1,1	Toluol . .	—	2,5
H <sub>2</sub> O . . .	—0,75	1,1	Amyl-alkohol .	—0,68	4,0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . .	—0,69	1,9	CHBr <sub>3</sub> . .	—0,98	4,1
Xylol . . .	—0,69	2,1			

Apparaturbeschreibung geben Vff. Zahlen für einige Fll. Die Werte sind bezogen auf CS<sub>2</sub>, d. h. sie geben an, um wieviel größer resp. kleiner die Verzögerung als bei CS<sub>2</sub> ist. (Philos. Magazine [2] 29. 161—64. Univ. of Virginia.) BENJAMIN.

**Sophie Berkman** und **H. Zocher**, *Über das magnetische Verhalten verschiedener Stoffe.* Vff. messen mit Hilfe der Torsionswaage die Suszeptibilitäten einiger Verb. der Elemente aus den Nebenreihen des period. Systems. TiO<sub>2</sub>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. WCl<sub>6</sub> erwiesen sich als auffallend schwach diamagnet.; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> u. WO<sub>3</sub> schwach paramagnet. Als Testpräparate zu diesen relativen Messungen werden benutzt H<sub>2</sub>O, NaCl u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, außerdem werden auch noch die Werte für KCl, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> u. Bzl. bestimmt; die Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren ist leidlich. Die Carbonyle des Fe: Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe(CO)<sub>9</sub> u. Fe(CO)<sub>4</sub> erwiesen sich ebenso wie das Ferrotri- $\alpha$ -*dipyridylsulfat*, [Fe-Dipyridyl]<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> u. das FeO(OH)-Sol als diamagnet., wohingegen *Ferriantipyrinperchlorat*, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6 antip., *Ferriacetylacetonat*, Fe(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. *FeO(OH)-trocken* stark paramagnet. waren. Die Zahl der WEISS'schen Magnetonen beträgt bei [Fe antip.<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 50,3. Von zehn untersuchten Kobaltkomplexen erwiesen sich nur zwei als paramagnet., drei untersuchte Cr<sup>+++</sup>-Salze waren stark paramagnet. Sieben organ. Farbstoffe verhielten sich diamagnet. (Ztschr. physikal. Chem. 124. 318—26. 1926. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) ULMANN.

**Constance E. Richards** und **R. W. Roberts**, *Die magnetische Drehung bestimmter Eisensalzlösungen.* Es wird die magnet. Drehung einiger Eisensalzlsgg. (FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. Eisenammoniumchlorid) untersucht. Die Apparatur ist die gleiche wie in einer älteren Arbeit (Philos. Magazine [6] 49. 397; C. 1925. I. 1847), nur werden die Dimensionen der Zelle verringert. Zur Erzeugung der Spektrallinien werden verschiedene Lichtquellen benutzt u. zwar für die Wellenlängen 5780, 5461, 4358 eine Vakuum-Hg-Bogenlampe, für 5218, 5153 u. 5105 der offene Cu-Bogen, für 5330 u. 4958 der offene Fe-Bogen. Für den rotorange Teil des Spektrums erwies sich die Verbrennung von Lithiumchlorid zwischen Cu-Elektroden als am vorteilhaftesten. Das magnet. Feld betrug 13 510 Gauss. Die VERDET-Konstante für W. bei 20° 0,01 309 min. pro cm Gauss. (Philos. Magazine [7] 3. 770—84.) BENJAMIN.

**R. L. Edwards**, *Die magnetischen Eigenschaften dampfförmig niedergeschlagener Nickel- und Eisenhäutchen.* Vf. erzeugt dünne Schichten von Ni u. Fe, indem er diese

Metalle im Hochvakuum verdampft u. sich in dünnen Schichten niederschlagen läßt, um festzustellen, ob der gemäß der Literatur existierende jähe Wechsel in der magnet. Koerzitivkraft dieser Schichten nach Erreichen einer bestimmten krit. Dicke zu Recht besteht u. um gewisse Eigentümlichkeiten der Hysteresisschleifen zu studieren. Es zeigt sich, daß — in Übereinstimmung mit SORENSSEN (Physical Rev. [2] 24. 658 [1924]) — Fe-Schichten bei 50  $\mu\mu$  eine krit. Dicke besitzen, von der ab die Koerzitivkraft von dem hohen Wert 100 für dünnere Häutchen jäh abfällt. Die Beobachtungen werden an Films gemacht, die auf 0,0025 cm dicker Al-Folie niederschlagen sind. Beim Ni findet sich keine derartige „krit. Dicke“. Bzgl. der Hysteresisschleifen ergeben sich für unerhitzte Ni-Schichten sehr enge Kurven, die eine fast dem Magnetfeld bis zu 139 Gauss proportionale magnet. Induktion aufweisen, wobei letztere  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  des für das massive Metall gültigen Wertes beträgt. Schichten, die vor u. während des Niederschlagens erhitzt werden, zeigen bei 139 Gauss eine magnet. Induktion, die etwa gleich bis 3-mal so groß ist wie die des massiven Metalls, die Retension u. Koerzitivkraft erhöhen sich hingegen auf das 5-fache u. sind höher als die des massiven Metalls; die Films erweisen sich sowohl in mechan. als auch in magnet. Beziehung als sehr hart. In entsprechend erhitzten Fe-Häutchen sind Retension u. Koerzitivkraft desgleichen höher als beim massiven Metall. Diese Eigentümlichkeiten der Häutchen sind durch ihren Gasgehalt u. besonders die Art ihres kristallisierten Zustandes bedingt; auch das Vorhandensein des Al als Träger kann dabei mitwirken. (Physical Rev. [2] 29. 321—31. Jowa, Univ.) FRANKENBURGER.

**A. Jouniaux**, *Bemerkung über Anomalien des kryoskopischen Gesetzes von Raoult.* (Vgl. S. 974.) Versucht man das At.-Gew. von Metallen durch Schmelzpunktserniedrigung anderer Metalle festzustellen, so erhält man anormale Werte. In einer Legierung 60 Cu 40 Zn ist das Sn imstande, einen Teil des Zn zu ersetzen, ohne daß sich die Eig. der Legierung wesentlich ändern, u. zwar ersetzt 1% Sn 2% Zn. Der Äquivalenzkoeffizient des Sn gegen Zn ist 2. So lassen sich für alle Metalle Koeffizienten ermitteln. Berücksichtigt man diese Koeffizienten, erst dann kann das wahre At.-Gew. der Metalle aus der Schmelzpunktserniedrigung berechnet werden. Das At.-Gew. des Zn in Sn ist beispielsweise 122,7 u. unter Einrechnung des Faktors 61,35. Pb hat in bezug auf Sn den Koeffizienten 0,70, Cd in bezug auf Zn 0,95 u. auf Sn 2,2. Bi in bezug auf Zn 3,2. Ausnahmen macht das Tl da dieses einen Umwandlungspunkt bei 270°, also gerade zwischen dem F. des Tl u. Sn hat. Das Al hat die latente Schmelzwärme von 39,4 cal. Der Koeffizient des Al in bezug auf Sn ist  $\frac{1}{3}$ , der des Mg gerade gleich 1. Die Koeffizienten spielen bei der Mol.-Gew.-Best. von Metallen in Metallen dieselbe Rolle wie die Ionisationskoeffizienten in wss. Salzlsgg. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 308—13. Lille, Fac. des Sc.) ENSZLIN.

**Merle Randall und William D. Ramage**, *Die Partialmolekularwärme der Bestandteile und die spezifische Wärme wässriger Lösungen von Natriumchlorid und Chlorwasserstoff.* Die Partialmolekularwärme eines Bestandteils einer Lsg. ist experimentell genommen der Zuwachs der Gesamtwärmekapazität einer großen Menge Lsg., wenn ein Mol. des Bestandteils zugefügt u. die Menge der anderen konstant gehalten wird. Vf. beschreiben eine direkte Methode zur Ermittlung der Partialmolekularwärme von NaCl u. HCl (bei 25°) in ihren wss. Lsgg., der spezif. Wärme der Lsgg. u. eine indirekte Best. der Partialmolekularwärme des Lösungsm. Dazu wurde eine Modifikation des Differentialdoppelcalorimeters, das zur Best. der spezif. Wärmen von Lsgg. in Gebrauch ist, benutzt. Es wurde gefunden, daß die Partialmolekularwärme des gel. Stoffes sich annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Molalität in verd. Lsgg. ändert u. die des Lösungsm. mit der 1,5. Potenz der Molalität. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 93—100. Berkeley [Cal.], Univ.) E. JOSEPHY.

**Edgar D. Mc Collum**, *Die spezifische Wärme von gasförmigem Stickstofftetroxyd.* Vf. beschreibt ein Calorimeter, das nicht auf der üblichen Methode beruht, daß ein



erwärmtes Gas hindurchgeleitet u. die Temp.-Erhöhung gemessen wird, sondern durch das ein gekühltes Gas geleitet wird, dessen Kühlungseffekt durch gemessene elektr. Erhitzung genau wieder ausgeglichen wird. Mit dem Calorimeter wurden Messungen an  $N_2O_4$  zwischen 33 u. 98° in Temp.-Intervallen von 1—3° ausgeführt. Die gemessene Wärmemenge ist die bei Temp.-Erhöhung u. konstantem Druck von 1 Grammol. Gas absorbierte Gesamtwärme, das ist aber nur die scheinbare Molekularwärme  $C_{p(s)}$  des  $N_2O_4$ . Diese setzt sich wie folgt zusammen:

$$C_{p(s)} = (1 - \alpha) C_{p(N_2O_4)} + 2\alpha C_{p(NO_2)} + (d\alpha/dt)_p \Delta H$$

$\alpha$  = der prozentualen Dissoziation eines  $N_2O_4$ -Mol. in 2 Moll.  $NO_2$ ,  $\Delta H$  = Dissoziationswärme,  $(d\alpha/dt)_p$  = Temp.-Koeffizient der Dissoziation. Da diese Größen bekannt sind, läßt sich die wahre Molekularwärme  $C_p$  des  $N_2O_4$  nach obiger Gleichung berechnen. Sie ergibt sich zu 11,4 bei 33,73°, zu 14,7 bei 60,90° u. zu 17,5 bei 97,51°. Im Original ausführlichere Zahlenangaben u. Kurven. Der negative Temp.-Koeffizient der scheinbaren spezif. Wärme, die bei 62° ein Maximum hat, rührt von der hohen Dissoziationswärme her. Oberhalb 100° konnten keine genauen Messungen mehr ausgeführt werden; aber oberhalb von 150° ist  $N_2O_4$  fast vollständig in  $NO_2$  dissoziiert, daß die Dissoziationswärme zu vernachlässigen ist u. die gemessene Wärme die wahre Molekularwärme von  $NO_2$  darstellt. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 28—38. Madison [Wis.], Univ.)

E. JOSEPHY.

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

**A. Gutbier** † und **Berta Ottenstein**, *Kolloidsynthesen mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid*. I. Mitt. *Über Palladium-Zinn(IV)-oxydporpur*. (Vgl. S. 1271.) Vff. untersuchten Darst. u. Verh. der kolloiden Systeme, die man aus leicht hydrolysierbaren Metallchloriden u.  $SnCl_2$  erhält u. die durch *Zinn(4)-oxydhydrat* geschützt sind. Vff. schlagen für diese Präparate den „rationellen“ Namen „Zinn(IV)-oxydhydratporpur“, „Titan(IV)-oxydhydratporpur“ u. a., kurz „Zinnporpur“, „Titanporpur“ usf. vor. Der *Palladium-Zinn(IV)-oxydhydratporpur* wurde zusammen mit **K. Scheurlen** u. **E. Kessler** untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten reines Palladodiammoniakchlorid, das durch Erhitzen im  $H_2$ -Strom zu metall. Pd reduziert u. in bekannter Weise in  $H_2[PdCl_4]$  überführt wurde; außerdem reines kristallin.  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ . Die analyt. Unters. der Präparate erfolgte nach bekanntem, im Original wiedergegebenen Methoden, die Trennung von Pd u. Sn wurde nach einer früher (Ztschr. analyt. Chem. 54. 205; C. 1915. I. 1228) beschriebenen Methode durchgeführt. Aus einer orientierenden Versuchsreihe von Reduktionssynthesen unter verschiedenen Bedingungen (wechselnde Konz. u. Alter der Ausgangslsgg.) ergab sich als neue Erkenntnis, daß die Reduktionssynthese nur dann gelingt, wenn die  $SnCl_2$ -Lsg. schon einen fertig vorgebildeten, mindestens 0,75 Atom Sn betragenden Geh. an Sn-Verbb. aufweist, die nicht der  $Sn^{II}$ -Reihe angehören. Diese höherwertigen Sn-Verbb., die auch dann, wenn sie in den Ndd. vorhanden u. mit W. erschöpfend behandelt worden sind, noch Cl enthalten, sind Gemische von Hydroxoverbb., in denen eine oder mehrere OH-Gruppen durch Cl ersetzt sind. Ein Porpur wird z. B. in folgender Weise erhalten: man vermengt 1 Teil der 0,15% Pd enthaltenden  $H_2[PdCl_4]$ -Lsg. mit 2 Teilen einer 24 Std. alten  $SnCl_2$ -Lsg., die 0,57% Gesamt-Sn u. 0,46%  $Sn^{II}$  enthält neben 0,39% freier HCl u. einem  $p_H = 0,759$ , unter Rühren u. verd. das Gemisch, nachdem es gleichmäßig grün geworden ist, mit der 10-fachen Menge W. Die Abscheidung des Nd. wird durch schwaches Erwärmen auf dem W.-Bad unterstützt. Der Nd. ist flockig, zuerst dunkelbraun u. nach der Behandlung mit W. tiefschwarz; er enthält keine Palladiumsauerstoffverb., sondern nur Pd neben W., Zinn(IV)-oxydhydrat u. wenig Cl; stöchiometr. Verhältnisse sind bei den Sn-Purpuren nicht zu erkennen. Die Zus. der exsiccatorrockenen Substanz beträgt ca. 11—14%  $H_2O$ , 9—15% Pd u. 60—70% Sn (Sn + Pd bezogen auf wasserfreie Substanz). Die feuchten Präparate sind durch

NH<sub>3</sub>, KOH u. HCl rückstandslos peptisierbar; besonders die mit NH<sub>3</sub> erhaltenen Fll. sind monatelang beständig. Die Peptisation wird erschwert, wenn die Präparate durch Aufbewahren an der Luft W. verloren haben u. geschrumpft sind. Sie sind dann nicht mehr rückstandslos peptisierbar. Die nach der Peptisation durch NH<sub>3</sub> mit W. erhaltenen kolloiden Systeme zeigen die braune Farbe des kolloiden Pd. Sie floken leichter als der analoge Goldzinnpurpur gleicher Konz. von selbst aus. Gegen Temp.-Erhöhung u. -Erniedrigung sind sie gut beständig, zeigen Tyndalleffekt, BROWNSche Bewegung u. einen ausgeprägt polydispersen Charakter. Im COEHNSchen App. wandern sie zur Anode; Elektrolytsgg. wirken schon in geringen Mengen leicht ausflockend. — Entsprechend der Synthese des Au-Sn-Purpurs wurde auch Pd-Sn-Purpur aus kolloidem Zinn(4)-oxydhydrat u. kolloidem Pd hergestellt. Die Sn-haltige Paste enthielt 1,54% SnO<sub>2</sub> u. Spuren Cl, die palladiumhaltige 0,05% Pd; sie wurden im Verhältnis 1:1 gemischt, umgeschüttelt, auf je 100 ccm mit 2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl versetzt u. schieden dabei den oben charakterisierten schwarzbraunen Nd. ab. Die oben erwähnte, bei der Darst. durch Reduktionssynthese intermediär entstehende „grüne Fl.“ konnte durch Ausfällen eines dunkelgrünen Brucinsalzes als molekulare Lsg. charakterisiert werden, die — wie durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt wurde — allmählich in ein kolloides System übergeht. Es liegt also nicht etwa eine grüne, etwa höher disperse Modifikation des kolloiden Pd vor. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 27—47.)

WURSTER.

**A. Gutbier † und Berta Ottenstein**, *Kolloidsynthesen mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid*. II. Mitt. *Über Selen- und Tellur-Zinn(IV)-oxydhydratpurpur*. Experimentell bearbeitet gemeinsam mit **E. Kessler**. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben gefunden, daß der rote Nd., der bei der Einw. von SnCl<sub>2</sub> auf selenige Säure in Ggw. von HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht, nicht aus Se allein besteht, sondern eine Adsorptionsverb. von *kolloidem Se* an Zinn(IV)-oxydhydrat darstellt, also ein Analogon des im vorst. Ref. beschriebenen Palladium-Zinnpurpurs; ebenso existiert ein *Tellur-Zinn(IV)-oxydhydratpurpur*. Das Selenpräparat wurde dargestellt aus einer w. Lsg. von unsublimiertem SeO<sub>2</sub> (pro Liter 19,718 g SeO<sub>2</sub>) u. einer SnCl<sub>2</sub>-Lsg. mit 42,44 g Sn im Liter. Die Mengenverhältnisse der beiden Reaktionskomponenten können weitgehend variiert werden, was durch eine Reihe Einzelbeispiele belegt wird. Beim Zusammengießen der Lsgg. entsteht eine milchigweiße Wolke, die innerhalb kurzer Zeit gelb wird. Es handelt sich dabei um die Bldg. von Zinn(IV)-oxydhydrat, das vorübergehend koaguliert u. die weiße Trübung hervorruft, dann aber die gleichzeitig unter der Einw. von SnCl<sub>2</sub> gebildeten Se-Keime adsorbiert u. durch sie gelb gefärbt wird. Der schützende Wrkg. des Zinn(IV)-oxydhydrats kann man durch Verdünnen mit W. steigern (Hydrolyse). Durch Anlagerung weiterer Se-Keime erhält man schließlich die weniger disperse rote Form von kolloidem Se. Eine Verfärbung der Präparate nach Blau oder Grau konnte nie beobachtet werden. Nach 24 Stdn. scheidet sich der rote Nd. vollkommen ab; er kann dekantiert u. mit W. fast chlorfrei gewaschen werden. Das Gel ist mit NH<sub>3</sub> peptisierbar u. gibt wochenlang haltbare klare rote Fll. Mit HCl peptisierte Gele sind nicht sehr beständig. Die Fll. zeigen den Tyndalleffekt, die BROWNSche Bewegung u. wandern im COEHNSchen App. zur Anode; sie werden durch Elektrolyte ohne Farbänderung koaguliert; die ausgeflockten Präparate lassen sich nach dem Auswaschen erneut mit NH<sub>3</sub> peptisieren. Anlyt. wurde Sn als SnO<sub>2</sub> mit HNO<sub>3</sub> (Verflüchtigen des SeO<sub>2</sub>) bestimmt, das SeO<sub>2</sub> potentiometr. mit TiCl<sub>3</sub> nach WILLARD (Journ. Amer. chem. Soc. 45. 933; C. 1924. I. 501). Die Präparate enthalten etwa 10—12% W., 8,7—14,5% Se u. 58,8—61,5% Sn; Sn + Se sind also nicht in stöchiometr. Verhältnissen vorhanden. Daß es sich bei den Systemen um kolloide Adsorptionsverb. handelt, wurde außerdem noch durch die Synthese durchaus gleichartiger Prodd. aus z. B. 50 ccm Zinn(IV)-oxydhydrat (0,646% Sn) u. 300 ccm Se-Sol (0,011% Se) bewiesen. Ebenso konnte ein *Selen-Zinnpurpur* von gleichen Eigg. durch Red. von SeO<sub>2</sub>

mit Hydrazinhydrat in Ggw. von kolloidem Zinn(IV)-oxyhydrat synthet. dargestellt werden. — In ganz ähnlicher Weise konnte ein *Tellur-Zinnpurpur* aus 1 Teil einer 0,52%<sub>ig</sub>. Tellursäurelsg. u. 6—7 Teilen einer 1,334%<sub>ig</sub>. SnCl<sub>2</sub>-Lsg. (auf 1 Mol TeO<sub>2</sub> 4—5 Mol Sn) als schwarzbrauner Nd. hergestellt werden, dessen Eigg. mit dem beschriebenen Selen-Zinnpurpur sich decken; auch diese kolloide Adsorptionsverb. mit ca. 11,7% H<sub>2</sub>O, 10,3% Te u. 61,4% Sn konnte synthet. aus kolloidem Te u. kolloidem Zinn(IV)-oxyhydrat dargestellt werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 48 bis 56. Jena, Univ.)

WURSTER.

**Wilder D. Bancroft** und **Charles Gurchot**, *Zellmitose*. Vff. wiederholen mit gewissen Modifikationen die Verss. von ROBERTSON (Arch. f. Entwicklungsmechanik 35. 692 [1913]) u. MC CLENDON (Arch. f. Entwicklungsmechanik 37. 233 [1913]) über die Teilung von Öltröpfchen bei Erniedrigung der Oberflächenspannung an zwei entgegengesetzten Punkten durch Berührung mit NaOH-Lsg. Die widersprechenden Ergebnisse früherer Forscher beruhen vielleicht z. T. auf der verschiedenen Zus. des benutzten *Olivenöls*; Vff. verwenden Olivenöl mit Zusatz von Chlf. u. 10% Ölsäure. ROBERTSONs Vers. ist schwer auszuführen u. beweist nichts. Wird der Vers. von MC CLENDON in einem Medium vorgenommen, das techn. NaCl enthält, so sieht man, wie während der Teilung Punkte auf der Oberfläche des Tropfens nahe am Pol gegen den Äquator wandern, indem sich die an den Polen gebildeten Häute aus unl. Ca- oder Mg-Seife nach dem Äquator hin ausdehnen. Ein dünnwandiger, mit W. gefüllter Kautschukballon nimmt in einem Gefäß mit W. u. Xylol Eiform an, wobei er die Spitze nach unten u. die breite Seite in die Xylolschicht hineinkehrt; das W. im Ballon wird also dem hydrostat. Druck entgegen in das Gebiet erniedrigter Oberflächenspannung gedrückt. Vff. schließen, daß bei lokaler Erniedrigung der Oberflächenspannung eines Tropfens an 2 entgegengesetzten Punkten Teilung längs der Linie höchster relativer Oberflächenspannung stattfindet. Die Bedeutung der Verss. für die Theorien der Zellteilung wird von Page diskutiert. (Journ. physical Chem. 31. 430—38. Cornell Univ.)

KRÜGER.

**M. Swiderek**, *Beitrag zur Kenntnis der aktivierten Kohle. Aktivierung der Kohle durch Mineralkörper*. Die Aktivität der Kohle ist von der chem. Zus. nicht oder wenig abhängig. Aktivierung durch Erhitzen mit Mineralsalzen (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>) beruht auf Verteilung der Kohle in geschmolzenem Salz; ferner wird die Absättigung mit Nebenprod. der Verkohlung verhindert. Die Porosität der Kohle hängt von der Geschwindigkeit der Verkohlung ab. Die Aktivität der Kohle auf einem Asbestträger wird durch den Träger nicht beeinflusst. Für die Wirksamkeit besteht ein gewisses optimales Verhältnis der Mengen von Asbest u. Kohle. (Roczniki Chemji 6. 603—31. 1926. Warschau, Polytechn.)

WAJZER.

**Niels Bjerrum**, *Über den Gebrauch der Donnanschen Membrangleichgewichtstheorie zur Bestimmung der Ladung kolloider Teilchen*. (Vgl. RINDE, Philos. Magazine [7] 1. 32; C. 1926. I. 2178.) Auseinandersetzung mit RINDES Kritik, als deren Grundlagen Mißverständnisse u. Druckfehler aufgewiesen werden. (Philos. Magazine [7] 3. 22—26. Kopenhagen.)

KYROPOULOS.

## B. Anorganische Chemie.

**Edward P. Bartlett**, *Die Konzentration von Wasserdampf in komprimiertem Wasserstoff, Stickstoff und einem Gemisch dieser Gase in Gegenuart von kondensiertem Wasser*. Die Unters. zeigt, daß der gefundene Wasserdampfgehalt gesätt. komprimierter Gase größer ist als der nach der üblichen Methode nach den idealen Gasgesetzen berechnete. Für *Stickstoff* bei 50° u. 1000 at beträgt der Wasserdampfgehalt das 4-fache von dem, was nach der üblichen Methode berechnet wird u. das 2-fache, wenn die Abweichung des Gases vom idealen Gas berücksichtigt wird. Das stellt

das Maximum der Abweichung dar. In jedem Falle, bei  $H_2$ ,  $N_2$  u. Gemischen beider, nimmt der Wasserdampfgehalt mit dem Druck, aber nicht proportional der Gasdichte zu. In dem oben genannten Falle z. B. stieg der Wasserdampfgehalt auf das 2-fache, die D. auf das 516-fache. Die Größe der Wasserdampfaufnahme bei der Berührung mit W. hängt von der Natur des Gases. Unter den genannten Bedingungen nimmt ein Liter Stickstoff 44% Wasserdampf mehr auf als dasselbe Vol. Wasserstoff. Der Wasserdampfgehalt des Gemisches von Wasserstoff u. Stickstoff 3:1 wurde berechnet. Die Erscheinung kann qualitativ so erklärt werden, daß das komprimierte Gas als Lösungsm. für Wasserdampf wirkt. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 65—78. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Res. Lab.) E. JOSEPHY.

**F. W. Ashton und Raymond Wilson**, *Die Darstellung und die optischen Eigenschaften von kristallisiertem Calciumhydroxyd*. Die durch Diffusion von NaOH- u.  $CaCl_2$ -Lsgg. unter peinlichster Vermeidung von  $CO_2$  hergestellten Krystalle zeigten hexagonale Symmetrie. Sie kristallisierten teils in Blättchen, teils in kurzen hexagonalen Prismen mit ausgezeichneter Spaltbarkeit nach (0001). Brechungsindizes für Na-Licht sind  $\omega = 1,574 \pm 0,003$ ,  $\Sigma = 1,545 \pm 0,003$ ; Doppelbrechung 0,029. Die Krystalle sind einachsig negativ mit einem spezif. Gew. von  $2,230 \pm 0,005$ . Röntgenograph. Unterss. ergaben als Kantenlängen des ein Mol  $Ca(OH)_2$  enthaltenden Elementarparallelepipeds  $a = 3,579 \text{ \AA}$  u.  $c = 5,028 \text{ \AA}$ . — Die Krystalle sind in trockner Luft leidlich haltbar u. wenig l. in  $H_2O$ . In feuchter Luft oder in  $CO_2$ -haltigem  $H_2O$  bedecken sie sich schnell mit einer Kruste von  $CaCO_3$ . (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 13. 209—18.) GOTTFRIED.

**G. Jantsch, H. Rüping und W. Kunze**, *Über Verbindungen mit niederwertigen seltenen Erdelementen. I. Über das Samariumchlorür*. Wasserfreies  $SmCl_3$  wird am besten erhalten durch Einw. eines mit Schwefelchlorür gesätt.  $Cl_2$ -Stromes auf das Oxyd bei 640—650° u. nachheriges Behandeln des Prod. mit trockenem HCl, bei allmählicher Temperatursteigerung bis auf 300°. Um hieraus das  $SmCl_2$  zu erhalten, wird die Red. am günstigsten mit einem Gemisch von  $NH_3$  u.  $H_2$  vorgenommen. Die beiden Gase müssen vorher peinlichst von  $O_2$  u. Feuchtigkeit befreit werden. Das  $NH_3$  darf erst oberhalb von 450° zur Einw. gelangen, da sich sonst leicht Additionsprodd. bilden. Bei 620° vollzieht sich unter Schmelzen der Hauptteil der Rk., die Temp. wird allmählich bis auf 750° gesteigert. Dauer der Red. von 1 g  $SmCl_3$  ca. 15 Stdn. Das  $SmCl_2$  schmilzt bei 740° zu einer tief braunschwarzen Fl., welche beim Erkalten zu feinen, langen, rotbraunen Nadeln erstarrt. W. löst tiefrotbraun; auch unter  $H_2$  tritt Zers. der Lsg. ein, wobei sich bas. Chlorid abscheidet. Bei Ggw. von H<sup>+</sup> tritt die Zers. spontan ein. Verss., ein geeignetes Lösungsm. zu finden, waren erfolglos. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161. 210—16. Bonn, Univ.) ULMANN.

**Luigi Rolla und Lorenzo Fernandes**, *Über das Element der Atomnummer 61 (Florentium)*. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 190—92. — C. 1927. I. 1422.) KRÜ.

**Rita Brunetti**, *Über die Entdeckung und die K-Absorptionskante des Elementes mit der Ordnungszahl „61“*. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 237—41. — C. 1927. I. 2178.) KRÜGER.

**Rudolf Schenck und Robert Stenkhoff**, *Über die Säurezerlegung des Eisen-carbides*. (Vgl. SCHENCK, GIESEN u. WALTER, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 127. 101. 129. 108; C. 1924. I. 290. 1167.) Vff. suchen die Bedingungen festzulegen, welche den Übergang von Eisencarbid bei der Behandlung mit Säuren in KW-stoffe begünstigen oder hintanhaltend, da gefunden wurde, daß ein Teil des Carbidkohlenstoffs bei der Säurezerlegung in elementaren C übergehen kann, trotzdem die betreffenden Legierungen keinerlei Graphit oder Temperkohle erkennen ließen. Es wird Zementit,  $Fe_3C$ , untersucht. Als Ausgangsmaterial diente eine Fe-C-Legierung mit 1,3% C; die eben erstarrte Schmelze wurde in W. von 0° abgeschreckt u. darauf 24 Stdn. auf einer Temp. von 700° gehalten. Zur Entfernung des Ferrites u. reinen Fe wurde die Legierung

mit von  $O_2$  befreiter  $H_2SO_4$  (D. 1,07—1,10) unter  $CO_2$  behandelt u. hernach der ungel. Zementitrückstand mit W. u. A. gewaschen. Das im Vakuumexsiccator getrocknete Präparat ist sehr rein u. in zugeschmolzenen Glasröhrchen unbeschränkt haltbar. — Um zu entscheiden, in welcher Weise der Übergang des  $Fe_3C$  bei der Behandlung mit Säuren in elementaren C oder in KW-stoffe von der  $[H']$  oder  $Fe^{--}$ -Konz. abhängig ist, lassen Vff. auf je 0,2 g  $Fe_3C$  bei 60° 600 ccm Säure,  $H_2SO_4$ , Benzolsulfonsäure u. Eg., verschiedener Normalität unter Zusatz von Ferrosalzen einwirken. Die Versuchsergebnisse werden tabellar. u. graph. gebracht. Es zeigt sich, daß mit der Erhöhung der  $Fe^{--}$ -Konz. bei starken wie bei schwachen Säuren die Bldg. von elementarem C ansteigt. Aus den Verss. mit  $H_2SO_4$  u. Eg. ergibt sich, daß bei gleicher  $Fe^{--}$ -Konz. die Bldg. von C am stärksten bei der schwächsten Säure ist. Vollständige Überführung des Zementitkohlenstoffes in KW-stoffe ist nur mit frischen starken Säuren, am besten bei Siedetemp. zu erreichen. Die Benzolsulfonsäure nimmt bei verschiedenen Erscheinungen eine Sonderstellung ein.

Auf Grund theoret. Betrachtungen sehen Vff. die Ursache für die unvollständige oder ganz ausbleibende Hydrierung des Carbidkohlenstoffes einmal in der zur Einstellung der thermodynam. möglichen Maximalausbeute an KW-stoff unzureichenden Reaktionsgeschwindigkeit, u. bei mittelstarken Säuren in der starken Herabdrückung der maximalen  $H_2$ -Tension infolge der Herabsetzung der  $[H']$  durch die Säureanionen einerseits u. dem gleichzeitigen Edlerwerden des Fe durch die Ggw. von  $Fe^{--}$  andererseits. Beide durch die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bedingten Einflüsse unterstützen einander. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161. 287—303. Münster i. W., Univ.)

ULMANN.

**A. B. Bagdasarian**, Reduktion von Metallchloriden durch Wasserstoff. Es werden die Gleichgewichte  $Cu_2Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2 Cu + 2 HCl$ ,  $PbCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Pb + 2 HCl$ ,  $FeCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Fe + 2 HCl$  u.  $ZnCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Zn + 2 HCl$  bei verschiedenen Temp. u. Atmosphärendruck untersucht u. die Zus. der Gasgemische u. die Konstanten  $K = p_{HCl}^2/p_{H_2}$  tabellar. u. graph. wiedergegeben. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten erreicht, indem das Metallchlorid bzw. das Metall in einem langsamen  $H_2$ -bzw.  $HCl$ -Strom erhitzt u. das gebildete Gasgemisch analysiert wurde. Die Rk. zwischen Metallchlorid u.  $H_2$  verläuft sehr schnell, diejenige zwischen Metall u.  $HCl$  relativ langsam; es wurden daher Bestst. bei verschiedener Gasgeschwindigkeit gemacht u. auf die Zus. der Gasphase bei der Geschwindigkeit 0 extrapoliert. — Vf. untersucht das Gleichgewicht  $Cu_2Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2 Cu + 2 HCl$  zwischen 470 u. 950°. Wird  $\log K$  gegen  $1/T$  aufgetragen, so entsteht eine gerade Linie, d. h. Cu u.  $Cu_2Cl_2$  sind in diesem Temperaturbereich ineinander unl. Das bei der Red. erhaltene Cu ist rein, sehr hämmerbar, kristallin. Niedrige Temp. u. langsame Red. begünstigen die Bldg. äquiaxialer Krystalle; bei schneller Red. u. oberhalb 700° entstehen an der Oberfläche haarförmige Aggregate. Für die Änderung der freien Energie  $\Delta F$  bei der Red. von fl. bzw. festem  $Cu_2Cl_2$  zu festem Cu u. gasförmiger  $HCl$  ergibt sich:

$$\Delta F = 14\,325 + 2,07 T \log T - 0,00005 T^2 - 23,31 T$$

$$\text{bzw. } -18\,817 + 2,07 T \log T - 0,00005 T^2 - 29,70 T$$

u. daraus für die molare latente Schmelzwärme des  $CuCl$  — 2,246 Cal., für den F. 430°, für die Bildungswärme des  $CuCl$  bei 25° — 31,280 Cal. u. für die freie Energie der Bldg. des  $CuCl$  bei 25° — 28,435 Cal. — Messungen des Gleichgewichts  $PbCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Pb + 2 HCl$  zwischen 600—950°, z. T. auch nach der stat. Methode, ergeben gleichfalls eine nahezu geradlinige  $\log K - 1/T$ -Kurve; Zunahme des Gesamtdrucks erhöht die  $K$ -Werte jedoch etwas, besonders wenn das Gleichgewicht von der  $Pb$ - $HCl$ -Seite erreicht wird, vielleicht weil dabei die relative Löslichkeit des  $H_2$  in geschmolzenem  $Pb$  wächst. Bei 498° ist die reagierende  $H_2$ -Menge  $< 1\%$  der ursprünglichen, bei 954° ca. 73%; bei genügend hoher Temp. u.  $H_2$ -Überschuß kann  $PbCl_2$  schnell vollständig reduziert werden. Die Änderung der freien Energie bei der Red. von fl.  $PbCl_2$

durch  $H_2$  beträgt  $\Delta F = 37\,995 + 2,07 T \log T - 0,00005 T^2 - 39,52 T$ , die Bildungswärme des  $PbCl_2$  bei  $25^\circ$  — 85,145 Cal. —  $FeCl_2$  wird durch  $H_2$  weniger leicht reduziert als  $Cu_2Cl_2$  u.  $PbCl_2$ . Wird  $\log K$  gegen  $1/T$  aufgetragen, so liegen die Punkte nicht auf einer einzigen Geraden, sondern die Kurve ändert 2-mal die Richtung, was wahrscheinlich mit den magnet. u. allotropen Veränderungen des Fe in diesem Temperaturgebiet ( $700$ — $1000^\circ$ ) zusammenhängt. Die Red. von trockenem  $FeCl_3$  zu  $FeCl_2$  durch  $H_2$  wird bei  $100^\circ$  merklich u. ist bei  $200^\circ$  schnell; zuerst entsteht wahrscheinlich ein eutekt. Gemisch von  $FeCl_2$  u.  $FeCl_3$ , bei höheren Temp. nur Fe. — Die Red. von  $ZnCl_2$  durch  $H_2$  wird bei  $600$ — $725^\circ$  untersucht; unterhalb  $600^\circ$  ist die Rk. kaum merklich.  $ZnCl_2$  ist schwer reduzierbar; bei  $700^\circ$  u. Atmosphärendruck bleiben 97% des angewandten  $H_2$  unverbunden. Für die Red. von fl.  $ZnCl_2$  durch  $H_2$  ist  $\Delta F = 47\,939 + 2,07 T \log T - 0,00005 T^2 - 2,46 T$ ; latente Schmelzwärme des  $ZnCl_2$  — 7,380 Cal.

Die Ergebnisse lassen schließen, daß sich  $Cu_2Cl_2$  u.  $PbCl_2$  ohne Ggw. eines Katalysators durch  $H_2$  in techn. befriedigender Weise reduzieren lassen. Vf. schlägt folgendes Verf. zur Metallgewinnung aus Erzen vor: Chlorierung des Erzes mit  $Cl_2$  u. gleichzeitige Verflüchtigung der gebildeten Chloride; Kondensation der Chloride in 2 Gruppen; Red. der Chloride der 1. Gruppe ( $AgCl$ ,  $Cu_2Cl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $ZnCl_2$  u. a.) durch  $H_2$ ; Behandlung der Chloride der 2. Gruppe ( $ZnCl_2$ ,  $BiCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $S_2Cl_2$  u. a.) teils mit  $H_2$ , teils nach anderen chem. oder metallurg. Methoden; Elektrolyse der HCl zur Rückgewinnung des erforderlichen  $H_2$  u.  $Cl_2$ . — Wenn nur ein Teil der Metalle aus dem Erz entfernt werden soll, z. B. bei gewissen komplexen sulfid. Erzen, kann man statt  $Cl_2$  HCl-Gas verwenden, die gebildeten Chloride verflüchtigen u. wie oben weiter behandeln. *Sphalerit* u.  $Cu_2S$  werden auch bei  $1000^\circ$  durch trockenes HCl oder  $HCl + H_2$  nicht merklich chloriert, während *Bleiglanz* u. *Pyrit* durch HCl-Gas fast vollständig chloriert u. im HCl-Strom als  $PbCl_2$  u.  $FeCl_2$  verflüchtigt werden können. 90% des in Chalcopyrit oder Kupferstein als Sulfid vorhandenen Fe läßt sich durch HCl-Gas in  $FeCl_2$  verwandeln, ohne daß  $Cu_2S$  chloriert wird. Analog verhält sich *NiS* in Cu-Ni-Stein. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 51. 46 Seiten Sep. New York [N. Y.], Columbia Univ.)

KRÜGER.

**Robert B. Corey** und **H. W. Rogers**, *Die Reaktion von „Aluminon“ mit Hydroxyden von Scandium, Gallium, Indium, Thallium und Germanium*. Das von HAMMETT u. SOTTEY (Journ. Amer. chem. Soc. 47. 142; C. 1925. I. 1639) zum Nachweis von Al empfohlene Reagens *Aluminon* bildet mit den Hydroxyden von Sc einen roten Lack, unl. in  $NH_4OH$ , ll. in  $(NH_4)_2CO_3$ ; mit Ga einen Lack, der dem des Al sehr ähnlich ist, unl. in  $NH_4OH$  u. in  $(NH_4)_2CO_3$  erst nach Stehen l.; mit In eine rote Lsg., beständig in Ggw. von  $NH_4OH$ ; wird durch  $(NH_4)_2CO_3$  entfärbt. Tl bildet nur schwer einen Lack mit *Aluminon*, Ge bildet überhaupt keinen stabilen Lack. Läßt man die Lsgg. vor dem Zusatz des  $NH_4OH$  erst einige Zeit mit dem Reagens stehen, so werden die Unterschiede noch deutlicher. Sc läßt sich durch *Aluminon* fast vollständig ausfällen. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 216—17. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.)

E. JOSEPHY.

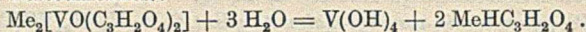
**Andrieux**, *Über eine Methode der Schmelzelektrolyse von Sauerstoffverbindungen. Anwendungen zur Darstellung einiger Metalle und Boride*. Zu Mischungen von  $B_2O_3$  oder Borax mit dem Oxyd oder Sauerstoffsalz werden Salze, die stabile Schmelzen bilden, zugefügt, z. B. Alkalifluoride. In dem früher (Compt. rend. Acad. Sciences 182. 126; C. 1926. I. 1943) beschriebenen App. erhält man bei hoher kathod. Stromdichte kristallisiert oder geschmolzen die Metalle *Pb*, *Zn*, *Cd* u. andere, deren Oxydationswärme kleiner ist als die des Na, z. B. auch *W* u. *Mo*. Bei geringer Stromdichte entstehen meist Boride. Die Boride der Alkalien u. Erdalkalien entstehen bei Anwendung einer Mischung von  $B_2O_3$  u. dem Oxyd u. Fluorid des Metalls. Temp.  $1000$  bis  $1200^\circ$ . (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 91—92.)

R. K. MÜLLER.

**Walter Schramm**, *Zur Kenntnis der Vanadylmalonsäure und ihrer Salze*. Wie

Vf. findet, besitzen die *Vanadylmalonsäure*,  $H_2[VO(C_3H_2O_4)_2]$  u. ihre *Salze* bemerkenswerte Eigentümlichkeiten. Die Krystallwassermoleküle wirken nämlich auf die Lichtabsorption ein u. ändern durch spontanen Austritt oder beim Entwässern zumeist den Farbcharakter der Salze, u. zwar in der Richtung Blau nach Violett u. umgekehrt. Um hier näheren Einblick zu erhalten, stellt Vf. eine große Zahl von Vanadylmalonaten her, welche meist leicht aus dem  $NH_4$ -Salz zu erhalten sind. Bei der Wasserabspaltung zeigen die Vanadylmalonate des Li, Na, Ca, Sr, Ba, Strychnin u. Propylendiamin, sowie der K, Rb, Cs u.  $NH_4$  den Farbwechsel violett-blau, blau-rosa oder violett-rosa. Dagegen geht das blaue Tetrahydrat des  $NH_4$ -Salzes spontan in violettes Trihydrat über. Mitunter ist die Entwässerung auch mit keiner Farbänderung verbunden, so bei den Kaffeidin-, Pyridin- u. Cinchoninsalzen. Diese nehmen das abgespaltene W. an der Luft wieder auf, ein Zeichen dafür, daß die Wasserabgabe ohne Veränderung des Krystallgitters vor sich gegangen ist. Andere Verbb., wie die Guanidin-,  $\gamma$ -Pyridon-, Äthylendiamin-, Ag- u. Tl-Salze geben bei  $80^\circ$  über  $P_2O_5$  kein  $H_2O$  ab. Es zeigt sich, daß die  $H_2O$ -Moll. in den einzelnen Salzen recht verschieden gebunden sein müssen. — Hinsichtlich der Löslichkeit der Vanadylmalonate u. der Haftfestigkeit ihres Krystallwassers sind kaum Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Dagegen scheint das At.- bzw. Mol.-Vol. der Kationen einen gewissen Einfluß auf die Zahl u. Haftfestigkeit der Krystallwassermoleküle zu haben. So ordnen die mit Ag u. Tl, welche ein kleines At.-Vol. besitzen u. auch das Krystallwasser sehr fest halten, vergleichbaren einfachen Ionen, Li, Na,  $NH_4$ , K, Rb u. Cs sich hinsichtlich der Haftfestigkeit ihrer Krystallwassermoll. in der angegebenen Reihenfolge an, d. h. die Bindungsfestigkeit sinkt mit steigendem At.-Vol. Die doppelt geladenen Ionen Pb, Ca, Sr u. Ba besitzen infolge ihres im Vergleich zu den Alkalimetallen geringen At.-Vol. größere Affinität zu Neutralteilen; die Haftfestigkeit ihres Krystallwassers nimmt dementsprechend von Pb zum Ba ab. Auch die organ. Komplexe lassen sich zum Teil in diese Volumbetrachtungen mit einbeziehen.

Der Vanadylmalonsäurekomplex selbst muß recht beständig sein, da sich die Malonsäure mit Gipswasser nicht nachweisen läßt, u. da sich aus dem  $NH_4$ -Salz u. über das wl. Ba-Salz alle anderen Salze u. die freie Säure durch doppelseitige Umsetzung erhalten lassen. Trotzdem zeigen alle Vanadylmalonate in W. mehr oder weniger große Zersetzlichkeit:



Das kolloidale  $V(OH)_4$  wird durch den Luftsauerstoff zu  $V_2O_5$  oxydiert, welches sich beim Erhitzen zusammenballt. Durch Zugabe von  $OH^-$  kann die Zerstörung des Vanadylkomplexes stark beschleunigt werden. Bei  $OH^-$ -Überschuß tritt an Luft rasch Oxydation zu  $V^v$  ein, wobei  $V_2O_5$  u. die entsprechenden  $V^v$ -Salze entstehen. Durch wenig  $OH^-$  können auch grüne Lsgg. erzielt werden, die aus Gemischen von  $V^v$  u.  $V^{IV}$  bestehen. Diese grünen Lsgg. zeigen die Eigentümlichkeit, beim Erhitzen blau zu werden u. beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. Ein Überschuß von Malonsäure drängt die primäre Hydrolyse der Vanadylmalonate zurück. Beim Erhitzen der wss. Lsgg. der Alkalinanadylmalonate zeigt sich die Merkwürdigkeit, daß die Zersetzlichkeit der Lsgg. mit steigendem Mol.-Gew. des gel. Stoffes zunimmt.

Durch Verglühen der Alkali- u. Erdalkalinanadylmalonate, sowie des Tl-Salzes können die entsprechenden *Pyrovanadate*  $Me_4V_2O_7$  erhalten werden. Bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht zeigen die Pyrovanadate der Alkali- u. Erdalkalimetalle dieselbe Farbvertiefung nach braun u. gelb, die sich auch durch bloßes Erhitzen einstellt. Diese Fluoreszenzerscheinung nimmt an Intensität vom Na bis zum Rb zu. Werden die Hydrovanadylmalonate verglüht, so entstehen die entsprechenden *Metavanadate*  $Me_3V_3O_9$ , deren Zersetzlichkeit mit steigendem At.-Gew. der Kationen sinkt. — Elektrolyt. Red. im Überschuß von Malonsäure u. unter Anwendung eines Diaphragmas führt die Alkalinanadylmalonate in *Salze des  $V^{III}$*  über, in grüne, zum Teil schön krystalli-

sierende Stoffe, die den Trioxalatovanadiaten  $\text{Me}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  in Krystallform u. Eigg. stark ähneln. Sie konnten aber nicht rein erhalten werden. — Oxydation in malonsaurer Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder durch Luftsauerstoff führt zu gelben, sehr unbeständigen Lsgg., aus denen sich keine malonsäurehaltigen Krystalle abscheiden. — Seltene Erden, sowie Cu u. die Erdalkalien im Überschuß sind imstande, die Malonsäure aus dem Molekülverbände zu reißen, unter Bldg. von Malonaten. Die schwach bas. Metalle geben anscheinend den Vanadylkomplex nicht.

Versuchsteil. *Ammonium-vanadyl-malonat-tetrahydrat*,  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; zur Darst. des instabilen Tetrahydrates wurden 5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mit 25 g Malonsäure u. etwas W. auf dem Wasserbade erwärmt, bis die  $\text{CO}_2$ -Entw. aufgehört hatte, u. dann portionsweise 12 g Ammonium-meta-vanadat u. etwas W. hinzugegeben; rein blaue, säulenförmige Krystalle. Geht durch spontane Umwandlung unter Zusammenbacken in das stabile violette *Trihydrat* über. Erneute Verss. das Tetrahydrat nochmals rein zu erhalten, schlugen fehl. Beim Erwärmen des Trihydrates mit absol. A. erhält man ein *Monohydrat* von violettstichig-rosa Farbe, welches bei  $80^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  in das *wasserfreie* violette Salz übergeht. An der Luft nimmt dieses wieder W. auf u. gibt ein violettes Monohydrat, hieraus kann durch Erwärmen in A. das rosa Prod. erhalten werden, das aber an der Luft wieder seine ursprüngliche violette Farbe annimmt. Beim Entwässern des violetten Trihydrates neben dem therm. dissoziierenden Chinolinsalz entsteht ein blau gefärbtes Ammonium-vanadylsalz. Dieses zieht an der Luft W. an u. wird zum gleichfarbigen blauen Monohydrat, welches letztere allmählich an der Luft in das violette Salz übergeht oder durch längeres Erhitzen in absol. A. in das rosa gefärbte Salz übergeführt werden kann. — *Ammoniumvanadyl-oxalat-dihydrat*,  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (vgl. KOPPEL u. GOLDMANN, Ztschr. angew. Chem. **36**, 281; C. **1903**. II. 868) wird vom Vf. zum Vergleich hergestellt; 10 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 3 g  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u. 20 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 260 ccm W. werden auf dem Wasserbade in Rk. gebracht. Die stark einzuengende Lsg. ist von zäher Konsistenz u. gibt erst allmählich blaue Krystallmassen. Das *wasserfreie* Salz ist hellgrün. — *Äthylendiamin-vanadyl-malonat-hydrat*,  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; dieses wie die weiteren wl. Vanadylmalonate werden erhalten durch doppelseitige Umsetzung des Ammoniumvanadyl-malonates mit Salzen der entsprechenden Basen in den berechneten Mengenverhältnissen; blau-violettstichige Nadelchen, in W. wl., spaltet bei  $80^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  kein W. ab. — *Propylendiamin-vanadyl-malonat-hydrat*,  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , blaßviolette Nadeln, in W. leichter l. als das en-Salz. Verliert auch bei  $110^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  das W. nur zum Teil; die partiell entwässerte Verb. zieht W. an u. wird zum blaßblauen *Halbhydrat*. — *Guanidin-vanadyl-malonat-hydrat*,  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , rein blaue Krystalle, spaltet bei  $80^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  kein W. ab. —  *$\gamma$ -Pyridon-vanadyl-malonat-hydrat*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , säulenförmige hellblaue Krystalle, wl. in k. W., leichter in h.; spaltet bei  $80^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_4$  kein W. ab, erst nach längerer Zeit geht ein Teil des W. verloren, welches an Luft teilweise wieder aufgenommen wird. — *Piperidin-ammonium-vanadyl-malonat-tetrahydrat*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{H}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , blauviolett; nur dieses Doppelsalz ist zu erhalten, wegen der großen Leichtlöslichkeit des reinen Piperidinsalzes gelang es nicht, dasselbe zur Krystallisation zu bringen; durch andauerndes Erhitzen des Salzes auf  $80^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  wird mit dem Krystallwasser auch Piperidin abgespalten. — *Kaffeidin-vanadyl-malonat-dihydrat*,  $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; feine, hellblaue Nadeln; das W. kann abgespalten werden u. wird an der Luft wieder aufgenommen. — *Silber-vanadyl-malonat-hydrat*,  $\text{Ag}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; blaßviolette, lange Nadeln, in W. wl., in trockenem Zustande lichtbeständig. — *Calcium-vanadyl-malonat-pentahydrat*,  $\text{Ca}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]_2$ ; blaßviolette, verfilzte Nadeln, in h. W. ll. Das *Tetrahydrat* ist hellblau, das *Halbhydrat* stahlblau. Beim wiederholten Verglühen des Salzes bildet sich *Calciumpyrovanadat*,  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; hellgelb. — *Strontium-vanadyl-malonat-pentahydrat*,



Sr[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·5 H<sub>2</sub>O; blaßviolett. *Halbhydrat* u. *I<sup>3</sup>/<sub>4</sub>-Hydrat* sind von blaßblauer Farbe. *Strontiumpyrovanadat*, Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; farblos. — *Baryum-vanadyl-malonat-pentahydrat*, Ba[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·5 H<sub>2</sub>O; blaßblaue, verfilzte Nadeln. *Halbhydrat* u. *wasserfreies Salz* gleichfalls blaßblau. Das *Hexahydrat* ist rein nur erhältlich über die freie Vanadylmalonsäure; blaßviolette Nadeln; leichter l. als das Pentahydrat; instabil. *Baryumpyrovanadat*, Ba<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; farblos. — *Thallium-vanadyl-malonat-hydrat*, Tl<sub>2</sub>·[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O; indigoblaue Krystalle, wl. in k. W., in h. W. Zers. Beim Erhitzen schm. es zu einer krystallinen. hellgelb erstarrenden M., dem *Thalliumpyrovanadat*, Tl<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — *Blei-vanadyl-malonat-hexahydrat*, Pb[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·6 H<sub>2</sub>O; aus Bleinitrat, feine blaßviolette Nadeln, welche beim Erhitzen unter W. fleischfarben werden. Das *I<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Hydrat* u. das *2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Hydrat* sind blaßblau.

Werden 6 g Ba[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·5 H<sub>2</sub>O mit 0,3 g Malonsäure in 600 ccm W. auf dem Wasserbade gel. u. das Ba mit 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt, so erhält man eine Lsg. der freien *Vanadylmalonsäure*, H<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]x H<sub>2</sub>O. Beim Eindampfen der Lsg. resultiert ein zäher blauer Lack, der schließlich hornartig erstarrt; nach mehrfachem Waschen mit absol. A. u. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wies die Analyse der hygroskop. Substanz auf eine *Divanadylmalonsäure*, H<sub>2</sub>[(VO)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O oder 2 H<sub>2</sub>O; bei 200° noch keine Zers., gibt mit der berechneten Menge (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein hellblaues, luftbeständiges *NH<sub>4</sub>-Salz* mit 7 H<sub>2</sub>O, welches bei 80° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entwässert werden kann u. dann stahlblaue Farbe annimmt. An der Luft wird wieder W. aufgenommen, ohne aber daß ein gewichtskonstantes Salz zu erhalten ist. — *Triphenylguanidin-vanadyl-malonat*, (C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]; dieses wie die weiteren Vanadylmalonate werden erhalten über die freie Vanadylmalonsäure, d. h. aus dem Ba-Salz u. der berechneten Menge eines Salzes der entsprechenden Base; hellblaue Krystalle, in k. W. unl., in absol. A. wl., beim Erwärmen der Lsg. Zers. — *Pyridin-vanadyl-malonat-dihydrat*, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·2 H<sub>2</sub>O; blaßviolette, verfilzte Nadeln, in W. ll. Das *wasserfreie Salz* ist von gleicher Farbe, an der Luft wird das abgespaltene W. wieder aufgenommen. — *Chinolin-vanadyl-malonat-dihydrat*, (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·2 H<sub>2</sub>O; blaßblaue Nadeln, in W. ll.; das Chinolin ist nicht sehr fest gebunden, schon bei 80° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tritt es aus, bei 100° völlige Zers. — *Cinchonin-vanadyl-malonat-2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Hydrat*, (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·2,5 H<sub>2</sub>O; hellblau, feinkrystallin; unter k. W. allmählich Zers., l. in verd. A. Das *wasserfreie Salz* ist leuchtend blau, das abgespaltene W. wird langsam wieder aufgenommen. Mol.-Gew.-Best. nach RAST. — *Strychnin-vanadyl-malonat-pentahydrat*, (C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·5 H<sub>2</sub>O; aus der freien Base in alkoh. Lsg., blaßviolette Nadelchen. Das *Monohydrat* ist hellblau-grünstichig, das abgespaltene W. wird langsam wieder aufgenommen. — *Lithium-vanadyl-malonat-pentahydrat*, Li<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·5 H<sub>2</sub>O; violettstichig-blaue Krystalle. Beim Verglühen entsteht das *Lithiumpyrovanadat*, Li<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, blaßgelblich. Das *Halbhydrat* ist von stahlblauer Farbe, das abgespaltene W. wird an der Luft wieder aufgenommen u. noch mehr. — *Natrium-vanadyl-malonat-dihydrat*, Na<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·2 H<sub>2</sub>O; violettstichig-blaßblaue Krystalle, wasserärmere Prodd. sind von rein blauer Farbe. Beim vorsichtigen Erhitzen im Luftbade entsteht das *Natriumpyrovanadat*, Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, farblos. — *Kalium-vanadyl-malonat-tetrahydrat*, K<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4 H<sub>2</sub>O; blaue, rhomb. Krystalle; das *wasserfreie Salz* ist rosa, an der Luft zieht es das abgespaltene W. wieder an. Beim Glühen wird das *Kaliumpyrovanadat*, K<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, erhalten, farblos, hygroskop. Das K-Salz besitzt die Fähigkeit, Malonsäure in verschiedener Menge anzulagern; beim Erhitzen dieser Verbb. mit absol. A. wird die gesamte angelagerte Malonsäure u. nur 3,5 Moll. Krystallwasser abgespalten, es bildet sich ein rosa *Halbhydrat*, das aber eventuell als das Anhydrid anzusprechen ist. — *Rubidium-vanadyl-malonat*, Rb<sub>2</sub>[VO(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]; rosa Stäbchen, in W. ll.; beim Einengen einer wss. Lsg. krystallisiert blaues *Trihydrat* aus, das an der Luft verwirrt; beim Verglühen entsteht das *Rubidiumpyrovanadat*, Rb<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, weiße Krystallmasse. Das Rb-Salz vermag wie das K-Salz Malonsäure anzulagern. — *Cäsium-vanadyl-malonat*,

$\text{Cs}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ ; rosa Nadeln; beim Lösen in wenig W. ohne Erwärmen u. sich selbst überlassen krystallisiert das blaue *Trihydrat* aus, verwittert schnell. Das *Cäsium-pyrovandat*,  $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_7$ , stellt eine sehr hygroskop., weiße Krystallmasse vor.

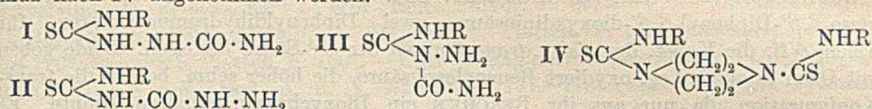
*Kalium-hydro-vanadyl-malonat*,  $\text{KH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , wahrscheinlich  $2\text{H}_2\text{O}$ ; aus Baryum-vanadyl-malonat u. Kaliumhydrosulfat, leuchtend hellblaue Kryställchen, verändert sich beim Erhitzen mit absol. A. nicht. Beim Vers. entsprechende Na- u.  $\text{NH}_4$ -Salze zu gewinnen, wurden nur nicht krystallisierbare blaue Lacke erhalten. — *Rubidium-hydro-vanadyl-malonat*,  $\text{RbH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , wahrscheinlich  $4\text{H}_2\text{O}$ , ließ sich nicht ganz rein erhalten, hellblaue Krystallnadelchen. — *Cäsium-hydro-vanadyl-malonat*,  $\text{CsH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ; aus Cäsiumvanadylmalonat u. freier Vanadylmalonsäure u. Fälln mit absol. A., hellblau, nicht rein erhalten. — *Kalium-trimalonato-vanadiat*,  $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ; 11,7 g Ammoniummetavanadat werden mit 20,7 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhitzt, bis sämtliches  $\text{NH}_3$  entwichen ist, 50 cem W. u. 34 g Malonsäure zugegeben u. mit Tondiaphragma, das eine verd. Malonsäurelsg. enthält, sofort bei 14 V elektrolysiert. Unter starker Gasentw. schlägt die Farbe nach grün um, der Endpunkt der Red. ist erreicht, wenn absol. A. aus der Lsg. einen smaragdgrünen, krystallin. erstarrenden Lack ausfällt. Rein konnte die Verb. nicht erhalten werden. — *Ammonium-trimalonato-vanadiat*,  $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , durch Elektrolyse einer Lsg. von 15 g  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 5 g Malonsäure u. 2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 15 cem W. bei 10—12 V; smaragdgrüne Krystalle, die aber nicht rein zu erhalten waren. Die Darst. eines entsprechenden Li-Salzes scheiterte an seiner zu großen Löslichkeit. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161. 231—86. Breslau, Univ.) ULMANN.

**Kin'ichi Someya**, *Über die Farbe der Chromo-, Vanado- und dreiwertigen Uranionen.* (Vgl. S. 2347.) Nach erneuter Beschreibung der bei seinen analyt. Arbeiten angewandten Amalgamreduktionsmethode bringt Vf. einige hierbei beobachtete Farbenercheinungen. Werden 20 cem 0,1-n. *Uranylsalzlsg.* mit 5 cem 0,5-n. HCl unter  $\text{CO}_2$  im Amalgamreduktor k. geschüttelt, so geht die gelbe Farbe der Lsg. über grün in tiefes Purpurrot über. Bei Wasserzusatz nimmt die Farbe schnell ab u. in größerer Verdünnung hat die Lsg. nur noch einen dunkelgrünen Farbton. Dem BEERSchen Gesetz wird nicht gefolgt. Auf Zusatz von KCNS tritt merbliche Vertiefung der Farbe ein, HCl konz. bewirkt Wiederhervortreten der purpurroten Farbe. Aus diesen Erscheinungen schließt Vf., daß die purpurrote Farbe der  $\text{U}^{III}$ -Lsgg. einem Komplex wie  $[-\text{UCl}_x]$  ( $x > 3$ ) zukommt. — Werden 10 cem einer 0,0227-n. *Ammoniumvanadat-lsg.* im Amalgamreduktor nach Zusatz verd. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  k. geschüttelt, so wird die Lsg. schön purpurviolett. Beim Verdünnen mit 70 cem W. verblaßt die Farbe. Das BEERSche Gesetz trifft auch hier nicht zu. Auf Zusatz von KCNS oder konz. HCl tritt die Farbe merklich wieder auf. Vf. nimmt als Ursache der purpurvioletten Farbe der *Vanadosalzlsg.* einen Komplex wie  $[-\text{VCl}_x]$  ( $x > 2$ ) an. — Werden 10 cem einer  $\frac{1}{600}$  Mol *Kaliumbichromatlsg.* reduziert u. 20 cem W. zugegeben, so wird die Lsg. fast farblos. Auf Zusatz von KCNS färbt sich die Lsg. merklich tiefer blau, eine Farbe, welche die der konz. Lsg. des einfachen Chlorides ist. Vf. schließt aus seinen Verss. mit der *Chromosalzlsg.*, daß das einfache  $\text{Cr}^{II}$ -Ion farblos oder fast farblos ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161. 46—50. Sendai [Japan], Univ.) ULMANN.

## D. Organische Chemie.

**L. Rosenthaler**, *Versuche mit Senfölen.* II. (Vgl. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 262. 126; C. 1924. II. 624.) Äquivalente Mengen Semicarbazid u. Senföl geben wohlkrystallisierende Verbb., deren Konst. I, II oder III sein konnte. N-Bestst. nach VAN SLYKE zeigten jedoch, daß stets mehr N als für  $2\text{NH}_2$  berechnet, entwickelt wurde. (Angriff auf NH-Gruppe?) I u. II sind also auszuschließen. Ebenso die Annahme einer Mol.-Verb., da nie Zerfall oder Bldg. von Phenylthioharnstoff

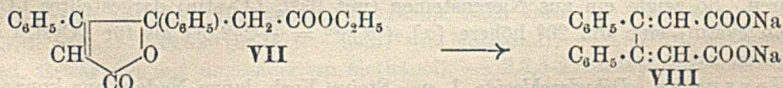
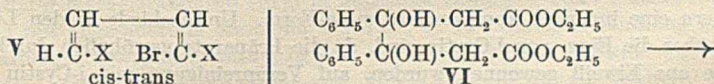
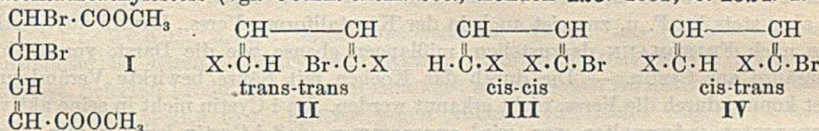
mit  $\text{NH}_3$  beobachtet wurde. Die Bindung erfolgt also mittels der  $\text{NH}$ -Gruppe nach III (Unterschied von  $\text{CO}$ -Verbb.!) — Die Konst. der mit *Piperazin* entstehenden Verbb. muß nach IV angenommen werden.



**Versuche.** Die Verbb. mit Semicarbazid entstehen allmählich in der Kälte beim Schütteln der Komponenten (Hydrochlorid +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). *Allylsenfölsemicarbazid*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_4\text{S}$ , Blättchen aus verd. A., F. 195—196°. Wl. in Chlf., Ä., ll. in h. Methanol, A. u. h. W. Wss.  $\text{AgNO}_3$  zers. allmählich in der Kälte ( $\text{Ag}_2\text{S}$ -Nd.). Mit  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. Nd., der sich erst l., bei weiterem Zusatz aber bleibt. Alkal. Pb-Acetat zersetzt beim längeren Erhitzen unter Auftreten eines isonitrilähnlichen Geruchs u. PbS-Nd. Mit Br-W. zunächst verschwindend, auf weiteren Zusatz bleibender Nd. — *Phenylsenfölsemicarbazid*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_4\text{S}$ , Prismen, F. 203—204°. Wl. in Chlf. u. Ä., ll. in h. Methanol, A. u. h. W. — Verbb. der Senföle mit Piperazin entstehen unter Wärmeentw. beim Schütteln von 2 Moll. des ersteren mit der konz. wss. Lsg. von 1 Mol. Piperazin. — *Äthylsenfölpiperazin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ , Prismen, F. 219°. Wl. in Ä. u. k. Chlf., ll. in h. Methanol u. A., swl. in sd. W. Gesätt. wss. Lsg. + ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ :  $\text{Ag}_2\text{S}$ , mit  $\text{HgCl}_2$  Trübung; mit Br-W. kein Nd. — *Allylsenfölpiperazin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ , Prismen, F. 156°. Wl. in Ä., ll. in Chlf., A. Aus h. W. umkrystallisierbar. — *Phenylsenfölpiperazin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ , kleine Nadeln. Beim Erhitzen Zers. (Beginn ca. 255°, völlig bei ca. 260°). Swl. in W. u. den üblichen organ. Lösungsm., l. in Pyridin. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 111—14.)

HARMS.

**Ernest Harold Farmer und Walter Mark Duffin, Mucon- und Hydromucon-säuren.** IV. *Geometrische Form und Reduzierbarkeit.* (III. vgl. Journ. chem. Soc., London 123. 3324; C. 1924. I. 894.) Zwölf Verbb. der Muconsäurereihe wurden auf ihre Reduzierbarkeit untersucht. I. Monohalogenierte Muconester. Trans-trans-Muconsäuremethylester liefert mit Br zwei stereoisomere Bromide (I), welche beide mit Zn reduziert die ursprüngliche Verb. zurückbilden. Bei der Behandlung mit organ. Basen entstehen jedoch drei verschiedene Monobrommuconester (II—IV), das theoret. mögliche vierte Isomere V ließ sich nicht fassen. Vf. leiten die Konfigurationen aus der Herkunft, Leichtigkeit der *Amidblg.*, Löslichkeit u. Reduzierbarkeit der drei Verbb. ab. II gibt mit Zn-A. reduziert trans-trans-Muconsäuremethylester, mit Zn-Eg.  $\Delta\beta$ -Dihydromuconsäuremethylester, III wird nicht angegriffen u. IV wird von Zn-A. nicht, von Zn-Eg. jedoch zu  $\Delta\beta$ -Dihydromuconester reduziert. II. Dihalogenierte Muconester. Die drei Formen des  $\alpha, \alpha'$ -Dibrommuconsäureäthylesters (vgl. Journ. chem. Soc., London 123. 2531; C. 1924. I. 293)



geben mit Zn-Eg. reduziert Dihydromuconester, ebenso auch die zwei  $\alpha, \alpha'$ -Dichlormuconester, Zn-A. wirkt nicht ein. III. Muconester. trans-trans- u. cis-cis-Mucon-

säuremethylester werden von Zn-Eg. so langsam reduziert, daß ein Unterschied nicht festzustellen ist, Pd-H<sub>2</sub> liefert in beiden Fällen Adipinester. IV.  $\beta, \beta'$ -Diphenylmuconester. BESCHKE (LIEBIGS Ann. **384**. 143; C. **1911**. II. 1452) erhielt aus meso- $\beta, \beta'$ -Diphenyl- $\beta, \beta'$ -dioxyadipinsäure zwei Diphenyldihydromuconsäuren, für welche Vff. die Konst. der *cis*- u. *trans*-Formen der  $\Delta\beta$ -Säure beweisen. Beide geben mit Ozon in alkal. Lsg. oxydiert Benzoylessigsäure, die höher schm. besitzt die *trans*-Konfiguration, da nur aus ihr BESCHKE ein Dioxychrysen erhalten konnte. Er erhielt ferner ein Na-Diphenylmuconat (VIII) aus dem Dehydrierungsprod. VII des meso-Dioxyesters VI, aus welchem sich über das Ag-Salz *Diphenylmuconsäurediäthylester* vom F. 72° gewinnen läßt. Beide Oxyester (meso- u. rac. Form, l. c.) geben unter milden Bedingungen dehydriert zwei Formen des Diphenylmuconesters, von welchen die aus dem rac. Ester abgeleitete nach kurzem Aufbewahren in eine dritte, mit BESCHKES Ester ident. Form übergeht.

Versuche. Aus *trans-trans*-Muconester in Chf. mit Br *Muconsäuremethylesterdibromid*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (I), zwei Formen, welche durch Fraktionieren aus A. oder PAe. getrennt werden können. a) kurze Prismen vom F. 104—105°, u. b) kristallin. Pulver vom F. 50°. Die Dibromide geben mit äth. Lsgg. von Diäthylamin drei  $\alpha$ -*Brommuconsäuremethylester*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br: a) aus dem Bromid, F. 50°, ein homogenes Prod., aus A. oder PAe. F. 89° (II); aus dem Dibromid, F. 104—105°, ein Gemisch: durch Fraktionieren b) ein Ester, aus A. F. 68° (III), u. c) ein Ester, aus A. F. 55° (IV). Mit wss. konz. NH<sub>3</sub> entstehen: *trans-trans*-Amid, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus W. F. 235°; *cis-cis*-Amid, F. 197°, u. *cis-trans*-Amid, F. 156°. Der *trans-trans*- $\alpha$ -Brommuconester liefert mit Zn-Eg. reduziert  $\Delta\beta$ -*Dihydromuconsäuremethylester*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus PAe. F. 16°. Die analoge Red. des  $\alpha, \alpha'$ -Dibrommuconesters liefert  $\Delta\beta$ -*Dihydromuconsäureäthylester*, F. ca. 2°. Die meso- u. rac. Dioxyadipinester (BESCHKE, l. c.) geben mit der berechneten Menge PBr<sub>3</sub> 24 Stdn. aufbewahrt: ersterer  $\beta, \beta'$ -*Diphenylmuconsäureäthylester*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus Bzl. oder A. F. 136°, letzterer eine zweite Form desselben, aus Bzl. F. 174°. Diese Form liefert nach 45 Min. aus A. umkrystallisiert den Ester vom F. 72° von BESCHKE. Die beiden stabilen Ester geben mit Alkali verseift u. mit Na-Amalgam reduziert: a) der Ester F. 136° *cis*- $\beta, \beta'$ -*Diphenyl- $\Delta\beta$ -dihydromuconsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus W. F. 195°, u. b) der Ester F. 72° neben der *cis*-Verb. *trans*- $\beta, \beta'$ -*Diphenyl- $\Delta\beta$ -dihydromuconsäure*, aus A. F. 297°. Die *Äthylester* zeigen aus A. die FF. 56 u. 86°. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 402—12. London, Imp. Coll.) TAUBE.

Ross Aiken Gortner und Walter F. Hoffman, *Schwefel in Eiweißstoffen*. III. *Derivate von l- und i-Cystin*. (II. vgl. HOFFMAN, Journ. biol. Chemistry **65**. 251; C. **1926**. I. 145.) Durch Kochen von *l-Cystin* mit 20%ig. HCl entsteht das *i-Cystin*, von dem mehrere Derivv. dargestellt u. mit denen des *l-Cystins* verglichen wurden. In allen Fällen hatten die Derivv. beider Formen dieselbe empir. Formel, unterschieden sich aber stets im F. u. zumeist auch in der Krystallform. Verss., Taurin aus Cystinsäure nach FRIEDMANN darzustellen, mißlangen ebenso wie die Darst. von Dithiomilchsäure aus Cystin. — Die durch das Kochen mit Säure bewirkte Veränderung selbst konnte durch die Verss. nicht erkannt werden. Da *i-Cystin* nicht in seine aktiven Komponenten aufzuspalten war, wird angenommen, daß *i-Cystin* keine racem. Verb. ist, sondern eine innerlich kompensierte meso-Form. Unterschiede in den Literaturangaben über die Eigg. von *l-Cystin* sind, da die Präparate gewöhnlich durch Säurehydrolyse aus Eiweiß gewonnen wurden, auf Verunreinigung mit *i-Cystin* zurückzuführen. So zeigte ein aus Nierensteinen (mit 93% *l-Cystin*) dargestelltes *l-Cystin* („Stein“cystin) eine um 20° höhere  $[\alpha]$ , ( $[\alpha]_D^{20} = -242,6^\circ$ ) als für *l-Cystin* sonst angegeben ist.

Versuche. *Dihydrochloride*, *l-* u. „Stein“-Verb. lange Nadeln aus konz. HCl, *i*-Verb. diamantartige Krystalle. — *Cystinsäure*, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>NS, durch Ausfällung mit A. aus W.; *l*-Verb. mkr. Nadeln; *i*-Verb. Platten. — *Diphenacyl ester*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>NS;

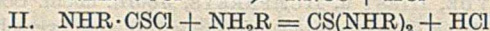
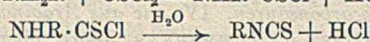
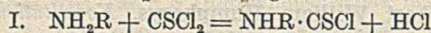
l-Verb. aus 40%ig. A. Nadeln oder Prismen, F. 203—204° (unkorr.); i-Verb. Platten, F. 210°. — *Tetracarbothoxyzystine*,  $C_{18}H_{28}O_{12}N_2S_2$ ; l-Verb. aus Butylalkohol braune Krystallmasse, F. etwa 63°; i-Verb. graues Pulver, F. etwa 64°. — *Dibenzoylcystine*,  $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2$ ; l-Verb. Nadeln, F. 181°; i-Verb. Platten, F. 168° (unscharf), erweicht bei 120°; Steinverb. Platten, F. 160°. — *Cystindiäthylesterdihydrochloride*,  $C_{10}H_{20}N_2O_4S_2 \cdot 2HCl$ ; l-Verb. aus absol. A. u. Ä. Nadeln, F. 177—178° (Zers.); i-Verb. Prismen, F. 169—170° (Zers.), leichter l. in Ä. u. schwerer l. in absol. A. als die l-Verb. — *Di- $\beta$ -Naphtholsulfonocystine*,  $C_{26}H_{24}O_8N_2S_4 \cdot 2H_2O$ ; l-Verb. aus verd. A. mkr. Nadeln oder auch Prismen, F. 203—204°; i-Verb. F. 215° (Gasentw.). Bei dem Vers., nach ABDERHALDEN  $\beta$ -Naphtholsulfonocystin in Ggw. von  $NH_3$  darzustellen, wurde stets  $\beta$ -Naphtholsulfonamid, F. 213—214°, erhalten, ebenso bei der i-Verb. Wahrscheinlich lag auch bei ABDERHALDEN das Amid vor. — *Cystinphenylisocyanate*,  $C_{20}H_{22}O_6N_4S_2$ , l-Verb. aus verd. A. Nadeln, F. 148—149°; i-Verb. lange Nadeln, F. 181°; Stein-Verb. Platten, F. 132 bis 133°. Die i-Verb. bildet weniger leicht Gele als die l-Verb. — *Cystinphenylhydantoin*,  $C_{20}H_{18}O_4N_4S_2$ ; durch Kochen der Isocyanate mit 10%ig. HCl, l-Verb. aus A. Nadeln, F. 122—123; i-Verb. aus A. tyrosinähnliche Krystalle, F. 166°; Stein-Verb. Nadeln, F. (scharf) 112°, erweicht bei 105°. — *Cysteine* (durch Red. mit Sn u. HCl), l-Verb. ohne definierte Krystallform; mit NaOH u. Na-Nitroprussid violettrote Farbe, mit  $CuSO_4$  schnell verschwindende blaue Farbe, mit  $FeCl_3$  bald verschwindende Purpurfarbe; i-Verb. Platten, gibt dieselben Farbrkk. wie die l-Verb., spaltet aber mit NaOH ungleich schwerer S ab. — *Benzylcysteine*,  $C_{10}H_{13}O_2SN$ , l-Verb. aus h. W. Nadeln, F. 213° (Bräunung u. Gasentw.), wasserfrei; i-Verb. Platten, F. 190° (Bräunung u. Gasentw.); enthält 2 Moll. Krystallwasser. (Journ. Biol. Chemistry 72. 433—48.) LOHM.

**John Pryde und Robert William Humphreys**, *Konstitutionsstudien an den von Zuckern abgeleiteten Monocarbonsäuren*. IV. Die aus Arabinose erhaltenen isomeren Lactone. (III. vgl. PRYDE, HIRST u. HUMPHREYS, Journ. chem. Soc., London 127. 348; C. 1925. I. 2369.) 2,3,4-Trimethylarabonolacton wurde aus 2 verschiedenen Derivv. der Arabinose, nämlich aus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Trimethylmethylarabosid, dargestellt. Ein direkter Beweis für die Ringstruktur der  $\beta$ -Form lag bisher nicht vor; aus der Oxydation zu dem auch aus der  $\alpha$ -Form erhaltenen Lacton ergibt sich die gleiche (Amylenoxyd-) Ringstruktur wie für die  $\alpha$ -Form. — Das isomere 2,3,5-Trimethylarabonolacton wurde durch Synthese der gemischten Methyl- $\gamma$ -araboside, Methylierung, Hydrolyse u. Oxydation mit HBr u. Br oder durch Oxydation von Arabinose mit Brom u. nachfolgender Methylierung erhalten; die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate sind ident., aber vom 2,3,4-Trimethylarabonolacton verschieden; der Übergang vom 1,5-Ring zum 1,4-Ring ändert die Natur der erhaltenen Derivv. — Die  $\gamma$ -Derivv. der Arabinose erfahren leicht eine Kondensation zu Dipentosidderivv., worüber später berichtet werden soll.

**Versuche.** 2,3,4-Trimethylarabonolacton. Darst. aus Trimethyl- $\alpha$ -methylarabosid ist bereits beschrieben (PRYDE, HIRST u. HUMPHREYS, l. c.); spätere Darstst. lieferten Prodd. mit höheren Anfangs-, aber gleichen Enddrehwerten. (Anfangs +176°, Ende +21,4 bzw. +21,95° gegen Anfang 145°, Ende +22,4°). Darst. aus Trimethyl- $\beta$ -methylarabosid ( $[\alpha]_D$  in Methanol Anfang +26,17°, Endwert nach Erwärmen mit angesäuertem Methanol +151,6°; F. 46°) durch Behandlung mit HBr u. Br. Farbloser, beweglicher Sirup,  $[\alpha]_D$  in W. +178,3°, nach 24 Stdn. +21,5° (Gleichgewicht). — *Trimethylmethyl- $\gamma$ -arabosid*. Durch Methylierung von Methyl- $\gamma$ -arabosidgemisch mit NaOH u. Dimethylsulfat. Sirup, nach Dest. im Hochvakuum  $n_D^{15,5} = 1,4370$ ;  $[\alpha]_D = -33,62^\circ$  (in W.);  $-34,37^\circ$  (in Methanol);  $-56,33^\circ$  (in Methanol nach 5-std. Erwärmen mit angesäuertem Methanol). — 2,3,5-Trimethylarabonolacton. Aus Trimethylmethyl- $\gamma$ -arabosid mit Br u. HBr. Sirup,  $K_p, 2$  115°,  $n_D^{17} = 1,4452$ ; erstarrt zu Krystallen, F. 29°. Darst. ferner durch Oxydation von l-Arabinose mit Bromwasser, Überführung in das Lacton ( $[\alpha]_D = -62^\circ$ ), Methylierung zum Trimethyl-

arabonsäuremethylester [Kp., 100—105°,  $n_D^{15} = 1,4396$ ,  $[\alpha]_D = -8,4^\circ$  (in W.)] u. Hydrolyse mit Barytwasser bei 85°. Farblose Fl., Kp., 106°,  $n_D^{15} = 1,4452$ , erstarrt zu Krystallen, F. 30°.  $[\alpha]_D = -43,05^\circ$  (in W., Anfangswert),  $-35,5^\circ$  bzw.  $-25,46^\circ$  (nach 7 bzw. 20 Tagen).  $[\alpha]_D$  der freien Säure ca.  $-2^\circ$ . — Beweis für die gleichzeitige Bldg. von Amylen- u. Butylenoxydformen von Arabinosederivv. Das krystallin.  $\alpha$ -Methylarabinosid aus l-Arabinose u. saurem Methanol gibt bei Methylierung u. Oxydation  $\alpha$ -2,3,4-Trimethylarabonolacton. Die Mutterlauge vom  $\alpha$ -Methylarabinosid gibt beim Eindampfen u. Methylieren mit NaOH u. Dimethylsulfat u. PURDIES Reagens ein Trimethylmethyl- $\gamma$ -arabinosid enthaltendes Prod.,  $[\alpha]_D = -15^\circ$  (in W.), woraus durch Hydrolyse u. Oxydation 2,3,5-Trimethylarabonolacton, F. 29°,  $[\alpha]_D = -42,4^\circ$ . (Journ. chem. Soc., London 1927. 559—65. Cardiff, Welsh National School of Medicine.) OSTERTAG.

George Malcolm Dyson, Herbert John George und Robert Fergus Hunter, *Der hindernde Einfluß von Substituenten in chemischen Reaktionen. I. Die Reaktionsfähigkeit der Amingruppe in substituierten Arylaminen.* (Vgl. DYSON, GEORGE u. HUNTER, Journ. chem. Soc., London 1926. 3041; C. 1927. I. 1000.) Ein primäres Amin kann mit Thiocarbonylchlorid nach I unter Bldg. eines Thiocarbamylchlorides u. weiter mit W. zum Thiocarbimid reagieren oder bei Anwesenheit hindernder Gruppen das primär entstehende Thiocarbamylchlorid mit einem zweiten Mol. desamins ein s-Diarylthiocarbamid (II) bilden. Vff. wenden die Rk. qualitativ auf eine große Zahl von Verbb. an u. teilen die betreffenden Amine in solche ein, die leicht nach I reagieren, solche, die verzögert reagieren, solche, die Thiocarbamide bilden u. schließlich solche, die überhaupt nicht reagieren.



Versuche. I. Leichte Thiocarbimidbildung. Thiocarbonylchlorid wurde bei 15° durch heftiges Tubinieren in W. suspendiert u. das in Chlf. gel. Arylamin zugegeben. Nach 15 Min. wurde das gebildete Thiocarbimid aus dem Chlf. isoliert. Aus diesem wurden die Arylthiocarbamide mit alkoh.  $\text{NH}_3$  u. die s-Diarylthiocarbamide mit 1 Mol. des entsprechenden Arylamins hergestellt. *m*-Xylyl-2-thiocarbimid,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$ , Kp.<sub>760</sub> 247°; *m*-Xylyl-2-thiocarbamid,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ , aus A. F. 190°; *Di*-*m*-xylyl-2-thiocarbamid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ , F. 208°; *o*-Xylyl-3-thiocarbimid, Kp.<sub>760</sub> 262—263°; *o*-Xylyl-3-thiocarbamid, aus A. F. 182°; *o*-Anisylthiocarbimid,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONS}$ , Kp.<sub>760</sub> 266—267°; *o*-Anisylthiocarbamid,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ , F. 148—149°; *s*-*Di*-*o*-anisylthiocarbamid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 134°; *m*-Anisylthiocarbimid, Kp.<sub>760</sub> 267°; *m*-Anisylthiocarbamid, F. 160°; *s*-*Di*-*m*-anisylthiocarbamid, F. 126°; 2,5-Dimethoxyphenylthiocarbimid, F. 32°; 2,5-Dimethoxyphenylthiocarbamid,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 161°; *s*-*Di*-2,5-dimethoxyphenylthiocarbamid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , F. 127°; 3,4-Dimethoxyphenylthiocarbimid,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ ; 3,4-Dimethoxyphenylthiocarbamid, F. 234°; *s*-*Di*-3,4-dimethoxyphenylthiocarbamid, F. 140°; *o*-Äthoxyphenylthiocarbimid,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ONS}$ , Kp.<sub>760</sub> 273—275°; *o*-Äthoxyphenylthiocarbamid,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ , F. 126°; *s*-*Di*-*o*-äthoxyphenylthiocarbamid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 125°; *m*-Äthoxyphenylthiocarbimid, Kp.<sub>760</sub> 278°; *m*-Äthoxyphenylthiocarbamid, F. 167°; *s*-*Di*-*m*-äthoxyphenylthiocarbamid, F. 115°. Bei den *p*-Äthoxyverbb. zeigt das Carbimid F. 76°, das Carbamid F. 176° u. das Dicarbamid F. 171°. *o*-Carbäthoxyphenylthiocarbimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ , Kp.<sub>1</sub> 150—151°; *o*-Carbäthoxyphenylthiocarbamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 300—305°; *s*-*Di*-*o*-carbäthoxyphenylthiocarbamid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , Zers. ohne F.; *m*-Carbäthoxyphenylthiocarbimid, Kp.<sub>10</sub> 152°; *m*-Carbäthoxyphenylthiocarbamid, F. 294—295°; *s*-*Di*-*m*-carbäthoxyphenylthiocarbamid, Zers. ohne F.; *p*-Carbäthoxyphenylthiocarbimid, F. 58°; *p*-Carbäthoxyphenylthiocarbamid, F. 159°; *s*-*Di*-*p*-carbäthoxyphenylthiocarbamid, F. 165°; *p*-Dimethylaminophenylthiocarbimid,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ , F. 67°; *p*-Dimethylaminophenylthiocarb-

amid,  $C_9H_{13}N_3S$ , F. 190°; *p*-Acetylphenylthiocarbimid,  $C_9H_7ONS$ , F. 76°; *p*-Acetylphenylthiocarbamid,  $C_9H_{10}ON_2S$ , F. 215° (Zers.); *s*-Di-*p*-acetylphenylthiocarbamid,  $C_{17}H_{16}O_2N_2S$ , F. 198°. II. Verzögerte Thiocarbimidbildung. Die Rk. wurde wie bei I. ausgeführt, jedoch 30 Min. gerührt. *m*-Cyanphenylthiocarbimid, stechend riechendes Öl, zers. sich bei 250°. *m*-Cyanphenylthiocarbamid,  $C_8H_7N_3S$ , F. 137°; *s*-Di-*m*-cyanphenylthiocarbamid,  $C_{15}H_{10}N_4S$ , aus A. F. 144°; *p*-Cyanphenylthiocarbimid,  $C_8H_4N_2S$ , aus A. F. 45°; *p*-Cyanphenylthiocarbamid, aus verd. A. F. 169°; *s*-Di-*p*-cyanphenylthiocarbamid, F. 171°. 2,5-Dicyanphenylthiocarbimid,  $C_8H_3N_3S$ , Zers. ohne F.; 2,5-Dicyanphenylthiocarbamid, F. 228°; *o*-Bromphenylthiocarbimid, Kp.<sub>770</sub> 257°; *o*-Bromphenylthiocarbamid,  $C_7H_7N_2BrS$ , aus A. F. 125°; *s*-Di-*o*-bromphenylthiocarbamid,  $C_{13}H_{10}N_2Br_2S$ , F. 157°; 2,5-Dibromphenylthiocarbimid,  $C_7H_3NBr_2S$ , Kp. 240°, F. 17—18°; 2,5-Dibromphenylthiocarbamid,  $C_8H_6N_2Br_2S$ , F. 130°; *s*-Di-2,5-dibromphenylthiocarbamid,  $C_{13}H_8N_2Br_4S$ , aus verd. A. F. 154°. *o*-Jodphenylthiocarbimid, F. 39°; *o*-Jodphenylthiocarbamid,  $C_7H_7N_2JS$ , aus A. F. 157°; *s*-Di-*o*-jodphenylthiocarbamid, aus verd. A. F. 164° (Zers.); *m*-Jodphenylthiocarbimid,  $C_7H_7NJS$ , F. 46°; *m*-Jodphenylthiocarbamid, F. 160° (Zers.); 3,5-Dibrom-*o*-tolylthiocarbimid,  $C_8H_8NBr_2S$ , aus verd. A. F. ca. 25°, Kp. 280°; 3-Nitro-*o*-tolylthiocarbimid,  $C_8H_8O_2N_2S$ , aus Eg. F. 69°; 2-Nitro-4-äthoxyphenylthiocarbimid,  $C_9H_8O_3N_2S$ , aus Eg. F. 78°; 2-Nitro-4-äthoxyphenylthiocarbamid,  $C_9H_{11}O_3N_2S$ , aus A. F. 177°. III. Thiocarbamidbildung. *s*-Di-3,5-dinitrophenylthiocarbamid,  $C_{13}H_8O_8N_6S$ , aus PAE.-Eg. F. 160°; *s*-Di-*o*-carboxyphenylthiocarbamid,  $C_{15}H_{12}O_4N_2S$ , aus A. F. 300° (Zers.); *s*-Di-*p*-acetamidophenylthiocarbamid,  $C_{17}H_{18}O_2N_4S$ , F. 220° (Zers.). IV. Gänzliche Hinderung. Die 2,6-Dichlor-, dibrom-, dijod-, nitroaniline, 4,6-Dibrom-*o*-nitranilin, 2,4,6-Tribrom-*m*-nitranilin u. Sulfanilsäure konnten mit Thiocarbonylchlorid nicht zur Rk. gebracht werden. (Journ. chem. Soc., London 1927. 436—45. Oxford u. London.)

TAUBE.

Herbert Eric Dadswell und James Kenner, *Der Einfluß von Nitrogruppen auf die Reaktionsfähigkeit von Substituenten im Benzolkern*. IX. 2,3- und 2,5-Dinitro-4-methoxytoluole. (VIII. vgl. KENNER, TOD u. WITHAM, Journ. chem. Soc., London 127. 2343; C. 1926. I. 897.) Es wird das Verh. von 2,3- u. 2,5-Dinitro-4-methoxytoluol ( $CH_3 = 1$ ) gegen methylalkoh.  $NH_3$  u. gegen  $NaOCH_3$  untersucht. — Das 2,3-Dinitro-4-methoxytoluol (I) von KAUFLEDER u. WENZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2238; C. 1901. II. 472) ist nicht rein gewesen; aus dem Rk.-Prod. läßt sich auch 2,5-Dinitro-4-methoxytoluol (II) abtrennen. Die Trennung ist langwierig u. verlustreich. I u. II sind von den 2,3- u. 2,5-Dinitro-*p*-kresolen aus leichter zugänglich, die bei der Nitrierung von 2-Nitro-*p*-kresol etwa im Verhältnis 2:1 entstehen. — Bei der Darst. von 2,5-Dinitroacet-*p*-toluidin nach SCOTT u. ROBINSON (Journ. chem. Soc., London 121. 844; C. 1922. III. 1162) entsteht auch die 2,3-Verb. — Bei der Einw. von methylalkoh.  $NH_3$  auf II wird bei 140° das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten; bei 150° entsteht ein teilweise aus schwarzen unl. Prodd. bestehendes Gemisch, aus welchem keines der erwarteten Toluidine isoliert werden konnte. — Bei der Einw. von  $NaOCH_3$  auf II entstand ein Gemisch von 72% 5-Nitro-2,4-dimethoxytoluol u. 28% 6-Nitro-3,4-dimethoxytoluol (Ermittlung der Zus. durch therm. Analyse). Darst. von 6-Nitro-3,4-dimethoxytoluol erfolgte aus 3-Chlor-6-nitro-4-methoxytoluol u.  $NaOCH_3$ , von 5-Nitro-2,4-dimethoxytoluol aus 2,4-Dichlor-5-nitrotoluol. Nach diesen Verss. wird die  $NO_2$ -Gruppe in 2 leichter ersetzt als die in 5. — Das Prod. der Einw. von  $NH_3$  auf I besteht zu ca. 30% aus 3-Nitro-4-methoxytoluol, Darst. zum Vergleich aus 4-Chlor-3-nitro-*o*-toluidin, Nachweis durch Überführung in 7-Nitro-6-methoxyindazol. Daneben wurde 2-Nitro-4-methoxy-*m*-toluidin erhalten, dessen Darst. aus 4-Methoxy-*m*-toluidin vergeblich versucht wurde. — Das Prod. der Einw. von  $NaOCH_3$  auf I ist ein Öl; es läßt sich zu einem Gemisch von Nitrodimeoxybenzoesäuren oxydieren, in welchem 2-Nitroveratrumssäure vorherrscht. In I erscheint die  $NO_2$ -Gruppe in 3 als die reaktionsfähigere.

Versuche. Nitrierung von 2-Nitro-4-methoxytoluol. Man fügt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einem Gemisch von 2-Nitro-4-methoxytoluol, Eg. u.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,49) u. kryst. das Prod. öfters aus Methanol um. Hauptprod. ist 2,3-Dinitro-4-methoxytoluol, F. 132—134°, daraus Diamin, F. 75—76°, daraus mit Benzil 8-Methoxy-2,3-diphenyl-5-methylchinoxalin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , graue Nadeln aus Eg., F. 196—197°. — Aus den Mutterlaugen 2,5-Dinitro-4-methoxytoluol, gelbe Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 123—124°. Daraus Diamin (F. 164°); gibt mit Kaliumpersulfat u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Nitroverb., die mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,48) wieder in 2,5-Dinitro-4-methoxytoluol übergeht. — Nitrierung von 2-Nitro-p-kresol. Man fügt  $\text{HNO}_3$  (D. 1,49) + Eg. zu 2-Nitro-p-kresol in Eg. — 2,3-Dinitro-p-kresol,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ . Hellgelbe Tafeln aus Eg., F. 157—158°, mit Dimethylsulfat 2,3-Dinitro-4-methoxytoluol, F. 132—134°. — 2,5-Dinitro-p-kresol,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ . Heilbraune Nadeln aus A., F. 112 bis 113°; gibt 2,5-Dinitro-4-methoxytoluol, F. 123—124°. — Bei der Darst. von 2,5-Dinitro-p-toluidin nach SCOTT u. ROBINSON (l. c.) werden aus 4 g Rohbase 1 g 2,5-Dinitro-p-toluidin (F. 186—187°) u. 0,75 g 2,3-Dinitro-p-toluidin (F. 122—123°) erhalten. Der Rest ist ein Gemisch der Isomeren. — 5-Nitro-4-methoxy-o-toluidin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus 4-Chlor-5-nitro-o-toluidin mit einer Lsg. von Na in Methanol bei 130°. Hellpurpurfarbene Prismen aus Methanol, wird am Licht rasch dunkel. F. 158—159°. — Acetylverb.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , Nadeln aus A., F. 154—155°. Bldg. auch aus 4-Methoxyacet-o-toluidin in Eg. +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$ . — Bei der Nitrierung von 4-Methoxyacet-m-toluidin wurde unter verschiedensten Bedingungen nur 6-Nitro-4-methoxyacet-m-toluidin beobachtet. — 4-Methoxy-m-oxaltoluidin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus 4-Methoxy-m-toluidin u. Äthylaloxalat. Nadeln aus Methanol durch Chlf. F. 218°. — 2,4-Dichlor-5-nitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$ . Aus 4-Chlor-5-nitro-o-toluidin. Nadeln aus A. F. 49 bis 50°. — 5-Nitro-2,4-dimethoxytoluol,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . Aus 2,4-Dichlor-5-nitrotoluol mit einer Lsg. von Na in Methanol bei 115—120°. Gelbe Nadeln aus PAe. F. 117—118°. — 3-Chlor-6-nitro-4-methoxytoluol,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$ . Aus 6-Nitro-4-methoxy-m-toluidin. Nadeln aus A. F. 94—95°. Mit  $\text{NaOCH}_3$  in Methanol bei 115—120° 6-Nitro-3,4-dimethoxytoluol, F. 119—120°. — Einw. von  $\text{NaOCH}_3$  auf 2,5-Dinitro-4-methoxytoluol vgl. Einleitung. Therm. Analyse des Systems 5-Nitro-2,4-dimethoxytoluol—6-Nitro-3,4-dimethoxytoluol vgl. im Original. — 3-Nitro-4-methoxy-o-toluidin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus 4-Chlor-3-nitro-o-toluidin mit  $\text{NaOCH}_3$  in Methanol. Gelbe Nadeln aus verd. Methanol. F. 61—62°. Acetylderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Nadeln aus Bzl., F. 176—176,5°. — 7-Nitro-6-methoxyindazol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$ . Aus der Base in Eg. mit  $\text{NaNO}_2$ . Rote Nadeln aus A., F. 173—174°. — Bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  in Methanol auf 2,3-Dinitro-4-methoxytoluol (vgl. Einleitung) u. a. Bldg. von 2-Nitro-4-methoxy-m-toluidin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , orange Nadeln aus Methanol, F. 49—50°; Acetylverb.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , Nadeln aus Bzl., F. 170 bis 171°. — 2,3-Dinitro-4-methoxybenzoesäure,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2$ . Aus 2,3-Dinitro-4-methoxytoluol mit  $\text{KMnO}_4$  u.  $\text{MgSO}_4$  in sd. W. Nadeln aus W., F. 248—250° (Zers.). Methyl-ester,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_2$ . Nadeln aus Methanol, F. 156°. — 3-Nitro-2,4-dimethoxybenzoesäure,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_8\text{N}$ . Aus 2,3-Dinitro-4-methoxybenzoesäure mit  $\text{NaOCH}_3$  in Methanol bei 120°. Nadeln aus W., F. 210—212°. Methyl-ester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$ , Prismen aus Methanol, F. 118—119°. — Einw. von  $\text{NaOCH}_3$  auf 2,3-Dinitro-4-methoxytoluol vgl. Einleitung. (Journ. chem. Soc., London 1927. 580—88. Sydney, Univ.) OSTERTAG.

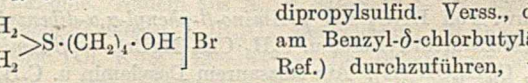
W. Ipatjew, N. Orlov und A. Petrow, Über die Reaktion zwischen Phenol und n-Propylalkohol bei hohen Temperaturen und Drucken. (Vgl. S. 1476.) 1 Teil Phenol u. 2 Teile n-Propylalkohol wurden mit  $\frac{1}{60}$ — $\frac{1}{60}$  vom Gewicht der Mischung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter einem Maximaldruck von 125—130 at 8—12 Std. auf 380—400° erhitzt. Die gebildeten Gase bestanden aus 30%  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , 5%  $\text{CO}$  +  $\text{CO}_2$ , 60%  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , der ungesätt. Anteil aus reinem Propylen. Das fl. Kondensat schied sich in eine wss. u. ölige Schicht. Letztere wurde mit verd.  $\text{NaOH}$  in neutrale u. saure Anteile zerlegt. Aus den neutralen wurden nach vielfacher Fraktionierung isoliert: 1. Di-n-propyläther,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ , Kp. 88—91°,  $D_{20}^{20}$  0,746,  $n_D^{20} = 1,3829$ . 2. n-Propylphenyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$



$O \cdot C_9H_7$ , Kp. 188—192°,  $D_{20}^{20}$  0,9619,  $n_D^{20} = 1,5011$ . 3. Ein Gemisch von *Polymethylen-KW-stoffen*,  $C_nH_{2n}$ , Kp. 160—210°,  $D_{20}^{20}$  0,798,  $n_D^{20} = 1,4352$ , von schwachem Petroleumgeruch, beständig gegen  $KMnO_4$  u. Nitriergemisch. Die höchste Fraktion enthielt wahrscheinlich den *n-Propyläther des o-n-Propylphenols*. — Das aus der NaOH-Lsg. mit Säure abgeschiedene Gemisch bestand aus unverändertem Phenol, Alkylphenolen u. Harz. Isoliert wurde: *o-n-Propylphenol*,  $C_9H_{10}O$ , Kp. 224—232°,  $D_{20}^{20}$  1,012,  $n_D^{20} = 1,5228$ , in Kältemischung krystallin. erstarrt.  $FeCl_3$ -Rk. sehr schwach. In der Kalischmelze Bldg. von Salicylsäure. Mit  $(CH_3)_2SO_4$  Bldg. des *Methyläthers*, Kp. 210—218°. — Xanthen oder ein Analogon desselben konnte nicht nachgewiesen werden. — Das früher für Phenol- $CH_3OH$  aufgestellte Rk.-Schema gilt also im wesentlichen auch für Phenol- $C_3H_7OH$ . In diesem Falle tritt aber außerdem noch eine  $H_2O$ -Abspaltung ein, die mit guter Ausbeute zur Bldg. von Di-n-propyläther u. Propylen sowie zur Kondensation des letzteren zu KW-stoffen von teils ungesätt., teils Polymethylencharakter führt. — Ein Parallelvers. unter at-Druck bei 450—500° ergab nur Propylen u. sehr wenig öliges Kondensat, in dem n-Propylphenyläther nachgewiesen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1006—08. Leningrad, Akad. d. Wiss.) LB.

**George Mac Donald Bennett und Alfred Louis Hock**, *Benzyl- $\delta$ -chlorbutyläther: ein neues unsymmetrisches Derivat des Tetramethylen glykols*. In Trimethylen glykol u. trockenes Xylol wird bei 130° Na eingetragen, auf 120° abgekühlt, mit Benzylchlorid versetzt u. 15 Min. gekocht. Es resultiert *Benzyl- $\gamma$ -oxypropyläther*,  $C_{10}H_{14}O_2$ , Kp.<sub>23</sub> 155°, Kp.<sub>43</sub> 172°,  $n_x^{20} = 1,5128$ . Die Verb. gibt in Ä. mit Dimethylanilin gel. bei 60° mit Thionylchlorid *Benzyl- $\gamma$ -chlorpropyläther*,  $C_{10}H_{13}OCl$ , Kp.<sub>16</sub> 129°,  $n_x^{20} = 1,5102$ . Hieraus mit NaCN in wss.-alkoh. Lsg. durch rückfließendes Erhitzen (48 bis 60 Stdn.)  *$\gamma$ -Benzyl-oxybutyronitril*,  $C_{11}H_{13}ON$ , Kp.<sub>12</sub> 157°, Kp.<sub>16</sub> 166°,  $n_x^{20} = 1,5005$ . Das Nitril liefert mit  $H_2SO_4$  in A. verseift  *$\gamma$ -Benzyl-oxybuttersäureäthylester*,  $C_{15}H_{18}O_3$ , Kp.<sub>14</sub> 160°,  $n_x^{20} = 1,4930$ . Die Verb. läßt sich auch wie folgt synthetisieren: Benzyl- $\beta$ -chloräthyläther gibt mit Malonester u.  $NaOC_2H_5$  kondensiert  *$\beta$ -Benzyl-oxyäthylmalon-säureäthylester*,  $C_{16}H_{22}O_5$ , Kp.<sub>22</sub> 213°,  $n_x^{20} = 1,4908$ . Die Verseifung mit alkoh. KOH u. Entcarboxylierung führt zu  *$\gamma$ -Benzyl-oxybuttersäure* u. hieraus wie oben zum Ester. Der Ester gibt mit Na u. A. in Toluol reduziert *Benzyl- $\delta$ -oxybutyläther*,  $C_{11}H_{16}O_2$ , Kp.<sub>12</sub> 157°,  $n_x^{20} = 1,5107$ , u. dieser wie oben mit Thionylchlorid *Benzyl- $\delta$ -chlorbutyläther*,  $C_{11}H_{15}OCl$ , Kp.<sub>12</sub> 135°,  $n_x^{20} = 1,5083$ . Ferner aus Benzylchloräthyläther durch Erhitzen mit NaJ in Methylalkohol (30 Stdn.) *Benzyljodäthyläther*,  $C_9H_{11}OJ$ , Kp.<sub>14</sub> 148 bis 149°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 472—76.) TAUBE.

**George Mac Donald Bennett und Alfred Louis Hock**, *Der Einfluß des Schwefelatoms auf die Reaktionsfähigkeit angrenzender Atome oder Gruppen*. I. *Ein qualitativer Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Chlors und Hydroxyls in der  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellung zu einem Schwefelatom*. Benzyl- $\gamma$ -chlorpropyläther liefert leicht das Sulfid  $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ , dieses das Oxy-sulfid  $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH)_2$  (*Di-p-nitrobenzoat*,  $C_{20}H_{20}O_8N_2S$ , aus Bzl.-PAe. F. 104—105°) u. schließlich  $\gamma, \gamma'$ -Dichlor-dipropylsulfid. Vers., die Reaktionsfolge am Benzyl- $\delta$ -chlorbutyläther (vgl. vorst. Ref.) durchzuführen, verliefen in unerwarteter Weise.  $\delta, \delta'$ -Dibenzyl-oxydibutylsulfid war leicht zu erhalten, jedoch gab die Entfernung der Benzylgruppen mit HBr nicht das Dioxydibutylsulfid, sondern *Tetrahydrothiophen- $\delta$ -oxybutylsulfoniumbromid* (I), charakterisiert als *Pikrat*, *Bromplatinat* u. *Bromaurat*. Unter Berücksichtigung früherer Arbeiten (Journ. chem. Soc., London 127. 2671; C. 1926. I. 1791) folgern Vff. für die Rk.



daß die Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls u. Cl-Atoms in diesen Sulfiden sich wie folgt ausdrücken läßt:  $\alpha > \beta > \gamma < \delta$ .

Versuche: Benzyl- $\gamma$ -chlorpropyläther liefert 6 Stdn. mit  $Na_2S$  in wss.-alkoh.

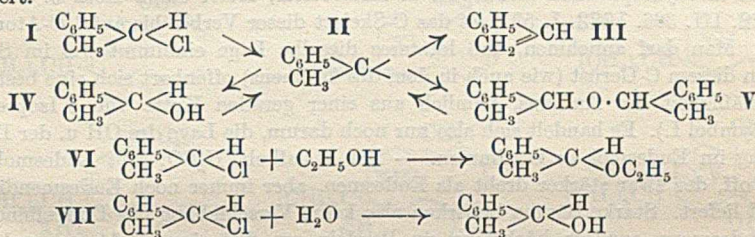
Lsg. erhitzt  $\gamma,\gamma'$ -Dibenzyloxydipropylsulfid u. dieses mit HBr 24 Stdn. in der Kälte behandelt  $\gamma,\gamma'$ -Dioxydipropylsulfid u. weiter mit Thionylchlorid das Chlorpropylsulfid, Kp.<sub>35</sub> 150—160° (l. c.). Analog aus Benzyl- $\delta$ -chlorbutyläther  $\delta,\delta'$ -Dibenzyloxydi-*butylsulfid*, gelbliches, nicht destillables Öl. Dieses liefert mit gesätt. HBr 24 Stdn. aufbewahrt *Tetrahydrothiophen- $\delta$ -oxybutylsulfoniumbromid* (I), *Pikrat*, F. 189—190°, *Bromplatinat*, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Pt, Zers. ohne F. bei 165—170°, unl. in W. u. den meisten organ. Lösungsm., l. in Glycerin- $\alpha$ -dichlorhydrin; *Bromaurat*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OBr<sub>4</sub>SAu, F. 65 bis 70°. Die therm. Zers. von I liefert *Tetrahydrothiophen*, *Bromplatinat*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Pt, Zers. bei 236—238°, Verfärbung bei 230°. Eine Probe von I liefert, nicht ganz von HBr befreit, im Laufe von einigen Wochen im Exsiccator aufbewahrt *Tetrahydrothiophen- $\delta$ -brombutylsulfoniumbromid*, isoliert als *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>BrS, F. 92—96° (Journ. chem. Soc., London 1927. 477—83. Sheffield, Univ.) TAUBE.

**Alex. Mac Kenzie und Robert Roger**, *Elimination der Aminogruppe tertiärer Alkohole*. IV. *Der Ersatz der Amino- durch die Oxygruppe*. (III. vgl. MC KENZIE, ROGER u. WILLS, Journ. chem. Soc., London 1926. 779; C. 1926. II. 399.) Bei der Einw. von HNO<sub>2</sub> auf tertiäre Aminoalkohole, z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·OH, wurde bisher nicht das entsprechende Glykol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·OH, sondern unter Wanderung eines Aryls das Keton C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> erhalten. Eine Anzahl von Beispielen aus der Literatur sind angeführt. Es ist nun gelungen, das entsprechende Glykol in einem Fall als Hauptprod., in einem zweiten als Nebenprod. neben dem Keton zu erhalten.  *$\beta$ -Amino- $\alpha,\alpha$ -diäthyl- $\beta$ -phenyläthylalkohol* liefert mit HNO<sub>2</sub>, wohl unter intermediärer Bldg. einer Diazoverb., ohne Kohlenstoffwanderung das entsprechende *Glykol*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·C(OH)·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I). Bei der Desaminierung von  *$\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl- $\alpha,\alpha$ -dibenzyläthylalkohol* entsteht als Hauptprod. *Benzyl- $\alpha,\beta$ -diphenyläthylketon* (l. c.); aus den Mutterlaugen setzte sich allmählich das bei 115—116° schm.  *$\alpha$ -Phenyl- $\beta,\beta$ -dibenzyläthylenglykol* (vgl. ORÉCHOW, Bull. Soc. chim. France [4] 25. 111; C. 1919. III. 259) ab. Hier verläuft der n. Ersatz von NH<sub>2</sub> durch OH neben der Desaminierung unter Semipinakolinumlagerung. — In den Fällen von n. Verh. der HNO<sub>2</sub> sind die dem OH benachbarten C-Reste Gruppen mit geringer Sättigungskapazität (Äthyl bzw. Benzyl), so daß sich feste Bindung des OH u. Verzögerung oder Verhinderung der Semipinakolinumlagerung ergibt, während in den anderen Fällen die hohe Sättigungskapazität der C-Reste lose Bindung der OH-Gruppe verursacht. Eine Verb. mit gemischter Gruppierung ist C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OH)·CH(NH<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (II); bei ihr tritt Wanderung des C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ein, als einziges Prod. entsteht Benzhydryläthylketon (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; die OH-Gruppe ist also hier loser gebunden als bei den oben genannten Verbb.

**Versuche.**  *$\alpha$ -Phenyl- $\beta,\beta$ -diäthyläthylenglykol*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (I). Durch Einw. von NaNO<sub>2</sub> in Essigsäure auf  *$\beta$ -Amino- $\alpha,\alpha$ -diäthyl- $\beta$ -phenyläthylalkohol* (aus HCl-Phenylaminoessigsäureäthylester u. 10 Moll. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr) Nadeln aus PAe., F. 89—89,5°. Gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Orangefärbung. — *Benzyl- $\alpha,\beta$ -diphenyläthylketon* (F. 74—74,5°) u.  *$\alpha$ -Phenyl- $\beta,\beta$ -dibenzyläthylenglykol* (F. 115—116°) entstehen nebeneinander (0,6 u. 0,5 g) bei der Einw. von HNO<sub>2</sub> auf  *$\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl- $\alpha,\alpha$ -dibenzyläthylalkohol* (aus HCl-Phenylaminoessigsäureäthylester u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·MgBr). —  *$\beta$ -Amino- $\alpha$ -äthyl- $\alpha,\beta$ -diphenyläthylalkohol*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON (II). Aus salzsaurem Desylamin u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON, HCl, Nadeln aus verd. HCl + A.; F. 224—226°; mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vergängliche Rosafärbung. Gibt in verd. HCl mit NaNO<sub>2</sub> *Benzhydryläthylketon*; *Semicarbazon* Nadeln aus A., F. 195—196°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 571—76. Dundee, Univ. of St. Andrews.) OSTERTAG.

**Allan Miles Ward**, *Untersuchungen über die Waldensche Umlagerung*. XI. *Beweis für die Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs durch einige Reaktionen des  $\alpha$ -Chloräthylbenzols*.  *$\alpha,\alpha'$ -Diphenyläthyläther*. (X. vgl. Journ. chem. Soc., London 1926. 1184; C. 1926. II. 877.) Untersucht wurde die Entfernung des Halogens in  *$\alpha$ -Chloräthylbenzol* in wss.-alkoh. Lsg. bei 28,7 u. 50,0° allein u. bei Ggw. von NaOH. Die

Reaktionsprodd. sind  $\alpha$ -Phenyldiäthyläther u. Phenylmethylcarbinol (VI u. VII). Der Geschwindigkeitskoeffizient entspricht in beiden Fällen einer monomolekularen Rk., das NaOH, bzw. seine Ionen, spielen keine Rolle. Polarimetr. Unterss. in derselben Richtung am  $d$ - $\alpha$ -Chloräthylbenzol bestätigten die Resultate. Das  $\beta$ -Chloräthylbenzol unterscheidet sich scharf vom  $\alpha$ -Deriv., in wss.-alkoh. Lsg. ist die Halogenelimination verschwindend klein, bei Ggw. von NaOH lassen sich Geschwindigkeitskoeffizienten einer bimolekularen Rk. beobachten, doch bleibt die Geschwindigkeit hinter der des  $\alpha$ -Deriv. zurück.  $r$ - $\alpha$ -Chloräthylbenzol liefert beim Kochen mit W.  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyldiäthyläther (V) neben Styrol (III) u. Phenylmethylcarbinol (IV). Dieselben Verbh. entstehen auch beim Kochen von IV oder V mit  $1/2$ -n. HCl. Aus den gesamten Resultaten leitet Vf. das Schema I—V ab, in dem intermediär die Verb. II mit zweiwertigem Kohlenstoff auftritt. Diese Methylentheorie (vgl. auch NEF, LIEBIGS Ann. 335. 241 [1904]) wird im Hinblick auf die WALDENSche Umkehrung diskutiert.



Versuche. Folgende Verbh. wurden im Laufe der Unterss. hergestellt:  $r$ - $\alpha$ -Chloräthylbenzol, Kp.<sub>17</sub> 81—82°, aus Phenylmethylcarbinol u. Thionylchlorid.  $\beta$ -Chloräthylbenzol, Kp.<sub>14</sub> 83—84°, aus  $\beta$ -Phenyläthylalkohol u. Thionylchlorid. Aus Phenylmethylcarbinol u.  $p$ -Nitrobenzoylchlorid  $\alpha$ -Phenyläthyl- $p$ -nitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, aus verd. A. F. 47—48°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 445—58. London, Birkbeck Coll.)

TAUBE.

C. Mannich und K. W. Merz, Über ein Homoeugenol, das 1-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-buten-(2). (Vgl. S. 1441.) Das bei Hydrierung von Vanillydenaceton entstehende 4-Oxy-3-methoxyphenylbutanol liefert mit 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter W.-Abspaltung 1-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-buten-(2) oder Homoeugenol. Schwächer als Eugenol, nelkenähnlich u. deutlich nach Kresol riechendes Öl.

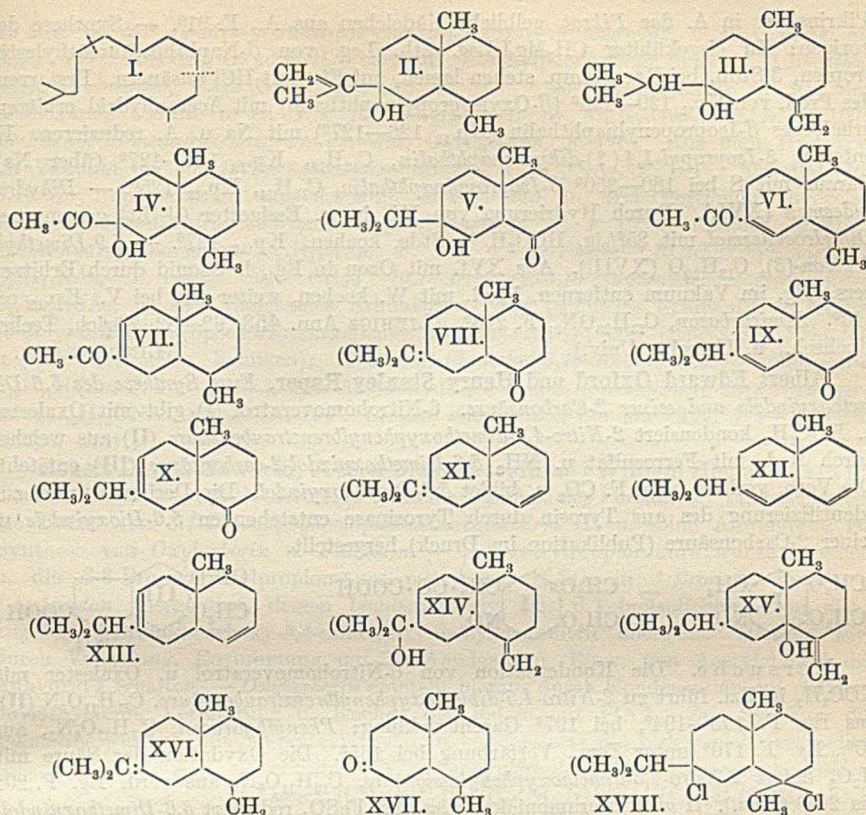
Versuche. 1-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-buten-(2), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus 20 g (4-Oxy-3-methoxyphenyl)-butanol u. 100 ccm 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (W.-Bad, 2 Stdn.). Alkalisieren mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ausäthern. Ausbeute 26% der Theorie. Öl, Kp.<sub>12</sub> 144—146°. Geringe Fluorescenz. Benzoesäureester, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Nadelchen aus Methanol, F. 75—76°. — Benzoylverb. des Dihydrohomoeugenols, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, durch Hydrierung vorst. Verb. in Methanol mit Pd-Tierkohle. Nadeln aus A., F. 84—85°. — 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-buten-(2), (Homoeugenolmethyläther), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Methylierung mit Dimethylsulfat. Ausbeute 90% der Theorie. Öl, Kp.<sub>11</sub> 142—144°. — Bei Behandlung mit Ozon entsteht Homoveratraldehyd. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 104—06. Frankfurt a. M.)

HARMS.

Frederick Daniel Chattaway und Edward Auty Coulson, Die Nitrierung von Benzil. 3,5,3',5'-Tetranitrobenzil. (Vgl. Journ. chem. Soc., London 1926. 1070; C. 1926. II. 753.) Aus dem l. c. erhaltenen Gemisch von Dinitrobenzilen läßt sich der Hauptbestandteil, 3,3'-Dinitrobenzil, durch rasches Abkühlen der acet. Lsg. u. mehrfache Wiederholung des Verf. mit den abgeschiedenen Krystallen rein erhalten. F. 132°. — Monophenylhydrazon, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus Dinitrobenzil u. Phenylhydrazin in sd. A. gelbe Prismen aus Eg., F. 171°. — Osazon, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, mit Phenylhydrazin u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in sd. Eg. Aus Eg. hellgelbe Prismen mit 1 CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H, welche bei 130—140° abgegeben wird.

F. 269°. — *2,3-Di-(3'-nitrophenyl)-chinoxalin*. Aus 3,3'-Dinitrobenzil u. o-Phenylendiamin in Eg. Sehr schwach gelbe Tafeln aus Eg., F. 213°. — *3,5,3',5'-Tetranitrobenzil*,  $C_{14}H_6O_{10}N_4$ . Aus 3,3'-Dinitrobenzil in konz.  $H_2SO_4$  mit  $HNO_3$  (D. 1,5) erst bei 100—110°, dann auf dem Wasserbad; das Prod. wird zur Entfernung von 3,5-Dinitrobenzoesäure mit W. ausgekocht. Hellgelbe Prismen, F. 179°; zll. in sd. Eg., wl. in sd. A., Bzl. Mit  $CrO_3$  in Eg. entsteht *3,5-Dinitrobenzoesäure*, F. 205°. — *Monophenylhydrazon*,  $C_{20}H_{12} \cdot O_9N_6$ . Gelbe Krystalle aus Eg., F. 236°, swl. in sd. A., Bzl. Darst. des Osazons wurde vergeblich versucht. — *2,3-Di-(3',5'-dinitrophenyl)-chinoxalin*,  $C_{20}H_{10}O_8N_6$ . Aus Tetranitrobenzil u. o-Phenylendiamin. Prismen mit  $1 CH_3 \cdot CO_2H$  aus Eg., F. 285°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 577—79. Oxford, Queens Coll.) OSTERTAG.

**L. Ruzicka** und **E. Capato**, *Höhere Terpenverbindungen*. XXX. *Über die Konstitution des Eudesmols*. (XXIX. vgl. S. 1004.) Durch die Dehydrierung des Sesquiterpenalkohols *Eudesmol*,  $C_{15}H_{26}O$ , u. des *Eudesmens*,  $C_{15}H_{24}$ , zum Eudalin oder 3-Isopropyl-5-methylnaphthalin (RUZICKA u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 5. 362. 925; C. 1922. III. 366. 1923. I. 591) ist das C-Skelett dieser Verbb. bis auf 1 C-Atom festgelegt. Man darf annehmen, daß letzteres dieselbe Lage einnimmt wie im Selinen, denn in diesem C-Gerüst (wie auch in dem des Cadinens) offenbart sich eine bestimmte Regelmäßigkeit des Aufbaus, nämlich aus einer geraden Kette von 3 Isoprenmoll. (vgl. Symbol I.). Es handelt sich also nur noch darum, die Lage des OH u. der Doppelbindung im Eudesmol zu bestimmen. — Mit sd. alkoh.  $H_2SO_4$  gibt Eudesmol einen KW-stoff, der zwar stärker dreht als Eudesmen, aber immer noch Eudesmendihydrochlorid liefert. Starke Säuren bewirken also keine Verschiebung der Doppelbindungen des Eudesmens, sondern höchstens ein Pendeln um diejenigen C-Atome, welche im Dihydrochlorid die Cl-Atome tragen. — Um die Lage der Doppelbindung zu finden, wurde Eudesmol in PAe. ozonisiert. Als wesentliches Spaltprod. entsteht ein *Ketonalkohol*  $C_{14}H_{24}O_2$ , welcher sich zu einem ungesätt. *Keton*  $C_{14}H_{22}O$  dehydratisieren läßt. Letzteres findet sich auch schon in den tiefer sd. Ozonidspaltprodd. u. kann natürlich ein Isomergemisch mit verschieden gelagerter Doppelbindung darstellen. Die Bldg. genannter Verbb. läßt sich nur durch Abtrennung einer  $CH_2$ -Gruppe aus einer Seitenkette erklären. Gibt man dem OH diejenige Lage, welche nach den unten beschriebenen Unters. höchst wahrscheinlich ist, so folgen für Eudesmol Formel II. oder III., für den Ketonalkohol  $C_{14}H_{24}O_2$  Formel IV. oder V. u. für das Keton  $C_{14}H_{22}O$  Formel VI. oder VII. bzw. VIII., IX. oder X. Nun müßten bei der Red. mit Na u. A. VI. u. VII., da hier die Doppelbindung mit dem CO konjugiert ist, einen gesätt., VIII., IX. u. X. dagegen einen ungesätt. sekundären Alkohol liefern. In Wirklichkeit tritt der letztere Fall ein. Daß dieser Alkohol tatsächlich das C-Gerüst der Formeln V., VIII., IX. u. X. besitzt, folgt daraus, daß er oder besser der aus ihm durch  $H_2O$ -Abspaltung erhaltliche KW-stoff  $C_{14}H_{22}$  (XI., XII. oder XIII.) zum  $\beta$ -Isopropyl-naphthalin dehydriert werden kann. Letzteres wurde zum Vergleich synthet. dargestellt. Damit ist bewiesen, daß die Doppelbindung des Eudesmols semicycl. Art ist (nach III.). — Da Eudesmol keine Phthalestersäure liefert u. sehr leicht  $H_2O$  abspaltet, ist das OH sicher tertiär gebunden. Außer III. kommen daher noch Formel XIV. u. XV. in Frage. Zur Entscheidung wurde die Doppelbindung hydriert,  $H_2O$  abgespalten u. das so erhaltene *Dihydroeudesmen* ozonisiert. Hauptspaltprod. ist ein *Keton*  $C_{12}H_{20}O$ , welches nur aus einem KW-stoff der Formel XVI. hervorgehen kann u. selbst Formel XVII. besitzen muß. XVI. könnte nun sowohl aus XIV. wie aus III. entstehen. Aus XIV. würde sich aber für Eudesmendihydrochlorid dieselbe Formel ableiten wie für Selinendihydrochlorid, u. falls diese beiden verschiedenen Verbb. etwa stereoisomer wären, so müßte das aus dem Dihydrochlorid regenerierte Eudesmen mit  $\alpha$ -Selinen struktident. sein, was nicht zutrifft. Folglich kommt sehr wahrscheinlich dem Eudesmol Formel III. u. dem Eudesmendihydrochlorid Formel XVIII. zu. Eudesmen ist ein KW-stoffgemisch mit verschieden gelagerten Doppelbindungen.

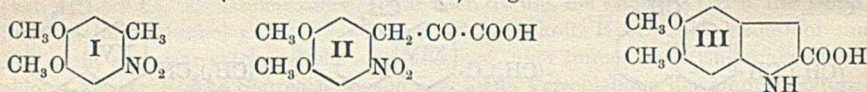


Versuche. *Eudesmol* (III.). Rohprod. wiederholt in Aceton lösen, mit W. bis zur Trübung versetzen, Aceton allmählich verdunsten. Nadelchen, F.  $80^{\circ}$ . — *Eudesmen*,  $C_{15}H_{24}$ . III. mit alkoh.  $H_2SO_4$  18 Stdn. kochen, Prod. über Na dest.  $Kp_{12}$   $128-132^{\circ}$ ,  $D_{20}^4$  0,9214,  $n_D^{20} = 1,5125$ ,  $[\alpha]_D = +106,5^{\circ}$ . Liefert mit HCl-Gas in Eg. das *Dihydrochlorid* (XVIII.), Nadeln aus  $CH_3OH$ , F.  $79^{\circ}$ , u. mit S ca. 20% Eudalin. — *9-Methyl-3-oxy-3-isopropyldekalon-(5)*,  $C_{14}H_{24}O_2$  (V.). III. in PAe. bei  $0^{\circ}$  ozonisieren, bis eine Probe Br nicht mehr entfärbt, Ozonid mit sd. W. zers., Prod. in Ä. mit verd. NaOH behandeln, neutrale Anteile im Hochvakuum fraktionieren, Hauptfraktionen zur Zers. von Ketonperoxyd mit verd. NaOH kochen, wieder fraktionieren. Die Fraktionen  $Kp_{0,2}$  141— $142^{\circ}$  u. 152— $153^{\circ}$  gaben stimmende Werte. *Semicarbazon*,  $C_{15}H_{27}O_2N_3$ , aus  $CH_3OH$ , F. unscharf ca.  $185^{\circ}$  (Zers.). — *9-Methyl-3-isopropyliden-dekalon-(5)*,  $C_{14}H_{22}O$  (VIII.), vielleicht begleitet von IX. u. X. Aus V. mit sd.  $90^{\circ}/0$ ig.  $HCO_2H$  (1 Stde.), in W. gießen, ausäthern, mit NaOH schütteln.  $Kp_{12}$  135— $136^{\circ}$  bzw. 142— $143^{\circ}$ ,  $D_{20}^4$  0,9782,  $n_D^{20} = 1,5051$ . *Semicarbazon*,  $C_{15}H_{25}ON_3$ , aus  $CH_3OH$ , F.  $215^{\circ}$  bzw.  $225^{\circ}$  (Zers.). Das Keton wird von Zinkstaub in sd. wss.-alkoh. Lauge nicht verändert. — *9-Methyl-3-isopropylidendekalol*,  $C_{14}H_{24}O$  (entsprechend VIII., vielleicht auch IX. u. X.). Aus vorigem mit Na u. A. Rohprod. über die Phthalestersäure reinigen.  $Kp_{12}$  145— $146^{\circ}$ , völlig erstarrend, aus verd. A. kristallisierbar. — *9-Methyl-3-isopropyliden-1,2,3,4,7,8,9,10-octohydronaphthalin*,  $C_{14}H_{22}$  (XI., vielleicht begleitet von XII. u. XIII.). Aus vorigem mit  $KHSO_4$  (120— $130^{\circ}$ ,  $1/2$  Stde.), im Vakuum abdest. Nach Dest. über Na  $Kp_{12}$  125— $126^{\circ}$ ,  $D_{18}^4$  0,9124,  $n_D^{18} = 1,5065$ . —  $\beta$ -*Isopropyl-naphthalin*. Aus dem Alkohol u. XI. mit S. Aus der Fraktion  $Kp_{12}$  120— $140^{\circ}$  fällt

Pikrinsäure in A. das *Pikrat*, gelbliche Nadelchen aus A., F. 91°. — Synthese des vorigen: Zu eisgekühlter  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ -Lsg. äth. Lsg. von  $\beta$ -Naphthoesäureäthylester tropfen, 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen, auf Eis, mit  $\text{HCl}$  ansäuern. Erstarren des Prod. von Kp.<sub>2</sub> 120—130° ( $\beta$ -Oxyisopropyl-naphthalin) mit Acetanhydrid erhitzen, erhaltenes  $\beta$ -Isopropenyl-naphthalin (Kp.<sub>12</sub> 126—127°) mit Na u. A. reduzieren. Es entsteht *3-Isopropyl-1,4(?)-dihydronaphthalin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ , Kp.<sub>12</sub> 122—127° (über Na). Daraus mit S bei 180—250°  $\beta$ -Isopropyl-naphthalin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ , Kp.<sub>12</sub> 125°. — *Dihydroeudesmen* (XVI.). Durch Hydrierung von III. in w. Essigester (+ Pt) gewonnenes *Dihydroeudesmol* mit 85%/ig.  $\text{HCO}_2\text{H}$  1/2 Stde. kochen. Kp.<sub>12</sub> 127°. — *5,9-Dimethyl-dekalon-(3)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  (XVII.). Aus XVI. mit Ozon in Eg., l. Ozonid durch Erhitzen zers., Eg. im Vakuum entfernen, Prod. mit W. kochen, weiter wie bei V. Kp.<sub>12</sub> ca. 140°. *Semicarbazon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ , F. 218°. (LIEBIGS Ann. 453. 62—82. Zürich, Techn. Hochsch., u. Utrecht, Univ.)

LINDENBAUM.

**Albert Edward Oxford und Henry Stanley Raper**, *Eine Synthese des 5,6-Dimethoxyindols und seiner 2-Carbonsäure*. 6-Nitrohomoveratrol (I) gibt mit Oxalester u.  $\text{KOC}_2\text{H}_5$  kondensiert *2-Nitro-4,5-dimethoxyphenylbrenztraubensäure* (II) aus welcher durch Red. mit Ferrosulfat u.  $\text{NH}_3$  *5,6-Dimethoxyindol-2-carbonsäure* (III) entsteht. Die Verb. verliert beim F.  $\text{CO}_2$  u. bildet *5,6-Dimethoxyindol*. Die Derivv. wurden zur Identifizierung des aus Tyrosin durch Tyrosinase entstehenden *5,6-Dioxyindols* u. seiner 2-Carbonsäure (Publikation im Druck) hergestellt.



**Versuche.** Die Kondensation von 6-Nitrohomoveratrol u. Oxalester mit  $\text{KOC}_2\text{H}_5$  in Bzl. führt zu *2-Nitro-4,5-dimethoxyphenylbrenztraubensäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  (II), aus Eg. F. 193—194°, bei 197° Gasentwicklung; *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$ , aus 50% Eg. F. 170° unter Zers., Verfärbung bei 165°. Die Oxydation der Säure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefert *2-Nitro-4,5-dimethoxyphenyllessigsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , aus verd. Eg. F. 202 bis 204° (Zers.). II gibt in ammoniakal. Lsg. mit  $\text{FeSO}_4$  reduziert *5,6-Dimethoxyindol-2-carbonsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  (III), aus W. u. Bzl. F. 202—203° (Zers.). Hieraus durch Erhitzen auf 205—215° (30 Min.) *5,6-Dimethoxyindol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus A. F. 154—155°, Kp.<sub>8</sub> 198°, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat *1-Acetyl-5,6-dimethoxyindol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , aus PAe. F. 150—152°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 417—22. Manchester, Univ.)

TAUBE.

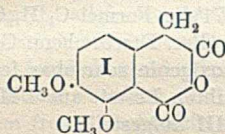
**John Alfred Aeschlimann**, *Die Reaktion zwischen Grignards Reagens und 10-Chlorphenoxarsin oder 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin*. Nach der zur Herst. des 10-Äthylphenoxarsins angewandten Methode des Erhitzens der Chlorverb. mit Mg-Äthylbromid (Journ. chem. Soc., London 127. 811; C. 1925. II. 394) stellt Vf. das *10-Methyl-* u. *10-Phenylphenoxarsin* her. 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin reagiert mit zwei Moll. Grignard zu *10-Methyl-*, *10-Äthyl-* oder *10-Phenyl-5,10-dihydrophenarsazin*. Als Nebenprodd. entstehen wegen der Anwesenheit einer NH-Gruppe KW-stoffe. Wird die Reaktionslg. während der Zugabe des Chlorarsins stark gekühlt, so werden keine KW-stoffe gebildet, es scheidet sich vielmehr aus der äth. Lsg. ein schweres Öl ab, welches die Gruppe :N(MgJ)R enthalten sollte. Zugabe von  $\text{CH}_3\text{J}$  liefert jedoch nicht das zu erwartende 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenarsazin, sondern *10,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenoxarsoniumjodid*. Ferner aus der 10-Methylverb. mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  oder umgekehrt aus der 10-Äthylverb. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  *10-Methyl-10-äthyl-5,10-dihydrophenarsazoniumjodid*.

**Versuche.** Aus 10-Chlorphenoxarsin u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  (l. c.) *10-Methylphenoxarsin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OAs}$ , Kp.<sub>20</sub> 185°, Kp.<sub>40</sub> 198—200°. Hieraus mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  *10-Methylphenoxarsindihydroxyd*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{As}$ , aus Bzl. F. 94°. Aus der 10-Methylverb. mit Bromessigsäure

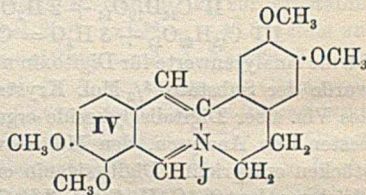
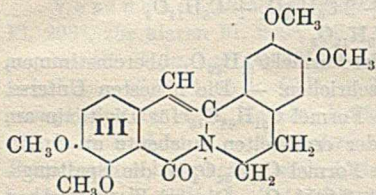
15 Min. bei 90° 10-Methyl-10-carboxymethylphenoxarsoniumbromid,  $C_{15}H_{14}O_3BrAs$ , aus A., F. 199°. Aus dem Oxyd u.  $H_2S$  oder aus 10-Äthylphenoxarsin in  $CS_2$  u. S 10-Äthylphenoxarsinsulfid,  $C_{14}H_{13}OSAs$ , aus A., F. 109°. Aus Phenyl-MgBr u. 10-Chlorphenoxarsin 4 Stdn. in sd. Bzl. 10-Phenylphenoxarsin,  $C_{18}H_{13}OAs$ , aus A. F. 107°; 10-Phenyl-10-methylphenoxarsoniumjodid,  $C_{19}H_{16}OJAs$ , F. 175°. Aus dem Hydroxyd im Vakuum bei 50° 10-Phenylphenoxarsinoxyd,  $C_{18}H_{13}O_2As$ , F. 184°. Aus 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin mit 2,1 Moll. Methyl-MgJ in drei Portionen zugegeben 10-Methyl-5,10-dihydrophenarsazin,  $C_{13}H_{12}NAs$ , aus A. F. 105°. Analog: 10-Äthyl-5,10-dihydrophenarsazin,  $C_{14}H_{14}NAs$ , F. 75° u. 10-Phenyl-5,10-dihydrophenarsazin,  $C_{18}H_{14}NAs$ , F. 142°. Mit  $CH_3J$  10,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenarsazoniumjodid,  $C_{14}H_{15}NJAs$ , F. 259° (langsames Erhitzen) u. 268° (schnelles Erhitzen); 10-Methyl-10-äthyl-5,10-dihydrophenarsazoniumjodid,  $C_{15}H_{17}NJAs$ , F. 229° (langsames Erhitzen) u. 236° (schnelles Erhitzen); 10-Phenyl-10-methyl-5,10-dihydrophenarsazoniumjodid,  $C_{19}H_{17}NJAs$ , F. 158° (Zers.). Mit Acetanhydrid 5-Acetyl-10-methyl-5,10-dihydrophenarsazin,  $C_{15}H_{14}ONAs$ , aus A., F. 154°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 413—17. Cambridge, Univ.)

TAUBE.

**Robert Downs Haworth, Joseph Blake Koepfli und William Henry Perkin jr.,** Eine neue Synthese des Oxyberberins und eine Synthese des Palmatins. Vf. beschreiben die Darst. von 3,4-Dimethoxyhomophthalsäureanhydrid (I) u. seine Anwendung zur Synthese von Oxyberberin u. Palmatin. —  $\beta$ -Veratrylpropionsäure wurde bromiert u. die  $\beta$ -6-Bromveratrylpropionsäure mit konz.  $H_2SO_4$  in 4-Brom-6,7-dimethoxy-1-hydrindon übergeführt, dessen Isonitrosoderiv. mit p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lsg. in 6-Brom-2-carboxy-3,4-dimethoxyphenylacetonitril übergeht. Hieraus wird durch Verseifung, Entbromung mit Na-Amalgam u. Einw. von Acetylchlorid das Anhydrid I erhalten. — Oxyberberin entsteht hieraus durch Kondensation mit  $\beta$ -Piperonyläthylamin, Veresterung u. Kochen des Esters mit  $POCl_3$ . Zur Synthese des Palmatins wurde I mit  $\beta$ -Veratryläthylamin kondensiert; die bisher nicht kristallin.



erhaltene *N*- $\beta$ -Veratryläthyl-3,4-dimethoxyhomophthalaminsäure,  $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO_2H$  (II) geht mit  $POCl_3$  in eine Verb. über, in der das bisher unbekannte Oxypalmatin (III) vorliegen muß. Elektrolyt. Red. führt in Tetrahydropalmatin über; Oxydation mit Jod ergibt Palmatinjodid (IV).

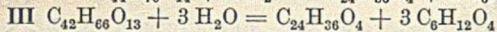
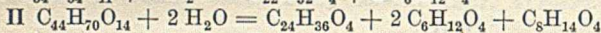
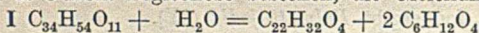


**Versuche.**  $\beta$ -6-Bromveratrylpropionsäure,  $C_{11}H_{13}O_4Br$ . Man fügt  $1\frac{1}{4}$  Mol. Br in 1 Teil Eg. zu  $\beta$ -Veratrylpropionsäure in 2 Teilen Eg. Prismen aus Bzl., F. 118 bis 119°. — 4-Brom-6,7-dimethoxy-1-hydrindon,  $C_{11}H_{11}O_3Br = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot HBr < \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} > CH_2$  10 g  $\beta$ -6-Bromveratrylpropionsäure in 50 ccm  $H_2SO_4$  werden 5 Min. auf 75° erwärmt (bei größeren Mengen Nebenrkk.), fast farblose Nadeln aus Methanol, F. 120—121°. Oxim,  $C_{11}H_{12}O_3NBr$ , wl. in A., daraus Prismen, F. 228—230°. — 4-Brom-2-isonitroso-6,7-dimethoxyhydrindon,  $C_{11}H_{10}O_4NBr$ . Aus dem Bromhydrindon in Methanol + konz. HCl mit Methylnitrit. Schwachgelbe Prismen aus A., F. 236° (Zers.). — 6-Brom-2-carboxy-3,4-dimethoxyphenylacetonitril,  $C_{11}H_{10}O_4NBr$ . Aus dem Isonitrosohydrindon in wss. NaOH mit p-Toluolsulfochlorid bei 80°. Fast farblose Nadeln mit 1  $H_2O$  aus

W., F. 98—100°. — *6-Brom-3,4-dimethoxyhomophthalsäure*,  $C_{11}H_{11}O_6Br = (CH_3O)_2 \cdot C_6HBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Aus dem rohen Nitril mit sd. 8%ig. NaOH; Reinigung über das mit Acetylchlorid erhaltene *Anhydrid* ( $C_{11}H_9O_5Br$ , blaßgelbe Tafeln aus Bzl., F. 151°). Prismen aus Ä. durch Bzl., F. 166—167°, ll. in W., Ä., wl. in Bzl. — *3,4-Dimethoxyhomophthalsäureanhydrid*,  $C_{11}H_{10}O_5$  (I). Aus Bromdimethoxyhomophthalsäureanhydrid in verd. NaOH mit Na-Amalgam auf dem Wasserbad; das Prod. (Säure) wird mit Acetylchlorid in das Anhydrid verwandelt. Fast farblose Tafeln aus Bzl., F. 104—105°, verwittert durch W.-Aufnahme. — *Oxyberberin*.  $\beta$ -Piperonyläthylamin wird in Bzl. mit I gekocht, das Ag-Salz der durch Schütteln mit verd. NaOH erhaltenen amorphen Aminsäure mit  $CH_3J$  behandelt, der amorphe Methylester mit  $POCl_3$  gekocht. Schwach gelbe Nadeln, zuletzt aus A., F. 198—200°. — *N- $\beta$ -Veratryläthyl-3,4-dimethoxyhomophthalaminsäure* (II); aus I u.  $\beta$ -Veratryläthylamin, ölig, wird über das Ag-Salz in den *Methylester*,  $C_{22}H_{27}O_7N$ , Tafeln aus Ä., F. 93—94°, ll. in PAe., übergeführt. — *Oxypalmatin*,  $C_{21}H_{21}O_5N$  (III). Aus dem Methylester von II mit  $POCl_3$ . Lederfarbene Prismen aus Methanol, F. 183°; l. in Eg., daraus mit W. fällbar; Lsg. in A. oder Bzl. fluoresciert bläulichviolett. Mit 50%ig.  $H_2SO_4$  Bldg. eines wl. Sulfats, auf Zusatz von wenig konz.  $HNO_3$  Violettfärbung. — *Tetrahydro-palmatin*,  $C_{21}H_{25}O_4N$ . 1 g Oxypalmatin in 60 ccm Methanol + 40 ccm konz.  $H_2SO_4$  wird mit  $4\frac{1}{2}$  Amp. 18 Stdn. mit Wasserkühlung u. 6 Stdn. ohne Kühlung reduziert. Tafeln aus Methanol, F. 147°. — *Palmatinjodid* (IV). Aus Tetrahydro-palmatin in A. mit Jod u. K-Acetat; das Perjodid wird mit  $SO_2$  zerlegt. Orange-gelbe Nadeln, F. 241° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1927. 548—54. Oxford, Dyson Perkins Lab.)

OSTERTAG.

**A. Windaus**, *Über die Formel der Digitalisglykoside*. I. *Über Digitoxin*. (Vgl. S. 882.) KILIANI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 51. 1613; C. 1918. II. 1036) hat für das *Digitoxin* die Formel  $C_{34}H_{54}O_{11}$  abgeleitet u. formuliert dessen Spaltung in *Digitoxigenin* u. *Digitoxose* nach I. Dagegen entspricht den Verss. CLOETTAS (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 88. 113. 112. 261; C. 1921. I. 451. 1926. II. 771) die Formel  $C_{44}H_{70}O_{14}$  für Digitoxin u. die Hydrolysgleichung II. Vf. u. C. FREESE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. 2503; C. 1926. I. 2199) haben auf Grund der für Digitoxigenin scheinbar feststehenden Formel  $C_{24}H_{36}O_4$  nach den Spaltstücken, die nach ihren Bestst. aus 1 Mol. Digitoxigenin u. 3 Moll. Digitoxose bestehen, die Gleichung III aufgestellt.



Da die Analysenwerte für Digitoxin nicht ganz mit der Formel  $C_{42}H_{66}O_{13}$  übereinstimmen, wurde der Substanz  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser zugeschrieben. — Die neuesten Unterss. des Vfs. über Digitalisglykoside ergeben, daß eine Formel  $C_{41}H_{64}O_{13}$  für Digitoxin am besten den Analysen, den Mol.-Gew.-Bestst. u. der ermittelten Ausbeute an Spaltstücken entspricht. Digitoxigenin erhält dann die Formel  $C_{23}H_{34}O_4$  u. die Spaltungsgleichung lautet:  $C_{41}H_{64}O_{13} + 3 H_2O = C_{23}H_{34}O_4 + 3 C_6H_{12}O_4$ . Die im KARRERSCHEN Institut ausgeführten quantitativen Bestst. ergeben die richtige Formulierung einiger Umwandlungsprodd. des Digitoxigenins. So wird *Tetrahydroanhydrodigitoxigenin* statt mit  $C_{24}H_{38}O_3$  mit  $C_{23}H_{36}O_3$ , sein *Acetylderiv.* statt mit  $C_{26}H_{40}O_4$  mit  $C_{25}H_{38}O_4$ , *Tetrahydroanhydrodigitoxigenon* statt mit  $C_{24}H_{36}O_3$  mit  $C_{23}H_{34}O_3$  u. das durch Red. aus letzterem entstehende *Lacton* statt mit  $C_{24}H_{38}O_2$  mit  $C_{23}H_{36}O_2$  bezeichnet. Zur Kontrolle werden Verss. mit reinem bei 100° im Vakuum getrocknetem Digitoxigenin (F. 253°) ausgeführt u. auch auf Grund seines Acetylderiv.,  $C_{25}H_{36}O_5$ , u. einer bei der Oxydation des Tetrahydroanhydrodigitoxigenins mit Chromsäureanhydrid entstehenden *Dicarbonssäure*,  $C_{23}H_{34}O_6$ , vom F. 299°, die Formel  $C_{23}H_{34}O_4$  für Digitoxigenin bestätigt. — *Digitoxigenin* ist ein einfach ungesätt. Dioxylacton, das sich zu einer ungesätt. Trioxymonocarbonssäure, der *Diageninsäure*, aufspalten läßt. Beim Erwärmen mit



HCl geht es unter  $H_2O$ -Abspaltung in ein doppelt ungesätt. Monooxylacton, das *Anhydrodigitoxigenin*,  $C_{23}H_{32}O_3$  über. Letzteres addiert bei der Hydrierung 2 Mol.  $H_2$  u. gibt einen gesätt. Alkohol, das *Tetrahydroanhydrodigitoxigenin*. Aus diesem entsteht als Zwischenprod. bei der Oxydation zu der erwähnten Dicarbonsäure,  $C_{23}H_{34}O_6$ , ein Keton,  $C_{23}H_{34}O_3$ , das zum Lacton  $C_{23}H_{36}O_2$  reduziert werden kann. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1926. 170—74. Göttingen.)

BENCKISER.

**René Fabre**, *Über Allophanat von Cholesterin und seine Anwendung in der chemischen Biologie*. Das Cholesterinallophanat wird nach der Methode von BÉHAL dargestellt, durch Rk. von Blausäure, gewonnen durch Depolymerisation von Cyanursäure, auf Cholesterin; das zuerst entstehende Urethan setzt sich mit einem Überschub von Blausäure zu dem Allophansäureester um. Das Cholesterinallophanat schm. bei 277—278°, ist wl. in den gewöhnlichen Lösungsm. u. in alkal. Lsg. leicht verseifbar. Das Allophanat ist geeignet, Cholesterin aus Organen zu isolieren. (Journ. Pharm. Chim. [8] 5. 21—24.)

HAMBURGER.

**Charles E. Bills und Francis G. McDonald**, *Die katalytische Bildung von gemischten Cholesterinäthern*. Die früher (vgl. S. 912) als Polymerisationsprod. des Cholesterins beschriebene Verb. erwies sich als ein unter Wrkg. des Floridins gebildeter *Dicholesterinäther*. Ähnlich entwässernd wie Floridin wirken die verschiedensten Fullererden, ebenso Kieselgur, Kaolin, Bentonit, Bauxit, in geringem Maße auch Talkum. Unwirksam waren Pumice, Silikatgel, natürliches amorphes Silicat, Permutit, gepulvertes Glas, Knochenkohle sowie Pflanzenkohle. Zur Synthese weiterer gemischter Äther können die Komponenten direkt in Ggw. von Floridin erhitzt werden (wobei aber die niedrigen Alkohole nicht reagieren), am besten jedoch in Benzol, Toluol oder Xylol. Bei Verwendung von aktiviertem (2 Stdn. auf 300° erhitztem) Floridin genügt zumeist eine Kochzeit (unter Rückfluß) von 10—30 Min. Das nach Abfiltrieren u. Extraktion des Floridins u. Eindampfen zur Trockne erhaltene Rohprod. wird aus A., Aceton oder A.-Ä. gereinigt. Dargestellt wurden die Cholesterinäther mit d-Bornyl, phenyl, allyl, sec. octyl, n-heptyl, n-hexyl, isoamyl, isobutyl, n-butyl, isopropyl, n-propyl, äthyl u. methyl. Der Äther mit tert. amyl wurde wegen der leichten Zers. des Alkohols nicht erhalten. Bei der Behandlung von Cholesterinacetat mit Floridin entsteht ebenfalls der Dicholesterinäther; aus dem Acetat können ebenso wie aus dem freien Cholesterin mit Alkoholen gemischte Äther dargestellt werden. Die Äther geben keinen Nd. mit Digitonin u. reagieren nicht mit Essigsäureanhydrid.

**Versuche.** *Dicholesterinäther*, aus Tetrachlorid-A. Nadeln, F. zur krystallin. Fl. 203°, zur klaren Fl. 209°, Rück-F. 196°, klar bei 209°;  $[\alpha]_D^{20} = -40,8^{\circ}$  (stets angegeben für 2%ig. Lsg. in Chlf.). — *Cholesterin-d-bornyläther*, aus A.-Ä. Nadeln, F. 177°;  $[\alpha]_D^{20} = -17,0^{\circ}$ ; l. in k. Chlf. u. Tetrachlorid, unl. in A. u. Aceton. — *Cholesterin-phenyläther*, aus A.-Ä. Nadeln, F. 155°;  $[\alpha]_D^{20} = -28,6^{\circ}$ ; l. in k. Chlf. u. Tetrachlorid, unl. in A. u. Aceton. — *Cholesterinallyläther*, aus Aceton Blättchen, F. 78° (bei älteren Präparaten schwankend, nach 1 Monat F. 20° höher);  $[\alpha]_D^{20} = -32,7^{\circ}$ ; l. in h. A., h. Aceton, k. Chlf., k. Tetrachlorid. — *Cholesterin-sec. octyläther*, aus A. Blättchen, F. 89°,  $[\alpha]_D^{20} = -24,8^{\circ}$ ; l. in h. A., h. Aceton, k. Chlf., k. Tetrachlorid. — *Cholesterin-n-heptyläther*, Blättchen oder Nadeln aus A.; F. 96°;  $[\alpha]_D^{20} = -25,6^{\circ}$ ; l. wie vorst. — *Cholesterin-n-hexyläther*, aus Aceton Blättchen, F. (trübe) 68°, klar bei 79°;  $[\alpha]_D^{20} = -26,0^{\circ}$ ; l. wie vorst. — *Cholesterinisoamyläther*, aus A. Nadeln, F. (trübe) 94°, klar bei 98°;  $[\alpha]_D^{20} = -28,4^{\circ}$ ; l. wie vorst. — *Cholesterinisobutyläther*, aus A. Nadeln, F. 113°;  $[\alpha]_D^{20} = -28,7^{\circ}$ ; l. wie vorst. — *Cholesterin-n-butyläther*; aus Aceton Nadeln; F. (trübe) 79°; klar bei 86°;  $[\alpha]_D^{20} = -28,8^{\circ}$ ; l. wie vorst. — *Cholesterinisopropyläther*, Nadeln aus A.-Ä.; F. 132°; l. in k. Chlf. u. Tetrachlorid, unl. in A. u. Aceton. — *Cholesterin-n-propyläther*, Blättchen oder Nadeln aus A.; F. 100°,  $[\alpha]_D^{20} = -31,0^{\circ}$ ; l. in h. A., h. Aceton, k. Chlf., k. Tetrachlorid. — *Cholesterinäthyläther*, aus Aceton Nadeln, F. 89°;  $[\alpha]_D^{20} = -33,0^{\circ}$ ; l. wie vorst. — *Cholesterinmethyläther*, Blättchen aus Aceton;

F. 82°;  $[\alpha]_D^{20} = -40,5^\circ$ ; l. wie vorst. — Außerdem wurden die ROSENMUND-KUHN-HENNENschen Jodzahlen bestimmt, die mit Ausnahme des Phenyl- u. Allyläthers mit den berechneten Werten übereinstimmen. (Journ. biol. Chemistry 72. 1—11. Evansville [Indiana], Res. Lab., Mead Johnson a. Comp.)- LOHMANN.

**Charles E. Bills** und **Francis G. Mc Donald**, *Antirachitische Substanzen*. V. Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf die Äther und Ester des Cholesterins. (IV. vgl. S. 912.) Die im vorst. Ref. beschriebenen 16 Cholesterinäther u. die Ester *Cholesterinacetat* (F. 115°), *Cholesterinisobutyrat* (F. 128°), *Cholesterinbenzoat* (F. zur krystallin. Fl. 145°, klar bei 179°), *Cholesterincinnamat* (F. 161—162°) wurden vor u. nach Bestrahlung auf antirachit. Wrkg. untersucht. Die verwendeten Ratten waren mit MC COLLUMS Diät 3143 gefüttert. Von allen Verbb., die trocken bestrahlt u. dann in äth. Lsg. mit Robbentran mit der Nahrung vermischt wurden, waren nur das Acetat, Isobutyrat u. das Benzoat nach Bestrahlung sehr gut antirachit. wirksam, die anderen völlig unwirksam. Aus den Verss. geht hervor, daß die Ester für sich u. nicht aus ihnen freigesetztes Cholesterin aktiviert werden. Im Falle des unwirksamen Zimtsäureesters wird angenommen, daß deren Doppelbindung die wirksame Strahlung selbst aufnimmt, durch die das Zimtsäuremol. selbst isomerisiert bzw. polymerisiert, aber nicht antirachit. wirksam wird. Auch die freie Säure selbst kann nicht aktiviert werden. (Journ. biol. Chemistry 72. 13—19. Evansville [Indiana], Res. Lab., Mead Johnson a. Comp.) LOHMANN.

## E. Biochemie.

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

**D. H. Wester**, *Über das Vorkommen und die Bedeutung von Mangan in Pflanzen*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. über den Mn-Gehalt einiger Digitalisarten, holländ. Samen, einiger Blumen u. holländ. Bodenarten (letztes vgl. Pharmac. Weekbl. 60. 446; C. 1923. III. 420) zusammen u. teilt die Resultate neuer Unterss. mit. Die Schwämme haben einen hohen Aschen- u. geringen Mn-Gehalt. Eine Anzahl bei Ellecom gesammelter Blätter zeichnete sich durch hohen Mn-Gehalt aus. Bei der Unters. von *Lupinus luteus* fand Vf. den höchsten Mn-Gehalt in den akt. Teilen der Pflanze (junge Spitzen, Blumen). Aus Düngungsverss. ging hervor, daß Mn pflanzenphysiol. von großer Bedeutung ist. Es hatte einen günstigen Einfluß auf den Gehalt an wirksamen Bestandteilen bei *Prunus laurocerasus* u. *Brassica nigra*, ferner auf *Papaver somniferum*. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 321—25. Den Haag. Sep.) L. JOSEPHY.

**Leopold Schmid** und **Gerhard Bilowitzki**, *Mitteilung über Inulin*. II. (I. vgl. S. 1601.) Es werden im *Butylamin* u. *Piperidin* Lösungsmm. für *Inulin* u. *Stärke* gefunden; auch in *Phenol* löst sich *Inulin*, jedoch zeigt der F. der Lsg. gegenüber dem F. des reinen *Phenol* eine überraschend geringe Depression im Vergleich mit den Ergebnissen, die mit fl.  $\text{NH}_3$  erhalten worden sind. — *Inulin*, das aus einer Lsg. in fl.  $\text{NH}_3$ , *Phenol* oder *Piperidin* regeneriert ist, hat die gleiche  $[\alpha]$  wie das ursprüngliche Präparat. (Monatsh. Chem. 47. 785—90. 1926. Wien, Univ.) W. WOLFF.

**Edgar T. Wherry**, *Die Anwesenheit von freiem Methylsalicylat in einigen amerikanischen Arten der Polygala*. Vf. konnte, wie schon vor ihm verschiedene Forscher, feststellen, daß einige *Polygala*arten *Gaultherin* enthalten, ein Glukosid, das sich in Ggw. eines geeigneten Enzyms zersetzt u. *Salicylsäuremethylester* abspaltet. In Amerika waren diese Vork. noch unbekannt. Vf. hat 27 verschiedene Pflanzen gefunden, die bei der Spaltung *Methylsalicylat* lieferten. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß auch einige *Veilchen*arten dieses Glukosid enthalten. (Journ. Washington Acad. Sciences 17. 191—94.) HAASE.

**Alexander v. Lingelsheim**, *Über neue Cumarinvorkommen in einheimischen Pflanzen*. (Vgl. S. 1984.) Durch Mikrosublimation mit  $\text{NH}_3$  fand Vf. *Cumarin* in

*Prunus avium*, *Prunus fruticosa* u. *Prunus fruticosa-Cerasus*. Außer  $\text{NH}_3$  eignen sich auch die Dämpfe von  $\text{Ä}$ .,  $\text{Chlf}$ .,  $\text{CS}_2$  u. a. dazu, den Cumaringeruch hervorzurufen. Beim Brühen des Laubes in sd. W. erlischt die Fähigkeit zur Cumarinbildg., h. Wasserdämpfe u. künstliche Kältemischungen dagegen fördern die Cumarinbildg. Nach Ansicht des Vf. ist das Vork. von Cumarin bei der Gattung *Prunus* ein Zeichen für Zugehörigkeit zu einem bestimmten Verwandtschaftskreise. — Vf. gibt eine Übersicht über die Verbreitung des Cumarins in der Pflanzenwelt. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 149—54. Breslau. Sep.) L. JOSEPHY.

**Robert Keith Cannan**, *Echinochrom*. (Vgl. S. 614.) Das Pigment *Echinochrom* wurde aus der perivisceralen Fl. u. der Hülle von *Arbacia punctulata* isoliert, aus der letzteren durch Extraktion mit Aceton, Einengen, Aufnehmen mit A., Fälln mit  $\text{NH}_3$ , Lösen in schwach saurem W. u. Extraktion mit  $\text{Ä}$ . Das Echinochrom scheint das Oxydans eines reversiblen Oxydo-Reduktionssystems zu sein, das sehr leicht oxydiert u. reduziert wird, die reduzierte Verb. z. B. schon durch den Luft- $\text{O}_2$ . Es bildet mit molekul.  $\text{O}_2$  keine dissoziierende Verb. u. muß daher mehr als  $\text{O}_2$ -Aktivator als  $\text{O}_2$ -Überträger angesehen werden. Die Titration des reduzierten Echinochroms mit K-Ferriocyanid (ebenso wie mit Benzochinon) ergab innerhalb des  $\text{pH}$ -Bereichs von 2,2—9,76 für  $E_0$  ein mittleres Elektrodenpotential von  $+0,1995$ . — Das Potential des Echinochroms aus *E. esculentus* war gegenüber dem aus *Arbacia* deutlich positiv, auch unterschied sich die Löslichkeit. *E. esculentus* scheint im Gegensatz zu *Arbacia* das Pigment in einem teilweise reduzierten Zustand zu enthalten. (Biochemical Journ. 21. 184—89. Woods Hole and Plymouth, Marine Biol. Lab., u. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.) LOHMANN.

**A. E. Tsakalotos**, *Beiträge zur Kenntnis der roten und blauen Farbstoffe der Blüten und Früchte*. Vf. führte vergleichende capillar- u. spektralanalyt. Unters. an den von WILLSTÄTTER u. Mitarbeitern untersuchten u. als anthocyanhaltig erkannten Blüten u. Früchten aus unter Benutzung von Cellulose als Adsorptionsmittel nach der Methode von SCHÖNBEIN u. GOPPELSRÖDER. Die Unters. erfolgten in 3 Gruppen u. zwar: 1. die von WILLSTÄTTER als cyanidinhaltig erkannten Blüten u. Früchte, 2. die als pelargonidinhaltig u. 3. die als delphinidinhaltig erkannten. Vf. untersuchte ferner eine Anzahl anderer Pflanzen u. verschiedene Weinsorten u. erhielt folgende Ergebnisse: Die blauen u. roten Farbstoffe der Blüten u. Früchte, abgesehen von ungefärbten Zellbestandteilen, werden von Chlorophyll u. gelben Farbstoffen begleitet. Die Chlorophyllzone liegt bei der capillaranalyt. Abtrennung stets oben am Streifen, dann folgt meistens eine ungefärbte oder gelbliche Zone u. weiter unten die Anthocyaninzone. Durch Abtrennung der Anthocyaninzone u. Lsg. des Farbstoffes in A. erhält man eine wenig gefärbte Lsg., die sich auf Zusatz von  $\text{HCl}$  oder von  $\text{NaOH}$  färbt. Die spektralanalyt. Unters. dieser Lsg. zeigte keine scharfen Unterschiede der Anthocyane. Der Farbstoff frischer Beeren der Heidelbeere wurde bei der capillaranalyt. Abtrennung als ein Mischfarbstoff zweier Farbstoffe erkannt, jedoch nicht bei getrockneten Heidelbeeren. Ähnliches Verh. zwischen den Auszügen frischer u. getrockneter Früchte zeigt *Sambucus nigra*. Der Farbstoff der Radieschen zeigte Abweichung von dem der Blüten u. Früchte, u. der Alcannafarbstoff wies ebenfalls zwei spektralanalyt. gut zu unterscheidende Zonen auf wie frische Heidelbeeren. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 291—98. Bern, Univ. Sep.) L. JOS.

**Walter Eisenschimmel**, *Studie über Glutamin*. Es wird eine verbesserte Darstellungsweise des *Glutamins* aus Zuckerrübensaft beschrieben u. die Rolle, die es in der Zuckerfabrikanalytik spielt, aufzuklären versucht. Ferner wird über die Best. einiger physikal. Eigg. des *Glutamins* (Brechungsindex, D. verschieden konz. Lsgg., Löslichkeit,  $\text{pH}$ , Drehungsvermögen) berichtet. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 51. 337—47.) RÜHLE.

**O. Keller**, *Über einige nicht alkaloidartige Bestandteile der Brechwurzel*. Ein alkaloidfreies, alkoh. Extrakt der Wurzel von *Uragoga Ipecacuanha* wurde untersucht u. folgende Resultate gefunden: Die in der Literatur als „Ipecacuanhasäure“ bezeichnete Substanz ergab sich als ein Glykotannoid bzw. als ein Gemisch mehrerer glykosid. Gerbstoffe von schwach saurem Charakter. Als dessen Spaltungs- bzw. Umwandlungsprodd. wurden *Glykose* u. *Phlobaphene* ermittelt. Die Hauptmenge war nicht in der Pb-Acetatfällung sondern im Filtrat davon enthalten. Neutrales Pb-Acetat fällt die Verb. überhaupt nicht. — Mit Fe(III)-Salzen entstand stets eine Braunfärbung. — Es wurden ferner ein saures *Saponin* u. von organ. Säuren *Äpfelsäure* u. *Citronensäure* ermittelt. Außerdem waren geringe Mengen von Fett u. Harz vorhanden. Die experimentelle Unters. ist von **Borggreffe** durchgeführt worden. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 85—98. Sep. Jena.) L. JOS.

**R. Combes**, *Die Stickstoffsubstanz eines Holzgewächses im Laufe eines Vegetationsjahres*. Vf. untersucht Stamm, Wurzel u. Blätter einer jungen Buche. Im Herbst häufen sich die N-Substanzen in Stamm u. Wurzel an, während im Frühling die winterlichen N-Reserven zur Entw. u. Vegetation der Blätter verbraucht werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 533—35.) HAMBURGER.

**W. H. Peterson und Clara B. Peterson**, *Der wasserlösliche Gehalt an Calcium und Phosphor in Kohl*. Der CaO-Gehalt schwankte bei 12 Kohlsorten zwischen 0,038 u. 0,053% mit einem Mittel von 0,046%. Hiervon waren rund 60% in W. l. Junge Pflanzen hatten den höchsten Gehalt an in W. l. CaO, er nimmt mit fortschreitender Reife ab. Die entsprechenden Zahlen für P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> waren 0,023—0,036%, im Mittel 0,028%. Die Wasserlöslichkeit betrug 61%. Auch hier nimmt letztere mit fortschreitender Reife ab. (Journ. agricult. Res. 33. 695—99.) GRIMME.

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

**Otto Rosenheim und Thomas Arthur Webster**, *Das Magenöl des Eissturmvogels (*Fulmarus glacialis*)*. Das Öl aus dem Magen eines jungen Sturmvogels wurde chem. u. biolog. geprüft. Es findet sich in dem Proventriculus in einer Menge von 50 ccm bei einem 800 g schweren Vogel. Das Öl gab die von ROSENHEIM u. DRUMMOND (Biochemical Journ. 19. 753; C. 1926. I. 1677) beschriebene AsCl<sub>3</sub>-Rk. (die auf das Vorhandensein von Vitamin A zurückgeführt wird) u. zwar etwa  $\frac{4}{5}$  so stark wie Lebertran. Diese Wirksamkeit entsprach auch dem biolog. gefundenem Gehalt an wachstumsfördernden Vitamin A; außerdem enthält das Öl noch das Vitamin D. Das unter der Haut abgelagerte u. das Muskelfett waren demgegenüber viel weniger wirksam. — Das frische Magenöl ist eine klare, tief orangerote Fl., die sich bei 8—9° zu verfestigen beginnt, bei 5° wachsfartig u. bei 0° durchscheinend fest wird. Die chem. u. physikal. Konstanten gleichen fast völlig denen des antarkt. lebenden Schafvogels (vgl. MALCOLM, Trans New Zealand Inst. 56. 650 [1926]) u. ähneln denen des Pottwalöls, weichen aber nicht unbedeutend mit ihrem niedrigeren spezif. Gew. u. dem hohen Gehalt an Unverseifbarem vom Lebertran ab. Das spez. Gew. des Öls ist 0,884, Verseifungswert 122, Jodwert 118, höhere Alkohole 37,7% (F. 31,5—32,5°), freie Fettsäuren 1,6%. Das mittlere Mol.-Gew. der Fettsäuren war 292 mit einem Jodwert von 156. Bei der Bromierung wurde das Dekabromid der *Clupanodonsäure*, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>10</sub> (Verfärbung bei 240°, Schwärzung bei 250°), die auch in Fischölen vorkommt, erhalten. Die unverseifbare Fraktion, ungesätt. Alkohole unbekannter Konst., ist ein tief Rubinrotes Wachs, das durch Licht u. Luft sehr schnell bleicht u. frisch sehr starke AsCl<sub>3</sub>-Rk. gibt. Sie enthält 2,4% Cholesterin, gibt negative Fearonrk., Jodwert 54; die Acetate schmelzen bei 5°; Kohlenhydrate sind in größeren Mengen nicht vorhanden. Die Lipochrome scheinen caroten-, nicht xanthophyllähnlich zu sein; sie werden sehr leicht an Tierkohle adsorbiert. — Das Magenöl dient zum Einfetten des Gefieders, wobei es, ebenso wie von den beim Brüten erschreckten Tieren, ausgespien wird. Sein Gehalt an Unverseif-

barem ähnelt sehr dem des Fettes der Fettdrüsen von Gänsen u. Enten; die niedrige Viscosität des Öls, 0,216 bei 36°, macht es hierzu bei den in der Arktis lebenden Vögeln besonders geeignet. (Biochemical Journ. 21. 111—18. Mount Vernon, Hampstead, National Inst. f. Med. research.) LOHMANN.

**Merril C. Hart** und **Frederick W. Heyl**, *Chemische Untersuchungen über das Ovarium. XII. Die Fettsäuren des Lecithins aus dem Corpus luteum.* Das verwendete Lecithin-CdCl<sub>2</sub> aus dem Acetonextrakt vom Corpus luteum enthält P: N wie 1,026: 1. Nach 16-std. Hydrolyse mit 10%ig. HCl wurden 49,4% Gesamtfettsäuren erhalten, von denen 43% gesätt. u. 57% ungesätt. waren. Die Aufarbeitung der Fettsäuren ergab in % für Lecithin: 17% Palmitinsäure, 26% Stearinsäure, 22% Oleinsäure, 26% Linolsäure, 2% Ovarensäure (C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) u. 7% Arachidonsäure. Die Fettsäuren aus dem Lecithin des Corpus luteum ähneln in ihrer Zus. denen des Neutralfettes. (Journ. biol. Chemistry 72. 395—402. Kalamazoo, the Upjohn Comp., Res. Lab.) LOH.

**Philip Eggleton** und **Grace Palmer Eggleton**, *Das anorganische Phosphat und eine labile Form des organischen Phosphats im Gastrocnemius des Frosches.* (Vgl. S. 2093.) Im ruhenden Froschgastrocnemius besteht der größte Teil des anorgan. Phosphats aus einer organ. P-Verb., die in neutraler oder schwach alkal. Lsg. beständig zu sein scheint, aber durch Säuren sehr leicht aufgespalten u. daher bei den Best.-Methoden nach NEUMANN, EMBDEN oder BRIGG als anorgan. Phosphat bestimmt wird. Zur Best. der Phosphagen genannten Verb. wird der Muskel in fl. Luft abgetötet, in 4%ig. Trichloressigsäure bei 0° zerrieben (für 100 mg Muskel 4—5 cem) u. nach 3 Min., wo schon die Extraktion völlig beendet ist, in dem Filtrat das Phosphat nach BRIGG gegen eine Standardlsg. colorimetriert, indem die Farbentw. unmittelbar nach dem Ansatz (event. in Abständen von einigen Min.) gemessen u. der Nullwert nach der Formel  $c = P(1 - e^{-kt})$  berechnet wird, wo  $P$  der bestimmte Phosphatgehalt u.  $k$  eine empir. Konst. = 0,12 (Zeit in Min.) ist. Dieselben Werte für das wahre anorgan. Phosphat werden erhalten, wenn die Best. nach BELL u. DOISY in alkal. Lsg. (wobei die Zeit zur Bldg. der Phosphormolybdänsäure von 5 auf 1 Min. verkürzt wird) oder nach Fällung mit ammoniakal. Mg-Citratlsg. erfolgt. Der Gehalt an wahrem anorgan. Phosphat ergab sich im ruhenden Muskel zu 20—25 mg P für 100 g Muskeln, während etwa 70 mg P im Phosphagen gebunden sind. In schnell ermüdeten Muskeln ist das anorgan. Phosphat auf Kosten des Phosphagens etwa verdoppelt. Der starre Muskel enthält kein Phosphagen mehr. Aus diesem Verh. ist dem Phosphagen eine Rolle bei der Muskeltätigkeit zuzuschreiben. (Biochemical Journ. 21. 190—95. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.) LOHMANN.

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

**I. Abelin**, *Über die Beziehung des Jods zur Schilddrüsenwirkung.* Die Erfahrungen der Kropfprophylaxe mittels kleiner J-Mengen, die oftmals günstigen Wrkgg. einer J-Behandlung des Basedow u. die Isolierung einer relativ einfach gebauten, höchst akt. J-haltigen Substanz aus dem Schilddrüsenewebe durch E. C. KENDALL u. HARRINGTON haben die große Rolle des J im Haushalte der Thyreoidea außer Zweifel gestellt. Es ist nicht anzunehmen, daß in der Thyreoidea nur ein einziger J-haltiger Stoff gebildet wird. Theorie u. Praxis führen vielmehr zu der Auffassung, daß die J-Bindung in der Schilddrüse zu verschiedenen Prodd. führen kann, von denen die einen sehr wirksam, die andern weniger akt. sind. Dies gilt sowohl für die n. als auch hauptsächlich für die patholog. veränderte Thyreoidea. Der quantitative J-Geh. einer Schilddrüse stellt demnach keinen zuverlässigen Wertmesser ihrer physiol. Wirksamkeit dar. (Klin. Wehschr. 6. 625—27. Bern.) FRANK.

**M. Heks** und **A. v. Szakáll**, *Der Insulin-Adrenalinantagonismus im Plethysmogramm und dessen Zusammenhang mit der Konstitution.* Abhängigkeit der vegetativen Insulin- u. Adrenalinnebenwrkgg. von Dosierung u. Reizbarkeit des Nervensystems.

Insulin-Adrenalinantagonismus im hungernden Organismus. Kompensierende Einw. von Kohlenhydratdarreichung. (Dtsch. Arch. klin. Med. 154. 365—71. Budapest, Univ.-Klinik u. Poliklinik.) GESENIUS.

**Maurice B. Visscher** und **Erich A. Müller**, *Der Einfluß von Insulin auf das Säugetierherz*. Im Herz-Lungen-Präparat von n. oder diabet. Herzen bewirkt käufliches *Insulin* eine Abnahme des Kammervol. infolge kurzdauernder Zunahme der Kraft der Herzmuskelfasern. — Die Verbrennungsprozesse im isolierten Herzen werden durch Insulin nicht direkt gesteigert. Der  $O_2$ -Verbrauch wird genau so, wie ohne Insulin, beeinflußt durch die Pulsfrequenz u. das diastol. Auswurfsvol. — Auf intravenöse Insulininjektion beim intakten Tier, n. oder diabet., folgt ein Anstieg des arteriellen Blutdrucks. — Blut, das das Pankreas durchströmt hat, hindert im Herz-Lungen-Präparat die Wrkg. des Insulins. — Die Verss. sprechen gegen die Auffassung, daß Insulin im Muskelgewebe die oxydativen Vorgänge reguliert. (Journ. Physiol. 62. 341—48. London, Univ. Coll.) F. MÜLLER.

**B. Zawadowsky** und **G. Asimow**, *Zur Frage der Feststellung von Thyroxin im Organismus hyperthyroidisierter Säugetiere*. Bisher ist es zahlreichen Forschern niemals gelungen, das Hormon der Schilddrüse in Blut oder Gewebe nachzuweisen. Vff. gelang es, das Hormon im Blut von Meerschweinchen, die 5 Stdn. zuvor 5 g POEHLsche Thyreoideatabletten bekommen hatten, durch Injektion an Axolotln nachzuweisen. Dasselbe gelang in der Leber u. den Nieren. Später als 7 Stdn. nach der Fütterung mit Thyreoideagewebe ist das Hormon fast völlig zerstört. — Die Leber sammelt das Thyreoideahormon an. Es findet sich im Blut hauptsächlich in der Serumfraktion. — Vögel (Hühner) zeigen nach Schilddrüsenfütterung viel auffallendere Symptome von Hyperthyroidismus als Säugetiere. Sie zerstören das Hormon langsamer. Es ist bei ihnen mittels der Injektion an Axolotln leichter als bei Meerschweinchen nachweisbar. — Die Beschleunigung der Metamorphose des Axolotl ist eine bequemere u. sichere Methode des Hormonnachweises als die Beschleunigung der Metamorphose u. die Verzögerung des Wachstums von Kaulquappen (Gudernatsch). (PFLÜGERS Arch. Physiol. 216. 65—81. Moskau, Biol. Lab. I. M. SWERDLOW-Univ.) F. MÜLLER.

**J. K. Parnas**, *Das Blutammoniak, seine Bildung und sein physiologisches Verhalten*. Im kreisenden Blut sind  $NH_3$  oder  $NH_4$ -Salze in sehr geringen aber genau definierten Mengen vorhanden; im Blut verschiedener Tierarten ist der  $NH_3$ -Gehalt verschieden groß. Außerhalb der Gefäße findet vom Augenblick der Blutentnahme ab eine durch ein Ferment begünstigte Bldg. von  $NH_3$  aus einer zu den nichtkolloiden N-Verbb. gehörenden N-Verb. statt. Diese Muttersubstanz ist in Kaninchenblut in einer etwa 2 mg N in 100 cem Blut äquivalenten Menge enthalten; der Gehalt des Menschenblutes ist ein wenig geringer. Die Bldg. von  $NH_3$  ist vom Zusatz an Aminosäuren oder Harnstoff unabhängig u. ist ohne Einfluß auf den Gehalt des Blutes an diesen Stoffen. Aus frischem entweißtem Blut kann man eine Lsg. gewinnen, die die Bldg. von  $NH_3$  in frischem Blut steigert. Die Geschwindigkeit der Bldg. von  $NH_3$  ist abhängig von  $p_H$ , Temp. u. Verdünnung des Blutes; sie ist maximal beim  $p_H$  des entgasten Blutes u. wird bei  $p_H = 9,2$  fast völlig unterbunden. Die Bldg. von  $NH_3$  verläuft bei verschiedenen Tierarten mit verschiedener Geschwindigkeit. Bei trächtigen Kaninchenweibchen wird eine besonders die Uterinvenen betreffende bedeutende Erhöhung des  $NH_3$ -Gehaltes beobachtet. Bei n. Kaninchen ist kein Unterschied zwischen arteriellem u. venösem Blut. Nur das Portalblut enthält verhältnismäßig viel  $NH_3$ ; die Vena mesenterica cocci enthält 50-mal mehr  $NH_3$  als die Lebervene. Hunger, sowie intravenöse Injektion von  $NaH_2PO_4$  bewirken eine geringe Erhöhung des  $NH_3$ -Gehaltes.

Anoxämie bedingt eine wesentliche Erhöhung des  $NH_3$ -Gehaltes, da die ungenügend mit  $O_2$  versorgte Leber das  $NH_3$  nicht umwandelt. Schon die Ausschaltung der Leberarterie genügt, um das Blut des allgemeinen Kreislaufes reicher an  $NH_3$  zu machen.

Die Bldg. von  $\text{NH}_3$  findet in abgebandenen großen Gefäßen (Venen, Herzhöhlen) mit der gleichen Geschwindigkeit wie in isoliertem Blut statt. Während des Sterbens findet Anreicherung des Blutes an  $\text{NH}_3$  statt, die durch den Einfluß der Anoxämie auf das  $\text{NH}_3$  der Portader zu erklären ist; nach dem Tod findet weitere Anreicherung durch Bldg. von  $\text{NH}_3$  aus der Muttersubstanz im Blute statt. (XII. Intern. Physiologenkongreß Stockholm 1926. 124—26; Ber. ges. Physiol. 38. 557—58. Ref. PARNAS.) HSS.

**E. M. K. Geiling** und **David Campbell**, *Änderungen im Blutdruck nach wiederholten Injektionen von Extrakt des Hinterlappens der Hypophyse*. Es wurde ein Extrakt aus Hypophysen nach den Angaben von HOGDEN u. SCHLAPP (Quart. Journ. exp. Physiol. 14. 229. 15. 327) gemacht, dieser dann 1—3 Tage im Soxhlet mit A. absol. extrahiert. Der A.-Rückstand enthielt kein blutdrucksenkendes Prod. Trotzdem ruft der Hypophysenextrakt bei wiederholten Injektionen in kurzen Zwischenräumen u. mit stark steigenden Dosen Blutdrucksenkung hervor. Sie ist also nicht durch Beimengungen bedingt, sondern die Wrkg. des Hormons selbst, ebenso wie die Umkehr der Blutdruckbeeinflussung: zuerst reiner Anstieg, dann steiler Abfall. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 29. 449—60. 1926. Pharmakol. Dept.; JOHNS HOPKINS Univ.) F. MÜLLER.

**James T. Groot**, *Die Pharmakologie von Oeanothus americanus. I. Vorbereitende Studien: Kreislauf und die Wirkung auf die Gerinnung*. Der Extrakt von *Oeanothus americanus* mit wss. A. wirkt peptonartig auf den Blutdruck (vorübergehende Senkung). Der Extrakt u. die in ihm enthaltenen Alkaloide wirken ferner gerinnungsbefördernd, sowohl per os als intravenös, in kleinen Dosen. Diese Wrkg. tritt auch sehr schnell ein. — Die Gerinnungszeit wird stark verkürzt, auch bei innerlich oder chirurgisch Kranken. Die Einnahme per os hat keinen Einfluß auf den Blutdruck, wirkt auch nicht brechenregend oder sonst allgemein störend. Um die Blutgerinnungszeit längere Zeit zu verkürzen, muß der Extrakt wiederholt eingenommen werden. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 30. 275—91. Univ. of Illinois.) F. MÜLLER.

**Calvin B. Coulter**, *Exakte Messung von Hämolyse*. Zur genauen Best. der hämolyt. Fähigkeit wird diese in ihrem Verhältnis zu einem Standardserum gemessen u. zu diesem Zweck stets ein Vergleichsvers. mit abgestuften Mengen des Standardserums kombiniert mit der Titration des unbekanntes Serums. Der Grad der Hämolyse wird colorimetr. festgestellt. In einem graph. System werden auf der Ordinate die Grade der Hämolyse durch das Standardserum eingetragen, auf der Abszisse die entsprechenden Werte des neuen Serums. Es ergibt sich eine S-förmige Kurve. Die gewünschte Verhältniszahl wird errechnet nach der Formel:

$$\frac{M \times V_{\text{std.}}}{M_{\text{std.}} \times V_x} = \frac{C_x}{C_{\text{std.}}}$$

in welcher  $M$  die Verdünnung bedeutet, in welcher 1 cm Serum enthalten ist, u.  $V$  das Volumen der Verdünnung, die für den gegebenen Grad der Hämolyse notwendig ist. Fehlerquelle 2%. (Journ. gen. Physiol. 10. 541—44. New York, Columbia Univ.) SCHNITZER.

**Calvin B. Coulter**, *Das hämolysintragende Protein im Kaninchenserum und -plasma*. Aus hämolysierendem Serum u. Plasma von Kaninchen läßt sich durch Verdünnung u. Dialyse bei optimaler  $\text{pH}$  (5,8) das wasserlösliche Globulin gewinnen, das bis zu 62% des Gesamtgehalts an Hämolysin enthält. Dieses Optimum ist davon abhängig, daß Fibrinogen vorhanden ist. Letzteres, das mit W. bei  $\text{pH} = 6,4-6,1$  ausgefällt werden kann, zeigt selber nur Spuren von Hämolysin u. ist nur wirksam durch die Bldg. eines Komplexes mit dem immunkörpertragenden Globulin. Alkohol-extraktion des Globulins zerstört das Hämolysin, steigert aber die hämagglutinierende Wrkg. (Journ. gen. Physiol. 10. 545—50. New York, Columbia Univ.) SCHNITZER.

**G. Sobernheim**, *Über die antigenen Eigenschaften der Lipide*. Die Lipide sind imstande, Antikörperbildg. hervorzurufen, wenn zu den durch Extraktion mit A.,

Bzl. u. a. erhaltenen Lipoidlsgg. geringe Mengen Eiweiß (Schweineserum) zugesetzt werden. Die Antilipoidsera sind durchaus unspezif., sie wirken auf die Extrakte aus jedem lipoidhaltigen Material. — Die bakteriellen Lipide zeigen anderes Verh. als die aus tier. Zellen u. Organen gewonnenen Extrakte. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 431—34. Sep. Bern, Univ.) L. JOSEPHY.

**P. Morawitz**, *Unsere Erfahrungen mit Synthalin*. Trotz der Neigung des *Synthalins*, in den wirksamen Dosen Dyspepsien hervorzurufen u. seiner noch nicht geklärten Wrkg. auf die Leber werden die guten Erfolge mit dem Mittel voll gewürdigt. (Münch. med. Wechschr. 74. 571—74. Leipzig, Univ.) FRANK.

**Ernst Gellhorn**, *Studien zur vergleichenden Physiologie der Permeabilität*. I. Mitt. *Über den Einfluß von Ionen und Nichtleitern auf die Permeabilität von Spermatozoen und Eiern*. Man kann die Permeabilität bei Eiern u. Spermatozoen durch die Entfärbung der mit Neutralrot gefärbten Zellen, wenn  $H^+$  oder  $OH^+$  in sie eindringen, verfolgen. (*Strongylocentrotus* u. *Holothuria*.) Auch die Dauer der Beweglichkeit der Spermatozoen u. die Größe der Befruchtungsziffer läßt auf die Permeabilität schließen. — Erhöhung wurde bei Eiern durch Rohrzucker, Traubenzucker u. Galaktose für H u. OH, bei Sperma nur für H u. Verminderung für OH gefunden. — Die die Quellung der Eier am stärksten begünstigenden Ionen steigern auch die Permeabilität am meisten. Kationen beeinflussen in diesem Sinne die Permeabilität für Säuren, Anionen die für Alkalien. — LiCl u. KCl, sowie Nichtleiter erhalten die Beweglichkeit der Spermatozoen, aber LiCl u. KCl in Ggw. von Nichtleitern wirken stark giftig. Die Kationenpermeabilität ist vermehrt. Dies gilt nicht für die Eier desselben Tieres. Eier u. Spermatozoen haben eben ganz verschiedene Kolloide. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 216. 220—33. Zool. Stat. Neapel, Physiol. Inst. Halle.) F. MÜLLER.

**Ernst Gellhorn**, *Studien zur vergleichenden Physiologie der Permeabilität*. II. Mitt. *Vitalfärbung und Permeabilität, nach Versuchen an den Eiern von Meerestieren*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Vitalfärbung von Eiern von *Strongylocentrotus lividus*, *Holothuria tubulosa*, *Phallusia mammillata* u. *Sipunculus* wurde die BETHESCHE Reaktionstheorie bestätigt. Je höher die Konz. von OH, um so stärker u. schneller erfolgt die Färbung mit bas. Farben. Im Gegensatz dazu färben die Eier sich durch Erythrosin unter  $pH = 6,27$ . Das neutrale Pyronin färbt bei neutraler Rk. am besten. — Sonst nicht färbende Farben färben bei Erwärmung doch vital infolge Änderung des Zustandes der Zellgrenzschichten. — Nichtelektrolyte verzögern oder hemmen die Vitalfärbung infolge Verminderung der Permeabilität. — Da diese nach Befruchtung vermehrt ist, sind die Zellen leichter u. schneller färbbar. — In späteren Entwicklungsstadien ist die Färbbarkeit infolge chem. Zustandsänderungen verstärkt. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 216. 234—48. Zoolog. Stat. Neapel; physiol. Inst. Halle.) F. MÜLLER.

**Ernst Gellhorn**, *Studien zur vergleichenden Physiologie der Permeabilität*. III. Mitt. *Permeabilitätsstudien an Seeigeln, Holothurien und Salpen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Farbstoff dringt aus Seewasser nicht in den Körper der *Seeigel*, während sich bei *Holothurien* die Leibesfl. tief blau färbt (2—4 Stdn.). Durch Zusatz von Salzen (NaCl, KCl,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ , LiCl) oder von Nichtleitern wird die Permeabilität für *Methylenblau* immer vermindert. — Für *Methylenblau* ist das Optimum der Permeabilität bei neutraler Rk. Die meisten anderen bas. oder sauren Farbstoffe hatten ihr Minimum der Permeabilität bei saurer Rk. — Bei *Salpen* bewirkt Übertragung in Seewasser mit  $\frac{1}{300}$ -n. NaOH keine Störungen. Wenn die Tiere zuvor in Seewasser mit Nichtleitern waren, worin sie sich n. verhielten, zeigten sie danach in Seewasser mit NaOH rasch Lähmung. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 216. 249—52. Zool. Stat. Neapel; physiol. Inst. Halle.) F. MÜ.

**Ernst Gellhorn**, *Vergleichend-physiologische Untersuchungen über die Pufferpotenz von Blut und Körpersäften*. I. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Die Fl. in der Leibeshöhle von Echinodermen hat größeres Säurebindungsvermögen als Seewasser, die Pufferwrkg. gegen Laugen ist dagegen so wie bei Seewasser. Entsprechend höherem N-Gehalt



bindet die Fl. der Leibeshöhle von *Strongylocentrotus* mehr Säure als die von *Holothuria*. Es sind also N-haltige Prodd. die Puffer. — Wenn auch Eiweißmenge u. Pufferung nicht proportional gehen, so steigt doch mit Vorhandensein von Eiweiß das Bindungsvermögen für Säuren u. Basen stark an. — Die Fl. der Leibeshöhle von *Sipunculus* hat stärkere Pufferung, die von Tunicaten mit etwa gleichem Eiweißgehalt wie *Sipunculus* hat, kein anderes Bindungsvermögen für Säuren u. Laugen als Seewasser. — Die Säurebindung im Plasma von Säugetieren ist eine Konstante. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 216. 253—66. Zool. Stat. Neapel; Physiol. Inst. Halle.) F. MÜLLER.

**R. Pohl**, *Über das Absorptionsspektrum des antirachitisch wirksamen Cholesterins*. Vf. untersucht die *Absorptionsspektren* mit ultraviolettem Licht bestrahlten u. unbestrahlten Cholesterins. Er stellt fest, daß bei dem bestrahlten, antirachit. wirksamen Cholesterin der Absorptionskoeffizient bei 280 m $\mu$  durch die Bestrahlung auf die Hälfte heruntergegangen ist. Hätte sich nun (vgl. HESS u. WEINSTOCK, Journ. of Biolog. Chem. 64. 193; C. 1925. II. 1462) eine neue Substanz durch photochem. Umwandlung gebildet, so müßte die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Cholesterins in den neuen antirachit. wirksamen Körper umgewandelt sein. Der Analysenbefund von WINDAUS zeigt aber, daß nach der Bestrahlung noch mindestens 99,5% des ursprünglichen Cholesterins vorhanden sind. Die durch Bestrahlung verschwindenden Banden gehören also einer Beimengung an, einer Substanz, die im Ultravioletten auch bei kleinen Konz. in ähnlichem Maße absorbiert wie die üblichen Farbstoffe im Sichtbaren. Ist diese Hypothese gültig, so muß ein Cholesterinpräparat hergestellt werden können, dem schon vor der Bestrahlung die erwähnten Absorptionsbanden fehlen, das also frei von dieser farbstoffartigen Beimengung ist. WINDAUS bestätigt diese Annahme, indem er durch Bromierung oder HCl-Anlagerung u. Wiederabspaltung reine Cholesterin- u. Sitosterinpräparate gewinnt. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1926. 142—45.) BENCK.

**R. Pohl**, *Über das Absorptionsspektrum des antirachitischen Provitamins und Vitamins*. (GUDDEN u. POHL, Ztschr. Physik 34. 249; C. 1926. I. 313.) Das im vorst. Ref. erwähnte selektive u. charakterist. ultraviolette Bandenspektrum der Substanz X gehört dem Ergosterin an. Auf Grund von Absorptionsmessungen stellt Vf. fest, daß das ultraviolette Absorptionsspektrum des Ergosterins in seinen wesentlichen Zügen mit dem des Provitamins zusammenfällt. Die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Wellenlängen sind bei der Ergosterinlsg. trotz einer tausendmal geringeren Konz. rund 6-mal so hoch als die des Provitamins in einer 1%ig. Cholesterinlsg. Daraus folgt, daß das Provitamin in der Cholesterinlsg. nur rund 1/600% des gel. Cholesterinpräparates ausmachen kann. Wenige Min. Bestrahlung mit einer Magnesiumfunkenstrecke rufen beim Ergosterin wie beim Provitamin eine Ausbleichung, also einen Abbau der Banden bei 280 m $\mu$  hervor. Quantitative Messungen ergeben eine Proportionalität von Absorptionskoeffizient u. Konz. — Die ursprüngliche Bezeichnung „Farbstoff“ für die jetzt bekannte Substanz X, das Ergosterin, rechtfertigt Vf. durch die Eig. des Ergosterins, bei einer Konz. von 1/1000% das Licht in seinem Absorptionsstreifen so stark zu schwächen, daß die Lichtintensität schon in einer Schichtdicke von 13 mm auf ca. 37% heruntersinkt. — Das Spektrum des durch Bestrahlung entstehenden Vitamins liegt erheblich kurzwelliger als das des Ergosterins oder Provitamins. — Weiter gibt Vf. Einzelheiten über das auf lichtelektr. Photometrie beruhende Versuchsverf. u. die Apparatur an. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1926. 185—91. Göttingen, Univ.) BENCK.

**Adolf Windaus** und **Alfred Hess**, *Sterine und antirachitisches Vitamin*. (Vgl. S. 129 u. HESS, WEINSTOCK u. SHERMAN, Journ. biol. Chemistry 67. 413; C. 1926. II. 1296.) Wie man bei Ratten, bei denen durch einseitige Ernährung künstlich Rachitis erzeugt wurde, experimentell festgestellt hat, kann Rachitis nicht nur durch Lebertran oder Bestrahlung mit ultraviolettem Licht günstig beeinflusst werden, sondern es genügt zur Bekämpfung dieser Krankheit, wenn man die Nahrung, die man den Tieren gibt, bestrahlt. Beim Bestrahlen der Nahrung wird aus einer Vorstufe, einem

Provitamin, ein Heilstoff, ein *antirachit.* Vitamin erzeugt, ein Vorgang, der sich auch in der Haut der erkrankten Ratten abspielt. Im Lebertran scheint antirachit. Vitamin von vornherein vorhanden zu sein, während die meisten Nahrungsmittel erst durch Bestrahlung aktivierbares Provitamin enthalten. — Das Provitamin ist in der durch Digitonin fällbaren Cholesterinfraktion des unverseifbaren Anteils der Nahrungsstoffe vorhanden. Es ist mit *Ergosterin*, einem Phytosterin mit 3 Doppelbindungen, das im Pilzreich vorkommt, opt. u. physiolog. ident. u. steht ihm chem. nahe (vgl. S. 1976). — Vff. führen Verss. mit Ergosterinpräparaten aus Mutterkorn u. Hefe aus u. stellen fest, daß Provitamin nach der Bestrahlung schon in der Dosis von  $\frac{1}{500}$  mg eine sichere Heilwrkg. bei rachit. Ratten hervorruft.

Cholesterin kann von Provitamin durch Acetonpermanganatlsg., durch Kochen der alkoh. Lsg. mit Blutkohle oder durch Überstrahlen an der Luft befreit werden. Vff. reinigen es durch Überführen in ein Dibromadditionsprod. u. nachfolgendes Entbromen mit Zn-Staub. — Um das Provitamin im Cholesterin anzureichern, wird aus zehnmal je 10 g Cholesterin je 1 g im Hochvakuum abdest. Aus den vereinigten 10 Destillaten kann 1 g erhalten werden, in dem die Konz. des Provitamins auf das Neunfache gesteigert ist. — Provitamin, also auch Ergosterin, absorbiert selektiv in viel langwelligerem Ultraviolett als Cholesterin, ist also farbiger als letzteres. Bei der Bestrahlung des Ergosterins tritt an Stelle seines Spektrums ein kurzwelligeres, dasjenige des Vitamins. Außerdem nimmt seine Fällbarkeit mit Digitonin ständig ab, bis sie, wenn das charakterist. Provitaminspektrum verschwunden ist, vollkommen aufhört. Auch das *Vitamin des Lebertrans* ist durch Digitonin nicht fällbar. Das Umwandlungsprod. des Ergosterins, das Vitamin, ist vermutlich ein Isomeres oder Polymeres des Ergosterins. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1926. 175—84. Göttingen. New-York.)

BENCKISER.

**Friedrich Holtz**, *Das antirachitische Vitamin.* Vff. berichtet über Verss. an rachit. Ratten, die gleichzeitig in Göttingen (WINDAUS), New York (HESS) (vgl. vorst. Ref.) u. London (ROSENHEIM) ausgeführt wurden. (Klin. Wechschr. 6. 535 bis 537. Göttingen, Bioch. Abtlg. des chem. Labor.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Alexander Hynd**, *Die Wirkung von Glucoson auf normale Tiere (Mäuse) und seine mögliche Bedeutung für den Stoffwechsel.* Bei subcutaner Injektion von *Glucoson* (*Aldofructose*) [ $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ] in normale Mäuse tritt eine typ. Insulinhypoglykämie auf, wobei bei insuliniierten Mäusen die Wrkg. verstärkt wird. Die Verss. machen es wahrscheinlich, daß das Glucoson ein wesentliches Zwischenprod. im Kohlenhydratstoffwechsel ist, das im Körper durch die Wrkg. des Insulins (als Oxydase) auf die  $\alpha, \beta$ -Glucose des Blutes entstehen soll; dabei wirkt das Glucoson für sich spezif. u. nicht die Ketoaldehydgruppe, da Lactoson u. Maltoson keine physiol. Wrkgg. hervorrufen. Die Glucosonwrkg. wird ebenso wie die von Insulin durch *Adrenalin* u. *Pituitrin* gemäßigt oder völlig gehemmt. Sie wird jedoch nicht durch Glucoseinjektion aufgehoben, da allgemein der Blutzuckergehalt durch Glucoson unverändert zu bleiben scheint. Es wird angenommen, daß Glucoson stets in geringen Mengen im Körper vorhanden ist, wo es teilweise in Glykogen umgewandelt u. teilweise weiter oxydiert wird, wobei diese (oxydativen) Vorgänge durch Einführung von exogenem oder endogenem (nach Insulin) Glucoson stark beschleunigt werden. Gleichzeitig hängt es mit dem Fettstoffwechsel zusammen, da Injektion von Acetessigsäure die Wrkg. antagonisiert. Für diese Wrkg. wird ein Schema angegeben, nach dem 1 Mol. Acetessigsäure mit 2 Moll. Glucoson unter Bldg. von 1 Mol. Methylglyoxal, 1 Mol.  $\text{CO}_2$  u. 2 Moll. Glucose reagiert, von denen das Methylglyoxal durch die Glyoxalase in Milchsäure u. diese weiter in Glykogen umgewandelt wird. — Für die Verss. wurden 4 Präparate von Glucoson hergestellt, die einen farblosen Sirup bildeten u. die gleiche physiolog. Wrkg. hatten; u. zwar durch direkte Oxydation von Glucose oder Fructose mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{Fe}^{++}$ , über das Glucosephenylosazon, wobei zum Schluß in Abänderung

des Verf. von E. FISCHER das Glucoson durch wiederholte Extraktion mit absol. A. von mineral. Stoffen befreit wurde, durch Zers. des Osazons mit Benzaldehyd, u. schließlich durch Hydrolyse des Maltosons u. Lactosons mit verd.  $H_2SO_4$ . Die  $[\alpha]$ -Werte der verschiedenen Präparate schwankten zwischen  $-2,94$  u.  $-3,68^\circ$ , im Mittel war  $[\alpha]_D = -3,25^\circ$ . — 2,4 mg Glucoson pro g Körpergewicht wirkten noch nicht tödlich, 2,6 mg dagegen tödlich. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 101. 244—62. St. Andrews, Physiol. Dep., Univ.)

LOHMANN.

**P. J. Hanzlik** und **F. de Eds**, *Durchlässigkeit der Leber für Farbstoffe im Shock und unter dem Einfluß bestimmter Stoffe*. Die Ausscheidung von Bromsulphalein (0,4 ccm einer 0,5%ig. Lsg.) oder Rose bengale (0,3 ccm einer 1%ig. Lsg.) nach intravenöser Injektion in die Galle u. die Best. im Blut ergab im anaphylakt. Shock bei Hunden, Meerschweinchen u. Tauben Abnahme der Ausscheidung durch die Leber. — Auch Zirkulationsstörungen im chirurg. Shock, bei Nitrit- oder Epinephrinwrkg. schädigten die Lebertätigkeit; ferner Salvarsan in therapeut. u. tox. Dosen, Agar, Kollarol, große aber nicht tox. Dosen  $CaCl_2$ ,  $NaJ$ , *salicylsaures Na*. — Arsenik in gleichen Dosen wie Salvarsan war ohne Wrkg. — Zirkulationsstörungen mögen auch bei Pepton u. Histamin die Hemmung der Lebertätigkeit erklären. — Jedenfalls sprechen alle diese Resultate für eine Änderung der Zellpermeabilität unter veränderten Zirkulationsbedingungen, wie sie oft nach intravenöser Zufuhr von Giften sich finden. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 29. 485—520. 1926. San Francisco, Pharmakol. Dept., Stanford Univ.)

F. MÜLLER.

**Ludwig Pincussen**, *Über Veränderungen des Kationengehalts der Organe unter Belichtung und im Höhenklima*. Die Verss., die nicht den Anspruch machen, die Frage der Verteilung der einzelnen Ionen in den Organen definitiv u. absolut zu klären, zeigen aber mit Deutlichkeit, daß unter Einw. des Höhenklimas u. des Lichtes ganz erhebliche Verschiebungen im Mineralgehalt des Organismus vor sich gehen u. daß auch die Frage der Gewöhnung an das Höhenklima (Aklimatisation) vielleicht hierdurch einer Deutung näher gebracht wird. (Biochem. Ztschr. 182. 359—65. Davos, Inst. f. Hochgebirgsphysiologie.)

HAMBURGER.

**Ludwig Pincussen**, *Über Beeinflussung biologischer Lichtwirkungen*. (Vgl. S. 2559.) Bei der Wrkg. des Lichtes auf tier. Organismen ist die Dispersität, zunächst wohl der Haut, maßgebend für den tödlichen Erfolg der Strahlung; Dispersitätsverminderung, die sich im wesentlichen als Quellung dokumentiert, steigert die Empfänglichkeit, Dispersitätsvergrößerung schützt. Die Verss. am lebenden Organismus stehen in Parallele zu den Ergebnissen des Vf. über die Einw. der Strahlung auf die Fermente. Daß Fermente auch beim lebenden Organismus eine Rolle spielen, ist wahrscheinlich u. wird vom Vf. noch näher untersucht werden. (Biochem. Ztschr. 182. 366—76. Berlin, Biolog.-chem. Abt. d. städt. Krankenhauses am Urban.)

HAMBURGER.

**D. L. Rubinstein**, *Über den Einfluß der Reaktion auf die Giftigkeit und die antagonistischen Wirkungen der Salze*. Die Cladocere *Chydorus ovalis*, die im Moor lebt ( $p_H = 3,5-4,0$ ), verträgt Schwankungen der Rk. zwischen 3,0—10,0. — Bei  $p_H = 5,8$  ordnen sich die Chloride der Alkalien nach steigender Giftigkeit:  $Na < NH_4 < Rb < K < Li$ . Bei Li ist die Giftigkeit schon bei 0,1—0,2 mg pro Liter deutlich. — Die Giftigkeit von KCl u. LiCl wird durch stärkere Säuerung geschwächt, bei NaCl verstärkt. — Zunahme der  $C_H$  schwächt die Wrkg. des Kations, verstärkt die des Anions. — Eine letale Lsg. von NaCl (0,10-mol) wird durch geringe Mengen KCl u.  $CaCl_2$  entgiftet. Alkalisierung erhöht diese Wrkg., Ansäuern schwächt sie, so daß die Wrkg. unter  $p_H = 4,0$  fehlt. — Die isoelekt. Zone von *Chydorus* hat als obere Grenze  $p_H = 4,0$ , gemessen nach den Antagonismuserscheinungen der Salze. — Der Einfluß der Rk. u. die Rolle des isoelekt. Punktes auf den Ionenantagonismus wurden von HÖBER u. SCHÜRMEYER (PFLÜGERS Arch. Physiol. 214. 516) auch an der Dispersität von

Eiweißlsgg. festgestellt. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 216. 82—99. Odessa, Biol. Lab.; Moskau, Hydrophysiol. Stat., Inst. f. exp. Biol.) F. MÜLLER.

**F. R. Greenbaum und G. W. Raiziss**, *Die Ausscheidung von Jod nach Einnahme per os oder intravenös nach einmaligen großen Dosen verschiedener Jodpräparate*. Bei Kaninchen wird per os in Form von einmaligen großen Dosen JK oder JNa gegebenes J zum größten Teil in den ersten 24 Stdn. im Harn ausgeschieden. Der Rest verschwindet bei JNa in 3—4, bei JK in 5—6 Tagen. Im Kot sind nur Spuren zu finden. Gelegentlich wird nach JK eine kleine Menge J vorübergehend retiniert. — *Calciumjodid* wird nach Gaben per os nur zu 50% im Harn, der andere Teil im Kot gefunden. Die größte Menge verläßt den Körper am 1. Tage. — Ein *jodiertes Pepton* mit nicht ionisiertem J verhält sich fast genau wie JNa (im Harn 50% in den ersten 8 Stdn., 91% in 24 Stdn.). 94% erscheinen ionisiert wieder. — Durch HgCl<sub>2</sub> vergiftete Nieren scheiden J aus den Salzen nicht mehr so schnell aus, während das jodierte Pepton wie n. ausgeschieden wird. — Von *4-Jodguajacol* wird die ganze Menge, von seinem Ca-Salz 90% unverändert unionisiert ausgeschieden. Bei *Tetraiodphenolphthalein* erscheint nach intravenöser Zufuhr 75% im Harn, nach Gabe per os fast alles im Kot. — Von *Thioharnstoff CaJ<sub>2</sub>* gehen sowohl per os wie intravenös 49% in den Harn (Dauer: 4 Tage). Im Kot findet man noch 8 Tage lang J, wie beim anorgan. Ca-Salz. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 30. 407—27. Philadelphia, Dermatol. Res. Labb.) F. MÜLLER.

**A. Buschke, B. Zondek und Lazar Berman**, *Der hemmende Einfluß des Thalliums auf den Brunstzyklus der Maus*. Fütterungsverss. an Mäusen mit *Thallium aceticum*. Unter dem Einfluß der TI-Fütterung wird der Ovarialzyklus gehemmt; bei den meisten Tieren kommt es während der Fütterung überhaupt nicht mehr zur Brunst. Nach Aufhören der TI-Fütterung tritt nach 1—8 Wochen die Brunst wieder auf. Es handelt sich also hier um eine reversible Hemmung. (Klin. Wchschr. 6. 683—85. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenh., Charité.) FRANK.

**S. Baglioni und A. Galamini**, *Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Alkohols. Wirkung beim Wachstum, bei Unterernährung, beim Hunger und bei der Wiederernährung der weißen Ratte*. III. (II. vgl. Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5. 34; C. 1927. I. 1973.) Die tägliche orale Verabreichung von 1,3—4,6 g A. per kg Körpergewicht an weiße Ratten hatte keine deutliche schädigende Wrkg. auf das Wachstum; die Ernährung des Tieres scheint von Einfluß zu sein. Der A. vermehrt die Widerstandsfähigkeit gegen Unterernährung mit Mangel an Eiweiß u. Fett u. Überschuß an Kohlehydraten u. verringert die Widerstandsfähigkeit gegen eine solche mit Mangel an Eiweiß u. Kohlehydraten u. Überschuß an Fett u. hat keine deutliche Wrkg. auf die Widerstandsfähigkeit bei vollständigem Hunger. Der A. scheint die Gewichtszunahme bei Wiederernährung nach einer bis zu 30% Gewichtsabnahme getriebenen Periode vollständigen Hungers zu begünstigen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5. 239—45.) KRÜGER.

**V. de Laurenzi**, *Wirkung des Äthylalkohols während Atmungsbeschwerden*. Nach den Verss. wirkt A. in kleinen Gaben erleichternd bei Atmungsbeschwerden. (Arch. Farmacol. sperim. 42. 42—47. 1926. Messina.) GRIMME.

**Irvine H. Page**, *Äthylenglykol, eine pharmakologische Studie*. Glykol reizt subcutan injiziert bei Hunden nur wenig, intraperitoneal nicht sichtlich (30%ig. Lsgg.). Über 5 ccm pro kg per os unverd. gegeben erzeugten bei Hunden Erbrechen. Bei Kaninchen waren etwa 9 ccm, bei Ratten 1—2 ccm pro kg intraperitoneal minimal tödlich. Bei Amöben ist die Grenze der Giftigkeit  $\frac{1}{5}$ -mol. (*Traubenzucker*  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ -mol., *Glycerin*  $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ -mol.). *Äthylenglykol* ist also wenig giftig. — Intravenös injiziert senkt es zunächst den Blutdruck mit folgender Zunahme der Pulsamplitude, bei gleichbleibender oder wenig verlangsamter Frequenz u. nun leicht erhöhtem Blutdruck. Die Atmung ist zunächst beschleunigt, dann verlangsamt u. vertieft. — An mit *Phlorrhizin* diabet.

gemachten Hunden wurde gezeigt, daß Äthylenglykol nicht in Traubenzucker umgewandelt wird. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 30. 313—20. New York, Dept. of Physiol. Cornell Univ., med. School.) F. MÜLLER.

**I. Abelin**, *Über das Verhalten des Salvarsans und des Neosalvarsans im Organismus*. Als Ergebnis eigener u. fremder Unterss. über das Verh. des Salvarsans u. Neosalvarsans im Organismus teilt Vf. mit, daß beide Stoffe zum Teil in unveränderter Form ausgeschieden werden. Der nicht unmittelbar nach der Injektion ausgeschiedene Anteil verläßt sehr schnell die Blutbahn u. dringt in die Organe u. Gewebe, wo sich der Abbau vollzieht. Nachgewiesen wurde das Salvarsan durch den roten Farbstoff (vgl. REMY, Biochem. Ztschr. 137. 133; C. 1923. IV. 81), der beim Diazotieren u. beim Kuppeln mit Resorcin entsteht. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 370—76. Sep. Bern.) L. JOSEPHY.

**Erwin G. Gross**, *Die Wirkung von Atropin auf die durch Wittepepton hervorgerufene Hämorrhagie im Magendarmkanal*. Nach tödlichen Dosen von Wittepepton sieht man beim nicht narkotisierten Hunde schwere blutige Durchfälle infolge Blutungen im Magen-Darmkanal. Sie fehlen nach Morphin-Atropininjektion mit Ä.-Narkose. Es zeigte sich, daß 0,2 mg Atropin pro kg dagegen schützt, während Morphin oder Ä.-Narkose allein nicht helfen. — 0,3 g Wittepepton ist beim nicht narkotisierten Hund sonst die minimal tödliche Dosis infolge der Darmblutungen. — 0,1 mg Histamin pro kg macht diese Erscheinungen nicht. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 30. 351—59. New Haven, Yale Univ., Dept. of Pharmacol.) F. MÜLLER.

**Wilfrid Marshall**, *Eine Studie über Santoninanzantopsie*. Genaue opt. Prüfung an einer an opt. Messungen gewöhnten Versuchsperson. Von 0,2 g Santonin ab trat Gelbsehen auf. Das Phänomen ist sehr ähnlich der Wrkg. von physiolog. Ermüdung des Violetsehens durch zu intensive Violetbestrahlung. Beide Male liegt eine Schwächung der Aufnahmefähigkeit für den stark brechenden Spektralteil vor. Man sieht gelb bei Tageslicht, violette Schatten bei schwachem Licht, hat violettes Eigenlichtgefühl. — Sehen durch ein grünlich-gelbes Medium ist bei verschiedener Beleuchtungsstärke nicht gleich der Farbenempfindung nach Santonin. — Daß eine Veränderung des Sehpurpurs oder anderer Augenmedien vorliegen könnte, ist ausgeschlossen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 30. 361—88. Aberdeen, Dept. of Pharmacol.) F. MÜLLER.

**Wilfrid Marshall**, *Santoninausscheidung und die Beziehung zur Santoninanzantopsie*. Santonin wird im Harn als ein gelber Farbstoff fast quantitativ ausgeschieden, der in seiner Lichtabsorption dem Prod. sehr ähnlich u. mit ihm vielleicht ident. ist, das sich durch Wrkg. von fixem Alkali auf Santonin bildet. — Das Prod. findet sich auch im Blutplasma u. kann im Kot vorkommen. — Die alkal. Form des Farbstoffs ist nicht stabil. — Die Farbenstörung u. die Ausscheidung gehen ungefähr parallel. — In der Niere bildet sich der Farbstoff sicher nicht in nennenswerter Menge. — Die Frage, ob die Störungen in der Farbenempfindung mit der Bldg. des gelben Farbstoffs direkt zusammenhängen, bleibt offen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 30. 389—405. Aberdeen, Dept. of Pharmacol.) F. MÜLLER.

**C. H. Best, H. H. Dale, H. W. Dudley und W. V. Thorpe**, *Die Natur der gefäßerweiternd wirkenden Bestandteile bestimmter Gewebsextrakte*. Alkoh. Extrakte aus frischer Leber u. auch aus frischer Lunge wirken nach Injektion gefäßerweiternd. Es wurde aus ihnen soviel Histamin u. Cholin isoliert, daß dies die Wrkg. völlig erklärt. Hauptsächlich Histamin kommt in Betracht, besonders im Lungenextrakt. So entsprach ein Gemisch von 0,1 mg Histamin u. 17 mg Cholin der Wrkg. bei Durchströmung isolierter Katzenextremitäten unter verschiedenen Bedingungen mit Leberextraktzusätzen. — In Lungenextrakt ist mehr Histamin (100 g bis 7—8 mg der Base!). Es liegt keine Veranlassung vor, noch andere gefäßerweiternde Prodd. in den Extrakten anzunehmen. — Man darf annehmen, daß Histamin im lebenden Gewebe

schon frei vorhanden ist. Die Menge nimmt nicht kurz nach dem Tode des Tieres zu. — *Intra vitam* ist es entweder als Vorstufe inaktiv oder innerhalb der Zellen aktiv vorhanden u. wird am Austritt durch intakte Zellmembranen gehindert. Die in der Lunge vorhandene große Menge, die sofort schwersten Shock in der Zirkulation erzeugen würde, weist auf eine im Lungengewebe vor sich gehende Schutzwrkg. hin: entweder chem. Reinigung in der Lunge oder innere Sekretion von Histamin. (Journ. Physiol. 62. 397—417. Nat. Inst. Hampstead.) F. MÜLLER.

**Viktor Lang**, *Über subcutane Anwendung von Somnacetin*. *Somnacetin*, subcutan injiziert, leistete Vf. gute Dienste als Analgeticum u. leichtes Schlafmittel. (Wien. med. Wchschr. 77. 497—98. Erzherz.-Sophienspital.) FRANK.

**G. Giemsa**, *Über den Mechanismus der antimalarischen Chininwirkung*. Vf. nimmt an, daß *Chinin* direkt auf die Malariaparasiten einwirkt, indem es sich in ihnen verankert u. entgiftet, es ist aber nicht befähigt, spezif. antimalar. Immunstoffe im Organismus direkt auszulösen. Die Chininwrkg. wird vermutlich durch Immunstoffe begünstigt, jedoch nur mittelbar infolge Zerfalls der vom Chinin primär abgetöteten Parasiten; sie erfährt eine weitere Unterstützung durch die im Organismus von vornherein vorhandenen natürlichen Abwehrkräfte. Diese werden aber durch Chinin nicht aktiviert, vielmehr, wenigstens durch höhere Alkaloidgaben, abgeschwächt. Es ist ziemlich ausgeschlossen, daß den im Organismus entstehenden Abbauprodukten des Chinins antimalar. Fähigkeiten zukommen. Während die Erythrozyten in vitro Chinin bis zu 50% speichern können, nehmen sie im lebenden Organismus auffallenderweise das Chinin so gut wie gar nicht auf. Für die Annahme einer direkten Chininwrkg. im Sinne der von MORGENROTH aufgestellten Repulsionstheorie ließen sich keinerlei Stützpunkte finden. In die Venen eingespritztes Chinin verschwindet aus dem Blut augenblicklich u. wird offenbar zunächst von den Capillarendothelien aufgefangen. Als Prädeliktionsstellen hierfür kommen in erster Linie Leber, Milz, Nieren, Nebennieren u. Lunge in Betracht, in denen Chinin gespeichert u. lange Zeit zurückgehalten wird. Es spricht vieles dafür, daß die Abtötung der Malariaparasiten in der Hauptsache nicht in den größeren Gefäßen stattfindet, sondern in dem Capillargebiet der chininspeichernden Organe, besonders im retikuloendothelialen App. Die Befreiung des Blutes von den Parasiten würde sich somit in einer Art „fraktionierter Sterilisation“ vollziehen. (Münch. med. Wchschr. 74. 574—77. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) FRANK.

**S. Buttenwieser** und **A. Reuter**, *Die Behandlung der entzündlichen Erkrankungen der Atemwege im Kindesalter mit Transpulmin*. Die Behandlung mit *Transpulmin* (sterile Lsg. von bas. Chinin u. Campher in äth. Ölen, Herst. Chem. Fabrik A.-G., Bad Homburg) war bei Bronchiektasien, eitrigen Bronchitiden u. Bronchopneumonien im Kindesalter erfolgreich. Bei croupösen Pneumonien u. der Säuglingsbronchopneumonie war kein eindeutiger Erfolg zu erzielen. (Therapie d. Gegenwart 68. 163 bis 166. Berlin, Städt. Krankenh. am Friedrichshain.) FRANK.

**E. Kaufmann** und **H. Schaaf**, *Antimonbehandlung der Tabes*. Klin. Bericht über die Wrkg. von *Antimosan* (kompl. Verb. des 3-wertigen Sb mit Brenzkatechin) bei der Behandlung der Tabes. Vf. konnte noch kein eindeutiges Urteil über den Wert des Mittels gewinnen. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 612—14. Köln, Univ.) FK.

**George B. Roth**, *Einige experimentelle Beobachtungen über die Wirkung von Acetanilid, Kaffein und seines Citrats auf das Herz*. Bei Durchströmung des isolierten Froschherzens mit gepufferter LOCKE-RINGERLsg. von  $pH = 8,2$  erregt *Kaffein* in 0,05%ig. Lsg. anfangs (Zunahme der Systole). *Kaffeincitrat* in gleicher Konz. ruft dauernde oder vorübergehende Lähmung (Abnahme von Systole u. Diastole) mit folgender Erregung hervor. Bei 0,1%ig. Lsgg. ist das Ergebnis fast ebenso, nur noch ausgesprochenener. — 0,1—0,2%ig. Lsgg. von *Acetanilid* lähmen immer. — *Kaffein* kann

nicht als Antagonist zu Acetanilid benutzt werden. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 30. 321—26. Dept. of Physiol. u. Pharm. GEORGE WASHINGTON-UNIV.) F. MÜ.

**Otto Fliegel und Richard Strauss**, *Über Anwendungsgebiet, anaphylaktische Erscheinungen und Dosierungs- und Applikationsweise des „Mirion“*. Bei richtiger Dosierung u. intraglutäaler Applikation ist *Mirion* das erfolgversprechendste Mittel bei der Behandlung der echten Arthritis deformans. (Wien. med. Wchschr. 77. 465—66. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

**Gerhard Stroomann**, *Harnstoff bei kardialem Hydrops*. Mit Harnstoffzufuhr ist eine gleichmäßige, schonende Entwässerung, wie wohl mit keinem andern Medikament zu erzielen. In Intervallen werden 20—30 g pro die, am besten in reichlich W. u. mit Himbeersaft als Geschmackskorrigens gegeben. (Therapie d. Gegenwart 68. 152.) FK.

**Isao Tominaga**, *Über die Wirkung des Tyramins und des Phenyläthylamins und über den Synergismus dieser beiden Substanzen*. Für die beiden Gifte, *Tyramin* u. *Phenyläthylamin* ist derselbe Wirkungsmechanismus anzunehmen, eine Sympathicuswrkg. neben einer direkten Muskelwrkg. Kombiniert man die beiden Gifte, so wird die erregende Wrkg. synerget. gesteigert, die hemmende dagegen nicht. (Okayama-Igakkaï 1926. 723—41; Ber. ges. Physiol. 38. 756. Okayama, Pharmakol. Inst. Univ. Ref. FROMHERZ.) HAMBURGER.

**W. Gent**, *Beobachtungen zur Goldbehandlung des Lupus erythematosus*. Vf. konnte von Au-Präparaten (*Triphal*, *Krysolgan*) keinerlei günstige Einw. auf den Verlauf des Lupus erythematosus feststellen. (Therapie d. Gegenwart 68. 190—91. Göttingen.) FK.

**Hermann Kunz-Krause**, *Beiträge zur Pharmakologie und Toxikologie des Terpeninöls und der Terpene*. An Hand zahlreicher Beispiele zeigt Vf. die bald unschädlich, bald tox. verlaufende Wrkg. des Terpeninöls u. der Terpene. Die tox. Wrkg. ist bei respirativer Aufnahme stärker als bei stomachaler. Aus den Phasen des Vergiftungsverlaufs sind 2 Wirkungskomplexe zu unterscheiden, die cerebrale Wrkg. u. die Reizwrkgg. Vf. versucht die Wrkgg. auf Grund der physikal. bzw. physikal.-chem. Eig. des Terpeninöls ätiolog. aufzuklären. Infolge der großen D.D. des Terpeninöls tritt Erstickung der Blutkörperchen, Anreicherung von CO<sub>2</sub> im Blute u. Bldg. von Milchsäure ein, wodurch die cerebralen Folgeerscheinungen bedingt werden. Die Reizwrkg. ist eine Folge des bedeutenden Aufnahmevermögens des Terpeninöls für O<sub>2</sub> u. der katalyt. Wrkg. Es entstehen O<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wodurch oxydative Reize hervorgerufen werden. — Den verschiedenartigen Verlauf der Vergiftungserscheinungen führt Vf. auf den Unterschied der Giftigkeit der beiden *d-α*- bzw. *l-α*-Pinene zurück auf Grund der Giftwrkg. des aus *l-α*-Pinen hergestellten linksdrehenden synthet. Camphers. Daraus würde sich auch die oft vertretene Ansicht der Ungiftigkeit des amerikanischen Terpeninöls erklären, das lediglich aus *d-α*-Pinen besteht. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 121—35. Sep. Dresden.) L. JOSEPHY.

**G. Vacca**, *Untersuchungen über Hodenveränderungen bei experimenteller Kaffeeingiftung*. Tierverss. ergaben typ. Veränderungen der Hodenzellen mit stark veringertem Spermabldg. Dies entspricht der oft beobachteten Verringerung der Hodenfunktionen bei übermäßigem Kaffeegenuß. (Arch. Farmacol. sperim. 42. 62—77. 1926. Bari.) GRIMME.

**Otto Warburg, Franz Wind und Erwin Negelein**, *Der Stoffwechsel der Tumoren im Körper*. Zusammenfassende Mitt. über die Verss., Tumoren im Körper durch O<sub>2</sub>-Mangel zu beeinflussen, sowie die Milchsäurebldg. der Tumoren im Körper. (Journ. gen. Physiol. 8. 519—30. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) LOH.

**Andrew Morland und Eric Zimmerli**, *Die Behandlung der Lungentuberkulose mit Sanocrysin*. Die Gefahren der *Sanocrysin*-behandlung sind wesentlich überschätzt worden; bei sorgfältiger Individualisierung u. langsam steigender Dosierung des Mittels sind diese sehr gering. Andererseits ist dem Präparat auf Grund mancher klin. Erfolge eine gewisse spezif. Heilwrkg. nicht abzusprechen, ohne daß bereits

von einem sicheren Heilmittel gegen Tuberkulose gesprochen werden kann. Vf. empfiehlt weitere klin. Verss., besonders hinsichtlich der geeignetsten Dosierung. (Lancet 212. 648—52. Montana [Schweiz], Palast-Sanatorium.) FRANK.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Herbert Harms**, *Historisch-kritische Untersuchungen über das Pfeilgift nordasiatischer Völker*. Nachweis, daß die Annahme der Verwendung von Anemonearten, speziell *Anemone ranunculoides* als Pfeilgift bei den Kamtschadalen u. ihren Nachbarn, aus toxikolog. u. pflanzengeograph. Gründen nicht haltbar ist; zumal das Originalzitat (in KRASCHENINNIKOW, Beschreibung des Landes Kamtschatka, 1755) immer falsch wiedergegeben wurde. Zurückgehend auf STELLER wird nachgewiesen, daß Akonitarten das Pfeilgift geliefert haben müssen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 81—90. Berlin-Lichterfelde.) HARMS.

**Julius Hübscher**, *Über Extractum Faecis D. A.-B. 6*. Das Absitzen der zwecks Entbitterung mit Sodalsg. behandelten Hefe wird wesentlich durch Zusatz von soviel Eis erleichtert, daß die Temp. der Fl. wenig über 0° liegt. Für ein wohlschmeckendes u. haltbares *Extractum Faecis* wird die Darst. angegeben. (Pharmaz. Ztg. 72. 302.) HAR.

**C. Focke**, *Ist ein stärkerer, gleichmäßiger Wirkungswert des officinellen Bulbus Scillae erreichbar und wünschenswert?* Unters. von Scillazwiebeln, Streifenstücken u. -Pulver ergaben F. D.-Werte von 1500—8500 (frische Zwiebel, Apothekerware: geschnittene Droge 3000—3500, Pulver 15—2300) Auffallend war die Beständigkeit der Wertstoffe gegen Feuchtigkeit, Schimmel usw. (nach 2-jähriger feuchter Aufbewahrung noch 8300 F. D.). Die Unterschiede im Wirkungswert erklärt Vf. mit falscher Behandlung im Ursprungsland. Er empfiehlt Einführung frischer Zwiebeln. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 91—96.) HARMS.

**C. Mannich** und **Th. Gollasch**, *Über die Albumosekomponente des Argentum proteinicum*. Vff. untersuchten neben *Protargol: Argentum proteinicum* von Byk-Guldenwerke, GEHE, HEYDEN, HOECKERT u. MICHALOWSKI u. MERCK. Bei allen Präparaten waren Unterschiede im Verh. bei der Biuret- u. Tyrosinrk., gegen absol. A., 30%ig. Essigsäure, 50%ig. MgSO<sub>4</sub>-Lsg., bei der Dialyse u. gegen Eisendialysat festzustellen. Die durch letzteres nicht „fällbare organ. Substanz“ schwankte bei Protargolsorten von 9,41—17,1, bei den anderen von 23,5—45,6%. Nur in ersterem war Tryptophan nachweisbar. Zweckmäßigste Ausführung: mit Glyoxylsäure bzw. mit verd. salzsaurer FeCl<sub>3</sub>-Lsg. u. verd. Formaldehydlsg. Bei den letzteren dürfte die Albumosekomponente aus Leim bestehen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 96—104. Frankfurt a. M.) HARMS.

**S. Rabow**, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1926 bekanntgewordenen therapeutischen Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel*. (Vgl. S. 139.) *Aortalgin* (Byk-Guldenwerke, Berlin) enthält NaJ (0,21 g) u. NaNO<sub>2</sub> (0,02 g) in darmlösl. Geloduratkapseln. Bei Angina pectoris u. Aortalgie. — *Bismolan* (VIAL u. UHLMANN, Frankfurt a. M.): Bismutoxygen, ZnO, Fe, Suprarenin, Menthol in Salben bzw. Suppositorien gegen Hämorrhoiden. — *Bulbocapnin* (E. MERCK, Darmstadt). Alkaloid aus *Corydalis cava*. Ampullen (1 ccm) u. Tabl., je 0,1. Gegen hyperkinet. Zustände, Tremor, Zittern bei Paralysis agitans. — *Campherlösung „Höchst“* (I. G. Farbenindustrie A.-G.): Lsg. von synthet. Campher in Diäthylin (10 u. 20%ig.). Zur subcutanen u. intramusculären Injektion. — *Canadrast* (Liqu. Hydrast. hydrochlor.) (Farbenfabr. vorm. BAYER u. Co., Leverkusen): Bei Nachtschweißen. Tabl. oder subcutan. — *Carboluphen* (VIAL u. UHLMANN, Chem. Fabr., Frankfurt a. M.): Kond.-Prod. von Formaldehyd u. Phenol mit Carbo med. u. Bolus alba. Bei infektiösen Prozessen des Darmes, Dysenterie, Flatulenz usw. — *Eucaphen* (E. A. RUBENSTEIN, Berlin-Charlottenburg 5): Phenol, Campher, Menthol, Eucalyptol u.



Terpentin. Expectorans. — *Eumecon* (Kordia-Ges. f. Chemie, Bonn-Süd), 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Morphinlsg. Zum Einnehmen während der Morphiumentziehungskur. — *Eu-Med* (Dr. TELL u. Co.): Coffein 0,05; Phenacetin, Pyrazolondiphenyldimethyl u. Dimethylaminophenazon  $\bar{a}$  0,15. Antipyreticum u. Analgeticum bei Migräne usw. — *Eumulgenol* (Chem. Lab. PAUL RAPHAEL, Berlin W 15): 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Emulsion von Bromoform in Lebertran. Bei Keuchhusten. — *Gamelan* (HAUSMANN A. G., St. Gallen): Lipoide u. Fette in Phiolen u. Salben zur Tuberkulosebehandlung. — *Gardan* (I. G. F a r b e n i n d u s t r i e A.-G., Höchst a. M.): Vereinigung von Pyramidon (39,7<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) u. Novalgin (60,3<sup>0</sup>/<sub>10</sub>). Analgeticum, Antirheumaticum u. Antipyreticum. — *Ichtholan* (Ichthyol-Ges. CORDES, HERMANNI u. Co., Hamburg): Lanolin-Vaselinsalben mit 10, 20 u. 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub> NH<sub>4</sub>-Sulfoichthyolicum. — *Inkretan* (Chem. Fabrik Promonta, Hamburg): bromiertes Schilddrüsenhypophysenpräparat. Jede Tablette (0,1 g) enthält 0,0002 gebundenen J. Gegen Fettleibigkeit, außer Dystrophia adiposogenitalis. — *Isapogen* (Chem. Fabrik J. SCHÜRHOFF, Köln-Zollstock): 6<sup>0</sup>/<sub>10</sub> J u. 6<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Campher enthaltende dickfl. Seife. *Salicylisapogen*: Zusatz von 15<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Salicylsäure). Vgl. auch C. 1926. I. 2380 (Ichthyol-Isapogen). — *Lipomykol* = Gamelan (s. o.). — *Masernschutzserum* von DEGKWITZ, C. 1926. I. 2935. *Mentopin* (Chem. Inst. Dr. LUDWIG OESTREICHER Berlin W 35): Lsg. von Menthol, Thymol u. Terpichin. Zur intramuskulären Injektion (Grippe, Bronchitis). — *Nasalgon* (Dr. LABOSCHIN, Berlin NW 21): Anästhesin, Paracain, Borsäurementhol, Hypernephren. In Tuben. Schnupfenmittel. — *Neuramag* (ALBERT MENDEL A. G., Berlin-Schöneberg). *Amagetten* (gepreßte Tabletten) aus 0,05 Chinin acetylosalicyl.; 0,01 Codein. phosphor., 0,02 Phenacetin u. 0,10 Acetanilid. Antineuralgicum, Migräne, Sumpffieber. — *Ninhydrin* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst a. M.): Handelsname für Triketohydrindenhydrat. — *Oriol* (Austrio GALENUS-Werke, Graz): Pflanzenextrakt mit Sulfur colloidal (1 : 10). Als Oriol Globuli bei Fluor albus. — *Perthisal* (Dr. JOACHIM WIERNIK u. Co., Berlin-Waidmannslust): S-Präparat in Salbenform. S als lipoidl. Kolloid. Bei chron. Arthritis, Rheumatismus, Ischias. — *Pyrazolon* (Chem. Fabrik Helfenberg A.-G., Helfenberg v. Dresden) enthält Barbitursäurederiv., Belladonna, NH<sub>4</sub>-Benzoat, Phenacetin u. Uzara. Kapseln oder Suppositorien. — *Psicobenzyl* (Dr. R. u. Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.): Emulsion mit Psicain, Anästhesin u. Paraffin. Bei entzündlichen Affektionen des Halses, Angina tons. usw. — *Recto-Serol* (MERZ u. Co., Frankfurt a. M.): Extr. Hamamelid., Alum. acetartar., Formaldehyd, Bals. Peruv. u. Novocain, fein verteilt in *Serol* (wasserl. Proteinkörper). Gegen Hämorrhoidalleiden. — *Rigalit* (SIMONS C h e m. F a b r i k, Berlin C 2): fl. Paraffinpräparat als Abfuhrmittel. — *Terenol* (P h a r m. G e s., Bad Homburg): nicht fettende Formaldehydseifensalbe gegen Hyperhidrosis. — *Trilysin* (PASSEK u. WOLF, Hamburg 26): Cholesterinpräparat gegen nicht parasitären Haarausfall. (Chem.-Ztg. 51. Fortschrittsberichte 1—7.)

HARMS.

**Willy Wobbe**, *Spezialitäten und Geheimmittel*. *Hipeucal* (HANS HIPPLER, Chem.-techn.-pharm. Pröp., Freiburg i. Br.): reines austral. Eucalyptusöl gegen Asthma, Gicht, Blasen-, Lungenleiden usw. — *Para-Boran*, Dr. E. SCHMIDTS (Chem.-pharm. Fabr. Motzen, Kr. Teltow): CaCl<sub>2</sub>-freies Hefennährsalz, Blut- u. Phosphorsalze, vitaminreich. Wachstum beförderndes Mittel für Tiere. — *Pedrol*, früher *Petrolotion* (LOUIS JUMPELT, Talisman-Parfümerie u. Feinseifenfabrik, Dresden) enthält Petroleum. Gegen Kopfschuppen u. Haarausfall. — *Phthisodoron pulmonale* (Internat. Labor. Arlesheim A.-G., Zweigniederlassung Stuttgart) Lsg. 1: angeblich mit mineral. C verarbeitetes 0,1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Fe-Präparat, Lsg. 2: 0,001<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. P-Lsg. Gegen vorgeschrittene Phthise. — *Robural* (Dr. REISZ, Rheumasan- u. Lenicetfabr., Berlin NW 87) enthält nach FR. HIRSCH K- u. Na-Salz, Kalk, SiO<sub>2</sub>, Sr, Vitamine, Jodschwefel in kleinsten Mengen. Bei konsumierenden Krankheiten. — *Sapotol* (LOUIS JUMPELT, Dresden-A. 24): fl. Zahnseife u. Mundwasser. — *Silicophan-Pastillen* (R. ZANDER, Pharm. Prodd., Dresden-N. 6) enthalten angeblich besonders leicht resorbierbare SiO<sub>2</sub>. Zur Tuberkulosetherapie.

— *Silvodor* (Chem. Fabrik Pino A.-G., Freudenstadt i. Schwarzwald): grüngefärbte alkoh. Lsg. von Fichtennadelölen u. Formalin. Luftreinigungs- u. Desinfektionsmittel. — *Simaran* (DEGEN u. KUTH, Fabr. pharm. Präp., Düren [Rhld.]): Zubereitung aus Cortex Simarubae. Antidiarrhoicum. — *Sphinkterol-Paraffitoria* (Dr. R. u. Dr. O. WEIL, Fabr. chem.-pharm. Präp., Frankfurt a. M.): Paraffinstuhlzäpfchen mit Ca, Hamamelis u. Novocain. Gegen Analfissuren, Hämorrhoiden usw. — *Uberasan* (Tierarzt Dr. EDER, Vertr. pharm. Präp., München): zur Behandlung „kranker Euter mit Infusionen durch die Zitzen“. — *Vesol* (L a b. LEO A.-G., Dresden-N) enthält angeblich Rhabarberextrakt, Aloe u. Aromatica. Entfettungsmittel. — *Yogursal* (Dr. GERHARD PIORKOWSKY, Berlin): angeblich 50% Yoghurt-Ferment, 15,5% CaCl<sub>2</sub>; 11,5% Fe-Zucker, 8,3% Na-Phosphat; 7,7% KBr; 2% Na-Glycerinophosphat, 0,5% SiO<sub>2</sub>. Gegen Anämie u. Vagotonien. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 119—32.) HARMS.

**M. Wreschner** und **L. F. Loeb**, Berlin, *Radioaktive Bereitungen*. Bei dem Verf. des Hauptpatentes wird an Stelle eines Ferrisalzes ein Salz des Al, SiO<sub>2</sub> oder Kohle verwendet. (E. P. 265 600 vom 3/2. 1927. Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 8/2. 1926. Zus. zu E. P. 248 765; C. 1926. II. 794.) KÜHLING.

**Säure-Therapie Prof. Dr. von Kapff Komm.-Ges.**, München, *Desinfizieren von Räumen mittels Säuregasen*, 1. dad. gek., daß entweder Frischluft von außen oder die Eigenluft des betreffenden Raumes selbst von einem Ventilator wagerecht über die verdunstbaren, gegebenenfalls erwärmten Säurelsgg. geblasen u. gegenüber der Eintrittsöffnung des Ventilators aus dem die Säurelsg. enthaltenden Gefäße in den zu desinfizierenden Raum vergast werden. — Das Verf. gestattet Räume, in denen sich ständig Menschen bewegen, dauernd frei von schädlichen Keimen zu halten. (D. R. P. 442 894 Kl. 30i vom 25/3. 1925, ausg. 12/4. 1927.) KÜHLING.

## G. Analyse. Laboratorium.

**H. Dieterle** und **B. Holländer**, *Sublimationsapparat mit Kühlung, für Sublimationen im Hochvakuum*. Der von HANFF u. BUEST, Berlin NW 6, hergestellte App. besteht aus einem äußeren, mit Glashahn u. sehr breitem Schliff versehenen, Glasmantel (7 cm Durchmesser, 9 cm hoch), dessen in 1 cm Höhe verjüngter Boden das Sublimationsgut aufnimmt. Der eingeschliffrne Einsatz reicht bis auf 1 mm an die Verjüngung heran u. ist vom Mantel höchstens 1 mm entfernt. Der konkave Boden wird in ganzer Fläche von W. gespült, das durch eine trichterförmig verbreiterte Glasröhre eintritt. Der Abfluß des Kühlwassers erfolgt am oberen Ende des insgesamt 17 cm hohen Einsatzes. — Aus Radix Alcannae erhielten Vf. einen krystallin. Farbstoff. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 118—19.) HARMS.

**H. Dieterle**, *Extraktionsgeräte mit Glassinterplatten von Schott & Gen.*, Jena. Der von PRAUSNITZ (Ztschr. angew. Chem. 38. 1014; C. 1925. II. 995) beschriebene *Extraktionsapp.* mit Glassinterplatte ist in der Weise abgeändert, daß das als Auslaß der im App. befindlichen Luft dienende Rohr nicht mehr 2 × rechtwinklig nach oben geführt ist, sondern möglichst unmittelbar unter der Glassinterplatte gleich schräge angesetzt, dem Extraktionsgefäß parallel liegt. Dadurch ist Entweichen auch der letzten Luftmenge u. ungehinderter Nachfluß der Extraktionsfl. gesichert. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 116—17.) HARMS.

**C. Tourneux** und **M. Pernot**, *Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Löslichkeiten. (Besonders zur Untersuchung ternärer Systeme aus zwei Salzen und einem flüchtigen Lösungsmittel.)* Eine Vorr. zur Entnahme der Analysenproben ohne Verlust an Fl. u. eine solche zum Entfernen der Fl. durch einen trockenen Luftstrom wird angegeben. Ein App. zur Unters. u. Isolierung des Bodenkörpers besteht darin, daß

in ein auf die Temp. der Lsg. vorgewärmtes Zentrifugiergefäß Krystalle mit Mutterlauge durch einen Heber abgesaugt werden. Nach dem Zentrifugieren dekantiert man die Fl. u. wägt die Krystalle zur Analyse. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 397 bis 400. Besançon, Fac. des Sciences.) ENSZLIN.

**John Satterly**, *Oberflächenspannungsmessung mit Hilfe der Methode der Capillaren*. Vf. stellt fest, daß die von GHOSH, BANERJI u. DATTA (Philos. Magazine [7] I. 1252; C. 1926. II. 1888) beschriebene verfeinerte Methode der stroboskop. Beobachtung der Wellen bereits seit einigen Jahren dort im Anfängerpraktikum erfolgreich in Gebrauch ist u. bringt nähere Angaben seiner Anordnung. (Philos. Magazine [7] 3. 272. Toronto, Univ.) KYROPOULOS.

**H. von Halban**, *Photoelektrische Polarimetrie*. Vf. weist auf die von HALBAN u. SIEDENTOPF ausgearbeitete Methode der *photoelektr. Polarimetrie* hin (vgl. Ztschr. physikal. Chem. 100. 208; C. 1923. II. 790; vgl. ferner D. R. P. 386 537; C. 1924. I. 1247). (Nature 119. 86. Physik.-chem. Lab. d. Deutsch. Gold- u. Silberscheidanst.) LESZYNSKI.

**E. Gehrcke** und **E. Lau**, *Verschärfte Interferenzen*. Es wird eine Demonstrationmethode, verschärfte HERSCHELSche Interferenzstreifen mit Hilfe mehrerer hintereinandergestellter Glaswürfel zu erzeugen u. neben anderem die prakt. Anwendung für Multiplexinterferenzspektroskope, die hohes Auflösungsvermögen u. Dispersionsgebiet miteinander vereinen, beschrieben. (Ztschr. techn. Physik 8. 157—59.) WIL.

**H. V. Arny**, *Colorimetrische Versuche und standardisierte Farbflüssigkeiten*. Vf. gibt eine Übersicht seiner seit 1912 gemachten u. veröffentlichten Verss. zur Herst. standardisierter Farblsgg. u. ihrer Anwendung zu colorimetr. Bestst. (Letzte Mitt. vgl. Journ. Amer. pharmac. Assoc. 12. 839; C. 1924. I. 1428.) (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 444—48. Sep. New York.) L. JOSEPHY.

**I. M. Kolthoff** und **J. J. Vleeschouwer**, *Eine Korrektur für die neuen Citratpufferlösungen*. In einer früheren Arbeit (S. 1342) war von Mono-K-Citrat, das irrtümlich als wasserfrei angesehen wurde, tatsächlich aber 1 Mol. W. enthielt, ausgegangen. Angabe neuer Pufferlsgg. (Chem. Weekbl. 24. 78. Utrecht, Univ.) Gd.

**Friedrich L. Hahn**, *Die Anwendbarkeit potentiometrischer Titrierungen in der technischen Analyse*. Versuche von **A. Krutsch**, **Helene Déguisne**, **G. Weiler** und **E. Hartleb**. (Vgl. S. 1045.) Vf. beschreibt an der Hand von Skizzen eine von der Firma HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a. M. gebaute Anordnung für potentiometr. Titrations in techn. Laboratorien (Bezugsquelle für die App.: O. EMMERICH, Frankfurt a. M., Feldbergstr. 47). Die Normalelektrode ist mit eingeschmolzenen Glasfilterplättchen versehen. Vf. beschreibt folgende Best.-Verf.: Die Oxydation des *Chrom(III)*-salzes zu Chromat mit Ferricyanid in alkal. Lsg. kann direkt gemessen werden; die Rk. wird durch Zusatz einer Spur Thalliumsalz beschleunigt. — Bei der Best. von *J'* neben den anderen Halogeniden wird die Kurve sehr abgeflacht, wenn mehr als 2 Mol Bromid oder 20 Mol Chlorid auf 1 Mol Jodid kommen. Vf. zeigt ein Auswertungsverf. für diesen Fall. In Fällen über 10 Mol Bromid oder 100—200 Mol Chlorid auf 1 Mol Jodid hilft der Kunstgriff durch ein mit W. nicht mischbares Lösungsm., z. B. CCl<sub>4</sub>, die Konz. an *J* niedrig zu halten, wodurch die Bldg. freien Br bzw. Cl vermindert wird. — Zur Messung von *Säuren* u. *Basen* bewährte sich am besten ein mit Bleioxyd überzogener Eisendraht, so daß man sogar HCl u. Essigsäure nebeneinander titrieren kann. Als Vergleichselektrode geeignet ist ein Cu-Draht in einer Aufschlammung von Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> in KCl-Lsg. (Ztschr. angew. Chem. 40. 349—54. Frankfurt a. M.) JUNG.

**Werner Busch**, *Über die Verwendbarkeit der elektrometrischen Titration zur Löslichkeitsbestimmung schwerlöslicher Oxyde*. Vf. weist die Verwendbarkeit der *elektrometr. Titration* in der Alkalimetrie bzw. Acidimetrie für das Gebiet stark verd. Lsgg. nach, u. ermittelt die Fehlergrenzen für die Titrations von  $\frac{1}{100}$ -n. u.  $\frac{1}{1000}$ -n. Lsgg.

zu  $0,3-0,5 \cdot 10^{-3}$  Grammäquivalenten. Die prakt. Verwendbarkeit der elektrometr. Titration für die *Löslichkeitsbestst.* wl. Oxyde zeigt Vf. durch Nachprüfung einiger bekannter Löslichkeitszahlen, wobei sich eine Zuverlässigkeit der Methode bis zu  $1,5 \cdot 10^{-6}$  Mol/l ergab. Vf. findet für  $MgO$   $2,14 \cdot 10^{-4}$ , für  $Al_2O_3$   $0,96 \cdot 10^{-5}$  u. für  $ZnO$   $1,92 \cdot 10^{-5}$  gel. Oxyd in Mol/l. Die Unterss. über die Löslichkeit von  $MgO$  führten zum Schluß, daß die Beschaffenheit des Filters u. damit der Feinheitsgrad der Filtration vom ungel. Bodenkörper einen erheblichen Einfluß auf das Ergebnis hat. Damit ergibt sich eine Erklärung für die Abweichungen der zahlreichen bekannten Löslichkeitsdaten voneinander. Best. der Löslichkeit einiger Oxyde der seltenen Erden bei  $29^{\circ}$  ergab:  $La_2O_3$   $1,23 \cdot 10^{-5}$ ,  $Pr_6O_{11}$   $3,9 \cdot 10^{-6}$ ,  $Pr_2O_3$   $0,61 \cdot 10^{-6}$ ,  $Nd_2O_3$   $5,75 \cdot 10^{-6}$ ,  $Er_2O_3$   $1,28 \cdot 10^{-5}$  u.  $Y_2O_3$   $8,00 \cdot 10^{-6}$ . — Wie Vf. an einigen Beispielen zeigt, hängt die Löslichkeit dieser wl. Oxyde auch von einer Reihe äußerer Faktoren ab, wie Glühdauer, Glühtemp. u. sonstige Vorbehandlung. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **161**. 161—79. Breslau, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

**J. Bartholomé**, *Über neue Indicatoren*. Besprechung mit Anwendung auf Beispiele in der pharmazeut. Chemie. (Reinheitsprüfung von  $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$ , Alaun,  $Al_2(SO_4)_3$ , Bismutum subnitricum,  $NH_4$ -Acetat,  $Fe^{II}$ -Oxalat, Na-Phosphat, Ca-Phosphate). (Journ. Pharmac. Belg. **9**. 229—33.)

HARMS.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Fr. Fichter** und **W. Fr. Tschudin**, *Zur quantitativen Bestimmung von Bromaten neben Chloraten*. Eingangs werden die verschiedenen Bestimmungsmethoden zum Nachweis von Bromaten neben Chloraten eingehend u. krit. behandelt u. zum größten Teil durch eigene Verss. nachgeprüft. Vff. geben schließlich eine neue Methode an, die es gestattet, in einer Best. einwandfrei Bromat neben Chlorat, auch in Ggw. von Chromat nachzuweisen. Die Reduktionsmethode beruht darauf, daß einerseits Bromat in Bromid, andererseits Chromat in Chromisalz übergeführt wird, während das Chlorat nicht angegriffen wird. In dem erhaltenen Gemisch von Bromid u. wenig Chlorid läßt sich dann Bromium durch potentiometr. Titration leicht ermitteln. Vff. erreichen dies durch Einw. von feinen Cd-Feilspänen in essigsaurer Lsg. Hierbei werden Chromatgeh. bis zu  $1\%$  des Chlorates glatt mitreduziert. Bei höherem Chromatgeh. ist es vorzuziehen, die Hauptmenge als Bariumchromat zu fällen, heiß abzufiltrieren u. gründlich zu waschen. — Bei einem Verhältnis von 1 Teil Bromat auf 10 Teile Chlorat werden z. B. 2 g des Gemisches in 50 ccm W. gel., mit 10 ccm n. Essigsäure u. 2 g Cd-Feilspänen zwei Stdn. lang unter Ersatz der verdampfenden Komponenten im schwachen Sieden erhalten, abdekantiert, die Feilspäne mit verd. Essigsäure ausgekocht, filtriert u. ausgewaschen. Nach Einengen auf 50 ccm wurde die Lsg. mit 2,5 g  $BaNO_3$  versetzt u. unter Verwendung einer Ag-Sonde mit 0,05-n.  $AgNO_3$ -Lsg. potentiometr. titriert. Die Methode gibt fast bis zu  $1\%$  Bromatgeh. brauchbare Werte. Bei niedrigem Bromatgeh. ist die Einwage zu vergrößern, ebenso das Vol. der Reduktionsfl. u. die Cd-Menge. (Helv. chim. Acta **10**. 267—75.)

GOTTFRIED.

**E. Schmiz**, *Eine Reaktion zum Nachweis kleiner Mengen von freiem Ammoniak, bzw. Alkali (Hydroxylionen)*. 1 ccm  $1\%$ ig.  $CuSO_4$ -Lsg. wird mit 1 ccm  $3\%$ ig.  $H_2O_2$  gemischt u. vorsichtig (Pipette mit umgebogener Spitze!) 0,5 ccm der zu prüfenden Lsg. darüber geschichtet. Bei stärkerer Konz. Abscheidung von braunschwarzem  $CuO$ , bei  $NH_3$  1:100000 gelbe Zone, 1:1000000 eben noch wahrnehmbarer gelber Schimmer. Letzterer tritt mit  $KOH$  bzw.  $NaOH$  schon bei 1:10000 auf, während beide Verb. 1:100000 u.  $Ca(OH)_2$  1,7:100000 keine Färbung mehr geben. Ausführung in 8—10 mm weiten Reagenzgläsern. Auch als Tüpfelrk. ausführbar.  $Na_2CO_3$ , Borsax u. a. alkal. reagierende Salze zeigen die Rk. ebenfalls. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 115—16.)

HARMS.

**Ludwig Springer**, *Über die Eisenbestimmung in der Mennige*. Die colorimetr.

Fe-Best. durch Auflösen von Mennige in  $\text{HNO}_3$  (nach HEINRICHS) ergibt zu niedrige Werte, da nicht alles Fe gelöst wird. Bei Lsg. von 2 g Mennige in HCl wird der Fe-Gehalt höher befunden. Analysennormung ist erforderlich. Vf. schlägt Verb. beider Verf. vor. Der zulässige Fe-Gehalt von Mennige wird von 0,02—0,0035% Fe angegeben. Vf. hält 0,01% als angemessen. (Glastechn. Ber. 4. 458—65.) SALMANG.

**Pierre Hulot**, *Bemerkung über die Analyse und Herstellung einiger Cadmiumsulfide*. Die Analyse der Cd-Sulfide erfolgte durch Schmelzen mit  $\text{KNO}_3$ , Filtrieren des gebildeten CdO u. Wägen. Im Filtrat wurde der S bestimmt. Die Werte für Cd schwanken zwischen 67,00 u. 73,93%, die für S zwischen 16,20 u. 21,23% je nach Herstellungsart. Die für Farben verwandten Cd-Sulfide dürfen kein Oxyd u. Carbonat enthalten, ebenso ist ein Überschuß an S zu vermeiden. Ganz reine Farbtöne erhält man durch Füllen von neutralem  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  mit neutralem  $\text{Na}_2\text{S}$ , hergestellt durch Kochen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit S-Blüte in wss. Lsg. (5 Liter). Es kann damit auch das  $\text{CdCl}_2$  u.  $\text{CdCO}_3$  umgesetzt werden. Auf trockenem Weg können schöne Farbtöne aus einem nitrat- u. alkalifreien Carbonat, welches mit S gemischt in einer Quarzkapsel langsam erhitzt wird, erhalten werden. Das Sulfid wird auf einem Al-Blech in dünner Schicht auf 450° erhitzt. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 313—16.) ENSZLIN.

**P. Wenger und E. Rogovine**, *Beitrag zur Analyse des Kassiterits,  $\text{SnO}_2$* . Das feinpulvrige Material wird im Silbertiegel mit schm.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  aufgeschlossen, nach Erkalten mit W. aufgenommen, das gebildete Manganat oder Permanganat mit 1—2 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zerstört u. filtriert. Auf dem Filter verbleiben die Oxyde von Cu, Fe, Zn u. Ca, im Filtrat befinden sich Na-Silicat u. Na-Stannat. Weiterverarbeitung nach bekannten Methoden. (Helv. chim. Acta 10. 244—45.) GOTTFRIED.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Fritz Netolitzky**, *Notizen über alkoholische Kalilauge als mikrochemisches Reagens für Stärke und Aleuron*. Stärkekörner verändern sich in einer Lsg. von KOH in konz. A. nur in der Wärme, u. zwar treten die Veränderungen bei verschiedenen Stärkesorten verschieden schnell ein. Aleuronkörner lassen in alkoh. KOH zunächst das Globoid deutlich erkennen, nach einiger Zeit hebt sich das Eiweißkrystalloid ab. Bei weiterer Lsg. u. Erwärmen schreiten die Veränderungen fort. Die alkoh. KOH greift Stärke nicht an, aber entfernt Fett u. Eiweißstoffe. Die zurückbleibenden Globoide werden mikrochem. geprüft. — Vf. fand bei der Unters. der Aleuronkörner von Bertholletiasamen 13—15% Asche, diese enthielt 35—36%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 8,5—9,5% CaO u. 17 bis 19% MgO. Der mineral. Rest von 30% bestand zur Hälfte aus Kali, welches nach Ansicht des Vf. neben  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Mg u. Ca als integrierender Bestandteil der Globoide anzusehen ist. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 362—65. Sep. Cernauti [Rum.]) L. JOSEPHY.

**A. Brüning und B. Kraft**, *Beiträge zum Nachweis von Pflanzengiften und Arzneimitteln in älteren Leichenteilen*. Skopolamin konnte in 3 Jahre alten Leichenteilen (vgl. BRÜNING, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 103; C. 1923. IV. 491) mit aller Sicherheit nachgewiesen werden. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265. 106—09. Berlin.) HARMS.

**J. H. Burn und Mary Ellis**, *Die biologische Bestimmung der spezifischen Mutterkornalkaloide*. Eingehende Nachprüfung der Methode von BROOM u. CLARKE (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 22. 59; C. 1923. IV. 553). Genauigkeit ca.  $\pm 10$  bis  $\pm 25\%$ , je nach Güte des benutzten Muskels (Stück des Uterushorns eines graviden Kaninchens). — Russ. u. poln. Mutterkorn zeigten wesentlich geringeren Alkaloidgehalt (0,005 bzw. 0,03%) als portugies. u. span. Sorten (0,067—0,133%). Übereinstimmend mit DALE u. SPIRO (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 95. 337; C. 1923. I. 1049) wirkten Ergotoxinphosphat u. Ergotaminbitartrat innerhalb der Grenzen der Methoden gleich stark. (Pharmac. Journ. 118. 384—87.) HARMS.

**Julius v. Mikó**, *Über die Farbreaktionen des Apomorphins und sein Nachweis neben dem Morphin.* Bei der Oxydation von Apomorphin in Ggw. von bas. reagierenden Verb. (hier  $\text{NH}_3$ ) entstehen grüne (primäre), dann rote (sekundäre) Prodd. Die primäre Verb. ist in Chlf. mit Rosafarbe l. Konz. Lsgg. sind violett. Das  $\text{NH}_3$ -Verf. ist wesentlich empfindlicher als das des DAB. 6, bzw. die Methoden von HELCH u. FEINBERG. Es gelingt, durch Zusatz von 1 Tropfen  $\text{NH}_3$ -Fl. zu 1 cem einer 1/0jg. Morphinlsg. u. Ausschüttelung mit 1 cem Chlf. noch 0,00002 g Apomorphin nachzuweisen. — In einer 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzten 1—5/0jg. Morphinlsg. konnte kein Apomorphin nachgewiesen werden, so daß Bedenken gegen Sterilisation nicht bestehen. (Pharmaz. Zentralhalle 68. 193—95. Debrecen.) HARMS.

**A. MacFarlane** und **G. A. Masson**, *Über die Aichung von Digitalis durch die „Katzen-Einheit-Methode.“* R. MAGNUS benutzt zur Einstellung von Digitalispräparaten 4 Katzen mit intravenöser Infusion u. beobachtet den innerhalb 30—50 Min. eintretenden Herzstillstand. Vff. haben 1 cem einer 0,5/0jg. Lsg. des Digitalispulvers pro Min. einlaufenlassen, bei Katzen über 2,7 kg 2 cem pro Min. (Leichte Ä.-Narkose, künstliche Atmung.) Sie fanden eine Reihe Tiere widerstandsfähiger als den Durchschnitt. Auch nach Atropin verschwand dieser Unterschied nicht. Ebensowenig war die Art der Ernährung von Einfluß. Die Resultate sind nach Atropin oder Adrenalin nur ganz wenig gleichmäßiger. Bei einem Gesamtdurchschnitt von 21,34 cem tödlicher Dosis pro kg (Schwankungen von 15—31 cem) berechnet sich 0,1067 g pro kg für das „Standard-Pulver“ des internationalen Komités. — In London später von Vff. ausgeführte 16 Verss. ergaben 20,8 cem pro kg. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 30. 293—311. Edinburg, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

**R. Wasicky** und **Fr. Klein**, *Über die Wertbestimmung von Capsicum.* Zur Wertbest. von Capsicum wurde das Capsaicin nach dem Verf. von LAPWORTH u. ROYLE (Journ. chem. Soc., London 115. 1109; C. 1920. III. 47) isoliert. F. 64—65°. Es gab mit Trioxymethylen-Schwefelsäure (0,02 Trioxymethylen auf 5 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) eine beständige violette Farbe. Diese Rk. wurde zum Nachweis des Capsaicins in Fraktionen der aus der Droge hergestellten Sublimate u. bei einem Verf. zur quantitativen Isolierung des Capsaicins benutzt. Vorteilhafter ist die quantitative Best. nach einer biol. Methode, die darauf beruht, daß unter Verwendung eines Testpräparates (Capsaicin u. n-Nonylsäurevanillylamid) die größte Verdünnung der Capsaicinlsg. bestimmt wird, die auf der Zunge noch als brennend empfunden wird. n-Nonylsäurevanillylamid wurde noch in einer Verdünnung 1:2083 333, Capsaicin 1:1923 076 wahrgenommen. — Eine quantitative Extraktion der Droge läßt sich mit absol. A. (1 g Droge auf 20 cem) erreichen. — Die Unters. einiger Drogen ergab Übereinstimmung der Werte nach der Sublimationsmethode mit denen nach der biol. Methode. Der mittlere Gehalt an Capsaicin betrug 0,2%. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 357—61. Sep. Wien, Univ.) L. JOSEPHY.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Zerstäubungsmaschinen.* Bei der „Kolloplex“-Mühle der Alpinen Maschinen-A.-G. ist durch Erhöhung der Umfangsgeschwindigkeit des Schlägerwerks die Mahlung klebriger u. schmieriger Materialien ohne Siebe u. Nachsichtung ermöglicht, ebenso die Zerstäubung von Stoffen, das Verreiben von Pasten usw. (Ztschr. angew. Chem. 40. Chem. App.- u. Maschinenwesen. 17—18.) JUNG.

**Carl ten Doornkaat Koolmann**, Deutschland, *Säurefeste Überzüge.* Man überzieht die in Frage kommende Fläche mit einem Kunstharzfirnis u. trocknet, bis der

Überzug nicht mehr klebt. Darauf überzieht man mit einer Mischung aus Kunstharz u. säurefesten Stoffen (Kieselgur, Graphit, Asbest usw.) trocknet u. bringt einen erneuten Kunstharzfirnisanstrich auf die so vorbehandelte Fläche. (F. P. 616 619 vom 25/5. 1926, ausg. 5/2. 1927. D. Prior. 9/6. 1925.) THIEL.

**R. Surtees**, Durham, *Emulgieren, Mischen oder Mahlen*. Bei Maschinen zum Emulgieren, Mischen oder Mahlen von Stoffen, in denen die letzteren zwischen entgegengesetzte Flächen oder Scheiben o. dgl., die schnell rotieren, geführt werden, sind Vorr. vorgesehen, die eine graduelle Verminderung der Geschwindigkeit gestatten, mit der das Material herausgeworfen wird. Auch können diese Vorr. gegebenenfalls eine graduelle Richtungsänderung des Materials bewirken. (E. P. 266 098 vom 5/1. 1926, ausg. 17/3. 1927.) KAUSCH.

**W. H. Taylor und C. Shaw**, *Behandeln von Gasen mit Flüssigkeiten* zwecks Reinigung, Kühlung o. dgl. Man verwendet einen App., in dem sich eine Trommel auf dem Spiegel der Waschfl. (W., Öl) aus Drahtgaze o. dgl. dreht, wobei das Gas die Trommel dreht. (E. P. 266 097 vom 2/1. 1926, ausg. 17/3. 1927.) KAUSCH.

**Kenneth Davis**, übert. von: **Rembrandt Peale, Richard Peale und Rembrandt Peale jr.**, St. Benedict, Pa., V. St. A., *Trennung feinpulveriger Stoffe von verschiedenem spezifischem Gewicht*. Man preßt Druckluft durch eine Schicht des Ausgangsmaterials, welches sich z. B. auf einer durchlässigen Platte o. dgl. befindet, u. erteilt der letzteren dabei eine vibrierende Bewegung. (Can. PP. 265 235 vom 13/7. 1923, u. 265 236 vom 2/9. 1924, ausg. 19/10. 1926.) OELKER.

**Henry A. Hills**, Grand Rapids, Michigan, *Filterstoff* (für Kohlenwasserstoffe, Gasolin usw.) bestehend aus einem Flanellgewebe, das mit Citronenöl imprägniert wird. (A. P. 1 621 725 vom 3/7. 1920, ausg. 22/3. 1927.) KAUSCH.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Elektrische Gasreinigungsanlage* mit vertikal oder schräg verlaufenden Niederschlagselektroden, 1. dad. gek., daß die Staubsammelräume unterhalb der Elektroden auf ihrem gesamten Querschnitt derart mit einer durchlässigen Fläche abgedeckt sind, daß ein Übertritt der Gasströmung in die Staubsammelräume vermieden wird. — 2. dad. gek., daß die Abdeckung mittels durchlässigen Wellblechs erfolgt, dessen Wellung quer oder schräg zur Gasrichtung steht. — 3. dad. gek., daß die Abdeckung mittels dachförmig angeordneter Winkeleisen erfolgt. — 4. dad. gek., daß die Abdeckung mittels jalousieartig angeordneter Bandeisen erfolgt. — 5. dad. gek., daß die Abdeckung als Niederschlagselektrode mitbenutzt wird. — 6. dad. gek., daß die untere Kante der Sprühelektroden mit besonderen Sprüheinrichtungen versehen ist. (D. R. P. 442 876 Kl. 12e vom 18/4. 1924, ausg. 9/4. 1927.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Hueter**, Darmstadt), *Betrieb elektrischer Gasreiniger*, 1. dad. gek., daß der Staubbelaag von den Elektroden, insbesondere von der Niederschlagselektrode, durch kurzzeitiges Abschalten der Betriebsgleichspannung u. anschließendes Aufschalten von Wechselspannung entfernt wird. — 2. dad. gek., daß die Wechselspannung niedriger als die Betriebsgleichspannung gewählt wird. — 3. dad. gek., daß es in Kombination mit bekannten mechan. Abreinigungsverff. verwendet wird. — 4. dad. gek., daß bei Anordnung von 2 oder mehr hintereinander im Gasstrom liegenden Sprühelektroden oder Reinigern die Elektrodenabreinigung wechselweise ohne Unterbrechung oder Umleitung des Gasstromes vorgenommen wird. — 5. dad. gek., daß die Umschaltungen durch mechan., selbsttätig wirkende Schaltvorr. vorgenommen werden. (D. R. P. 443 019 Kl. 12e vom 13/12. 1925, ausg. 11/4. 1927.) KAUSCH.

**Bowen-Dumars Power Corp.**, New York, übert. von: **Horace Dumars**, New Suffolk, und **William Spencer Bowen**, New York, *Apparat für die Trennung von*

Gasen (Naturgase), bestehend aus einer Kondensationskammer, einer Fördervorr. u. einem Salzlaugengefäß. (A. P. 1 622 134 vom 28/11. 1923, ausg. 22/3. 1927.) KAU.

**Max Kirch**, Hohenbudberg, Niederrhein, *Trommelrockner mit Zelleinbau*, dad. gek., daß die pyramiden- oder kegeltumpfförmigen Ablaufflächen der Schaufelzellen zur Trommelachse in einem Winkel geneigt sind, der gleich oder größer als der Reibungswinkel des Trockengutes ist. — 2. dad. gek., daß die Zellenräder dicht aufeinanderfolgend, mit Zwischenräumen zwischen den einzelnen Zellenrädern oder gruppenweise angeordnet sind. — Es wird eine sehr gleichmäßige u. ausgiebige Durchdringung des Trockengutes durch den Luft- oder Gasstrom herbeigeführt. (D. R. P. 442 545 Kl. 82a vom 17/6. 1924, ausg. 2/4. 1927.) OELKER.

**Harry H. Armstrong**, Los Angeles, Californ., *Wiedergewinnung verdichtbarer Flüssigkeitsdämpfe aus Gasen*. Man zerstäubt ein fl. Adsorptionsmittel durch das Gas u. bringt die zerstäubten Teilchen des Adsorptionsmittels mit den Gasen in innige Berührung. (A. P. 1 621 821 vom 11/7. 1923, ausg. 22/3. 1927.) KAUSCH.

## V. Anorganische Industrie.

**A. T. Larson und A. P. Brooks**, *Ammoniakkontakte*. Vff. studieren die direkte katalyt. Wrkg. von Fe, Co, Ni, W u. Mo bei der Synthese von NH<sub>3</sub>. Es zeigt sich, daß Ni u. Co im untersuchten Temp.-Bereich (450—550°) prakt. wirkungslos sind; bei 550° sind W u. Mo am reaktionsfähigsten, während Fe u. eine binäre Fe/Mo-Mischung bei 450° die besten Resultate ergibt. Die katalyt. Wrkg. des Fe nimmt, besonders bei höheren Temp., sehr rasch ab. Die Unters. letzterer Substanz wird im Hinblick auf die Aktivierungsmöglichkeit durch — offensichtlich für sich allein unwirksame — Substanzen ausgedehnt u. hierbei 16 verschiedene, schwer reduzierbare Oxyde auf ihren Einfluß bei einzelner Zugabe zum Fe hin geprüft. Nur 5 hiervon, nämlich die Oxyde von Al, Si, Zr, Ti u. Ce haben bei den verwendeten Bedingungen günstige Wrkg. Auch Mischungen dieser Oxyde werden ausprobiert u. gefunden, daß ihr kombinierter Effekt gleich dem des Einzeloxyds ist, wenn sie sich in chem. Beziehung ähneln. Sind sie jedoch bzgl. ihrer bas. u. sauren Eigg. sehr verschieden, so ist die Wrkg. des Gemisches höher als die der Einzelkomponenten. Besonders wirksame Fe-Kontakte entstehen durch Zugabe eines Gemisches von K-Al-Oxyd, K-Si-Oxyd u. K-Zr-Oxyd. (Ind. engin. Chem. 18. 1305—07. 1926. Washington, Fixed Nitrogen Res. Lab.) FKBG.

**J. A. Almquist und E. D. Crittenden**, *Eine Untersuchung von aus reinem Eisen und aus aktiviertem Eisen bestehenden Katalysatoren für die Ammoniaksynthese*. (Vgl. S. 1409.) Vff. führen unter Innehaltung streng konstanter Versuchsbedingungen einen direkten Vergleich zwischen der relativen Aktivität von NH<sub>3</sub>-Kontakten durch, die einerseits aus reinem, andererseits aus durch Zusätze von Oxyden aktiviertem Fe bestehen. Die Darst. dieser Kontakte ist eingehend beschrieben. Die Wirksamkeit des reinen Fe ist vom Oxydationsgrad des geschmolzenen Eisenoxyds abhängig, aus dem es durch Red. entstanden ist; am günstigsten scheint das aus Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entstehende Fe zu wirken. Die Probeverss. erweisen, daß K<sub>2</sub>O an u. für sich kein Aktivator für Fe ist, es hat jedoch einen ausgeprägten Aktivatoreffekt in Ggw. schwer reduzierbarer Oxyde von etwas saurer Natur (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). (Ind. engin. Chem. 18. 1307—09. 1926. Washington, Fixed Nitrogen Res. Lab.) FRANKENBURGER.

**A. Loschkarew**, *Die Bedeutung des Kohlenoxyds als Reduktionsmittel bei der Herstellung von Wasserstoff nach der Kontaktmethode*. Bei der Red. des Fe-Kontaktes, der zur Herst. von H<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>O für die Fetthärtung dient, tritt das CO des Wassergases, mit dem die Red. des oxydierten Fe ausgeführt wird, erheblich früher in Rk., als dessen H<sub>2</sub>. Es wird daher auch relativ eine größere Menge CO als H<sub>2</sub> verbraucht, als deren Verhältnis im Wassergas entspricht, u. die Red. ist um so schneller beendet, je CO-reicher das Wassergas ist. Vf. empfiehlt daher, den CO-Gehalt künstlich anzureichern, entweder durch teilweises Einblasen von bereits zur Red. verwendetem, CO<sub>2</sub>-haltigem



Gas in den Wassergaserzeuger, oder durch Zusatz von O<sub>2</sub> zur Verbrennungsluft. Auch ist Brennstoff von möglichst geringem S-Gehalt zu verwenden, da durch diesen ein Teil des O<sub>2</sub> der Verbrennungsluft nutzlos gebunden wird. Vf. gibt in einer Tabelle die Zus. des Wassergases vor u. nach der Red. an, an der der relativ größere Verbrauch von CO gezeigt wird. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. Nr. 6. 22—25. Leningrad.) RÖLL.

**Angel Juliá Sauri**, *Die Kalisalze*. (Vgl. *Quimica e Industria* 3. 143; C. 1926. II. 1006.) Die katalan. Carnallit- u. Sylvinitvorkk. sind sehr sulfatarm. Ohne auf die Besonderheiten der dort angewandten Verff. einzugehen, bespricht Vf. die bei den deutschen u. elsäss. Lagern gebräuchlichen Methoden zur Verarbeitung der obigen Salze. (*Quimica e Industria* 4. 57—61.) R. K. MÜLLER.

**M. Uebel**, *Über die Herstellung der Mennige, sowie über die Ursachen und die Form ihres Eisengehaltes*. PbO u. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bringen nie Fe ins Glas. Beide werden aus raffiniertem Weichblei hergestellt mit Fe-Gehalt unter 0,002%. Angaben über Herst., Handelssorten u. Prüfung. (Glastechn. Ber. 4. 465—67.) SALMANG.

**Monsanto Chemical Works**, St. Louis, übert. von: **A. O. Jaeger** und **J. A. Bertsch**, St. Louis, *Schwefeltrioxyd*. Man oxydiert SO<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> unter Verwendung von künstlichen Zeolithen, die V<sup>v</sup> in nicht austauschfähiger Form enthalten, als Katalysatoren. (E. P. 266 007 vom 14/2. 1927, Auszug veröff. 13/4. 1927. Prior. 15/2. 1926.) KAUSCH.

**Henry Howard**, Cleveland, Ohio, *Reinigung von Flußsäure*. (D. R. P. 442 827 Kl. 12i vom 9/9. 1922, ausg. 8/4. 1927. A. Prior. 29/9. 1921. — C. 1923. II. 315.) KAU.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kieselsäuregel*. Man behandelt ein unl. Silicat (Zeolith) mit einer Säure, bis sich ein Gel bildet, wäscht das Prod. vor dem völligen oder teilweisen Trocknen aus u. erhitzt es auf 220°. (E. P. 266 133 vom 22/2. 1926, ausg. 17/3. 1927.) KAUSCH.

**Burnham Chemical Co.**, Reno, Nevada, übert. von: **Alfred W. Gauger** und **Henry Herman Storch**, Westend, Californ., *Herabsetzung des Krystallisierungsgrades des Borax* aus seinen NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Metaborat u. Tetra- borat enthaltenden Laugen durch Zusatz von organ., harzigen Stoffen zu den Laugen u. Auskrystallisierenlassen der letzteren. (A. P. 1 621 927 vom 29/8. 1925, ausg. 22/3. 1927.) KAUSCH.

**S. Urano**, Takatacho, und **S. Imai**, Okucho bei Tokio, *Calciumhypochlorit*. Man erhält bas. Calciumhypochlorite (Ca[OCl]<sub>2</sub>·Ca[OH]<sub>2</sub> u. Ca[OCl]<sub>2</sub>·2 Ca[OH]<sub>2</sub>) durch Erhitzen einer klaren Lsg. von Chlorkalk unter Zusatz von gelöchtem Kalk u. Eindampfen bei 40° C im Vakuum, bis das bas. Prod. sich in krystallin. Form ausscheidet. (E. P. 266 180 vom 18/5. 1926, ausg. 17/3. 1927.) KAUSCH.

**S. Urano**, Takatacho, und **S. Imai**, Okucho b. Tokio, *Calciumhypochlorit* in festem Zustande von 90—99% gewinnbarem Cl<sub>2</sub> erhält man durch Verrühren von zweibas. Calciumhypochlorit (Ca[OCl]<sub>2</sub>·2 Ca[OH]<sub>2</sub>) mit W., Abtrennen des unl. Ca(OH)<sub>2</sub> u. Verdampfen der Lsg. bei 30—40° im Vakuum. Das erhaltene Prod. wird bei 45 bis 80° im Vakuum getrocknet. (E. P. 266 181 vom 18/5. 1926, ausg. 18/5. 1926.) KAU.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Specketer**, Griesheim a. M., und **Fritz Roßteutscher**, Schwanheim a. M.), *Herstellung von reinem, krystallisiertem Aluminiumchlorid*. (D. R. P. 442 967 Kl. 12m vom 11/6. 1920, ausg. 11/4. 1927. — C. 1924. I. 1252.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Bilfinger**, Griesheim a. M.), *Gewinnung von technisch reinen Fluoraluminium-Fluoralkali-Doppelverbindungen*, 1. vorwiegend nach Art des Chioliths aus unreinen, z. B. dem Aufschließen von Ton mit HCl entstammenden Aluminiumsalzlgg., 1. dad. gek., daß den Salzlgg. ein Alkalisalz u. HF mit der Maßgabe zugesetzt wird, daß letztere nicht völlig zur

Bldg. der Aluminium-Alkali-Doppelfluoride ausreicht. — 2. dahin weiter ausgebildet, daß das saure Filtrat von den ausgeschiedenen Aluminium-Alkali-Doppelfluoriden wiederholt zum Aufschließen von Ton angewandt wird. (D. R. P. 443 007 Kl. 12i vom 1/3. 1922, ausg. 13/4. 1927.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kupfersulfat*. Cl<sub>2</sub>-freie CuSO<sub>4</sub>-Kristalle werden aus CuSO<sub>4</sub>-Lsgg. erhalten, die man durch Lösen eines bas. CuCl<sub>2</sub>-Nd. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Konz. der Lsg. erzeugt. Die saure Lsg. darf nicht mehr als 25% Cl<sub>2</sub> enthalten u. wird auf 20° oder darunter gekühlt. (E. P. 266 237 vom 23/9. 1926, ausg. 17/3. 1927.)

KAUSCH.

New Jersey Zinc Co., New York, *Herstellung von Zinkoxyd*. (D. R. P. 442 828 Kl. 12n vom 11/2. 1921, ausg. 8/4. 1927. A. Prior. 28/6. 1920. — C. 1921. IV. 1062 [W. L. COURSEN (New Jersey Zinc Co.)].)

KAUSCH.

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

W. Back, *Altes und neues vom Drehofenbetrieb*. Hohen Flammentemp. entsprechen geringe Abgasverluste u. gute Wärmeausnutzung. Von diesem Standpunkt aus wird die Wärmewirtschaft des Drehofens besprochen. (Zement 16. 263—66. Troisdorf.)

SALMANG.

Fritz Groß, *Reingas im Glashüttenbetrieb*. Reingas ist ein von festen u. fl. Beimengungen freies Gas, das sich im Schmelzbetrieb vorzüglich bewährt. (Glastechn. Ber. 4. 449—58.)

SALMANG.

W. Eitel, *Neue Anschauungen über das Wesen der kristallisierten Silicate und der Gläser im Lichte der Forschungen von V. M. Goldschmidt*. Der Einblick in den Bau der Silicate ist durch ihre Unlöslichkeit u. ihren hohen F. prakt. unmöglich. Deshalb sind bisher nur spekulative, nicht aber experimentelle Verss. zu ihrer Erkenntnis bekannt geworden. V. M. GOLDSCHMIDT hat nun auf dem Umwege über Komplexverb., die den Silicaten ähnlich zusammengesetzt sind, aber l. u. leicht schmelzbar sind, einen tieferen Einblick in das Wesen der Silicate tun können. Jeder Baustein des Silicatmoleküls wird durch ein niedrigerwertigen ersetzt, ohne die Mengen- u. Größenverhältnisse zu ändern. So konnte O durch F, Zn durch Li, Si durch B ersetzt werden, so daß z. B. an Stelle des Willemits Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> die Verb. Li<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> entstand mit genau denselben physikal. Eigg. im weitesten Sinne. An solchen l. Salzen lassen sich Strukturforschungen leicht anstellen. BF<sub>2</sub> ist SiO<sub>2</sub> u. TiO<sub>2</sub> sehr ähnlich u. kann so selbst komplizierte Silicate, wie den Diopsid in W. l. Modellen nachahmen u., physikal. Gleichheit vorausgesetzt, Schlüsse auf die Struktur der betreffenden Silicate ziehen. Die Berechtigung zu solchen Vergleichen wird verstärkt durch die Neigung solcher Silicate u. Fluorberyllate, glasig zu erstarren. Diese löslichen Gläser gleichen den Silicatgläsern durchaus, z. B. in ihrer Viscosität, Verformbarkeit, Trübung durch CdF<sub>2</sub> (als Modell für ThO<sub>2</sub>) u. in ihren opt. Eigg. Einer techn. Verwertung steht nur ihre Zerfließlichkeit gegenüber. Glasbildend sind nur diejenigen Dioxyde (AX<sub>2</sub>), deren Anionen X polarisierbar sind (so O u. F) u. deren Atomradienverhältnis RA:RX etwa 0,3 ist. Also sind SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, BeF<sub>2</sub> glasbildend (hyalogen), TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> nicht. Die höchsten hyalogenen Fähigkeiten finden sich bei Säureanhydriden anderer Konst. von einem Verhältnis RA:RX zwischen 0,2 u. 0,4, d. h. im Gebiet tetraedr. Koordination von je 4 X zu 1 A. Die Möglichkeit wird ausgesprochen, daß die hyalogenen Eigg. noch verstärkt werden könnten, wenn man Modelle herstellt, die an Stelle von Oxyden Nitride oder Carbide enthalten. Lichtbrechung u. Härte könnten so bedeutend gesteigert werden. So stellen diese Forschungen ein neues Bindeglied zwischen Kristallographie u. Strukturforschung dar. (Keram. Rdsch. 35. 219—20. Berlin-Dahlem, Silicatsforschungsinst.)

SALMANG.

W. Schoerk, *Zement, Hochofenschlacke und Mineralien*. Wiedergabe von Betriebserfahrungen: a) Z e m e n t: Alit kann in Schachtofenklinkern die einzige Krystall-

phase ausmachen. Bei Verwendung von tonerereichen Hochofenschlacken als Rohstoff mußte der Kalkgehalt erniedrigt werden. Vf. schließt hieraus, daß Alit ein Gemenge aus 2 Mineralien darstellt, einem Kalk-Tonerdesilicat u. einem Kalksilicat. Durch falsche Führung eines Hochofens wurde eine Schlacke mit 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 49%  $\text{CaO}$  erschmolzen, die fein gemahlen einen guten Zement ergab. Zementrohmasse aus Oxyden in gleicher Zus. gab keinen brauchbaren Zement, wohl eine mittels Bauxit u. gefällter Kieselsäure auf diese Zus. gebrachte tonerereiche Hochofenschlacke. Ein dieser Zus.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{CaO}$  entsprechender Kristallit wird als Alitkomponente angesprochen. Formeln für die Hydratisierung. b) Hochofenschlacke. Versuch einer Formel für deren Hauptbestandteil. c) Mineralien. Versuch einer Kaolinformel. (Tonind.-Ztg. 51. 462—63. Berlin.)

SALMANG.

**Ernst Natho**, *Si-Stoff*. Si-Stoff wirkt günstig auf hydraul. Kalke u. Portlandzement, nicht auf Zemente aus Schlacken. Wirksam ist die Gesamtkieselsäure. Statt empir. kann man stöchiometr. Regeln anwenden. (Tonind.-Ztg. 51. 463.) SALM.

**Harry Stehmann**, Berlin-Hohenschönhausen, *Brennen von Zement, Magnesit, Kalk u. dgl. im Drehofen*. Der Ofen ist mit der gegebenenfalls gekühlten Entleerungsvorr. luftdicht verbunden. Die Einrichtung ermöglicht die Verringerung des Luftzutritts auf das zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Temp. nötige Maß u. bewirkt deshalb geringstmöglichen Verbrauch an Brennstoff. (A. P. 1 617 137 vom 3/7. 1925, ausg. 8/2. 1927. D. Prior. 20/5. 1922.)

KÜHLING.

**Marietta Mfg. Co.**, übert. von: **Martin L. Burgess**, Indianapolis, *Färben und Verzieren von Glasgegenständen*. Die fl. Glasmasse wird in üblicher Weise zu Platten o. dgl. gegossen, die Oberfläche geglättet, in noch halbfestem Zustande mit Lsgg. o. dgl. besprüht, welche mit der Glasmasse unter Bldg. farbiger Erzeugnisse reagieren, z. B. mit einer schwefelsauren Lsg. von  $\text{CuSO}_4$ , u. dann gebrannt. Zwecks Erzielung von Musterungen, figürlichen Verzierungen o. dgl. werden Schablonen aufgelegt u. die nur dünne Farbschicht an den bloß liegenden Teilen mittels Sandstrahlgebläses o. dgl. entfernt. (A. P. 1 615 973 vom 17/11. 1923, ausg. 1/2. 1927.)

KÜHLING.

**Carborundum Co.**, übert. von: **Miner L. Hartmann**, Niagara Falls, V. St. A., *Schleifmittel*. In Schleifmitteln, welche aus harten Stoffen, wie Siliciumcarbid, Schmirgel, geschmolzenem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. einem Bindemittel, wie geschmolzenem Silicat, Portlandzement, Gummi, Leim o. dgl. bestehen, werden die Poren des Bindemittels mit Schwefel gefüllt, z. B. in der Weise, daß das Schleifmittel in bis zur Leichtfl. erhitzten Schwefel getaucht u. bis zu dem gegebenenfalls durch Evakuieren beförderten Austritt der Luft aus den Poren in der h. Fl. belassen wird. Die mit dem Schleifmittel gemäß der Erfindung bearbeiteten Gegenstände besitzen eine sehr glatte Oberfläche, welche zerstörenden Einflüssen kräftigen Widerstand entgegensetzt. (A. P. 1 615 271 vom 14/3. 1924, ausg. 25/1. 1927.)

KÜHLING.

**Soc. Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St.-Gobain, Chany et Cirey**, Paris, *Schutzüberzug für mit Silberspiegel versehene Gläser*. Kunstharz wird in einem Lösungsm., dessen Kp.<sub>760</sub> unter 100° liegt, gel.; die Lsg. wird auf die versilberte Fläche aufgetragen u. nunmehr erhitzt, bis Polymerisation des Harzes erfolgt ist. (E. P. 262 824 vom 13/12. 1926, Auszug veröff. 9/2. 1927. Prior. 14/12. 1925.)

THIEL.

**Corning Glass Works**, übert. von: **William Chittenden Taylor**, Corning, V. St. A., *Opalisierende Gläser*. Die Glasansätze enthalten wenigstens 70%  $\text{SiO}_2$ , wenigstens 3%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , eine ziemlich kleine Menge eines, vorzugsweise Alkalimetallchlorids oder -bromids u. gegebenenfalls Ca, Zn, Mg o. dgl. (A. P. 1 615 247 vom 2/11. 1922, ausg. 25/1. 1927.)

KÜHLING.

**Isaiah Frank**, New York, *Für ultraviolette Strahlen undurchlässiges Glas*. Einem geeigneten, z. B. aus Sand, NaOH, CaO, Feldspat u.  $\text{NaNO}_3$  bestehendem Glasansatz

wird etwas MnO<sub>2</sub> u. soviel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt, daß keine Färbung des Glases durch das MnO<sub>2</sub> eintritt. (A. P. 1 615 448 vom 6/7. 1925, ausg. 25/1. 1927.) KÜHLING.

**Corning Glass Works**, übert. von: **Gordon S. Fulcher**, Corning, V. St. A., *Hitzebeständige Formkörper*. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10—60% ZrO<sub>2</sub> u. gegebenenfalls etwas Alkali, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> o. dgl. enthaltende Massen werden in geschmolzenem Zustande in Formen gegossen u. gebrannt. Die Erzeugnisse besitzen feinen gleichmäßigen Bau u. sind weniger zerbrechlich, sowie leichter zu brennen als zirkonfreie Gegenstände ähnlicher Zus. (A. P. 1 615 751 vom 27/7. 1926, ausg. 25/1. 1927. E. Prior. 25/6. 1926.) KÜHL.

**U. St. Metals Refining Co.**, New Jersey, übert. von: **August Marks**, Carteret, V. St. A., *Hitzebeständige geformte Massen*. Gemahlener, bei hohen Temp. (tot-) gebrannter Magnesit wird gegebenenfalls getrocknet, mit 5—7% eines trocknenden Öls, vorzugsweise Leinöl, gemischt, unter Druck zu Ziegeln, Tiegeln, Muffeln o. dgl. geformt, gegebenenfalls von neuem getrocknet u. gebrannt. (A. P. 1 616 055 vom 8/6. 1926, ausg. 1/2. 1927.) KÜHLING.

**Artstone Burial Vault Co., Inc.**, Delaware, übert. von: **Oscar A. Tanner**, Verona, V. St. A., *Kunststeine*. Geschmolzener Schwefel wird mit Ton, SiO<sub>2</sub>, Graphit u. Talkum gemischt u. die M. in Formen gegossen. (A. P. 1 617 927 vom 25/7. 1925, ausg. 15/2. 1927.) KÜHLING.

**F. Morton**, Lockwood, England, *Pflastersteine*. Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent wird bis zu 7,5% Bitumen verwendet. (E. P. 265 901 vom 6/1. 1927, ausg. 10/3. 1927. Zus. zu E. P. 261260; C. 1927. I. 1058.) KÜHLING.

**Ludwig Wunsch**, Wien, *Herstellung von Stöckelpflaster*. (D. R. P. 442 919 Kl. 80b vom 15/5. 1926, ausg. 9/4. 1927. Oe. Prior. 18/5. 1925. — C. 1927. I. 1514.) KÜHL.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Viktor Lindt**, *Erzreduktionsversuche*. Um neben der Red. gleichzeitig eine schwache Kohlung zu erreichen, scheint die Verwendung von Koksogas oder anderer durch den hohen Geh. an H<sub>2</sub> u. KW-stoff als am besten geeignet. Die Red. des Erzes erfolgt sowohl über die Zwischensauerstoffstufen als auch unmittelbar zu metall. Fe; bei Ggw. von KW-stoffen in den Gasen entsteht neben dem metall. Fe auch C-haltiges Fe, das mit dem Fe Perlit zu bilden vermag u., wenn es im Überschuß vorhanden ist, als freies (übereutektoides) Carbid auftritt. Das letztere wird die Red. von Eisenoxyd unmittelbar zu Fe bewirken. (Stahl u. Eisen 47. 591—93.) WILKE.

**U. Lohse**, *Die Veredlung des Gußeisens*. Verbesserungen des Gußeisens werden schon erzielt durch das Entschwefelungsverf. nach WALTER, das Verf. von DÜRKOPPLUYKEN-REIN u. die EK-Pakete der Maschinenfabrik Eßlingen (Si-, Mn- u. P-Formlinge). Veredelungen im eigentlichen Sinne sind zuerst von DIEFENTHÄLER u. SIPP durch Beeinflussung des Gefüges von Gußeisen erzielt worden. Der nach diesem Verf. gewonnene Perlitguß zeichnet sich durch hervorragende Eigg. in bezug auf seine Zerreibfestigkeit, Dehnung u. Schlagfestigkeit aus. In dem ölgefeuerten Flamm-Kupolofen, Bauart WÜST, wird eine dem Guß günstige Schmelzüberhitzung herbeigeführt. Das EMMEL-THYSSEN-Verf. erreicht im Kupolofen ein niedriggekohltes Eisen von hoher Festigkeit u. Güte. EMMEL geht von dem Umstand aus, daß sich mit der Herabsetzung des gesamten C-Gehaltes auch die Menge des Gefüge nachteilig unterbrechenden Graphits verringern muß. Beim CORSALLI-Verf. werden Stahlabfälle verwendet u. die Elemente Si u. Mn durch eine mit dem Kupolofen leicht zu verbindende schachtartige besondere Zusatzschmelzvorrichtung hineingebracht. Beim DECHESNESchen Rüttelverf. wird der dem Kupolofen vorgebaute Vorherd mechan. gerüttelt u. das Schmelzgut hierdurch entgast. Durch das Rütteln des fl. Eisens wird eine wesentliche Verbesserung des Gußeisens erzielt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 562—64.) KALPERS.

—, *Rostfreies Eisen durch ein neues Verfahren.* Das beschriebene Verf. wurde von der Aktiebolaget Ferrolegeringar, Trollhättan, während der Jahre 1922 u. 1923 entwickelt. Es wird zuerst ein Bad von weichem Fe in üblicher Weise hergestellt, dann werden die Graphitelektroden des Ofens durch Ferrochromelektroden ersetzt u. durch allmähliches Wegschmelzen wird der Cr-Geh. des Bades auf die gewünschte Höhe gebracht. Als prakt. hat sich das Eintragen von Fe-Cr-Stücken nebenher erwiesen u. zwar etwa 2-mal mehr Cr auf diesem Wege als durch die Elektroden. Es werden 40 Volt gegeben u. die Ferrochromelektrode wird tief genug in das Schlackenbad gesenkt, so daß die n. Ofenbelastung erreicht wird. Die Elektrode schm. dann langsam ab u. wird dementsprechend nachgesenkt. Beim gewünschten Cr-Geh. wird gegossen. Auf diese Weise wird ein billiges rostbeständiges Fe mit geringem C-Geh. (0,03—0,04%) erschmolzen. Die Produktionskosten werden angegeben. (Iron Age 119. 990—92.) WILKE.

**Clement Blazey**, *Brüchigkeit in arsenhaltigem Kupfer.* Brüchigkeit kam bei Röhren, die aus gegossenen Stücken hergestellt wurden, hin u. wieder vor, wenn sie auf 450—650° erwärmt worden waren. Keine Änderung in der Kalt- u. Warmbehandlung konnte diese Fehler vermeiden. Nach dem Wiedereinschmelzen war keine Brüchigkeit mehr zu entdecken. Bei allen Röhren war die krit. Temp. 500°, aber auch längeres Erhitzen bei niedrigeren Temp. brachte ebenfalls Brüchigkeit hervor. Über 650° wurde das Metall zu schnell weich, so daß eine Brüchigkeit nicht mehr feststellbar war. Es werden dann die vergeblichen Verss. der Feststellung der Ursache der Brüchigkeit beschrieben. Die Brüchigkeit war mit Rekrystallisation u. den ersten Stufen des Kornwachstums verbunden, aber nicht von der Korngröße oder einer Eigenart der Kornstruktur abhängig. Es gelang nicht, eine Ursache festzustellen. (Metal Ind. [London] 30. 285—87. 343—45.) WILKE.

**G. Sachs**, *Die technologischen Eigenschaften von Aluminiumkrystallen.* Nach einer Analyse des Verformungsvorganges bei Krystallen geht Vf. auf die Elastizitätsgrenze u. Verfestigung ein. Eine wirkliche Elastizitätsgrenze in nicht verformtem Zustande hat sich bis jetzt weder bei Metallen, noch bei Krystallhaufwerken nachweisen lassen. Je feiner die Meßeinrichtung, bei desto niedrigeren Spannungen können bleibende Verformungen festgestellt werden. Die wichtigsten technolog. Kennziffern Festigkeit u. Dehnung ergeben sich am einfachsten aus dem Wechselspiel: Spannungszunahme (infolge Verfestigung)-Querschnittsabnahme (infolge Dehnung), ohne kristallograph. Umrechnung. Die Fähigkeit zur Rückbildg. der Verfestigung bei Erwärmung eines verformten Metalles kann ohne nachweisliche Gefügenderung vor sich gehen. Im Verh. von Krystallen u. Krystallhaufwerken bestehen wahrscheinlich keine grundsätzlichen Unterschiede. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 577—84.) KALPERS.

**M. Hansen**, *Bemerkung über die magnesiumreichen Magnesium-Kupferlegierungen.* Mg kann Cu zu einem geringen Betrag in Lsg. halten. Die Löslichkeit steigt von rund 0,1% bei Raumtemp. auf rund 0,4—0,5% bei 485°. Trotz dieser Tatsache war es nicht möglich, irgendeine Änderung der Härte beim Altern von Legierungen, die von 450° abgeschreckt waren, bei Raumtemp. festzustellen. Das ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Verb. sich in Form mkr. kleiner Teilchen beim Abschrecken ausscheidet. Langsame Abkühlung läßt die Teilchen sich zu größeren ausbilden. (Metal Ind. [London] 30. 361—64.) WILKE.

**C. Kantner** und **A. Herr**, *Anwendung der Röntgenstrahlen in der Schweißtechnik.* Je nach ihrem Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen, das im Verhältnis zu ihrem At.-Gew. steht, zeigen die Werkstoffe im Durchstrahlungsbild hellere oder dunklere Schatten. Cu erscheint am dunkelsten, ihm folgen Messing, Stahl u. Gußeisen. Von den Unterr. sind die wichtigsten u. bemerkenswertesten wiedergegeben. Bei der Vers.-Anlage befand sich die Hochspannungsanlage in einem holzverkleideten Raum, an dessen Außenwand die Meßgeräte für Stromstärke u. Betriebsspannung, neben der

Hochspannungsanlage das Bleischutzhaus für die Bedienungsmannschaft. Die Röntgenröhre war in einer besonderen Bleischutzhaube untergebracht. Die Spannungen schwankten zwischen 80 u. 190 kV Gleichspannung bei einer Höchstleistung der Anlage von 250 kV Gleichspannung, die Stromstärke betrug 3—30 mA, während die Bestrahlungszeiten zwischen 10 u. 270 Minuten lagen. Die Auswertung der Röntgenbilder ergab wichtige Anhaltspunkte für die Beurteilung der Schweißungen hinsichtlich ihrer Herst. u. Verwendbarkeit. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 571—76.) KALPERS.

**H. Haupt und G. Popp**, *Zur Verwendung antimonhaltiger Weißstrübungsmittel in der Emailindustrie.* (Keram. Rdsch. 35. 221—23. — C. 1927. I. 2010.) SALMANG.

**Theodor Franz**, Friedrich-August-Hütte, Oldenburg, *Abscheidung der Gangart aus Flotationsschaum, sowie Trennung einzelner Erzarten voneinander*, 1. dad. gek., daß durch Hervorrufung u. Ausnutzung capillar-elekt. Erscheinungen in den Flotationsschäumen selbst die Ausscheidung der Gangart bzw. differentielle Abscheidung einzelner Mineralarten erfolgt. — 2. dad. gek., daß die Hervorrufung der capillar-elekt. Erscheinungen im Erzschlamm durch Einw. an sich bekannter Mittel auf den Erzschlamm selbst bewirkt wird, z. B. durch Alkalien, Farbstoffe, organ. Verbb., Oxyde, Oxydationsmittel, Halogene, Basen, bas. Salze, Säuren usw. — Die capillar-elekt. Erscheinungen können auch durch direkte Einw. des elektr. Stromes hervorgerufen werden. (D. R. P. 442 642 Kl. 1a vom 5/12. 1919, ausg. 2/4. 1927.) KÜHLING.

**Grand Central Mining Co.**, Phoenix, Arizona, übert. von: **Harry H. Hendrickson**, Aravaipa, Arizona, V. St. A., *Vorbereitung von Erzgemischen für den Flotationsprozeß.* Man behandelt die zerkleinerten Erze mit h. W. u. einer Schwefelverb., z. B. Na<sub>2</sub>S. — Die Ausbeute an wertvollen Metallen beim Flotationsprozeß soll dadurch erhöht werden. (A. P. 1 620 761 vom 9/9. 1926, ausg. 15/3. 1927.) OELKER.

**W. Buddeus**, Berlin-Adlershof, *Metalle aus Erzen oder Schlacken.* Die zerkleinerten, Pb, Sn, Sb oder Bi enthaltenden Erze oder Schlacken werden mit Si oder Siliciden gemischt u. die gegebenenfalls erhitzten Mischungen in ein Bad aus geschmolzener Schlacke eingetragen. In silicotherm. Rk. werden die in den Erzen oder Schlacken enthaltenen Metallverb. zu Metall reduziert u. letztere von der Gangart getrennt. Hochofenschlacke kann in gleicher Weise behandelt werden. (E. P. 264 834 vom 18/1. 1927, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 20/1. 1926.) KÜHLING.

**E. Bracq**, Achicourt les Arras, Pas de Calais, Frankreich, *Rührarme für Öfen, insbesondere Pyritröstöfen.* (E. P. 264 411 vom 27/8. 1926, ausg. 10/2. 1927. Prior. 7/4. 1926.) KAUSCH.

**Konrad Strauß**, Berlin-Wilmersdorf, *Unmittelbare Erzeugung von Roheisen und Stahl* in fl. Zustände aus staubförmigen Ausgangsstoffen, die in einen senkrechten Schacht eingeblasen werden, 1. dad. gek., daß die Ausgangsstoffe zwecks Vorwärmung durch einen elektr. Lichtbogen geblasen werden. — 2. dad. gek., daß der Lichtbogen zwischen 2 oder mehr Elektroden gebildet wird. — 3. dad. gek., daß die Förderung des Gutes durch Abgase erfolgt. — Im Gegensatz zu dem ohne Vorwärmung der Ausgangsstoffe arbeitenden Verf. wird vollständige Red. erzielt. (D. R. P. 442 776 Kl. 18a vom 22/7. 1925, ausg. 6/4. 1927.) KÜHLING.

**Electro Metallurgical Co.**, West Virginia, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Molybdänstahl.* Molybdänit wird mit CaO gemischt u. die Mischung so lange bei 750° nicht wesentlich übersteigenden Temp. geröstet, bis die Hauptmenge des MoS<sub>2</sub> in MoO<sub>3</sub> u. das CaO in CaSO<sub>4</sub> verwandelt ist. Das Erzeugnis wird in das mit Mo zu legierende Stahlbad eingetragen. (A. P. 1 615 501 vom 8/10. 1925, ausg. 25/1. 1927.) KÜHLING.

**Universal Steel Co.**, Bridgeville, übert. von: **Howard M. German**, Crafton, V. St. A., *Verbesserung von Werkzeugstahl.* Bandsägenstahl mit einem Gehalt von vorzugsweise 1,1—1,4% C, 2—5% W, 0,5—2,5% Cr u. den üblichen Mengen an Mn,

Si, P u. Schwefel wird zu Blech gewalzt, die Bleche unter Luftabschluß etwa 18 Stdn. lang bei 725—745° geglüht, im Laufe von etwa 30 Stdn. auf gewöhnliche Temp. abgekühlt, zu Sägen verarbeitet, die Werkzeuge etwa 50—100° über den krit. Punkt erhitzt, 2—3 Min. auf dieser Temp. erhalten u. abgeschreckt. Es bilden sich dabei in der Stahlmasse in Sorbit eingebettete Knötchen von Zementit, welche die Wirksamkeit u. Bruchfestigkeit der Werkzeuge wesentlich erhöhen. (A. P. 1 616 364 vom 19/4. 1926, ausg. 1/2. 1927.) KÜHLING.

**Edgewater Steel Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Edward G. Caughey**, Sewickley, V. St. A., *Herstellung von gegen oxydierende und kohlennde Einflüsse beständigem Eisen und Stahl*. Fe oder Stahl wird mit soviel, z. B. 12—15% Al zusammenschmolzen, daß sich eine gesätt. Lsg. von Al in Fe bildet. Die Erzeugnisse sind besonders geeignet zur Herst. von Öfen, in denen Fe oder Stahl ausgeglüht oder Werkzeuge o. dgl. durch Erhitzen mit Kohle gehärtet werden. Entmischung der gesätt. Lsg. wird durch zeitweiliges Erhitzen verhindert. (A. P. 1 617 616 vom 26/1. 1922, ausg. 15/2. 1927.) KÜHL.

**Frank N. Speller**, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung von Bessemerstahl*. Die Gefäße, in welche der Stahl aus der Birne gegossen wird, werden mittels überhitzten Stahls, dem desoxydierende Mittel, wie Ferromangan, Ferrosilicium, Al o. dgl. zugesetzt werden, vorerhitzt. Die Erzeugnisse enthalten weniger O<sub>2</sub> u. andere nicht metall. Einschlüsse als in nicht vorerhitzte Gefäße ausgegossener Bessemerstahl. (A. P. 1 617 726 vom 25/8. 1925, ausg. 15/2. 1927.) KÜHLING.

**Crucible Steel Co. of America**, New Jersey, übert. von: **Charles Morris Johnson**, Avalon, V. St. A., *Stahllegierungen*, welche neben Fe enthalten 25—30% Cr, 20 bis 30% Ni, 1—3,5% Si, 0,1—0,3% V, zweckmäßig nicht über 0,3% C u. gegebenenfalls bis zu 0,65% Mn. Die Legierungen zeichnen sich durch Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einflüsse, besonders gegen Oxydationswrkgg. jeder Art auch bei hohen Temp. aus. (A. P. 1 617 334 vom 27/6. 1925, ausg. 15/2. 1927.) KÜHLING.

**Matthiessen Hegeler Zinc Co.**, Illinois, übert. von: **Oscar Gerlach**, La Salle, V. St. A., *Herstellung von Zinkblechen*. Beim Ziehen der Bleche werden, um das Anhaften des Zn an den einander allmählich genäherten Walzen zu verhindern, diese mit einem trocknenden oder halbtrocknenden Öl, wie rohes oder gekochtes Leinöl, Baumwollsamönl o. dgl. eingefettet. (A. P. 1 616 038 vom 16/8. 1920, ausg. 1/2. 1927.) KÜHLING.

**Sterner St. P. Meek**, Philadelphia, V. St. A., *Ausglühen kupferner Gegenstände*. Die Gegenstände werden in pulverförmiges metall. Cu verpackt, in dicht schließende Behälter gebracht u. in diesen auf beliebige Weise, z. B. in Salzbadern oder elektr. geglüht. Das Verf. bietet den Vorteil einer sehr gleichmäßigen Erhitzung, Vermeidung jeder Oxydation u. von Gaseinschlüssen der geglühten Gegenstände. (A. P. 1 617 859 vom 18/1. 1926, ausg. 15/2. 1927.) KÜHLING.

**Soc. d'Etude des Agglomérés**, Paris, *Herstellung von besonders hitzebeständigen Produkten aus beliebigen Zirkonzernen*. (D. R. P. 442 916 Kl. 80b vom 16/10. 1924, ausg. 9/4. 1927. F. Prior. 17/10. 1923. — C. 1925. I. 888.) KÜHLING.

**Westinghouse Lamp Co.**, Bloomfield, V. St. A., *Herstellung geschmolzener Stücke von Uran*. (D. R. P. 442 975 Kl. 40a vom 17/3. 1925, ausg. 12/4. 1927. A. Prior. 17/3. 1924. — C. 1925. II. 984.) KÜHLING.

**Electro Metallurgical Co.**, West Virginia, übert. von: **Alexander L. Feild**, New York, *Gewinnung von Edelmetallen aus ihren Lösungen*. Die Lsgg. der Edelmetalle, z. B. Cyanidlsgg., werden mit Aktivkohle in Berührung gebracht, z. B. durch lose oder zu Stücken geformte Aktivkohle filtriert. Die Kohle, welche das Edelmetall zurückhält, wird zweckmäßig unter Zusatz von Flußmitteln, wie CaF<sub>2</sub>, verbrannt u. das Edelmetall aus dem Rückstand in bekannter Weise ausgeschieden. (A. P. 1 617 206 vom 20/6. 1922, ausg. 8/2. 1927.) KÜHLING.

**Sumet Corp.**, Buffalo, V. St. A., *Verbesserung der Legierungen des Bleis.* (D. R. P. 442 794 Kl. 40b vom 12/2. 1924, ausg. 6/4. 1927. — C. 1925. I. 1801.) KÜHLING.

**Bohumil Jirotko**, Berlin, *Herstellung von Metallüberzügen auf Gegenständen aus Aluminium und Aluminiumlegierungen.* (D. R. P. 442 766 Kl. 48b vom 13/1. 1926, ausg. 6/4. 1927. Blg. Prior. 22/1. 1925. — C. 1926. I. 1285.) KÜHLING.

**L. R. Preston**, Devonport, *Löten von Aluminium und seinen Legierungen.* Der aus zusammengeschmolzenem Sn, Zn, Al u. Bi bestehende Lötstab, -kolben o. dgl. wird mit einem Überzug versehen, welcher Stearinsäure, Silbersand u. Phosphorzinn enthält. (E. P. 265 733 vom 14/12. 1925, ausg. 10/3. 1927.) KÜHLING.

**Langbein-Pfanhauser-Werke, Akt.-Ges.**, Leipzig-Sellerhausen (Erfinder: **Wilhelm Anton Franz Pfanhauser**, Leipzig), *Vorrichtung zum Absaugen von Gasen und Dämpfen bei galvanotechnischen Bädern.* (D. R. P. 442 581 Kl. 48a vom 19/3. 1925, ausg. 5/4. 1927. — C. 1926. II. 86 [E. P. 245314].) KÜHLING.

**Franz A. Gruessner und Gustav Gruessner**, Magdeburg-Buckau, *Vorbereitung feinstaubiger Metalloxyde für ihre weitere Verarbeitung durch Behandeln mit Alkalilsgg.*, dad. gek., daß die nach dem Behandeln mit Alkalilsgg. erhaltenen gekrümelten Oxyde in feuchtem Zustande mit dem Reduktionsstoff gemischt werden. — Das Verf. kommt für ZnO, PbO u. SnO<sub>2</sub> in Betracht, welche zu Metall reduziert werden sollen. (D. R. P. 442 620 Kl. 40a vom 29/11. 1925, ausg. 2/4. 1927.) KÜHLING.

**R. Appel**, Berlin, *Chromieren.* Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent wird die Menge des mitverwendeten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 0,5–1 g je l Badfl. erhöht. An Stelle von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KHSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, neutrales oder saures Phosphat o. dgl. verwendet u. es können anorgan. oder organ. Säuren zugesetzt werden. (E. P. 265 833 vom 17/5. 1926, ausg. 10/3. 1927. Zus. zu E. P. 259118; C. 1927. I. 800.) KÜHLING.

**Catherine D. Murray**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Mittel zur Verhütung der Korrosion metallischer Flächen*, welches aus 45% Vaseline, 25% Asphalt, 29% PbO u. 1% eines aus Salicylsäuremethylester, Citronellaöl u. dgl. bestehenden Riechstoffs zusammengesetzt ist. (Can. P. 265121 vom 21/10. 1925, ausg. 19/10. 1926.) OELKER.

**Walter O. Snelling**, Allentown, V. St. A., *Abscheidung von Gold aus verdünnten Lösungen.* Die gegebenenfalls mit SO<sub>2</sub> versetzten Lsgg. werden mit amorphem, zweckmäßig aus den Lsgg. seiner Salze mittels SO<sub>2</sub> gefälltem Te in Berührung gebracht, z. B. indem man sie durch eine Schicht von solchem Te filtriert, wobei alles Au in dem Filterkuchen niederschlagen wird. Zur Reindarst. erhitzt man letzteren auf die zur Verflüchtigung des Te erforderliche Temp. Das amorphe Te kann auch innerhalb poriger Stoffe erzeugt werden, indem man diese mit einer Tellursalzlsg. trinkt u. dann mit SO<sub>2</sub> behandelt; durch die so behandelten porigen Stoffe wird die Goldlsg. gefiltert. (A. P. 1 617 353 vom 12/2. 1925, ausg. 15/2. 1927.) KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**W. S. Landis**, *Fünfundzwanzig Jahre Fortschritt in der Cyanamidindustrie.* (Trans. Amer. electrochem. Soc. 51. 8 Seiten Sep. Chem. Trade Journ. 80. 407–08.) HEIMANN.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Methan.* Man läßt CO u. H<sub>2</sub> in Ggw. eines Ni-Katalysators unter gewöhnlichem Druck bei Temp. oberhalb 500° aufeinander wirken. — Das Verf. verläuft wesentlich schneller u. unter Anwendung kleinerer Kontaktöfen u. geringerer Katalysatormengen als die bisher üblichen, bei niedrigeren Temp. arbeitenden Verff., die eine genaue Überwachung der Reaktionstemp. erfordern. Die Bldg. von C wird so völlig vermieden. Z. B. wird in einem U-förmigen Glasrohr Ni-Katalysator in einem Luft- oder Metallbad auf 250 bis 300° erhitzt. Hierauf wird ein Gemisch von 20% CO u. 80% H<sub>2</sub> über den auf dunkle Rotglut erhitzten Katalysator geleitet. Unter Anwendung von nur 1 ccm des Katalysators lassen sich pro Stde. 20 l des Gasgemisches ohne Nebenrkk. umwandeln. —



Leitet man über den auf oberhalb 550° erhitzten Katalysator während 1 Stde. 30 l eines Gasgemisches aus 15% CO, 25% CH<sub>4</sub> u. 60% H<sub>2</sub>, so enthält das Reaktionsgemisch mehr als 70% CH<sub>4</sub>. — Das Verf. läßt sich auch im Kreislauf durchführen. (E. P. 244 076 vom 19/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1927. D. Prior. 3/12. 1924.) SCHO.

**Henry Dreyfus**, London, *Katalytische Herstellung von Methylalkohol*. Zu dem Ref. nach F. P. 617 426 (S. 2685) ist folgendes nachzutragen: Durch eine Reaktionskammer aus Cu oder Al, die mit ZnO-Granalien oder frisch gefälltem ZnO gefüllt ist, wird z. B. unter einem Druck von ca. 80—120 at bei 250—300° ein Gemisch aus annähernd gleichen Volumteilen CO u. H<sub>2</sub> geleitet. Der durch Kondensation der austretenden Gase abgeschiedene CH<sub>3</sub>OH wird durch Dest. gereinigt. Die Restgase gehen von neuem in den Arbeitsgang. (E. P. 262 494 vom 13/6. 1925, ausg. 6/1. 1927.) SCHO.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Dachauer**, Höchst a. M., und **Erich Eggert**, Sossenheim), *Darstellung von Chloräthyl aus Äthylalkohol* u. HCl-Gas, dad. gek., daß das dampfförmige Gemisch beider, vorteilhaft im stöchiometr. Verhältnis bei höherer Temp. über mittels Säuren des P hergestellte akt. Kohle geleitet wird. — Während die Höchstaussbeute an Äthylchlorid bei Verwendung der bekannten akt. Kohlen 75% nicht übersteigt u. bei Überschreitung eines bestimmten Durchsatzes rasch sinkt, wird bei Verwendung der mit Säuren des P aktivierten Kohlen rund die 10-fache Menge eines stöchiometr. Gemisches aus A. u. HCl-Gas zu 97% umgesetzt. Z. B. werden dampfförmiger A. u. HCl-Gas in stöchiometr. Verhältnis bei Temp. zwischen 280—300° über akt. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Kohle geleitet. Bei geeigneter, der Katalysatormenge angepaßter Geschwindigkeit wird eine Ausbeute von 97% an Äthylchlorid erzielt. (D. R. P. 441 747 Kl. 12o vom 15/2. 1924, ausg. 10/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**Elektrizitätswerk Lonza**, Basel, **Theodor Lichtenhahn**, Visp, **Emil Lüscher** und **Heinrich Steiger**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Metaldehyd*. (Schwz. P. 117 775 vom 1/6. 1925, ausg. 1/12. 1926. D. Prior. 23/6. 1924. — C. 1926. I. 2510.) SCHOTTLÄNDER.

**Henry Dreyfus**, London, *Katalytische Herstellung von Keten*. Kurzes Ref. nach F. P. 617 428 (S. 2686). Nachzutragen ist folgendes: Man leitet z. B. ein Gemisch von 3 Voll. CO u. 1 Vol. H<sub>2</sub> über eine auf 260—270° erhitzte Katalysatormasse aus körnigem ZnO unter einem Druck von ca. 120 at. Das Keten enthaltende Gasgemisch wird aufgefangen u. entweder unmittelbar auf CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H oder Essigsäureanhydrid verarbeitet, oder das Keten wird durch Abkühlung u. Verflüssigung abgeschieden. (E. P. 262 364 vom 13/6. 1925, ausg. 6/1. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Essigsäure*. Zu dem Ref. nach F. P. 617 427 (S. 2686) ist folgendes nachzutragen: Man leitet z. B. unter einem Druck von ca. 80—120 at bei 225—275° über körniges ZnO HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> in Dampfform. Die entstandene CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H wird aus dem Gasgemisch durch fraktionierte Kondensation abgeschieden. (E. P. 259 641 vom 13/6. 1925, ausg. 11/11. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Henry Dreyfus**, London, *Katalytische Herstellung von Essigsäure*. Zu dem Ref. nach F. P. 617 429 u. 617 430 (S. 2686) ist folgendes nachzutragen: Man leitet z. B. ein Gemisch aus dampfförmigem CH<sub>3</sub>OH u. CO unter einem Druck von 80—120 at bei 250—300° durch eine mit granuliertem Sn-Oxyd oder ZnO gefüllte Reaktionskammer. Die CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H wird kondensiert u. gegebenenfalls durch Dest. gereinigt, das unkondensierte Gasgemisch in einem neuen Arbeitsgang verwendet. — An Stelle des fertigen CH<sub>3</sub>OH läßt sich als Ausgangsstoff auch ein Gasgemisch von ca. 1 Mol. H<sub>2</sub> zu 1 Mol. CO verwenden. Die Arbeitsweise ist sonst im wesentlichen dieselbe wie oben. (E. P. 264 558 vom 13/6. 1925, ausg. 24/2. 1927, u. 262 832 vom 13/6. 1925, ausg. 6/1. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Essigsäureanhydrid*. Man erhitzt CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Dampf in Ggw. W. absorbierender oder bindender Stoffe, wie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, die auf porösen Stoffen, wie Bimsstein oder Kieselgur, nieder-

geschlagen sein können, auf 200—700° oder höher u. scheidet das *Essigsäureanhydrid* sofort durch fraktionierte Kondensation der den Reaktionsraum verlassenden Dämpfe ab. — Die Höchstausbeute an Anhydrid wird bei möglichst schnellem Durchleiten der  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Dämpfe durch den, je nach der angewandten Temp., aus Cu oder Steinzeug bestehenden Reaktionsraum erhalten. Je höher die Temp. ist, desto schneller muß das Durchleiten erfolgen, da andernfalls Zers. des Anhydrids in gasförmige Prodd. eintritt. Die Trennung des Anhydrids vom Wasserdampf erfolgt in einer Reihe von unter vermindertem Druck stehenden Fraktionierkolonnen, deren Temp. zweckmäßig zwischen den Kpp. des Essigsäureanhydrids u. W. liegen soll. Der entweichende Wasserdampf wird zur Wiedergewinnung mitgerissenen Anhydrids oder unveränderter  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . kondensiert. (E. P. 256 663 vom 9/4. 1925, ausg. 9/9. 1926. F. P. 617 704 vom 1/4. 1926, ausg. 24/2. 1927. E. Prior. 9/4. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Essigsäureanhydrid*. Dämpfe von Eg. oder hochprozentiger  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  werden bei Temp. von 300—500° über n. Weise die Bldg. von Aceton bewirkende Katalysatoren, unter gewöhnlichem oder mäßig vermindertem Druck, geleitet u. die Reaktionsdämpfe zur Trennung des Anhydrids u. des W. sofort beim Austritt aus dem Reaktionsraum der fraktionierten Kondensation unterworfen. — Geeignete Katalysatoren sind  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , deren Oxyde,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sn-Oxyde}$ ,  $\text{Zn-Staub}$ ,  $\text{Fe-Drehspäne}$ , fein verteiltes  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$  oder  $\text{Pb}$ . — Z. B. werden Dämpfe von Eg. unter gewöhnlichem oder etwas vermindertem Druck über trockenes  $\text{BaO}$  oder  $\text{ZnO}$  u. die austretenden h. Reaktionsgase durch eine oder mehrere Fraktionierkolonnen geleitet, wobei das *Essigsäureanhydrid* kondensiert u. vom W. getrennt wird. Die Temp. der Fraktionierkolonnen wird bei vermindertem Druck zwischen den Kpp. von Anhydrid u. W., unter gewöhnlichem Druck oberhalb des Kp. von W. gehalten. Will man das Anhydrid ohne fraktionierte Kondensation erhalten, so unterwirft man das Rohprod. der fraktionierten Dest. über trockenem  $\text{Na-Acetat}$  im Vakuum. — Analog erhält man das *Essigsäureanhydrid* beim Überleiten der Eg.-Dämpfe unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck bei 300—400° über  $\text{Zn-Staub}$ ,  $\text{Fe-Drehspäne}$ , fein verteiltes  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  oder  $\text{Pb}$ . (E. P. 256 664 vom 9/4. 1925, ausg. 9/9. 1926. F. P. 617 705 vom 1/4. 1926, ausg. 24/2. 1927. E. Prior. 9/4. 1925.)

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Essigsäureanhydrid*. Man leitet dampfförmige  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  bei Temp. von 200—700° oder bis zu ca. 1000° über auf Bimsstein oder Kieselgur niedergeschlagene W. bindende Stoffe, wie Disulfate oder Pyrosulfate der Alkali- oder Erdalkalimetalle,  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{CaCl}_2$ . — Z. B. wird  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H-Dampf}$  aus Eg. durch Erhitzen gewonnen, unter gewöhnlichem Druck bei 350—450° über  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , geleitet. Das entstandene *Essigsäureanhydrid* wird aus den h. Reaktionsgasen durch Leiten durch eine oder mehrere Fraktionierkolonnen abgeschieden. — Die W. bindenden Stoffe werden aus dem Reaktionsraum entfernt u. nach dem Austreiben des gebundenen oder absorbierten W. durch Erhitzen von neuem verwendet. (E. P. 257 968 vom 9/4. 1925, ausg. 7/10. 1926. F. P. 613 841 vom 1/4. 1926, ausg. 30/11. 1926. E. Prior. 9/4. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, übert. von: **Gustav Wietzel** und **Rudolf Wietzel**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung höher molekularer, organischer sauerstoffhaltiger Verbindungen*. Man läßt  $\text{CO}$  oder dieses enthaltende Gase in Ggw. eines Katalysators, der gleichzeitig ein hydratisierendes oder dieses u. ein hydrogenierendes Mittel, sowie gegebenenfalls eine Alkali- oder Erdalkalimetallverb. enthält, bei erhöhten Temp. u. unter erhöhtem Druck auf aliph. Alkohole oder deren Ester oder Gemische aus Alkoholen u. deren Estern in Dampfform einwirken. — Die Alkohole lassen sich auch durch dampfförmige Aldehyde im Gemisch mit  $\text{H}_2$  ersetzen. — Man kann ferner zunächst ein Gemisch von  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$  oder an diesem reichen KW-stoffen zunächst in Ggw. eines  $\text{CH}_3\text{OH}$  bildenden Katalysators unter Druck u. bei erhöhten Temp. behandeln u. alsdann die  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Dampfform enthaltenden Gase unmittelbar,

nach Zusatz von CO, über die obigen Katalysatormassen leiten. — Geeignete Katalysatoren sind die Oxyde des Ti, Zr, Th, V, Nb, Mn, Ce, La, Ta, Cr, Mo, Wo, U, Di, Be, Al. Die hydratisierende Wrkg. der Kontaktmassen wird durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalimetallverbb. gesteigert. Auch ZnO u. CdO lassen sich im Gemisch mit Alkalihydroxyden verwenden. Vorteilhaft mischt man den Kontaktmassen auch noch die Hydrierung bewirkende Katalysatoren, wie Cu, Ag, Au, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn u. Tl, oder Fe, Ni u. Co in Form ihrer Verbb. oder Legierungen bei. Ferner eignet sich NH<sub>3</sub> ebenfalls als Katalysator. Die Reaktionsbedingungen lassen sich in weiten Grenzen ändern. Durch Wahl verschiedenartiger Katalysatoren u. Änderung der Reaktionstemp. erhält man verschiedenartige Reaktionsprodd. Im allgemeinen entstehen höher sd. Prodd., je höher die Temp. ist u. je länger man die Dämpfe der Einw. der Kontaktmassen aussetzt. So erhält man z. B. bei 420° ein Gemisch, dessen Hauptmenge bei 70—150° sd.; bei noch höherer Reaktionstemp. entstehen noch höher sd. Prodd. Es entsteht z. B. beim Überleiten eines Gemisches von CH<sub>3</sub>OH-Dampf u. CO unter erhöhtem Druck u. bei ca. 400° über eine die Oxyde des Fe u. Mn enthaltende Kontaktmasse ein *öliges Prod.*, das verschiedene Säuren, besonders *Butter-* u. *Valeriansäure*, in freier oder gebundener Form enthält. Dem CO lassen sich auch andere Gase, wie H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub>, beimischen. In gewissen Fällen bilden sich hierbei N<sub>2</sub>-haltige Prodd. So erhält man beim Überleiten eines Gemisches von CH<sub>3</sub>OH, CO, N<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> über Kontaktmassen aus H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> u. Co-Oxyd oder aus Ba-Uranat u. Fe-Vanadat bei 480° unter 200 at Druck neben O<sub>2</sub>-haltigen *organ. Verbb.* auch *methylierte Amine*. Das Verf. läßt sich im geschlossenen System im Kreislauf oder unter Anwendung mehrerer, hintereinander geschalteter Kontaktöfen durchführen. Die entstandenen Prodd. werden nach jedem Arbeitsgang abgetrennt u. die Restgase, nach Ersatz der bei der Rk. verbrauchten Anteile, von neuem in den Katalysatorraum eingeführt. Der zur Abscheidung der Prodd. dienende Kühler kann auf einer solchen Temp. gehalten werden, daß nur eine Kondensation der höher sd. Prodd. erfolgt, so daß z. B. CH<sub>3</sub>OH u. andere niedrig sd. Prodd. in Dampfform bleiben, oder es können auch mehrere, bei verschiedenen Temp. gehaltene Kühler oder Vorlagen angeordnet sein, so daß unmittelbar eine Trennung der Prodd. in verschiedene Fraktionen erfolgt. An Stelle des CH<sub>3</sub>OH u. CO lassen sich auch HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, ein Gemisch des Esters mit CH<sub>3</sub>OH, andere Ester oder Mischungen von Estern u. Alkoholen verwenden. Bei Ggw. von H<sub>2</sub> lassen sich auch Aldehyde statt der entsprechenden Alkohole benutzen. Folgende Beispiele sind angegeben: Ein Gemisch von 10 Vol-% CH<sub>3</sub>OH-Dampf u. 90 Vol-% CO wird unter 200 at Druck u. bei 420° über eine Kontaktmasse aus 3 Teilen K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> u. 2 Teilen K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> geleitet. Beim Abkühlen der austretenden Gase läßt sich ein *höhere Alkohole, Aldehyde* u. einige *aliph. Säuren* in Form von *Estern* enthaltendes Gas abscheiden. Arbeitet man unter 100 at Druck, bei 380°, so besteht das Endprod. hauptsächlich aus *Estern* von *Fettsäuren*, vorzugsweise vom Kp. 30 bis 90°. — Ein Gemisch von 10% dampfförmigem A. u. 90% CO, das frei von Fe(CO)<sub>4</sub> ist, wird unter 200 at Druck bei 400° über einen Katalysator geleitet, der aus einem innigen Gemenge von ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht u. sich in einem mit Cu gefütterten Hochdruckrohr befindet. Beim Abkühlen erhält man größere Mengen *O<sub>2</sub>-haltiger Prodd.*, zum kleineren Teil mit einem Kp. unterhalb dem des A., hauptsächlich zwischen 100 u. 250° u. darüber sd. u. aus *höheren Alkoholen, Estern* u. *Säuren* bestehend. Der A. läßt sich auch durch ein Gemisch von A. u. CH<sub>3</sub>OH ersetzen. — Leitet man ein Gemisch aus 7% CH<sub>3</sub>OH-Dampf, 20% CO, 70% H<sub>2</sub> u. 3% N<sub>2</sub> bei ca. 450° u. unter 200 at Druck über einen aus ZnO u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestehenden Kontakt, so werden reichliche Mengen höhermolekularer *O<sub>2</sub>-haltiger organ. Prodd.*, teils in W. l., teils unl., gebildet, die *Iso-butylalkohol*, n. *Propylalkohol*, *Amylalkohol* u. *höhere Alkohole*, sowie 10% freier u. gebundener Säuren enthalten. Das als Ausgangsstoff dienende Gasgemisch gewinnt man entweder beim Durchleiten von H<sub>2</sub>, CO u. etwas N<sub>2</sub> durch auf 160° erhitzten

CH<sub>3</sub>OH oder beim Durchleiten des Gasgemisches durch eine mit CH<sub>3</sub>OH berieselte Vorr. oder indem man CH<sub>3</sub>OH in den Kontaktofen einspritzt. — Erhitzt man CH<sub>3</sub>OH mit einem 90% CO u. 10% NH<sub>3</sub> enthaltenden Gasgemisch auf 300° unter einem Druck von 800 at, so enthält das gebildete Prod. höhermolekulare, O<sub>2</sub>-haltige organ. Verb., NH<sub>4</sub>-Salze organ. Säuren u. andere N<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>- u. O<sub>2</sub>-haltige Prodd. — Beim Überleiten eines Gasgemisches von 12% HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Dampf, 35% CO, 50% H<sub>2</sub> u. 3% CH<sub>4</sub> bei 400° unter 220 at Druck über eine durch Vermischen von mit W. befeuchtetem KMnO<sub>4</sub> mit Zn-Chromat u. Cu-Chromat erhaltene Kontaktmasse werden reichliche Mengen eines Prod. ähnlicher Zus. wie des vorhergehenden, aber mit einem größeren Gehalt an freien u. gebundenen Säuren, gebildet. — Durch ein mit einem Katalysator aus CdO, CuO u. H<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> in Körnerform beschicktes Hochdruckrohr wird unter 200 at Druck bei 500° ein aus 3 Voll. CO u. 1 Vol. H<sub>2</sub> bestehendes Gasgemisch geleitet. Die austretenden, noch h., dampförmigen CH<sub>3</sub>OH, unveränderten H<sub>2</sub> u. CO enthaltenden Gase werden durch ein unmittelbar anschließendes, auf derselben Temp. gehaltenes Kontaktrohr geführt, das mit einem Katalysator aus KOH, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. KMnO<sub>4</sub> gefüllt ist. Hierbei werden die CH<sub>3</sub>OH-Dämpfe größtenteils in höhermolekulare Prodd., wie *Isobutylalkohol*, übergeführt. Die 2 Kontaktmassen können auch in einem einzigen Kontaktrohr hintereinander angeordnet werden. Die Zus. der Prodd. ist von der Temp., dem Druck u. der Menge der einzelnen Gase abhängig. Bei einem hohen Prozentgehalt an CO werden reichliche Mengen organ. Säuren bzw. deren Ester gebildet. — Von S-Verbb. u. Fe(CO)<sub>4</sub> freies Wassergas wird nach Zusatz von 5 Vol.-% dampförmigem A. von 96% unter 200 at Druck bei Temp. zwischen 380 u. 400° über eine aus K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Zn-Chromat u. CuO bestehende Kontaktmasse geleitet. Das entstandene Prod. besteht hauptsächlich aus in W. unl., fl. organ. Verb., deren Ausbeute durch Zugabe von HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder HCO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zum Gasgemisch wesentlich erhöht wird. Unter Umständen ist es vorteilhaft, den A. stufenweise an verschiedenen Stellen der Apparatur dem Gasgemisch zuzusetzen. (A. P. 1 562 480 vom 25/2. 1925, ausg. 24/11. 1925. E. P. 254 819 vom 9/3. 1925, ausg. 5/8. 1926. F. P. 597 328 vom 23/3. 1925, ausg. 18/11. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: *Gustav Wietzel* und *Rudolf Wietzel*, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung organischer Säuren*. Zu dem vorst. Ref. ist folgendes nachzutragen: Das Verf. führt auch beim drucklosen Arbeiten zum Ziel, allerdings mit entsprechend verminderter Geschwindigkeit. Wird z. B. ein aus CH<sub>3</sub>OH-Dampf u. CO bestehendes Gasdampfgemisch bei 500° über einen aus BaCO<sub>3</sub> u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bestehenden Kontakt geleitet oder dem Lichte einer Hg-Lampe ausgesetzt, so scheidet das den Kontaktraum verlassende Gemisch beim Abkühlen eine neben unverändertem CH<sub>3</sub>OH, HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> u. höhermolekulare Prodd. enthaltende Fl. aus. — Beim Überleiten von CH<sub>3</sub>OH u. CO über einen H<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>-Kontakt bei 140° u. unter 500 at Druck scheiden sich in der Vorlage große Mengen niedrigs. Ester, wie CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, neben unverändertem CH<sub>3</sub>OH ab. (D. R. P. 442 125 Kl. 12o vom 10/6. 1923, ausg. 24/3. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: *Fritz Lange*, Elberfeld), *Gewinnung von Polyamylosen* aus mit Hilfe von Bakterien vergorenen Maischen aus Stärke oder stärkehaltigen Materialien, dad. gek., daß man die Polyamylosen aus den zweckmäßig eingeengten vergorenen Lsgg. durch Halogenabkömmlinge der Äthylenreihe in Form leicht abzufiltrierender Additionsverbb. abscheidet, aus denen man die Polyamylosen selbst in bekannter Weise frei macht. — Die Verbb. sind sehr leicht abzusaugen u. können infolgedessen ohne Schwierigkeit von anhaftender Mutterlauge befreit werden. (D. R. P. 442 963 Kl. 89k vom 25/1. 1925, ausg. 11/4. 1927.)

OELKER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. *Roessler* und *H. Freudenberg*, Frankfurt a. M., *Alkalicyanide*. Bei der bekannten Synthese von Alkalicyaniden

durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf h. Mischungen von Alkalimetall u. Kohle wird der entstandene  $\text{H}_2$ , z. B. durch aufeinanderfolgende Behandlung mit W. u.  $\text{CaO}$ , gereinigt, zur Synthese von  $\text{NH}_3$  u. letzteres zur Herst. weiteren Alkalicyanids benutzt. (E. P. 265 639 vom 15/2. 1926, ausg. 6/4. 1927.) KÜHLING.

**N. V. Nederlandsche Mijnbouw en Handel Maatschappij**, Amsterdam, *Cyanide*. Mischungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen u. kohlenstoffhaltigen Massen, wie Stein- oder Braunkohle, Torf, Bitumen, Holzmehl, Mais- oder Reisstroh o. dgl. u. Bindemitteln, wie Asphalt oder Teer werden im Strom von  $\text{N}_2$  erhitzt, zweckmäßig in mit inneren Vorsprüngen versehenen Drehöfen. Als Nebenerzeugnis wird ein säurefreier Teer gewonnen. (E. P. 265 993 vom 11/2. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 12/2. 1926.) KÜHLING.

**Rudolph Koepf & Co.**, Oestrich a. Rh., übert. von: **Georg Bredig und Egon Elöd**, Karlsruhe, Baden, *Blausäuregewinnung*. (A. P. 1 610 035 vom 28/1. 1924, ausg. 7/12. 1926. D. Prior. 7/12. 1922. — C. 1925. I. 898 [F. P. 574 220].) KÜHLING.

**J. Komlos, A. Komlos und E. F. Engelke**, Budapest, übert. von: **A. von Vajdaffy**, Budapest, *Schwefelkohlenstoff*. Man läßt bei erhöhter Temp. S oder Metallsulfide mit organ. Verb. (KW-stoffverb. der  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Reihe) gegebenenfalls in Ggw. von Kontaktsubstanzen reagieren. Als Nebenprod. bilden sich  $\text{H}_2\text{S}$  u. hochmolekulare KW-stoffe oder deren S-Derivate. (E. P. 265 994 vom 11/2. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 15/2. 1926.) KAUSCH.

**Auguste-Victoria-Apotheke Rehwald & Weiß und Heinz Ohle**, Berlin, *Darstellung wasserlöslicher, leicht verseifbarer Benzyl-derivate*, dad. gek., daß die Benzylester aliph. oder aromat. Alkoholsäuren mit  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  verestert und die so gewonnenen Säuren in ll. Salze verwandelt werden. — Z. B. wird in Pyridin gel. *Glykolsäurebenzylester* bei  $-10^\circ$  langsam u. unter Rühren mit  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  versetzt, nach beendetem Zusatz die Fl. einige Stdn. bei  $15^\circ$  sich selbst überlassen, der Pyridinüberschuß im Vakuum abdest. u. der Rückstand in der berechneten Menge wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gel. Die klar filtrierte Lsg. wird im Vakuum bei  $40^\circ$  eingedampft u. der Rückstand mit sd. A. ausgezogen. Beim Erkalten scheiden sich Nadeln des *Na-Salzes* der *Benzylglykolschwefelsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ , mit 1,5 Mol. Krystall- $\text{H}_2\text{O}$  aus, die keinen scharfen F. zeigen. Sie beginnen bei ca.  $90^\circ$  zu sintern u. sind erst gegen  $170^\circ$  vollständig verflüssigt, jedoch unter Bldg. von einer oberen klaren u. einer unteren trüben Schicht, also offenbar unter Zers. Das *K-*, *Ca-* u. *Ba-Salz* sind in W. ebenfalls ll. — Analog erhält man aus  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  u. *Mandelsäurebenzylester* das *Na-Salz* der *Benzylmandelschwefelsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ . (Hierzu vgl. auch HINTZELMANN, JOACHIMOGLU u. OHLE, Biochem. Ztschr. 164. 126; C. 1926. II. 260.) (D. R. P. 441 463 Kl. 12o vom 10/5. 1925, ausg. 10/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**Roessler & Hasslacher Chemical Co.**, New York, V. St. A., *Alkylester aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren*. (F. P. 618 375 vom 28/6. 1926, ausg. 8/3. 1927. A. Prior. 22/7. 1925. — C. 1926. II. 1191.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Kropp**, Elberfeld), *Darstellung von Oxyalkylamiden der o-Oxybenzoesäuren*, dad. gek., daß man die o-Oxybenzoesäuren oder ihre Derivv. nach üblichen Methoden in ihre Oxyalkylamide überführt. — Im Gegensatz zu den entsprechenden Amiden werden die Oxyalkylamide vom Magen gut vertragen u. weisen gegenüber den alkylierten Amiden starke *antirheumat.* u. *antineuralg.* Wrkgg. auf. Z. B. wird *Salicylsäuremethylester* mit *Aminoäthanol* mehrere Stdn. am absteigenden Kühler auf  $130^\circ$  erhitzt bis der  $\text{CH}_3\text{OH}$  abdest. ist. Nach Abtreiben geringer Spuren unveränderten Esters durch Wasserdampf kristallisiert beim Abkühlen das *Oxäthylamid der Salicylsäure* aus, aus W. umgel. F.  $119^\circ$ , durch  $\text{FeCl}_3$  wird seine Lsg. rötlich gefärbt, ll. in A., schwerer l. in Ä. — *Dieselbe Verb.* erhält man auch durch Einw. von *Acetylsalicylsäurechlorid* auf überschüssiges *Aminoäthanol* unter starker Kühlung, 1-tägiges Stehenlassen,

Filtern u. Ansäuern des Filtrats. Nach Entfernung von etwa Salicylsäure mit Ä. wird das Rohprod. aus W. umkrystallisiert. Die Verseifung der *Acetylverb.* kann auch durch n. NaOH oder ähnlich wirkende Mittel erfolgen. — In ähnlicher Weise entsteht aus dem *m-Kresotinsäuremethylester* u. *Aminöthanol* das *Oxäthylamid* der *m-Kresotinsäure*, aus Essigester + Bzl. umgel. Krystalle, F. 88°, — sowie aus *Salicylsäuremethylester* u. *Aminodioxypropan*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , das *Dioxypropylamid* der *Salicylsäure*, ll. in h. W. (D. R. P. 442 038 Kl. 12o vom 13/12. 1924, ausg. 18/3. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Jürgen Callsen**, Elberfeld), *Darstellung von Derivaten des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolons*, dad. gek., daß man dieses mit halogensubstituierten Alkoholen oder deren Carbaminsäureestern zusammenschm. oder die Komponenten in einem geeigneten Lösungsm. aufeinander einwirken läßt. — Z. B. wird *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon* mit *Trichlorbutylalkohol* im Dampfbad geschmolzen u. die k. Schmelze aus h. Lg. umkrystallisiert. Die *Verb.*, F. 61—63°, ist ll. in den meisten organ. Lösungsm., zl. in k. Lg., wl. in PAe. u. k. W. — Die durch Erwärmen von in Lg. gel. *Phenyl-dimethyl-dimethylaminopyrazolon* u. *Trichloräthylurethan* oder durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhaltliche *Verb.*, aus h. Lg. Krystallpulver, F. 75—76°, ll. in Aceton, A. u. Bzl., weniger l. in Lg., swl. in PAe. u. k. W., hat schwach bitteren Geschmack. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung als *Analgetica* u. *Sedativa*, besonders bei schmerzhaften Erkrankungen des Nervensystems, besonders mit psych. Allgemeinbeschwerden zusammenhängenden. (D. R. P. 442 719 Kl. 12p vom 24/4. 1925, ausg. 6/4. 1927. E. P. 257 816 vom 1/2. 1926, ausg. 30/9. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Leopold Cassella & Co. G. m. b. H.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Louis Benda**, Mainkur b. Frankfurt a. M., und **Otto Sievers**, Hohe Tanne b. Hanau a. M.), *Darstellung von Benzoxazolonsarminoxyden*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 441464 auf 4-Oxy-3-amino- bzw. 3-Oxy-4-aminobenzol-1-arsinoxyde in Ggw. säurebindender Mittel u. in wss. Medium  $\text{COCl}_2$  einwirken läßt. — Z. B. wird *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinoxyd* in sehr verd. wss. NaOH gel. u. in die klare Lsg. solange  $\text{COCl}_2$  eingeleitet, bis eine Probe nicht mehr diazotierbar ist. Mit HCl macht man dann methylorangefärbt, saugt das krystallin. ausgeschiedene *Benzoxazol-6-arsinoxyd* ab u. wäscht es mit W. gut aus; ll. in h., weniger l. in k.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., ll. in NaOH, unl. in W. u. A. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. des *Benzoxazol-5-arsinoxyds* aus *4-Amino-3-oxybenzol-1-arsinoxyd* u.  $\text{COCl}_2$ , — sowie des *4-Chlorbenzoxazol-6-arsinoxyds* aus dem durch Red. von *5-Chlor-4-oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure* gewonnenen *5-Chlor-4-oxy-3-aminobenzol-1-arsinoxyd* u.  $\text{COCl}_2$ . (D. R. P. 442 266 Kl. 12p vom 13/9. 1924, ausg. 24/3. 1927. Zus. zu D. R. P. 441464; C. 1927. I. 2139.) SCHOTTL.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler**, Frankfurt a. M., *Herstellung von 2-Oxy-5-jodpyridin*. (Schwz. P. 117 895 vom 17/6. 1925, ausg. 1/12. 1926. D. Prior. 30/6. 1924. — C. 1927. I. 183 [E. P. 251 578, Can. P. 259 767].) SCHO.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Darstellung des Anhydrids der Pyridin-2,3-dicarbonensäure (Chinolinsäure)* durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid, dad. gek., daß man das Essigsäureanhydrid bei Temp. unterhalb 100°, gegebenenfalls unter Zusatz katalyt. wirkender Stoffe, auf die Dicarbonensäure einwirken läßt. — Als Katalysatoren eignen sich kleine Mengen Pyridin, HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , P-Halogenide oder saure Salze, durch deren Zusatz die Dauer der Rk. bedeutend abgekürzt u. gleichzeitig die Reaktionstemp. wesentlich erniedrigt werden kann. Das *Pyridin-2,3-dicarbonensäureanhydrid* wird so in nahezu quantitativer Ausbeute u. wesentlich reinerer Form (F. 144—145°, gegen sonst 134°) erhalten, da Abspaltung von  $\text{CO}_2$  unter Bldg. von Pyridin-3-carbonsäure sich vermeiden läßt. Z. B. wird die *Pyridin-2,3-dicarbonensäure* mit Essigsäureanhydrid 5—6 Stdn. auf 80—90°

erhitzt, wobei sie in Lsg. geht. Beim Erkalten krystallisiert ein großer Teil des *Anhydrids* aus. Der Rest kann durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden. — Setzt man zu dem auf 50—60° erwärmten Gemisch von *Dicarbonensäure* u. Essigsäureanhydrid in kleinen Anteilen konz. HCl, erwärmt noch kurze Zeit u. läßt dann abkühlen, so wird das *Anhydrid* ebenfalls in quantitativer Ausbeute erhalten. — Feingepulverte *Dicarbonensäure* wird nach dem Eintragen in Essigsäureanhydrid mit Pyridin versetzt u. das Gemisch 4 Stdn. bei 15° verrührt, wonach die Abspaltung des W. beendet ist. Die Ausbeute an abgeschiedenem *Anhydrid* beträgt 91% der Theorie. Der Rest des in der Mutterlauge gel. *Anhydrids* wird durch Eindampfen gewonnen. Außerdem ist in der Mutterlauge das *Pyridinsalz* der *Dicarbonensäure* gel. enthalten, aus dem die *Dicarbonensäure* zurückgebildet wird. (D. R. P. 442 221 Kl. 12p vom 22/3. 1925, ausg. 24/3. 1927. E. P. 249 497 vom 2/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Schwz. Prior. 19/3. 1925. Schwz. P. 115 316 vom 19/3. 1925, ausg. 16/6. 1926.) SCHOTTLÄND.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt Meisenburg**, Elberfeld, und **Werner Schulemann**, Vohwinkel), *Herstellung von Cyclohexenylalkylbarbitursäuren*. (D. R. P. 442 655 Kl. 12p vom 22/3. 1924, ausg. 4/4. 1927. — C. 1926. I. 2843 [E. P. 231150 u. Oe. P. 101982].) SCHOTTLÄNDER.

J. D. **Riedel Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, *Herstellung von C,C-disubstituierten Barbitursäuren*. C,C-disubstituierte Derivv. der Malonsäure der Zus.  $(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{C}\cdot(\text{R})\cdot\left(\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}\right.\right)$ , worin R einen ungesätt. aliph. Rest, R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> zwei verschiedene aliph., aromat. oder alicycl. Reste oder deren Derivv. bedeuten, werden nach den üblichen Methoden in die entsprechenden Barbitursäuren übergeführt. — Die Reste R u.  $\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}\right.$

können auch in die entsprechenden C-Monosubstitutionsprodd. der Malonsäure oder Barbitursäure in beliebiger Reihenfolge eingeführt werden. — Der ungesätt. aliph. Rest „R“ kann auch aus einer β-Halogenalkylgruppe bestehen, die das Halogenatom an einem doppelt gebundenen C-Atom in β-Stellung zum Barbitursäurerest enthält. Hierzu kann an Stelle von Dihalogenpropylen auch unmittelbar ein 1,2,3-Trihalogenpropan Verwendung finden. — Die Prodd. besitzen gegenüber den bekannten C,C-disubstituierten Barbitursäuren eine wesentlich gesteigerte *hypnot. Wrkg.*, die wahrscheinlich auf der Ggw. des a. C-Atoms im Mol. der Verbb. beruht. In Verb. mit *Antipyreticis*, wie 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, bilden sie stark wirkende *Analgetica*. Z. B. wird *sek.-Butylmalonsäurediäthylester*, Kp.<sub>12</sub> 115—116°, D.<sub>15</sub> 0,988; mit *Harnstoff* in Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. absol. A. zur *sek.-Butylbarbitursäure*, aus W. silberglänzende Blättchen, F. 194—195°, kondensiert u. diese in verd. NaOH-Lsg. mit *Allylbromid* einige Stdn. auf 55—60° unter Rühren erwärmt. Die so erhaltene *sek.-Butylallylbarbitursäure*, aus Chlf. Krystalle, F. 109—110°, ist ll. in Alkalien, A., Ä. u. sogar in k. Aceton, sll. in schwach erwärmtem W., Bzl. u. Chlf., wl. in h. PAe. — Löst man die *sek.-Butylbarbitursäure* in 2-n. NaOH, erwärmt die Lsg. auf 80—100°, gibt 2,3-Dibrompropylen-(1), Br·CH<sub>2</sub>·C(Br):CH<sub>2</sub>, hinzu u. rührt einige Stdn., so geht sie in die *sek.-Butyl-β-bromallylbarbitursäure*, aus W. oder verd. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H Krystalle, F. 131—132°, ll. in A., Ä., Aceton, Bzl., Toluol, Äthylacetat, Eg. (auch in der Kälte), swl. in W., Hexahydrotholuol u. Chlf., unl. in PAe., über. — Der durch Erhitzen von in A. gel. *Na-Malonsäurediäthylester* mit β-Jod-n-pentan, CH<sub>3</sub>·CH(J)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, während 6 Stdn. unter Rückfluß, Abdest. des A., Aufnehmen des Rückstandes in W., Extraktion mit Ä., Trocknen der äth. Lsg. über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abdest. des Ä. erhaltliche *Methyl-n.-propylmethylmalonsäurediäthylester*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>13</sub> 122—125°, gibt bei der Kondensation mit *Harnstoff* in Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> die *Methyl-n.-propylmethylbarbitursäure*, aus 60%ig. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H Krystalle, F. 162—163°, u. diese beim Erwärmen in verd. alkal. Lsg. während 1 Tages mit β-Bromallylbromid die *Methyl-n.-propylmethyl-β-bromallylbarbitursäure*, aus 30%ig. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H Krystalle,

F. 164—165°, ll. in den meisten organ. Lösungsm. (E. P. 244 122 vom 5/12. 1925, Auszug veröff. 3/2. 1926. D. Prior. 6/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**A. Schob**, *Kautschuk als Werkstoff*. Die wichtigste Kautschukpflanze ist die *Hevea brasiliensis*, aus welchem bis zu 30 m hohen Baum der Milchsaft (Latex) für die Erzeugung des Rohkautschuks gewonnen wird. Man unterscheidet 2 Arten der Vulkanisation: mit S (Heißvulkanisation) u. mit Chlorschwefel (Kaltvulkanisation). Die techn. wichtigsten Eigg. sowohl des Weich-, als des Hartkautschuks sind seine elektr. Isolierfähigkeit, seine abdichtende Wrkg. gegen W. u. Luft, seine geringe Empfindlichkeit gegen verschiedene chem. Einflüsse u. bei Weichgummi als wesentlichste Eig. die von keinem anderen Stoff erreichte Größe der elast. Formänderung. Von den Prüfverf. ist der bedeutendste der Zugvers., dann der Druckvers., die Härte, das elast. Verh., der Zermürbungsvers., die Kerbzähigkeit, der Widerstand gegen Abnutzung. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 553—56.) KALPERS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Walter Kropp**, Elberfeld, *Vulkanisieren von Kautschuk*. (A. P. 1616 378 vom 5/3. 1926, ausg. 1/2. 1927. D. Prior. 6/8. 1925. — C. 1927. I. 1076 [F. P. 612 708].) FRANZ.

**Alonzo L. Gibbs** und **Joseph A. Gill**, Tulsa, Oklahoma, *Mittel zum Behandeln der inneren Rohre von Pneumatiks*, bestehend aus gemahlener Hornblende, geschrottetem Kork, Graphit, feinem NaCl, Holzfaser, gemahlener Ulmenrinde u. wss. NH<sub>3</sub>. (A. P. 1 620 342 vom 23/4. 1925, ausg. 8/3. 1927.) KAUSCH.

**A. Dubosc**, *Les caoutchoucs factices ou huiles vulcanisées*. Paris: A. D. Gillard 1927. (212 S.) 8°. Encyclopédie du caoutchouc et des matières plastiques.

**R. Ehnham**, *Het caoutchouc*. Antwerpen: L. Opdebeeck. (20 S.) fr. 1.95. Opdebeeck's wetenschappelijke reeks voor de jeugd onder leiding van Herman De Roover.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**Bernard d'Arbouet**, *Mitteilung über das Backen*. Sammelbericht über Teig-gärung u. Brotbereitung, sowie den Einfluß von pH auf die Güte des fertigen Brotes. (Rec. gén. Colloïdes 4. 199—201. 225—28. 1926.) GRIMME.

**Opitz**, *Vergleichende Untersuchungen über die Kornbeschaffenheit von Gerstensorten in verschiedenen Absaatstufen*. Es wurden seit 1922—1926 genaue vergleichende Verss. mit 6 Gerstensorten u. 2 Absaatstufen jeder Sorte nach dem v. RÜMKERSCHEN Verf. ausgeführt, die in erster Linie die Anbauwürdigkeit älterer Absaaten (bis zur siebenten Absaat) im Vergleich zu Originalsaaten an objektiv feststellbaren Eigg. des Gerstenkorns dartun sollten. Die Anstellung der Verss. u. die Auswertung der Ergebnisse (ermittelt wurde die Korndicke, das Tausendkorngewicht u. der Gehalt der Körner an Gesamteiweiß) wird besprochen. Es hat sich gezeigt, daß der Eiweißgehalt erbliche Sorteneig. ist, daß individuelle Sorteneigg. bestehen u. daß gut durchgezüchtete Sorten unter Umständen ihre Eigg. auch bei mehrjährigem Nachbau voll bewahren. (Webschr. Brauerei 44. 169—76. Berlin-Dahlem.) RÜHLE.

**H. E. Woodman** und **J. Stewart**, *Die Zusammensetzung von Maisflocken*. Vff. analysierten 6 Sorten Maisflocken u. geben den Gehalt an Rohprotein, aufnehmbarem Protein, Ätherextrakt, N-freien Extraktstoffen, Rohfaser, Asche, CaO u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einer Tabelle an. Alle untersuchten Proben sind sehr ähnlich zusammengesetzt. (Journ. agricult. Science 17. 60—61. Cambridge. Animal Nutrition Inst., School of Agr.) HELLMERS.

**Ralph Hoagland** und **George G. Snider**, *Der Nährwert des Proteins in Fleisch-extrakt, Ochsenblut, Ochsenngauen, Kalbslungen, Schweinerüsseln und Schweinegrieben*.



Fleischextrakt genügt nicht als Nahrung für Ratten. Ein Gehalt des Extrakts von 18% Rohprotein war zur Erhaltung noch ungenügend. Ebenfalls negativ fielen die Fütterungsverss. mit Ochsenblut u. Ochsenhäuten aus. Auch Schweinerüssel u. Grieben hatten geringen Nährwert. 15% Protein genügt nur zur Erhaltung, nicht zum Wachstum der Ratten. Nur Fütterung mit Kalbslungen ergab bei 10% Proteingehalt ein mäßiges Wachstum. (Journ. agricult. Res. 33. 829—43. Bureau of Animal Industry, U. S. Dep. of Agr.) HELLMERS.

—, *Fett in Cheshire Käse*. Dieser Käse ist Rahmkäse u. muß deshalb 47—50% Fett, bezogen auf Trockensubstanz, besitzen. (Analyst 52. 151.) RÜHLE.

**W. Gütte**, *Wirtschaftseigenes Futter unter besonderer Berücksichtigung der Abfälle des Zuckerrübenbaues*. Betriebswirtschaftliche Darlegungen bei Gelegenheit eines Vortrages. (Dtsch. Zuckerind. 52. 161—62. Zeitz.) RÜHLE.

**William Clayton**, *Die Ausflockung trüber Fällungen in der Analyse*. VI. empfiehlt den Zusatz von kleinen Mengen Stärkelösung, wenn die Umstände es gestatten, am besten von mit Alkali bereiteter. Sog. „lösliche Stärke“ des Handels ist ungeeignet. Die Rk. beruht auf Sensitisation nach FREUNDLICH. (Analyst 52. 76—77.) GD.

**Adolf Nickerl**, Inzersdorf b. Wien, *Apparat zum Kultivieren von für Nahrungsmittel bestimmten Bakterien*. In einem zum dichten Abschließen u. zum Beheizen eingerichteten Kasten sind ein oder mehrere Gruppen von etagenförmig übereinander angeordneten Trägern für die Bakterienkulturen oder Bakterienbehälter vorgesehen. Die Wärme wird im Innenraum des Kastens durch einen Wärmeregler konstant erhalten, der bei der jeweils eingestellten Temp. den Eintritt des Heizmittels in eine Heizschlange abschließt, sobald diese Temp. erreicht ist. (Schwz. P. 118 221 vom 27/1. 1926, ausg. 16/12. 1926. Oe. Prior. 30/12. 1925.) RÖHMER.

**Daniel E. Knowlton**, Buffalo, und **Edward W. Donnigan**, Alden, New York, *Konservierung von Fischen u. dgl.* Die Fische werden lagenweise in schmale Metallbehälter verpackt, in ihnen zum Gefrieren gebracht u. in diesem Zustande in den Kühlräumen erhalten, ohne sie aus den Behältern zu entfernen. (A. P. 1 621 257 vom 13/10. 1924, ausg. 15/3. 1927.) RÖHMER.

**Merrell-Soule Co.**, Syracuse, New York, *Konservierung von Milchpulver*. Das Milchpulver wird dadurch von dem in ihm enthaltenen O befreit, daß man es in Gefäße bringt, aus denen man während etwa 20 Stdn. die Luft absaugt, worauf man indifferente Gase wie N oder CO<sub>2</sub> in die Gefäße leitet u. sie luftdicht verschließt. (E. P. 265 323 vom 24/11. 1925, ausg. 3/3. 1927 u. Schwz. P. 117 081 vom 8/1. 1926, ausg. 16/10. 1926.) RÖHMER.

**Albert Andrieu**, Frankreich (Haute-Garonne), *Vorrichtung zur Konservierung von Eiern*. In einem Behälter sind Platten übereinander angeordnet, die so mit gegeneinander versetzten Löchern zur Aufnahme der Eier versehen sind, daß die Löcher der ersten u. dritten, zweiten u. vierten Platte usw. übereinanderliegen. Die Behälter dienen zur Lagerung der Eier in Kühlräumen. (F. P. 614 651 vom 17/4. 1926, ausg. 20/12. 1926.) RÖHMER.

**Anderson-Barngrover MFG. Co.**, San José (Kalifornien), *Verfahren und Vorrichtung zur Sterilisierung von kondensierter Milch in hermetisch verschlossenen Behältern*. Die gefüllten u. geschlossenen Behälter werden zunächst in fortlaufender Reihe durch eine Wärmvorr. geführt, in der sie auf eine unter der Sterilisiertemp. liegende Temp. erhitzt werden. Die austretenden Behälter gelangen dann in eine Vorr., in der selbsttätig die undichten von den dichten Behältern getrennt werden, worauf letztere in einem besonderen Raume auf die für die Sterilisation nötige Temp. erhitzt u. schließlich in einen Kühlraum geleitet werden, der unter Überdruck steht. Die aus dem Kühlraum austretenden Behälter kommen wieder in eine Vorr., in der während der Behandlung undicht gewordene Behälter selbsttätig von den dicht gebliebenen

abgesondert werden. Die Behälter werden zweckmäßig rollend durch die verschiedenen Behandlungsvorr. befördert. (Schwz. P. 117 148 vom 8/10. 1925, ausg. 16/10. 1926, u. F. P. 614 321 vom 9/4. 1926, ausg. 11/12. 1926.) RÖHMER.

**Novadel Process Corp.**, Buffalo, New York, übert. von: **Henri C. J. H. Gelissen**, Rijswijk, Niederlande, *Verbesserung von Müllereiprodukten*. Dem Müllereiprod., z. B. Mehl, wird eine kleine Menge einer Verb. zugesetzt, die in ein Superoxyd übergeführt werden kann, gegebenenfalls unter Beigabe eines die Rk. unterstützenden Katalysators u. eines Alkalis, welches die sich bildenden Säuren neutralisiert, worauf man durch das Mehl oder den dasselbe enthaltenden Behälter während etwa 2 Stdn. einen Luftstrom leitet. (A. P. 1 620 458 vom 3/5. 1926, ausg. 8/3. 1927. Holl. Prior. 11/3. 1925.) RÖHMER.

**E. Staudt**, Niederuzwil, Schweiz, *Sterilisieren, Altern und Bleichen von Mehl u. dgl.* Mehl u. dgl. wird mit Halogenoxyden, besonders mit Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Lsg. oder im Gemisch mit indifferenten Gasen, wie CO<sub>2</sub>, oder aktiven Gasen, wie Cl, behandelt. Zu dem gleichen Zweck kann auch eine Halogenoxyde abgebende Verb. verwendet werden. (E. P. 263 760 vom 9/11. 1926, Auszug veröff. 23/2. 1927. Prior. 23/12. 1925.) RÖHMER.

**Naamlooze Vennootschap Noury & van der Lande's Handelsmaatschappij**, Deventer, Holland, übert. von: **Thilo Kroeber**, Berlin, *Behandlung von Mehl und Mühlenprodukten*. (Can. P. 248 030 vom 25/3. 1924, ausg. 24/3. 1925. — C. 1925. I. 2124 [F. P. 579 040].) OELKER.

**C. W. Chitty, D. W. Kent-Jones und Woodlands Ltd.**, Dover, *Behandlung von Getreide u. dgl.* Weizen, Weizengrieß oder Weizenmehl werden bei einer Temp. von 77—93°, zweckmäßig jedoch von nicht über 85°, nicht länger als 7 Stdn. erhitzt. Das Prod. wird in kleinen Mengen mit anderem Mehl vermischt. (Vgl. auch E. P. 228 841; C. 1925. II. 501.) (E. P. 263 897 vom 24/7. 1925, ausg. 3/2. 1927.) RÖHMER.

**George F. Humphrey**, Bridgetown, Canada, *Konservierung von Früchten und Gemüsen*. Früchte oder Gemüse werden getrocknet, mit dem aus rohen Früchten oder Gemüsen ausgepreßten oder ausgezogenen Saft getränkt, was zweckmäßig durch Eintauchen in den auf etwa 54—65° erhitzten Saft geschieht u. dann abermals getrocknet. (A. P. 1 609 720 vom 13/12. 1922, ausg. 7/12. 1926.) RÖHMER.

**Roger Paul und Robert-Henri Grandseigne**, Frankreich, *Gewinnung von weißem und gereinigtem Pektin*. Aus Pektinlsgg. wird das Pektin durch Aceton ausgefällt u. das Prod. noch mehrmals mit Aceton gewaschen. (F. P. 614 882 vom 22/4. 1926, ausg. 24/12. 1926.) RÖHMER.

**Karoline Dummelin**, Zürich, *Herstellung eines in Wasser, Milch usw. leicht löslichen Kaffeeextraktes*. Ein aus reinem Bohnenkaffee ohne weitere Zusätze hergestellter Kaffeeaufguß wird im Vakuum entweder bis zur Sirupdicke oder bis zur Trockne eingedampft. Im letzteren Falle kann er in Pulverform in den Handel gebracht oder zu Tabletten oder Würfeln gepreßt werden. (Schwz. P. 117 766 vom 4/7. 1925, ausg. 1/12. 1926.) RÖHMER.

**Ramon Febles, V. St. A.**, *Anfeuchtung von Tabak*. Die Tabakblätter werden mit Feuchtigkeit in feuchter Atm. gesätt., u. zwar bei n. Temp. in einem beschränkten Raum. Der Tabak darf dabei nicht in direkte Berührung mit W. kommen. Hierdurch werden die Tabakblätter weicher, fester u. bzgl. ihrer Färbung schöner. (F. P. 615 719 vom 6/5. 1926, ausg. 14/1. 1927.) KAUSCH.

**Silmo Chemical Co., Inc.**, Vineland, übert. von: **Walter E. Miller**, Vineland, N. J., V. St. A., *Herstellung von Fischöl in Pulverform*. Zu einer bestimmten Menge gegorener Milch fügt man langsam u. unter Rühren das Fischöl hinzu, bis dessen Menge dem Gewicht der Trockensubstanz der sauren Milch gleich ist, läßt die Mischung bei 50° F. in einem geschlossenen Behälter 48 Stdn. stehen, emulgiert u. homogenisiert sie mit einer der Ölmenge gleichen Menge W., läßt die Emulsion dann wieder 48 Stdn. bei 50° F. stehen, trennt hierauf bei 70° F. die festen Bestandteile von den fl. u. führt

die ersteren in Pulverform über. (A. P. 1 622 390 vom 5/3. 1926, ausg. 29/3. 1927.) OELKER.

**William O. Frohring**, Cleveland, Ohio, *Erhöhung des Gerinnungspunktes von Milch*. Beim Eindampfen u. Sterilisieren von Milch ist es häufig von Wichtigkeit, daß diese erst bei höheren Temp. gerinnt. Dies wird dad. erreicht, daß man zur Milch, nachdem aus ihr gegebenenfalls ein Teil der Proteinstoffe entfernt ist, Na-, K- oder Ca-Cascinate zusetzt. (A. P. 1 609 617 vom 15/6. 1926, ausg. 7/12. 1926.) RÖHMER.

**Comstock & Wescott, Inc.**, Boston, übert. von: **Francis Clarke Atwood**, Newton, Massachusetts, *Abscheidung von Fibrin aus Flüssigkeiten*. Blut u. ähnliche, nicht koaguliertes Fibrin enthaltende Fl. werden dad. defibriniert, daß man die Fl. zunächst auf niedrige Temp. von etwa 10—21° erwärmt, wobei die Ausscheidung des Fibrins beginnt, worauf das ausgeschiedene Fibrin entfernt u. die Fl. auf eine höhere, die völlige Abscheidung des Fibrins bewirkende Temp. erhitzt wird. Das Blut kann auch in einem die Ausscheidung des Fibrins zunächst verhindernden Mittel, wie Natriumcitrat, aufgefangen werden, worauf ein Koagulationsmittel, z. B. CaCl<sub>2</sub>, zugesetzt u. die Fl. in der vorher angegebenen Weise erhitzt wird. (A. P. 1 614 337 vom 27/4. 1925, ausg. 11/1. 1927.) RÖHMER.

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

**George K. Hamill, V. H. Gottschalk und George W. Bicking**, *Oberflächenleimung von Papier mit tierischem Leim*. Da offenbar die Leimung mit tier. Leim die haltbarsten Papiere liefert, wurde die Arbeit als vorläufige Studie gemeinschaftlich durch die Leim- u. Papierabteilung der U. S. Bureau of Standards u. des U. S. Bureau of Efficiency ausgeführt. Der verwendete Hautleim zeigte nach der Standardmethode geprüft (Ind. engin. Chem. 16. 310; C. 1925. I. 190) eine Gallertfestigkeit von 250 g u. eine Viscosität von 58 Tausendstelpoisen. Es wurde geprüft die Abhängigkeit der aufgenommenen Leimmengen von Konz., Temp., Viscosität der Lsg., zugesetzten Chemikalien (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), Druck beim Auftragen. Die Reißfestigkeit des Papiers steigt mit wachsender Leimaufnahme, die Falzbarkeit geht über ein Maximum, die Widerstandskraft gegen W. u. nasses Reiben mit einem Gummistopfen wird durch leimgebende Mittel, wie CH<sub>2</sub>O, erhöht, jedoch ist sorgfältig darauf zu achten, daß dabei die Falzbarkeit nicht leidet. Die Falzbarkeit des ungeleimten, pflanzlichen u. tier. geleimten Papiers kann durch gewisse Weichmachungsmittel, wie Glycerin oder nicht trocknende Öle erhöht werden. Die Glycerinwrkg. ist aber offenbar nur eine vorübergehende. Druckereiverss. zeigen, daß eine gleichmäßige Leimung von ausschlaggebender Bedeutung für die Erzeugung schöner Drucke ist. Es wird eine Standardisierung des Leimes für die Papierleimung vorgeschlagen. (Paper Trade Journ. 83. No. 23. 39—43. 1926.) GERNGROSS.

**G. Oehler**, *Papier als Werkstoff*. Es werden aufgeführt die Eigg. von Papier (Festigkeit, Wärmebeständigkeit, Wärmeausdehnungszahl, Elastizitätsmodul, Dehnung, Reißlänge), das Werfen u. Krümmen der Pappen, die Hauptarten von Pappen (Lederpappen, weiße Holzpappen, Hanfpappen, Graupappen, Stroh-pappen) u. die Isolierfähigkeit des Papiers. Bei der Bearbeitbarkeit des Papiers kann man unterscheiden zwischen Papieren, die mit Kunstharzen verleimt sind, u. solchen, die durch einfaches Pressen höchstens unter Caseinzwischenverleimung angefertigt sind. Die Verwendung des Papiers ist äußerst vielseitig; so werden aus Papier hergestellt Riemenscheiben, Zahnräder, Fußbodenbelag, Wandverkleidungen, Gebäudekuppeln, Rohre u. a. m.; schließlich wird noch auf den Pappenguß hingewiesen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 545—52.) KALPERS.

**Soc. Civile des Procédés Masse**, Paris, *Fasergewinnung aus Ramie u. dgl.* Ramiestengel werden mit alkal. Lauge behandelt u. in ein Bad von Reisstärke oder einer anderen Stärke oder Kartoffelmehl gebracht u. getrocknet. Man kann die Pflanzen auch vor dem Trocknen mit Seifenlsg. behandeln. Nach dem Trocknen werden sie schwach erhitzt u. die erhaltenen Fasern, die baumwollartig sind, gegebenenfalls gebleicht u. mercerisiert. (E. P. 266 344 vom 15/2. 1927, Auszug veröff. 13/4. 1927. Prior. 22/2. 1926.) KAUSCH.

**Process Engineers, Inc.**, New York, übert. von: **Judson A. de Cew**, Mount Vernon, N. Y., V. St. A., *Leimen von Papier*. Man vermischt Kautschukemulsionen mit dem Papierfaserbrei in Ggw. von  $Al_2(OH)_3$ , wodurch eine Koagulation der Emulsion auf den Fasern bewirkt wird. (A. P. 1 621 399 vom 11/4. 1923, ausg. 15/3. 1927.) OELKER.

**Hermann Mallickh**, Düren, Rheinl., *Papierstoffholländer, bei dem das bewegliche Grundwerk mit regelbarem Druck seitlich gegen die Mahlwalze gepreßt wird*, dad. gek., daß das Grundwerk in einem beweglich gelagerten Kropfstück untergebracht ist. — Die Wrkg. des Holländers wird durch diese Einrichtung verbessert. (D. R. P. 442 437 Kl. 55c vom 3/2. 1925, ausg. 31/3. 1927.) OELKER.

**E. B. Eddy Co. Ltd.**, Hull, Quebec, Canada, übert. von: **Herman Scherbak** und **Alfred Lutz**, Berlin, Deutschl., *Behandlung von Papier*. Man imprägniert Papier mit einer Leimlsg., entfernt das W. durch Verdampfen u. unterwirft das Papier darauf der Einw. von Formaldehyd. (Can. P. 264 999 vom 6/12. 1924, ausg. 12/10. 1926.) OELKER.

**American Writing Paper Co.**, New Jersey, übert. von: **James H. A. Armstrong**, Holyoke, Mass., *Handerzeugtem ähnliches Papier*. Man stellt ein ununterbrochenes Tuch aus Pulpe auf einem Netz mit Linien zwischen verschiedenen Schichten her u. läßt es ununterbrochen durch Preßwalzen gehen. (A. P. 1 616 211 vom 7/10. 1922, ausg. 1/2. 1927.) KAUSCH.

**Lincoln Pulp and Paper Co. Ltd.**, Merritton, übert. von: **Kellogg Sinclair MacLachlan**, St. Catharines, Ontario, Canada, *Transparentes Papier mit matten Zeichen*. Man erzeugt zunächst auf der Fourdriniermaschine ein undurchsichtiges Papier mit Gummi- oder Wasserzeichen u. unterwirft hierauf das Papier einer Überkalandrierung, um dasselbe transparent u. die Zeichen matt zu machen. (Can. P. 264 307 vom 25/5. 1926, ausg. 14/9. 1926.) OELKER.

**Leopold Schneeberger, Robert Schneeberger** und **Georges Schneeberger**, Frankreich (Seine), *Mittel zur Behandlung von vegetabilischen Fasern für die Papierfabrikation*. Man verwendet zum Einweichen der Fasern eine aus Casein u. Harz hergestellte u. Infusorienerde enthaltende Seife. — Die mit dieser Seife behandelten Fasern sollen sich leichter bleichen lassen. (F. P. 617 826 vom 30/10. 1925, ausg. 26/2. 1927.) OELKER.

**Agasote Millboard Co.**, V. St. A., *Karton*. Man formt den Karton aus einem Gemisch von Kartonbrei u. Bindemittel, wobei die Menge des W. im Innern des Kartons nicht wesentlich höher als der n. Feuchtigkeitsgehalt der Faser ist. (F. P. 616 879 vom 29/5. 1926, ausg. 9/2. 1927.) KAUSCH.

**Clark Fibre Products Corp.**, Delaw., übert. von: **Horace H. Clark**, Farmingdale, N. J., V. St. A., *Behandlung von Cellulose*. Um die Cellulosefasern zu härten, imprägniert man sie mit einer Lsg., welche  $ZnCl_2$  u.  $POCl_3$  enthält, wäscht sie hierauf aus u. trocknet sie. (A. P. 1 618 572 vom 8/3. 1924, ausg. 22/2. 1927.) OELKER.

**Brown Co.**, übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Zellstoff*. Man kocht Holz zunächst unter Anwendung von Druck in einer sauren Sulfitleuge u. danach in einer alkal. Lauge, um die weniger widerstandsfähige Cellulose in Lsg. zu bringen. (Can. P. 264 292 vom 18/5. 1925, ausg. 14/9. 1926.) OELKER.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Künstliche Fäden und Gespinste*. (D. R. P. 442 835 Kl. 29b vom 4/6. 1922, ausg. 12/4. 1927. Oe. Prior. 13/6. 1921. — C. 1924. II. 2807.) KAUSCH.

**Frank Rosenthal**, New York, *Herstellung von Fäden* für verzierte Gewebe. Man schlägt Viscose in Reliefform auf einem die Grundlage bildenden Faden nieder. (A. P. 1 620 233 vom 27/8. 1925, ausg. 8/3. 1927.) KAUSCH.

**Atlas Powder Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Charles C. Jessen**, Wilmington, *Kunstseide*. Man erzeugt in einem Zentrifugentopf eine Fadenmasse u. zieht aus dieser einen Faden ab, der auf eine Spule aufgewunden wird. (A. P. 1 621 590 vom 20/3. 1925, ausg. 22/3. 1927.) KAUSCH.

**Syntheta Akt.-Ges.**, Zürich, *Kunstseide*. Die Lösungsmm. werden beim Spinnen der Kunstseide dad. wiedergewonnen, daß man die Fäden in eine auf über den Kp. der Lösungsmm. erhitzte Kammer leitet. (E. P. 265 577 vom 27/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 4/2. 1926.) KAUSCH.

**Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.**, Elberfeld, *Kunstseide*. Die Cakes von Kunstseide (Viscoseseide) werden in den Zentrifugalbüchsen gesammelt, in dieser Form gewaschen, dann zentrifugiert u. getrocknet. (E. P. 265 996 vom 12/2. 1927, Auszug veröff. 13/4. 1927. Prior. 13/2. 1926.) KAUSCH.

**S. Neumann**, Frankfurt a. M., *Viscose*. Die für die Kunstseideherst. erforderliche Homogenität von Viscoselsgg. wird mit Hilfe von Mischvorr. hoher Geschwindigkeit erreicht. Gleichzeitig nimmt dabei die Viscosität der Lsg. ab u. der Reifeprozeß wird so beschleunigt, daß die Lsg. in 1—3 Stdn. zum Spinnen geeignet ist. Während des Mischens kann fl. Paraffin oder ein anderer KW-stoff in der Lsg. emulgiert werden. Derartig behandelte Lsgg. geben Kunstseiden, die sich durch Glanz, Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe u. Wasserbeständigkeit auszeichnen. (E. P. 265 685 vom 10/11. 1925, ausg. 10/3. 1927.) KAUSCH.

**Société pour la Fabrication de la Soie Rhodiaseta**, Paris, übert. von: **Henri Louis Joseph Chavassieu**, Izieux, Frankreich, *Spinnverfahren*. Man löst einen Celluloseäther oder -ester in einer Lsg. eines Sulfocyanids (NH<sub>4</sub>SCN) u. bringt die Lsg. in Form von Fäden oder Filmen zur Koagulation. (A. P. 1 622 368 vom 7/3. 1925, ausg. 29/3. 1927. F. Prior. 20/1. 1925.) KAUSCH.

**Naugatuck Chemical Co.**, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky**, New York, V. St. A., *Herstellung plastischer Massen aus Styrol*. Man löst Kautschuk, Guttapercha, Balata oder ähnliche Gummiharze in einer Menge von 1—5% in Styrol oder gibt Lsgg. der Gummiharze in indifferenten Lösungsmm. zum Styrol u. polymerisiert das Gemisch durch Erhitzen. — Z. B. wird roher oder vulkanisierter *Kautschuk* in reinem *Styrol* gel. Hierauf wird die Lsg. erhitzt, wobei sie anfänglich durchsichtig ist, bei weiterem Erhitzen trübe wird u. schließlich zu einem weißen oder weißlichen, festen Prod. erstarrt. — Oder man erhitzt ein Gemisch von *Styrol* u. in *Xylol* gel. *Kautschuk* während 100—148 Stdn. auf ca. 135—140°, wobei das *Styrol* ebenfalls polymerisiert wird, u. entfernt das Lösungsm. durch Wasserdampfdest., oder verwendet den aus der Lsg. gefällten *Styrolkautschuk* oder die Lsg. selbst, nach Zugabe von Farbstoffen, als *Lack*. Will man Flächen, an denen reines polymerisiertes *Styrol* nicht haftet, wie *Kautschuk*, überziehen, so trägt man zunächst *Styrolkautschuk* u. dann das *Styrol* auf. Die festen MM. zeichnen sich durch hohe Biegsamkeit u. gute mechan. Bearbeitungsfähigkeit aus, weisen starken perlmutterähnlichen Glanz auf u. dienen zur Herst. *künstlicher Korallen*, von *Perlmutterersatz* u. ähnlichen gefärbten Gegenständen. (A. P. 1 613 673 vom 29/1. 1925, ausg. 11/1. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

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

**Thomas Hardie**, *Einige Entwicklungsstufen neuzeitlicher Praxis in der Gasindustrie*. Der „restlosen“ Vergasung u. der Tieftemp.-Verkokung mißt Vf. nach den

bisherigen Erfahrungen wenig Bedeutung für die Gasindustrie bei, wohl aber dem „back-run“-Verf. beim Wassergasprozeß, bei welchem während eines Teils der Gaseperiode der Dampf auf umgekehrtem Wege durch Überhitzer u. Carburator in den Generator geschickt wird. (Gas Journ. 176. 692—93. 1926. Gas Light and Coke Company.)

WOLFFRAM.

**R. H. Ruthven**, *Einige Einzelscheinungen von Rostangriff*. Vf. hebt die durch Rostung bedingten gewaltigen Verluste hervor, bespricht die Säuretheorie u. die durch elektrolyt. Einw., das von CUSHMAN & WALKER zur schnellen Ermittlung der letzteren hergestellte Reagens „Ferroxyll“ u. die Verss. von COBB in dieser Richtung. An Hand prakt. Fälle bei *Gasbehältern* wird die schon beim Bau zu beachtende Rostverhütung durch möglichste Vermeidung für Reinigung u. Schutzanstrich unzugänglicher Stellen, z. B. die Innenseiten zusammengenieteter Winkelleisen, den Schutz dieser Stellen mittels eingelegerter Packungen, durch Pech oder Bitumen, usw. erörtert. — Der unbedingte Schutz durch Erzeugung eines Ölfilms, welcher durch elektr. Isolierung das Fortschreiten der Rk. unterbricht, wird prakt. u. durch Verss. bewiesen. Die Zerstörung in feuchten Ton eingebetteter Rohre aus Gußeisen bis auf das Graphitskelett wird auf die gleiche Ursache zurückgeführt, während Kalk unbedingten Schutz gewährt. Zur Vermeidung der Innenrostung wird möglichste Beseitigung des W-Dampfs im Gas durch Kompression, Trocknung, Silicagel usw. empfohlen. (Gas Journ. 176. 495—99. 1926. Ramsgate.)

WOLFFRAM.

**Arturo Puig**, *Die Destillation der bituminösen Schiefer*. Übersicht über die Verff. zur Kondensation u. Raffination der Destillationsprodd. (Quimica e Industria 4. 62—66.)

R. K. MÜLLER.

**Jean Truillé & Cie.**, Frankreich (Seine), *Brikettieren von Brennstoffen*. Als Bindemittel für die Brennstoffe wird eine Emulsion verwendet, welche man durch inniges Mischen von geschmolzenem Bitumen mit NaOH o. dgl. u. organ. Kolloiden, wie Casein, Stärke, Algenschleim etc. erhält. Nach der Vermischung dieser Emulsion mit dem Brennstoff setzt man der M. CaCO<sub>3</sub> u. event. etwas CaO zu u. brikettiert sie in Pressen. — Die Erzeugung der Emulsion kann auch nach Vermischung ihrer Bestandteile mit dem Brennstoff erfolgen. (F. P. 31 450 vom 29/12. 1925, ausg. 12/3. 1927. Zus. zu F. P. 604892; C. 1926. II. 679.)

OELKER.

**Aktiebolaget Ljungströms Angturbin**, Stockholm, *Öfen*. Der Raum unter dem Rost ist in Abteile geteilt, denen h. Luft durch Verbrennungsgase zugeführt wird, u. zwar in den Teil unter dem Rost, der am Ende der Entgasungszone der Feuerung gelegen ist. (E. P. 266 302 vom 18/1. 1927, Auszug veröff. 13/4. 1927. Prior. 19/2. 1926.)

KAUSCH.

**Joseph Trautmann**, Berlin-Südende, *Stehender Schmelofen* mit in Kegelflächen aufgelösten Heiz- und Rutschflächen nach D. R. P. 430365, dad. gek., daß zwischen den kegelartigen Heiz- u. Rutschflächen ein oder mehrere konzent. Ringe oder Ringsegmente angeordnet sind, um die Anstauung des Schmelgutes zwischen den Heiz- u. Rutschflächen zu verhindern. (D. R. P. 442 608 Kl. 10a vom 13/4. 1926, ausg. 1/4. 1927. Zus. zu D. R. P. 430365; C. 1926. II. 2027.)

OELKER.

**Friederich Richter**, Aylsdorf b. Zeitz, *Schmelofen* mit Herumführung des oder der Heizkanäle in Schraubengängen um den stehenden Schmelraum, dad. gek., daß die Schraubengänge nach Art eines flachgängigen Gewindes innerhalb des Ofenmantels derart ausgespart sind, daß zwischen den einzelnen Gängen des oder der Heizgänge starke, von undurchbrochenen Mantelstrecken ausgefüllte Abstände verbleiben u. der oder die Heizzüge einen solchen lichten Querschnitt haben, daß dieser leicht durch Reinigungsmittel voll befahren werden kann. — Außerdem wird der Heizeffekt wesentlich erhöht. (D. R. P. 442 772 Kl. 10a vom 27/6. 1923, ausg. 11/4. 1927.) OELK.

**Compagnie des Mines de Bruay**, Frankreich, *Ofen für die Tieftemperaturverkokung*, welcher aus einer geneigt liegenden, beheizten Drehtrommel besteht, in dem sich metall. Rollkörper o. dgl. befinden, welche eine schnelle Übertragung der Hitze auf den Brennstoff bewirken u. gleichzeitig ein Zusammenbacken desselben verhüten. (F. P. 618 464 vom 3/7. 1926, ausg. 10/3. 1927.) OELKER.

**E. Goutal** und **H. Hennebutte**, Paris, *Gaserzeugung*. Man bläst Luft u. gegebenenfalls Dampf in die Oxydationszone eines Gaserzeugers, während ein fester Brennstoff, der reich an flüchtigen Stoffen ist, in die Reduktionszone eingeführt wird. Der letztere wird getrocknet oder vergast durch die Hitze der Oxydationszone. (E. P. 266 353 vom 16/2. 1927, Auszug veröff. 13/4. 1927. Prior. 16/2. 1926.) KAUSCH.

**F. Herzberg**, Leisnig i. Sa., *Gaserzeugung aus pulverisierter Kohle*. Man bringt das Kohlepulver in eine von außen erhitzte Retorte u. leitet überhitzten Dampf ein. (E. P. 266 354 vom 16/2. 1927, Auszug veröff. 13/4. 1927. Prior. 19/2. 1926.) KAUSCH.

**Léon Mourgeon**, Paris, *Destillation und Verkokung von Stoffen, welche Kohlenstoffverbindungen enthalten*. (D. R. P. 442 409 Kl. 10a vom 28/11. 1924, ausg. 31/3. 1927. F. Prior. 24/12. 1923. — C. 1925. II. 627.) OELKER.

**Metallbank & Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Schwelzen von Brennstoffen mittels Hindurchleitens heißer Gase*, dad. gek., daß der Brennstoff in zwei oder mehreren übereinanderliegenden, hinsichtlich der Gas- u. Brennstoffführung parallel geschalteten Schwelzonen behandelt wird. — Es wird ermöglicht, auch feinkörnige Brennstoffe nach dem Gegenstrom wirtschaftlich zu verschwelen u. mit einem geringen baulichen Mehraufwand die Leistung von Schwelschächten auf ein Vielfaches gegenüber der bisherigen Arbeitsweise zu steigern. (D. R. P. 442 838 Kl. 10a vom 2/12. 1925, ausg. 12/4. 1927.) OELKER.

**Kohlenscheidungs-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Vorrichtung zur Ausführung eines Schwelverfahrens*. Die Vorr. ist gek. durch die Vereinigung der folgenden Merkmale: Die Beheizung einer Schwelretorte im vorderen Teil derart, daß sich hier eine Zone mit hoch über der n. Schweltemp. liegender Temp. einstellt, während der übrige Teil der Retorte in bekannter Weise gemäßigt beheizt wird, die Anordnung von Vorr. im Innern der Retorte, die das Gut schnell aus der h. Zone entfernen u. langsam durch die gemäßigte Zone weiterführen. — Ein weiteres Merkmal besteht in der Verwendung einer Schnecke als Fördervorr., deren Windungen in der h. Zone steil, in der gemäßigten dagegen flacher verlaufen. — Es wird ermöglicht, das Gut sehr schnell auf die Schweltemp. zu bringen u. es sofort nach Erreichung dieser Temp. aus dem Bereich der hohen Temp. zu entfernen, um bei der n. Schweltemp. weiter behandelt zu werden. (D. R. P. 442 932 Kl. 10a vom 29/11. 1923, ausg. 9/4. 1927.) OELKER.

**Carbonizing Coal Co. of Canada**, Toronto, Canada, übert. von: **Carolyn B. Hayes** und **Ch. Hayes**, Paris, und **Emma E. Tait**, Alliance, Ohio, *Verkokungsverfahren*. Man erhitzt zerkleinerte Kohle, um die Feuchtigkeit zu entfernen, führt sie in h. Zustände in einen geschlossenen Digestor u. erhitzt diesen von außen derart, daß die Hitze am Auslaßende größer als am Einlaßende ist, komprimiert die Charge u. drückt sie nach dem Auslaßende des Digestors, führt überhitzten Dampf in die Charge, erhitzt das Gemenge u. füllt den beim Komprimieren frei werdenden Raum mit erhitzter Kohle. (Can. P. 263 070 vom 16/5. 1925, ausg. 27/7. 1926.) KAUSCH.

**Carbonizing Coal Co. of Canada**, Toronto, Canada, übert. von: **Carolyn B. Hayes** und **Ch. Hayes**, Paris, und **Emma E. Tait**, Alliance, Ohio, *Verkokungsapparat*, bestehend aus einem senkrechten Digestorrohr mit Einlaß für die Kohle nahe seinem oberen Ende u. Bodenverschluß, der geöffnet werden kann, wenn der Digestorinhalt entleert werden soll, u. einem Kolben zum Komprimieren der Kohle im Digestor. (Can. P. 263 071 vom 16/5. 1925, ausg. 27/7. 1926.) KAUSCH.

**Compagnie des Mines de Bruay**, Frankreich (Calais), *Behandlung von Brennstoffen*. Die Brennstoffe werden in an sich bekannter Weise agglomeriert oder brikkettiert

u. dann, umgeben von einer körnigen Substanz, wie Sand, Kieselguhr o. dgl., einer Tieftemperaturdest. unterworfen, wodurch ein Halbkoks in der gewünschten Form erhalten wird, welcher ohne wesentliche Rauchtentw. verbrennt. — Eine Formveränderung u. ein Zusammenbacken der Agglomerate bei der Dest. wird vermieden. (F. P. 617 522 vom 14/6. 1926, ausg. 21/2. 1927.) OELKER.

**Illingworth Carbonization Co., Ltd.**, Manchester, *Erzeugung von dichtem, hartem Halbkoks*, dad. gek., daß die nach dem Verf. gemäß Patent 434724 teilweise abdest. Kohle nach Maßgabe der zu gewinnenden Nebenerzeugnisse auf 500 bis höchstens 600° erhitzt wird. — Es werden ausgezeichnete Ausbeuten an Ölen u. NH<sub>3</sub> erhalten. (D. R. P. 442 964 Kl. 10a vom 20/11. 1921, ausg. 11/4. 1927. Zus. zu D. R. P. 434 724; C. 1926. II. 3127.) KÜHLING.

**Emil Raffloer**, Duisburg, *Entschwefelung von Gasen*, 1. dad. gek., daß ein unter Druck aus einer Düse austretender Teilstrom des zu entschwefelnden Gases Reinigungsmasse in fein verteilter Zustand in den Hauptgasstrom schleudert u. daß das Gas durch frische Reinigungsmasse filtriert wird. — 2. dad. gek., daß die als Filter verwendete frische Reinigungsmasse dem Düsenraum zugeführt wird. (D. R. P. 442 514 Kl. 26d vom 10/4. 1925, ausg. 2/4. 1927. A. Prior. 3/1. 1925.) KAUSCH.

**Eduard Theisen**, München, *Stufengas- o. dgl. Wascher* nach D. R. P. 388857, 1. dad. gek., daß die aneinandergereihten Tellerorgane aus Scheiben mit in konzent. Kreisen angeordneten düsenartigen Ausstanzungen bestehen u. die Wände jeder Ausstanzung Teile von gegeneinandergestellten Kegelflächen bilden. — 2. dad. gek., daß jede der in konzent. Kreisen angeordneten Düsen einen abgestumpften Kegel bildet. (D. R. P. 442 886 Kl. 12e vom 4/5. 1926, ausg. 7/4. 1927. Zus. zu D. R. P. 388 857; C. 1924. I. 1075.) KAUSCH.

**Harald Nielsen**, London, *Herstellung eines hochwertigen Gases aus feuchten, minderwertigen Brennstoffen*, 1. dad. gek., daß die Brennstoffe in zwei Verfahrensstufen in je einer Drehtrommel mit Innenheizung der Heizwrkg. von getrennten Heizgasströmen ausgesetzt werden, welche in Regeneratoren erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß die Brennstoffe der ersten Verfahrensstufe bis auf 250—350° erhitzt u. dabei durch Trocknung u. chem. Veränderung veredelt u. danach in der zweiten Verfahrensstufe der Verschmelzung unterworfen werden. (D. R. P. 442 839 Kl. 10a vom 7/3. 1924, ausg. 9/4. 1927.) OELKER.

**South Metropolitan Gas Co. und E. V. Evans**, London, *Gasbereitung*. Man erzeugt ein Gemisch von Kohlengas u. Wassergas durch Dämpfen in einer Hochtemperaturretorte u. führt in dieses Gemisch Kohlengas ein, das in einer durch die Abhitze der Hochtemperaturretorte beheizten Tieftemperaturretorte hergestellt wird. (E. P. 265 349 vom 18/12. 1925, ausg. 3/3. 1927.) OELKER.

**N. V. Silica en Ovenbouw Maatschappij**, Haag, Holland, übert. von: **C. Otto & Co.**, Dahlhausen, Ruhr, *Gewinnung von Benzol aus Kohle- oder Koksofengasen*. Beim Waschen der Gase mit einem Öl u. darauffolgender Dest. des Öles im Vakuum wird aus den durch das Vakuum abgesaugten Gasen das Bzl. durch Washöl oder durch Absorption mittels aktivierter Kohle oder Silicagel abgeschieden. (E. P. 265 984 vom 11/2. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 12/2. 1926.) OELKER.

**Maurice Henry Hereng**, Frankreich (Seine), *Wassergaserzeuger*, welcher im wesentlichen aus einem kontinuierlich bewegten Rost besteht, der die glühende Kohle durch einen Tunnel über Vorr. bewegt, durch welche dem Brennstoff Luft bzw. überhitzter Wasserdampf zugeführt wird. (F. P. 618 552 vom 12/11. 1925, ausg. 11/3. 1927.) OELKER.

**A. A. L. J. Damiens**, Sèvres, Frankreich, *Kohlenoxyd*. Man führt die Absorption von CO aus Gasen (Wassergas) durch eine Cu<sup>II</sup>-Verb., die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suspendiert befindet, in Ggw. eines Reduktionsmittels (CuSO<sub>4</sub> u. Cu) bei über dem Atmosphären-



druck liegendem Druck durch. (E. P. 259 704 vom 6/8. 1925, ausg. 11/11. 1926. **Zus.** zu E. P. 230106; C. 1925. II. 84.) **KAUSCH.**

**Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau, *Reinigung von Abgasen.* (D. R. P. 443 031 Kl. 40a vom 8/8. 1925, ausg. 13/4. 1927. — C. 1926. II. 2865.) **KÜHLING.**

**Otto Misch**, Frankfurt a. M., *Ölgaserzeuger*, 1. gek. durch eine mit Koks als Wärmeträger gefüllte Retorte, die durch Außenbeheizung in bekannter Weise auf eine zum Vergasen u. Zersetzen von Teer u. Öl genügende Temp. gebracht wird u. mit dem unteren Ende in eine Feuerung übergeht, die den mit den Öl- u. Teerresten beladenen Koks zur Beheizung der Retorte verfeuert. — 2. dad. gek., daß das untere Ende der Retorte in einen Vergasungsgenerator übergeht, in welchem der mit den Öl- u. Teerresten beladene Koks in Stark- oder Schwachgas verwandelt wird, das teils zur Außenbeheizung u. teils als Spülgas der Ölgaserzeugungsretorte dient. (D. R. P. 442 421 Kl. 26a vom 21/7. 1925, ausg. 31/3. 1927.) **OELKER.**

**Jay J. Jakowsky**, Los Angeles, Calif., *Destillation bituminöser Stoffe.* Man erhitzt das Ausgangsmaterial unter Bewegung u. Durchrühren progressiv in Zonen von verschieden hoher Temp., u. leitet in die heißeren Zonen Dampf ein. (A. P. 1 622 722 vom 12/8. 1920, ausg. 29/3. 1927.) **OELKER.**

**Harry A. Hopkins**, Taft, Calif., V. St. A., *Behandlung von Abfallrohpetroleum.* Um derartige Rohöle, welche bisher wegen ihres hohen Wasser- u. Schmutzgehaltes in besonders angelegte Sumpfe abgeleitet u. von Zeit zu Zeit verbrannt wurden, gewerblich verwertbar zu machen, wird ein App. verwendet, in dem diese Rohöle entwässert u. gewaschen werden. Der App. besteht im wesentlichen aus einem in eine obere u. eine untere Ölkammer geteilten Behälter mit dazwischen angeordneter Heizkammer u. einer im unteren Teil des Behälters angeordneten Einrichtung zum Waschen des in den Heizkammern entwässerten Öles. Die Ölkammern sind durch offene Rohre miteinander verbunden, in denen konzentriert andere Rohr mit Zwischenraum derart angeordnet sind, daß besondere Kanäle für das Öl u. das Heizmittel gebildet werden, wobei die Heizkanäle sämtlich miteinander verbunden sind, so daß sie von einer gemeinsamen Heizquelle aus gespeist werden können. (A. P. 1 621 782 vom 16/2. 1925, ausg. 22/3. 1927.) **OELKER.**

**Lloyd E. Jackson**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Behandlung von Kohlenwasserstoffölen.* Um aus den Ölen Fettsäuren u. andere Verunreinigungen zu entfernen, vermischt man sie mit einer wss. Alkalilsg., deren Menge die zur Neutralisation der Fettsäure erforderliche nicht um mehr als 10% übersteigt, läßt hierauf den ausgeschiedenen Schlamm absitzen u. trennt das Öl von diesem. (A. P. 1 619 869 vom 4/10. 1923, ausg. 8/3. 1927.) **OELKER.**

**Kansas City Gasoline Co.**, Kansas, übert. von: **Henry Michael Lasher**, Kansas City, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Man erhitzt das Öl in getrennten Kammern unter Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Druckes u. eines Kreislaufs des Öles durch beide Kammern in der Weise, daß die zur Spaltung erforderliche Hitze im Öl selbst von der Heizzone in die Crackzone geführt wird, u. läßt dann das Öl in der Crackkammer in fein verteiltem Zustande über einen Katalysator laufen, der so über dem Boden angeordnet ist, daß darunter eine ruhige Zone verbleibt, in welcher sich etwa gebildeter C u. ungecracktes Öl sammeln können. Die über dem Katalysator sich ansammelnden gecrackten Öle werden abgezogen, während die ungecrackten von dem Boden der Crackkammer wieder in den Kreislauf eingeführt werden. (A. P. 1 622 453 vom 16/11. 1920, ausg. 29/3. 1927.) **OELKER.**

**Standard Oil Co. of New York**, New York, übert. von: **James B. Rafter**, Brooklyn, und **Frederick S. Shepard**, New Rochell, N. Y., *Reaktivierung von Entschwefelungsmitteln für Kohlenwasserstofföle.* Aus den bei der Entschwefelung von KW-stoffölen aus Metalloxyden entstandenen Metallsulfiden wird das anhaftende Öl,

ohne letzteres zu verbrennen, entfernt u. dann werden die Metallsulfide wieder in Metalloxyde übergeführt. (A. P. 1 622 671 vom 16/4. 1924, ausg. 29/3. 1927.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Zersetzen von Kohlenwasserstoffen mittels Wasserdampf* unter eventuellem Zusatz von Luft oder O<sub>2</sub>. Die erhaltenen Gase werden durch W. gekühlt; letzteres erhitzt sich dabei u. wird mit frischen Gasen zur Rk. gebracht. Es entstehen CO u. H<sub>2</sub>. (E. P. 265 989 vom 11/2. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 11/2. 1926.) KAUSCH.

**Bean Process Syndicate, Inc.**, Delaw., übers. von: **Orestes U. Bean**, New York, *Gaserzeugung*. Überhitzter Dampf wird dissoziiert u. mit KW-stoffdämpfen gemischt, worauf man dieses Gemisch abwechselnd komprimiert u. entspannt u. dabei die Hitze auf eine Temp. steigert, bei der sich der H mit dem KW-stoff verbindet. (A. P. 1 621 652 vom 24/3. 1925, ausg. 22/3. 1927.) OELKER.

**Ferdinand Groleas und Dragomier Arnaoutovitch-d'Albany**, Frankreich (Seine), *Verbesserung von Brennstoffen*. Man besprengt die Brennstoffe mit einer Fl., welche aus einer Mischung von Alkalinitrat u. Essigsäure, der man evtl. auch noch NaCl u. Citronensäure zusetzen kann, besteht. — Die Brennbarkeit der Brennstoffe soll dadurch verbessert u. die Rauchtew. vermindert werden. (F. P. 615 967 vom 3/10. 1925, ausg. 20/1. 1927.) OELKER.

**Société Internationale des Procédés Prudhomme**, Paris, *Herstellung eines flüssigen petroleumähnlichen Brennstoffes*. (Schwz. P. 117 780 vom 15/5. 1925, ausg. 1/12. 1926. F. Prior. 19/5., 3. u. 21/10. 1924 u. 1/3. 1925. — C. 1926. I. 2861 u. 1927. I. 1540 [F. P. P. 599 825 u. 30 669].) OELKER.

**Frank A. Milliff und John A. Milliff**, Los Angeles, Calif., *Raffinieren von Petroleum*. Man erhitzt das Petroleum, kühlt die abdestillierenden KW-stoffdämpfe auf eine vorher bestimmte Temp. ab, erteilt ihnen eine schnelle rotierende Bewegung, um das bei der Kühlung entstandene Kondensat aus dem Dampfgemisch auszuscheiden, sammelt das Kondensat u. erhitzt es nochmals, um Öle, welche leichter sind als das gewünschte Prod., zu entfernen. (A. P. 1 620 163 vom 11/1. 1926, ausg. 8/3. 1927.) OEL.

**Walter M. Cross**, Kansas City, Miss., V. St. A., *Behandlung von Petroleum-Kohlenwasserstoffen*. Die KW-stoffe werden zwecks Raffination zusammen mit Säure durch einen Homogenisierungsapp. geleitet, danach in einer Zentrifuge von der Säure getrennt u. schließlich der Einw. von Tonerde o. dgl., evtl. in Verb. mit Metallsalzen, unterworfen. (A. P. 1 621 475 vom 24/11. 1924, ausg. 15/3. 1927.) OEL.

**Willard Douglas Kinkade und Charles Joel Baugh**, Barnsdall, Oklahoma, V. St. A., *Brennstoff*. Man vermischt den bei der Raffination von Petroleum abfallenden sauren Schlamm mit einem Brennöl, erhitzt die Mischung auf 100—125° F, um die Viscosität zu verringern, gibt Kalk u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hinzu u. rührt die M. gut durch. (A. P. 1 621 071 vom 8/1. 1927, ausg. 15/3. 1927.) OELKER.

**A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges.**, Halle a. S., *Raffination von Leichtölen*. Zum Raffinieren der aus den Schwelgasen von Braun- u. Steinkohlen gewonnenen Leichtöle behandelt man diese zunächst mit Halogenen oder Halogen entwickelnden Substanzen, dann mit Alkalien u. unterwirft sie schließlich einer fraktionierten Dest. (D. R. P. 442 597 Kl. 12r vom 31/10. 1924, ausg. 4/4. 1927.) OELKER.

**Paul Würth**, Luxemburg, *Gewinnung leichter flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Gasen* vom Cracken u. Hydrieren. Man komprimiert die mit KW-stoffdämpfen von geringer Tension gesätt. Gase u. läßt sie alsdann zur Entspannung kommen. Auf diese Weise gewinnt man Bzn. (F. P. 616 582 vom 9/10. 1925, ausg. 4/2. 1927.) KAUSCH.

**Lester Kirschbraun**, Chicago, Ill., V. St. A., *Bituminöse Masse*, welche aus einem bituminösen Stoff, z. B. einem Pech, u. Bentonit zusammengesetzt ist u. für Pflasterungszwecke o. dgl. Verwendung finden soll. (A. P. 1 620 900 vom 25/4. 1924, ausg. 15/3. 1927.) OELKER.

**J. H. Vinden**, London, *Asphalt*, Bituminöse Mittel, die Wachs enthalten u. helle Färbung zeigen, für Markierstriche auf Straßen usw. erhält man aus 10 Teilen leichtem Fichtenharz, 10 Teilen Paraffinwachs, 40 Teilen gepulverter Kreide u. 40 Teilen Marmorpulver oder -späne. Das Gemisch wird erhitzt u. dadurch verflüssigt. (E. P. 265 484 vom 15/9. 1926, ausg. 3/3. 1927.) KAUSCH.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Howard Dimmig**, Chicago, Ill., V. St. A., *Wasserlösliches Öl*, welches durch Vermischen von 13 Teilen Mineralöl mit 44 Teilen Natriumresinat, 16 Teilen Ölsäure, 16 Teilen W. u. 11 Teilen Cresol erhalten wird u. als Bohrlösl. dgl. dienen soll. (A. P. 1 621 483 vom 8/2. 1924, ausg. 15/3. 1927.) OEL.

**Joseph F. Anderson**, Kansas City, V. St. A., *Schmieröl*. Eine Lsg. von Kautschuk in Gasolin wird mit einem gewöhnlichen Mineralschmieröl vermischt. (A. P. 1 619 964 vom 13/8. 1923, ausg. 8/3. 1927.) OELKER.

**Maurice Davène**, Frankreich, *Holzwerkholungsapparat*, der längs einer Straße aufgestellt werden kann. Er besteht aus einem in mehrere Unterabteile geteilten geschlossenen Behälter. Diese Unterabteile stellen 3 konzentr. angeordnete Retorten mit Doppelwänden dar, zwischen denen die h. Feuergase strömen. (F. P. 617 814 vom 14/10. 1925, ausg. 26/2. 1927.) KAUSCH.

**Frank L. Dietz**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Motortreibmittel*, welches aus einer Mischung von 35 Teilen Tieftemperaturteer, 35 Teilen A. u. 30 Teilen *Tetrahydro-naphthalin* besteht. Das Motortreibmittel soll sich durch höhere Treibkraft vor den bekannten Mitteln auszeichnen. (A. P. 1 620 635 vom 3/1. 1922, ausg. 15/3. 1927.) OEL.

**Edward F. Chandler**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Motortreibmittel*, welches aus einer Mischung von 72 Teilen Gasolin, 3 Teilen Petroleum, 6 Teilen *Aceton*, 12 Teilen A., 6 Teilen W. u. 1 Teil *Tetranitromethan* besteht. (A. P. 1 622 572 vom 23/12. 1924, ausg. 29/3. 1927.) OELKER.

**Rudolf Hense**, Deutschland, *Behandlung von als Motortreibmittel verwendbaren Kohlenwasserstoffen*. Man behandelt die KW-stoffe zunächst mit  $\text{HNO}_3$ , dann, nach Abscheidung dieser Säure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vermischt sie nach Entfernung der letzteren u. nach dem Waschen mit Schwerbenzin, Leichtbenzin, Petroleum u.  $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$  u. dest. dieses Gemisch. — Beispielsweise vermischt man in einem Rührwerk 100 kg Bzl. mit 100 kg  $\text{HNO}_3$  von 42° Bé bei einer Temp. von etwa 20°. Nach 1 Stde. läßt man die Säure absitzen, trennt sie von dem Bzl., versetzt letzteres mit 150 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 66° Bé u. erwärmt unter Rühren auf 70°. Nachdem man auch die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgetrennt u. das Prod. gewaschen hat, fügt man zu letzterem 8000 kg Petroleum, 1500 kg Schwerbenzin, 400 kg Leichtbenzin u. 5 kg  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , das aus der Abfallsalpetersäure durch Einleiten von  $\text{NH}_3$ -Dämpfen gewonnen wird, u. unterwirft diese Mischung der Dest. (F. P. 618 302 vom 9/3. 1926, ausg. 7/3. 1927.) OELKER.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Walter Estorff**, Berlin-Charlottenburg, und **Werner Nagel**, Berlin-Siemensstadt), *Bestimmen des Wassergehaltes von Isolierölen*, dad. gek., daß der Wassergehalt durch Zers. des im Öl enthaltenen W. mit Hilfe von Alkalimetallen als H seiner Menge nach bestimmt wird. — 2. dad. gek., daß dem Öl zwecks Lsg. der an der Oberfläche der Alkalimetalle auftretenden Kondensationsprodd. aus dem Öl ein Lösungsm. in bestimmter Dosierung beigegeben wird. (D. R. P. 442 946 Kl. 23c vom 20/2. 1924, ausg. 12/4. 1927.) OEL.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**Henry B. Merrill**, *Ausziehen stickstoffhaltiger Masse aus Kalbhäuten durch Salzwasser*. Es wurden je 10 g frischer u. vorbehandelter Haut (Würfel von  $\frac{1}{10}$  Zoll Kantenlänge) mit je 200 ccm destilliertem W.,  $\frac{1}{8}$ -,  $\frac{1}{4}$ -,  $\frac{1}{2}$ - u. n. NaCl-Lsg. 24 Stdn. bei 15° behandelt; dann wurde abgossen u. der Gesamt-N in Lsg. bestimmt. Jede Hautprobe wurde neuerdings mit frischen 200 ccm Lsg. in gleicher Weise behandelt u. dies solange fortgesetzt, bis sich keine N-haltigen Stoffe mehr lösten. Zur Vor-

behandlung wurde ein Teil der Haut, von der die einzelnen Proben stammten, mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes NaCl gemischt u. völlig im Refrigerator getrocknet. Zusammengehörige frische u. vorbehandelte Proben enthielten denselben Gesamt-N, der unmittelbar vor Vornahme der einzelnen Löseverss. bestimmt wurde. Die Ergebnisse werden in Schaubildern zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß frische Kalbshaut eine geringe Menge in W. unl., aber in verd. NaCl-Lsg. l. N-haltiger Stoffe enthält. Die durch W. oder NaCl gel. Menge N-haltiger Stoffe nähert sich mit zunehmender Zeit der Einw. oder zunehmender NaCl-Konz. einer Grenze. Hieraus folgt, daß das Kollagen der Haut nicht wahrnehmbar angegriffen wird. Nach der Vorbehandlung hat sich die Menge der in W. l. Stoffe verdoppelt, die der in NaCl l. Stoffe etwas vermindert. Bei vorbehandelter Haut hat die Zugabe von NaCl zur Lsg. fast keine Wrkg. auf die Menge der ausgelaugten N-haltigen Stoffe. (Ind. engin. Chem. 19. 249—51. Milwaukee [Wis.])

RÜHLE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt H. Meyer** und **Hermann Schütte**, Mannheim), *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 420646 die aus Braunkohlenteer oder Urteer oder ihren Fraktionen durch Einw. von starker oder konz. oder monohydrat.  $H_2SO_4$  entstehenden, in W. l. Prodd. zum Gerben verwendet. — Z. B. trägt man *entparaffiniertes Braunkohlenteeröl* in konz.  $H_2SO_4$  ein, rührt bei mäßig erhöhter Temp. kräftig, gießt auf Eiswasser, trennt das unverändert gebliebene Öl ab, kalkt, setzt mit  $Na_2CO_3$  um u. verwendet das *Prod.* in mäßig angesäuertes, verd., wss. Lsg. zum Gerben. — Ebenso läßt sich das aus *Urteer* (Dickteer) mit Monohydrat erhaltliche *Sulfonierungsgemisch* zum Gerben verwenden. Man erhält auch hier brauchbare *Leder* von gutem Griff u. guter Festigkeit. (D. R. P. 441 769 Kl. 28a vom 15/11. 1923, ausg. 12/3. 1927. Zus. zu D. R. P. 420646; C. 1926. I. 2278.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schütte**, Mannheim), *Darstellung von Gerbmitteln aus Sulfitecelluloseablauge*, dad. gek., daß man die zweckmäßig eingedickte oder zur Trockne eingedampfte Ablauge in alkal. Lsg. unter derartigen milden Bedingungen mit S kondensiert, daß nur oder vorwiegend in W. l. Prodd. entstehen. — Z. B. wird ein Gemisch aus eingedickter, roher *Sulfitecelluloseablauge* (von etwa 75% Trockengehalt), fein gepulvertem S u. wss. NaOH unter Rühren u. Rückflußkühlung bis zum Nachlassen der anfänglich starken  $H_2S$ -Entw. auf 110 bis 115° erhitzt, das mit W. verd. Reaktionsprod. gegebenenfalls vom Ungel. abfiltriert u. das neutralisierte Filtrat zur Trockne eingedampft. Das ca. 11% S enthaltende *Prod.* gibt auf Zusatz von 1%ig.  $FeCl_3$ -Lsg. zu seiner schwach sauren, ca. 1%ig. wss. Lsg. einen braunen, flockigen Nd. In angesäuertes Lsg. liefert es ein festes u. gut durchgegerbtes *Leder* von angenehmer Farbe. (D. R. P. 441 770 Kl. 28a vom 4/4. 1925, ausg. 12/3. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

**Huc**, Manuel du tanneur, du mégissier et corroyeur. Bibliotheque professionelle. Paris: J. B. Bailliére et fils 1927. (402 S.) Cart.: fr. 25.