

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. B., *Heinrich Baum*. Am 19. 4. verschied zu Griesheim HEINRICH BAUM, Chemiker in Griesheim-Elektron. Er war geboren am 25. 10. 1849 und hat sich durch die Auffindung zahlreicher Anilinfarben bekannt gemacht. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 422—23. 1923.) DIETZE.

J. Duclaux, *Die chemische Valenz und die Strahlung*. I. Regel von Pictet-Trouton. Da Q/T einen Ausdruck für die Entropieänderungen darstellt, so besagt die Troutonsche Regel, daß der Übergang eines Mol. in den Dampf mit einem, für alle Fl. gleichen Entropieumsatz verknüpft ist. Vf. nimmt an, daß bei Verdampfung verschiedener Fl. gleiche Valenzanzahlen gelöst werden, woraus folgt, daß jeder Valenz ein bestimmtes Entropiequantum entspricht; es soll ca. 1×10^{-15} erg/grad. betragen. Die starke Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses Q/T widerspricht der Hypothese nicht, weil die Anzahl der zu lösenden Bindungen bei Annäherung zum krit. Punkt rasch abnimmt. (Journ. de Chim. physique 20. 403—10. 1923.) BIKERMAN.

L. Bochet, *Über das van der Waalssche Gesetz korrespondierender Zustände*. Die Möglichkeit, eine revidierte Zustandsgleichung ohne individuelle Konstanten aufzustellen, ist nicht auf die van der Waalssche Formel beschränkt, auch nicht auf die Gleichungen, worin die Zahl der Parameter der Zahl der Veränderlichen gleich ist; Vf. meint, daß sie ganz allgemein ist. Verss. widerlegen aber die Ähnlichkeit des therm. Verhaltens verschiedener Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 377—80.) BIKERMAN.

A. Leduc, *Die Schlinge von J. Thomson und die neue Zustandsgleichung der Gase*. Weitere Entwicklungen u. Gegenüberstellungen zu der früher (S. 609) gegebenen Zustandsgleichung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1456—58. 1923.) BE.

Karl Sohaum und Willi Rörig, *Zur Kenntnis der Aggregatzustandsänderungen und des Polymorphismus*. II. *Über die mikroskopische Untersuchung von Umwandlungsvorgängen*. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 241; C. 1922. III. 4.) Die lineare Krystallisations- u. Umwandlungsgeschwindigkeit (K. G. u. U. G.) wird an sphärolyt. krystallinen Stoffen (*Salol*) in der Weise gemessen, daß die Substanz auf dem Objektträger durch eine Bohrung im Deckglas geimpft u. das mkr. Bild auf einen mit konzent. Kreisen bedeckten Schirm projiziert wird. Das Bild der Grenze Krystall-Schmelze passiert die einzelnen Kreisperipherien in gleichen Zeitintervallen mit genauer Anpassung an die Kreisform. Die Messung kann durch das Auftreten mehrerer Kerne stark beeinträchtigt werden. Treten 2 Kerne gleichzeitig auf, so ist die Berührungslinie der 2 Krystallite eine Gerade, andernfalls eine Hyperbel. Es kann also niemals ein Krystallit einen gleichartigen, später gebildeten völlig umschließen. Eingelagerte, von einem einzelnen anderen Krystalliten völlig umschlossene Aggregate müssen eine andere Modifikation oder eine Paramorphose darstellen. Geringe Ungleichheiten in der Schichtdicke stören kaum. Tautomere Umlagerung wird an der *Benzil-o-carbonsäure* untersucht, die in einer farblosen, rhomb. (F. 120—130°), lactonartigen Form u. als echte Benzilverb. in einer gelben, monoklinen Form (F. 143,5°) auftritt. Nach SOCH (Journ. Physical Chem. 2. 364; C. 98. II. 481) soll der *U-Punkt* bei $65 \pm 3^\circ$ liegen. Die

Umwandlung erfolgt stets, auch wenn das Präparat im Hochvakuum getrocknet oder sublimiert wird, also bei völliger Abwesenheit von W. usw., jedoch nicht zwischen 50 u. 75°, sondern erst bei 100°, rasch bei 110°. Ob mit farbloser oder gelber Modifikation geimpft wird, ist für K. G. bedeutungslos. Die K. G. der gelben Form beträgt bei 70° 0,10 mm/Min., die der farblosen 0,0007 mm/Min. Die Löslichkeit beider Formen in Chlf. ist praktisch gleich (0,102 g/ccm).

3-Phenylindazol existiert in 2 Formen (F. 107 u. 116°). Die K. G. der zweiten ist zwischen 40 u. 85° etwa 2,5-mal größer als die der ersten. Umwandlung im kryst. Zustand bei 100° wurde nicht beobachtet. — Entmischungsverss. bei niedrig schmelzenden organ. Verbb. sind noch nicht bekannt. Bei Gemischen von p-Dichlor- u. p-Dibrombenzol, ferner Naphthalin-Naphthol oder Monochloressigsäure-Naphthalin findet die Entmischung beim Erstarren so schnell statt, daß sie sich der Beobachtung entzieht. Die Entmischung braucht nicht notwendig mit Trübung verbunden zu sein. Infolge einer Art Rekrystallisation kann sogar eine Klärung eintreten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 77–89. 1923. Gießen.) REIHLEN.

Karl Schaum und Karl Unger, *Zur Kenntnis der Aggregatzustandsänderungen und des Polymorphismus. III. Über den Polymorphismus an Benzophenonen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird untersucht, ob der pseudobinäre Charakter des Benzophenons (SCHAUM, SCHÄLING u. KLAUSING, LIEBIGS Ann. 411. 161; C. 1916. I. 975) auch an seinen Substitutionsprodd. erhalten bleibt. Es ist dies bei p-Cl-, Br-, J-, OH-Benzophenon der Fall, doch unterscheiden sich auch hier die einzelnen Formen im F. nur um einige zehntel Grad u. differieren an demselben Präparat um ähnliche Werte. Der F. wird innerhalb eines Luftthermostaten durch Verschieben

Mod.	p-Cl-Benzophenon			p-Br-Benzophenon		
	B. T.	U. G.	F.	B. T.	U. G.	F.
I. . . .	>60 ²⁾	klein ¹⁾ ↑	76,0	>60	groß ↑	81,5
II. . . .	>50	klein ¹⁾ ↑	75,7	>50	groß ↑	etwa 81
III. . . .	<45	klein ↑	75,5	<50	bei höh. Temp. groß ↑	etwa 81

Mod.	p-J-Benzophenon			p-OH-Benzophenon		
	B. T.	U. G.	F.	B. T.	U. G.	F.
I. . . .	>70 ²⁾	klein ¹⁾ ↑	100,8	>60	bei höh. Temp. ziemlich groß ↑	134,0
II. . . .	>30	zieml. groß ¹⁾ ↑	100,4	etwa 60	sehr groß ↑	etwa 122
III. . . .	<30	Null ↑	—	etwa 40	Null ↑	etwa 122

¹⁾ Die Umwandlung blieb meist unvollständig. ²⁾ Tritt fast nur als Paramorphose auf.

eines Thermolements auf dem Deckglas bestimmt. Die jeweils auftretenden 3 Formen werden nach abnehmender Beständigkeit mit I, II u. III bezeichnet. Bildungstemp. (B. T.), Umwandlungsgeschwindigkeit (U. G.) u. F. gehen aus den Tabellen hervor.

Die therm. Vorbehandlung beeinflusst die Entstehungsverhältnisse der einzelnen Modifikation (Tabelle im Original). Diese Stoffe sind somit zum Studium der Umwandlungerscheinungen ungeeignet. Auch Verss. zur Aufnahme der Abkühlungskurve des gewöhnlichen Benzophenons zwecks Festlegung des T-e-Diagramms u. Erkenntnis des Einflusses der Vorbehandlung mittels verfeinerter App. schlugen fehl. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 90—98. 1923. Gießen.) REIHLEN.

W. Herz, Zur Kenntnis geschmolzener Salze. II. (I. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 20. 332; C. 1914. II. 377.) Vf. bestimmt nun auch den Binnendruck von Alkalihaloidschmelzen u. berechnet hieraus weitere Konstanten, vor allem den Molekeldurchmesser. Unter Benutzung der auf ein einheitliches Maß gebrachten Formel $B = L/2v$ (B = Binnendruck, L = Verdampfungswärme, v = spezif. Vol.) werden Werte von B für die Halogenide von Li, Na, K, Rb u. Cs angegeben, die mit steigendem At.-Gew. abnehmen. Aus L , v u. der Oberflächenspannung γ errechnet sich der Molekeldurchmesser in Werten der Größenordnung 10^{-8} . Vf. konnte auch an mehreren Beispielen dartun, daß das Prod. aus Ausdehnungsmodul u. absol. gezählter Siedetemp. nahezu konstant ist. Bei Auswertung der krit. Drucke nach den hier berechneten Binnendrucken kommt Vf. zu höheren Werten als den bisher angenommenen, eine Unstimmigkeit, die Vf. dadurch erklärt, daß Salzschnmelzen nicht als unassoziierte Fl. betrachtet werden dürfen. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 274—76. 1923. Breslau, Univ.) HORST.

Richard Lorenz und W. Herz, Über Raumerfüllung im flüssigen und gasförmigen Zustand. Die Raumerfüllungszahlen ψ im Gaszustand werden an 31 Stoffen, die die Vff. bereits (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 127. 205. 369; C. 1923. III. 706. 1336) in fl. Zustand beim Kp. untersucht hatten, für 0° u. für Siedetemp. aus dem Brechungsquotienten n nach der Formel von CLAUDIUS-MOSOTTI: $\psi = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ bestimmt. Es ist keine Regelmäßigkeit in der Reihenfolge dieser Zahlen vorhanden, u. das Verhältnis von ψ für die beiden Aggregatzustände eines Stoffes fällt je nach dessen Natur ganz verschieden aus, auch gruppieren sich die ψ_{gas} -Werte nicht um einen Mittelwert, was die $\psi_{\text{flüssig}}$ -Werte tun. Auch bei den auf 0° umgerechneten Werten ändert sich daran nichts, obwohl ihre Reihenfolge dadurch verändert wird. (Ztschr. f. anorgan. u. allg. Ch. 132. 36—40. 1923. Frankfurt a. M., Breslau, Univ.) REIHLEN.

F. A. Henglein, Gesetzmäßige Raumerfüllung in Krystallen. Die Mol.-Voll. V der Alkalihalogenide sind durch die Gleichung $V = 0,00780 v_a v_s + 0,35050 v_k + 1,0055 v_a - 9,215 (v_k \text{ das Atomvol. des Metalls, } v_a - \text{ des Halogens})$ miteinander verbunden, woraus auch die Formel $V = x \cdot y' - 54,42$ folgt, worin x u. y' Ionenkonstanten sind. Trägt man die x' -Werte für Alkaliionen als Abszisse ab, als Ordinate die Mol.-Voll. der dem Ion entsprechenden Verb. (Jodate, Chlorate, Sulfate usw.), so ergeben sich lauter Geraden (für K, Pb u. Cs; Na-Salze haben häufig eine andere Struktur). Ähnliche Geraden werden mit Ca, Sr u. Ba erhalten, für S, Se u. Te, für SO_4 , CrO_4 u. SeO_4 . — Zwecks Prüfung der linearen Beziehungen wurde mit J. Wiens die Dichtebest. von CsF (4,115) u. RbF (3,557) ausgeführt; die Regel gilt auch in diesem Falle. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 5—12. Danzig, Techn. Hochschule.) BIKERMAN.

W. Herz und K. Martin, Zur Kenntnis der inneren Reibung flüssiger Systeme. Es wird an großem Versuchsmaterial untersucht, welche der 3 wichtigsten Gleichungen die Abhängigkeit der Fluidität von der Temp. am besten wiedergibt. Nach MEYER

u. ROSENKRANZ ist I. $\varphi = a + bT$, wo a u. b Konstanten, nach BATSCHINSKY (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 643; C. 1913. II. 205) ist II. $\varphi = a + bv$, wo v das temperaturvariable spez. Vol. der Fl. ist. Daraus leitet VAN AUBEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 284; C. 1922. III. 96) ab: III. $\varphi = m - n \log(T_k - T)$, wo m u. n Konstante, T_k die krit. Temp. ist. Alle 3 Formeln gelten streng nur für nicht assoziierte Fl. Die Formeln wurden geprüft an Bzl., F-, Cl-, Br-, J-Benzol, CCl_4 , Ä., Hexan, Heptan, Octan, Methylacetat, -propionat, -butyrat, Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol. Die Formeln II. u. III. sind annähernd gleich brauchbar, III. noch mehr als II. Nach I. sind die Abweichungen häufig bedeutend größer. Bei allen 3 Formeln werden die Fehler für Äthyl- u. Propylalkohol sehr erheblich. Tabellen siehe Breslauer Dissertation von EDITH MARTIN.

An Lsgg. wurden mittels des Ostwaldschen Reibungsapp. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 589; C. 1913. II. 851) untersucht: wss. Lsgg. von Na_2SO_4 , NaBr , NaCl , K_2SO_4 , KJ , Oxalsäure, Bernsteinsäure; verschiedene W.-A.-Gemische u. Lsgg. von KJ in ihnen; Pyridin u. Lsgg. einiger Salze darin. An wss., fast gesätt. Na_2SO_4 - u. NaBr -Lsg. wird zwischen 18 u. 40°, bzw. 38 u. 58° die Temp.-Abhängigkeit der D . gemessen u. in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Mendelejeffschen Gleichung $d_T = d_0(1 - KT)$ gefunden. φ wird hier durch Gleichung I. u. II. gut wiedergegeben (Abweichungen $< 1,3\%$ für Na_2SO_4 u. $< 0,3\%$ für NaBr). Beide Salze zeigen in dem untersuchten Temperaturgebiet einen Umwandlungspunkt; das völlig einheitliche Verh. der Lsgg. zeigt, daß sich die Umwandlungen nur auf den festen Zustand beziehen. Zwischen 20 u. 80° werden Lsgg. von NaCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KJ , Oxalsäure u. Bernsteinsäure in W. untersucht. Da die Gleichungen nur für nichtassoziierte Fl. streng gelten, sind die gefundenen erheblichen Abweichungen (1,5–9%, Mittel etwa 5%) nicht auffällig, doch gibt Formel I. die Resultate etwas besser wieder als II. Bei A.-W.-Gemischen sind die Abweichungen infolge Assoziation ähnlich groß. Formel II. liefert für A.-reiche, I. für A.-arme Gemische die besseren Werte. Als nicht assoziierte Fl. wurde Pyridin u. Lsgg. von PbCl_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, benutzt. Formel II. stimmt besser als I. Die Fehler sind etwas geringer als bei den vorhergehenden Systemen (0,3–5%).

Die absol. Zähigkeiten ($1/\varphi$) nehmen in allen Fällen mit steigender Temp. ab, bei den relativen Zähigkeiten (η) ist das keineswegs der Fall, was bedeutet, daß das Prod. aus Ausfußzeit u. D . bei W. mit der Temp. weniger stark anwächst als bei Pyridin. Bei A.-W.-Gemischen ist es umgekehrt. Wss. Lsgg. zeigen wechselndes Verh. Auch die Konz. spielt hierbei eine Rolle, denn in verhältnismäßig wasserarmen W.-A.-Gemischen sinkt η mit wachsender Temp., unabhängig von KJ -Konz. Bei sehr wasserreichen Gemischen verhalten sich verd. Lsgg. ebenso, konz. aber umgekehrt. KJ -Lsgg. sind ein Beispiel für negative innere Reibung. $\varphi_{\text{Lsg.}}$ ist bei niedriger Temp. $>$, bei höherer Temp. $< \varphi_{\text{H}_2\text{O}}$. Der Temp.-Punkt, bei dem beide gleich werden, liegt zwischen 45° (viel KJ) u. 50° (wenig KJ), was die Erfahrung von SPRUNG bestätigt. $\varphi_{\text{Lsg.}} - \varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ nimmt in wss. u. pyridiniger Lsg. für viele Salze mit sinkender Temp. stetig ab, so daß — wenn sich die Abkühlung weiter verwirklichen ließe — zuerst Gleichheitspunkt u. dann Fluiditätserhöhung eintreten müßte. KJ in W.-A.-Gemischen verhält sich folgendermaßen: in stark wss. A. steigt φ bei tieferer Temp., u. zwar umso stärker, je mehr KJ gel. ist. Zusatz von A. scheint die negative innere Reibung zu begünstigen. In den an A. reichsten Lsgg. (D_A 0,825) fällt φ , vielleicht weil die Lsg. nahezu an KJ gesätt. u. rein wss. höchstkonz. KJ -Lsgg. bei 25° auch keine negative innere Reibung mehr aufweisen. Das Kleinerwerden der Fluiditätsabnahme deutet aber darauf hin, daß sie auch dort bei tieferer Temp. möglich wäre. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 41–53. 1923. Breslau.)

REIHLER.

Th. Des Coudres, Beschränkte Mischbarkeit von Materie oberhalb der kritischen Temperatur. In einem 7 mm starken Quarzglasrohr, welches 500° u. 500 at. verträgt, werden einige Gemische über die krit. Temp. erwärmt u. die Homogenität des Gemisches mit dem Auge untersucht. *W.* + *Bzl.* unter 300 at. werden bei 280° gleichmäßig trübe, bei 400° wieder durchsichtig, bei 430° erschien eine scharfe Grenze. *W.* + *Luft* unter 300 at. bilden bei Zimmertemp. eine homogene Fl., bei 360° entstehen Bläschen, bei 400° scharfe Grenze. *W.* + *HCl* unter 100 bzw. 300 at. bis auf 450°: auf- u. abwärts sich bewegende Kugelschichten. (Ann. der Physik [4] 73. 289–90. Leipzig.)

BIKERMAN.

V. Auger, Über zwei Versuche, die Ionentheorie durch eine auf den molekularen Zustand des Wassers basierende Hypothese zu ersetzen. Die Hypothese ARMSTRONGS (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1892; C. 1923. III. 642), wonach der verminderte Dampfdruck der Lsgg. davon herrührt, daß gel. Moll. mit *W.* Komplexe bilden, ist nicht richtig, weil die Festnahme eines „Hydrons“ durch ein gel. Mol. den Dampfdruck nicht anders beeinflussen kann, als die Verdampfung des Hydrons. — KLING u. LASSIEUR (S. 391) betrachten das Gleichgewicht $(H_2O)_2 \rightleftharpoons H_2 : O + H \cdot OH$ u. nennen die rechtsstehenden Formen tautomer; alle tautomeren Formen sollen gegenseitig umkehrbar sein; da ist die Konstanz des Prod. $[H_2 : O] \times [H \cdot OH]$ unmöglich u. die Überlegungen der Vf. fallen fort. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 330–32.)

BIKERMAN.

Frederick William Jeffrey Clendinnen und Albert Cherbury David Rivett, Eine kritische Lösungstemperatur fester Phasen im binären System Ammoniumchlorid-Manganochloridhydrat. Wie schon früher (Journ. Chem. Soc. London 119. 1329. 1921; C. 1922. I. 1097) festgestellt, bilden $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ u. NH_4Cl bei 25 u. 60°. 2 bzw. 3 Gruppen Mischkristalle. Das Gleichgewicht fest-fl. im System NH_4Cl - $MnCl_2$ -*W.* wurde noch einmal bei 25 u. 60° u. außerdem bei 70, 50, 40, 32,5, 20 u. 10° untersucht. Die Zus. der festen Phasen wurde graph. nach der Bestmethode von SCHREINEMAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. 11. 81; C. 93. I. 507) aus der Zus. der Lsg. u. des feuchten Rückstandes ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Diagrammen zusammengestellt. Die Lücke auf der NH_4Cl -Seite der Mischkristallreihe wird mit fallender Temp. enger, d. h. die gegenseitige Löslichkeit von NH_4Cl u. $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ nimmt zu, folglich ist die B. der festen Lsg. ein exothermer Vorgang. Ein wenig unterhalb 25° werden NH_4Cl u. $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ im untersuchten Konz.-Gebiet vollständig mischbar, d. h. es liegt hier ein unterer krit. Punkt der Löslichkeit zweier fester Phasen vor. Bei 0 u. -10° treten metastabile feste Phasen auf. *D.* der gesätt. Lsgg. wurde von +10 bis 70° bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1344–51. 1923. Melbourne, Univ.)

SAHMEN.

Albert Cherbury David Rivett und Frederick William Jeffrey Clendinnen, Mischkristalle und Doppelsalze: ein Vergleich der Systeme, welche Wasser, Ammoniumchlorid und ein Chlorid von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer enthalten. Die Verteilungskurven der früher (Journ. Chem. Soc. London 119. 1329. 121. 801. 123. 1338. 1344; C. 1922. I. 1097. III. 1234; 1924. I. 1016 u. vorst. Ref.) untersuchten Dreistoffsysteme, in welchen *W.* u. NH_4Cl 2 Komponenten sind u. $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ oder $FeCl_3$ die dritte Komponente ist, u. die Kurven des thermodynam. Potentials von binären Mischkristallen mit 2 Mischungslücken werden besprochen. (Die Koordinaten der Verteilungskurven sind die Konz. des NH_4Cl im Bodenkörper u. im gel. Salz.) — Die Gleichgewichte fest-fl. im System NH_4Cl - $CuCl_2$ -*W.* wurden nach dem schon früher benutzten Verf. bei 0,2 u. bei 25° untersucht. Die Ergebnisse sind in einem Diagramm u. in einer Tabelle, welche auch die *D.* der gesätt. Lsgg. enthält, wiedergegeben. $2NH_4Cl$ - $CuCl_2$ - $2H_2O$, das bis jetzt für ein reines Doppelsalz galt, bildet mit seinen Komponenten in einem geringen Betrage Mischkristalle. Es ist nicht möglich, daß eine feste Phase mit

einer ganzen Reihe von Lsgg. im Gleichgewicht ist. Wenn das möglich wäre, müßte jede dieser Lsgg. mit jeder anderen Lsg. aus dieser Reihe im Gleichgewicht sein können, was der Phasenregel widerspricht (vgl. Chem. News 123. 251. 1921; C. 1922. I. 231.) (Journ. Chem. Soc. London 123. 1634—40. 1923. Melbourne, Univ.)

SABMEN.

F. Bourion und E. Rouyer, *Über die Bestimmung der Doppelsalze in Lösung auf ebullioskopischem Wege.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1406 [1922]; C. 1923. II. 705.) Vff. prüfen auf theoret. Wege die Anwendung der Mischungsregel, die an Genauigkeit vor der Best. der Kp.-Erhöhung der einzelnen Salze bei der ihnen zukommenden Konz. in der Mischung den Vorzug verdient. Die berechneten Differenzen nach der Mischungsregel werden auf die durch erneute Messungen bestätigten Verss. an den Salzpaaren $CdJ_2 \cdot KJ$, $CdCl_2 \cdot MCl$ ($M = \text{Alkali}$) angewandt. Bei 0° u. 66% KJ im ersten Fall wurde ein Komplexsalz $[CdJ_2]K_2$ festgestellt. Bei den Chloridsalzpaaren konnte die Verb. $2 CdCl_2 \cdot 3 MCl$ nachgewiesen, aber nicht isoliert werden. Bei Vergleich mit auf kryoskop. Wege gemachten Beobachtungen neigen Vff. zu der Annahme, daß in Lsg. die Mischung zweier Doppelsalze: $CdCl_2 \cdot MCl$ u. $CdCl_2 \cdot 2 MCl$ (letzteres wurde für Na isoliert) vorliege, von denen ersteres unter 0° , letzteres gegen 100° an Konz. vorwiegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1708—10. 1923.)

HORST.

Nicolas Perrakis, *Beitrag zum kryoskopischen Studium der binären organischen Mischungen.* Nach der Theorie sind die physikal. Eigenschaften zweier teilweise mischbarer Körper als Funktion der Konz. darstellbar durch eine Kurve, die im Bereiche der Nichtmischbarkeit geradlinig wird, u. es wird in dem besonderen Falle, wo man die Krystallisationspunkte verschiedener Mischungen zweier Körper untersucht, die Nichtmischbarkeit durch eine der Achse der Konz. parallele Gerade ausgedrückt. Wenn man Mischungen von mehr u. mehr mischbaren Körpern untersucht, müßte diese horizontale Strecke immer kleiner werden u. sich schließlich an der Grenze der Nichtmischbarkeit zu einem Beugungspunkt reduzieren, von dem aus man allmählich in den Bereich vollkommener Mischbarkeit gelangt. Auf Grund dieser Hypothese wurden zunächst die Systeme Phenol-A., o-Kresol-A., Diphenyläther-A., Bzl.- $CH_3 \cdot OH$, Bzl.- $(CH_3)_2CH \cdot OH$, Bzl.- $C_6H_5 \cdot OH$ kryoskop. untersucht. Danach zeigen von den geprüften Verb. nur Kresol u. Phenol gute Mischbarkeit mit A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1137—40. 1923.)

SPIEGEL.

Charles Moureu und Charles Dufraisse, *Autoxydation und antioxygene Wirkung* IV. (III. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1152; C. 1923. III. 194.) Die Mitteilung ist zum größten Teile ein Rückblick auf die bisherigen Veröffentlichungen. Hervorzuheben ist, daß die Antioxygene nach Jahren wieder unverändert isoliert werden konnten. Vff. betrachten die Antioxygene als negative Katalysatoren. Sonstige über den Mechanismus der antioxygenen Wkng. bisher bekannt gewordene Deutungen werden aufgeführt. Die beim Acrolein früher nur im diffusen Lichte ausgeführten Unterss. wurden neuerdings unter Belichtung wiederholt. Acrolein wird durch Licht bei O-Ausschluß zu Disacryl kondensiert, jedoch nicht bei Herst. u. Aufbewahrung im Dunkeln. Die B. von Disacryl tritt auch ohne Licht durch geringe O-Mengen (1:5000 Mole) ein, überschüssiger O bringt die Disacrylbildung zum Stillstand. Vff. erklären die Vorgänge durch die Annahme, daß Acrolein aus einer aktiveren u. einer weniger akt. Form besteht. Nur die erste Form unterliegt der Disacrylbildung u. der Autoxydation u. zwar letzterer bevorzugt. So kondensiert sich die aktivere Form bei geringer O-Einw. unter dem katalyt. Einfluß eines Peroxyds zu Disacryl, während starke O-Konz. die Autoxydation hervorruft. Die Wkng. der Antioxygene könnte so, abgesehen von ihrer Einwrg. auf O selbst, in der Umwandlung akt. in weniger akt. Acroleinformen bestehen; hierbei wirkt möglicherweise ein bestimmter Lichtstrahl mit. —

Vf. schließen mit allgemeinen Betrachtungen über Oxydationserscheinungen im tier. u. pflanzlichen Leben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 383—93. 1922. Paris, Collège de Franc.) SIELISCH.

Charles Moureu und Charles Dufraisse, *Über die Autoxydation: Betrachtung über den Mechanismus der antioxygenen Wirkung* (V.) (IV. vgl. vorst. Ref.) Die durch die bisherigen Veröffentlichungen der Vf. veranlaßte Discussion des Problems hat bislang noch zu keiner befriedigenden Deutung geführt. Vf. geben nunmehr folgende Theorie. Die Autoxydation erfordert eine ganze Reihe von begünstigenden Momenten (Ggw. von „aktiven“ Formen u. deren gegenseitige Berührung, geeignete Bedingungen von Druck, Temp. u. Konzentration, günstige Entstehung der intermediär gebildeten Körper usw.) Die im folgenden gegebenen Formeln betreffen nicht definierte Körper, sondern gelten als Schema. Die Rk. ist katalyt.; die Antioxygene verhindern die B. eines Typus AO_2 , eines autoxydablen Körpers A durch O. Sie katalysieren die Zers. des Körpers $AO_2 \rightarrow A + O_2$, etwa im Sinne, wie peroxydartige Körper sich gegenseitig reduzieren (H_2O_2 u. MnO_2 , PbO_2 , $KMnO_4$, O_3 , Jodsäure, Perjodsäure, aber auch AgO u. fein verteilte Metalle). (Vgl. TANATAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1013; C. 99. I. 1100). In jedem dieser Fälle erscheint die Erklärung möglich, daß das vorhandene oder entstehende Peroxyd sich mit H_2O_2 reduziert. Für den Fall der Alkalijodide (MoJ), die gleichfalls H_2O_2 zersetzen, würde dieser Deutung das Schema entsprechen: $H_2O_2 + MJ = MJ + H_2O$; $MJ + H_2O_2 = MJ + O_2 + H_2O$. Die eckigen Klammern sollen andeuten, daß es sich um akt. peroxydartigen O handelt.

B. Es wird nun angenommen, daß gewisse Peroxyde autoxydabler Körper ähnlich wirken wie H_2O_2 . Dann müßten Jodsäure u. die Metalljodide auf derartige Peroxyde als Antioxygene wirken nach dem Schema: $A + O_2 = A[O_2]$; $A[O_2] + MJ = A[O] + MJ[O]$; $MJ[O] + A[O] = MJ + A + O_2$. Das verallgemeinerte Schema, das die Theorie der Vf. wiedergibt, lautet dann: $A + O_2 = A[O_2]$; $A[O_2] + B = A[O] + B[O]$; $A[O] + B[O] = A + B + O_2$ u., falls etwa auch das Antioxygen sich direkt autoxydiert: $A + O_2 = A[O_2]$; $B + O_2 = B[O_2]$; $A[O_2] + B[O_2] = A + B + 2O_2$.

C. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß leicht oxydable Körper, die leicht reduzierbare Peroxyde liefern, unter günstigen Verhältnissen antioxygene Wrkg. ausüben, daß dagegen Körper mit wenig Affinität zum O a priori am wenigsten antioxygen wirken müßten. Dementsprechend müßten Jodide antioxygener wirken als Bromide u. Chloride. Je schneller u. fester ein Körper O bindet, um so weniger wird er antioxygen wirken. Ein Antioxygen muß zwar oxydabel sein, aber nicht zu leicht. Die Oxydierbarkeit eines autoxydablen Körpers u. des Katalysators muß aufeinander eingestellt sein.

D. Es folgt theoretisch, daß die meisten Körper, die O zu binden vermögen, unter günstigen Bedingungen als Antioxygene wirken müßten; ferner, daß unter geeigneten Bedingungen 2 verschiedene autoxydable Körper gegenseitig als Antioxygen fungieren könnten, u. daß ein Körper 2 antagonist. Peroxyde liefern könnte: $A[O]^+ + A[O]^- = 2A + O_2$, so daß er sein eigenes Antioxygen wäre (vgl. DELÉPINE, Bull. Soc. Chime de France [4] 31. 785; C. 1923. I. 229). Die weitere Konsequenz ist, daß, wenn die organ. Körper nicht von selbst an der Luft verbrennen, dies seinen Grund darin hat, daß sie ihre eigenen Antioxygene sind. Im Einklang mit DELÉPINE sind Vf. der Ansicht, daß auch O selbst als Antioxygen wirken kann. Bedenkt man, daß O_2 oxydabel u. O_3 ein Peroxyd von O_2 ist, das H_2O_2 zerstören kann, so läßt sich auf O das allgemeine Schema (s. o.) der antioxygenen Wrkg. anwenden: $A[O_2] + O_2 = A[O] + O_2[O]$; $A[O] + O_2[O] = A + O_2 + O_2$. Hierbei ist wieder $O_2[O]$ nicht identisch mit dem wohl definierten O_3 . Im Einklang hierzu steht, daß nach DELÉPINE die Autoxydation des P durch einen

hohen O-Druck verhindert wird (vgl. auch MÜLLER, Ann. der Physik [2] 141. 95). Voraussichtlich wird sich zeigen lassen, daß in vielen Fällen eine Drucksteigerung des O über einen bestimmten Grad die Oxydationsgeschwindigkeit eines Körpers auf Null sinken lassen wird.

E. Die Anwendung der Theorie] auf den Hauptfall der antioxygenen Wrkg., auf die Phenole, führt zu folgendem Kreislauf: $A + O_2 = A[O_2]$; $A[O_2] + Phenol = A[O] + Phenol[O]$; $A[O] + Phenol[O] = A + Phenol + O_2$.

F. Der Mechanismus der antioxygenen Wrkg. steht in gewisser Analogie zu dem, der gewöhnlich zur Deutung des umgekehrten Phänomens, der positiven Oxydationskatalyse Anwendung findet u. dem die Vff. die schemat. Form geben: $Oxyd + B = reduziertes Oxyd + B[O]$; $B[O] + A = A[O] + B$; $A[O] \rightarrow AO$ (beständig). In diesem Falle wirkt also das Peroxyd $B[O]$ des Katalysators B, statt wie bei der negativen Katalyse auf das Peroxyd $A[O]$ des oxydierbaren Körpers $A[O]$ einzuwirken, auf A selbst ein. Die Rk. verläuft also im positiven oder negativen Sinne, je nachdem ob $B[O]$ leichter auf A oder auf $A[O]$ einwirkt. Die positive Katalyse eines autoxydablen Körpers erfolgt also nach dem Schema: $A + O_2 = A[O_2]$; $A[O_2] + B = A[O] + B[O]$; $B[O] + A = A[O] + B$; $A[O] \rightarrow AO$ (beständig). — Die Betrachtung der beiden Schemata für positive u. negative Katalyse läßt erwarten, daß bisweilen nur kleine Veränderungen genügen mögen, um den Ablauf der Rk. in die eine oder die andere Richtung zu drängen. So sollte der gleiche Katalysator je nach Umständen auf ein u. denselben Körper oxydierend (positiv) oder als Antioxygen (negativ) wirken. Vff. vermuten, daß dem Phänomen Bewegungen elektr. Ladungen zugrunde liegen, mehr oder weniger analog denen, die bei den Rkk. zwischen Ionen eine Rolle spielen. Diese Theorie erschließt zahlreiche Experimente u. weist auf Körperklassen hin, bei denen man in besonderer Weise antioxygene Wrkg. vermuten darf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 624—29. 1923.)

SIELISCH.

Charles Moureu und Charles Dufraisse, *Autoxydation und antioxygene Wirkung: Katalytische Eigenschaften des Jods und seiner Verbindungen. Fall des Acroleins*. VI. Mitteilung. (V. vgl. vorst. Ref.) A. Der Einfluß des Jods u. seiner Verb. wird untersucht. — HJ u. die Jodate von K, Na, Ca, Ba u. Ag waren unwirksam. — NaJ, 1:1000, verhinderte die Oxydation vollkommen. Es wurden weitere 36 Jodide anorgan. u. organ. Natur untersucht; sämtliche waren bei einer ungefähren Konz. 1:1000 wirksam bis auf die Jodide von Ag u. Hg. Die Wrkg. der Halogene stuft sich, mit geringen Ausnahmen, über die Bromide, Chloride zu den Fluoriden ab, die unwirksam sind. Z. B. ist das Chlorid von Ni ein Oxydationskatalysator, das Jodid dagegen ein Antioxygen. — Die Beobachtungen wurden in den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 258; C. 1922. I. 1317) beschriebenen Barometerröhren vorgenommen. Die Jodverb. verhindern gleichzeitig auch die B. von Disacryl. — Die Größenordnung der Wrkg. ist etwa gleich der der Phenole. $CH_3NH_2 \cdot HJ$ war bei 1:1000000 deutlich wirksam u. verhinderte bei 1:1000 die Oxydation des Acroleins über 1 Monat völlig. — Die mineral. Jodide, NH_4J u. die Jodhydrate zeigen einen deutlichen Unterschied gegen die früher untersuchten Phenole. Sie zeigen zunächst eine erste Phase der völligen Oxydationsaufhebung selbst in großen Verdünnungen; dann tritt nach plötzlichem Nachlassen der antioxygenen Wrkg. eine zweite Phase auf, in der die Oxydation einsetzt, die dann mitunter schneller erfolgt als ohne Katalysator. — Das Ansteigen des Hg in den Barometerröhren als Funktion der Zeit wird für Hydrochinon u. $CH_3NH_2 \cdot HJ$ graphisch wiedergegeben.

Die Unters. von Verb. mit nicht ionisierten, organ. gebundenem Jod zeigt, daß CH_3J in nicht angegebener Konz. die Oxydation beschleunigt. Das Gleiche gilt für CH_3J , CHJ , u. CJ , in Konz. von etwa 1:1000; bei 10fach stärkerer

Konz. jedoch zeigt sich sehr deutlich ein vorübergehender Stillstand der Oxydation, der dann auch bei CH_3J , 1:80, für einige Min. beobachtet werden konnte. Organ. gebundenes J scheint sich also grundsätzlich auch wie ionisiertes zu verhalten. — Von 20 weiteren Verb. mit organ. gebundenem J zeigten sich einige wie Allyljodid u. Jodbenzol kaum wirksam. Bei den meisten wurde nach anfänglicher Verzögerung Beschleunigung beobachtet. Das Acetat von Jodosobenzol, 1:1000, wirkte ausnahmsweise erst beschleunigend dann verzögernd. — Freies J wirkt in Konz. 1:1000 mehrere Stdn., 1:100 mehrere Tage antioxygen, bei eintretender Entfärbung dann beschleunigend. — Ionisiertes J wirkt bevorzugt als negativer Katalysator. Licht, auch künstliches, beeinflusst alle Rkk. merklich. — Vf. stellen einige biolog. Betrachtungen an u. vermuten, daß das J in der organ. Natur infolge seiner bald verzögernden, bald beschleunigenden Wrkg. bei der Oxydation, die Rolle eines regulierenden Prinzips ausübt. Mit der Schilddrüse ausgeführte Unterss. entziehen sich bislang noch der Deutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 797—803. 1923).

SIELISCH.

H. Colin und A. Chaudun, *Vergleich der Wirkung von Säuren und Enzymen bei den Hydrolyseerscheinungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 440; C. 1923. IV. 189.) Die Kurve: Geschwindigkeit der Inversion der Saccharose — Zeit besteht im Falle enzymat. Hydrolyse aus einer geradlinigen, der Zeitkoordinate parallelen Strecke u. einem nach der monomolekularen Formel absteigenden Ast. Die Ordinate der geraden Strecke ist von der Zuckerkonz. unabhängig u. der Enzymkonz. proportional. Die Länge des geraden Teils ist der anfänglichen Zuckerkonz. proportional; sie wird 0, wenn das Verhältnis der Zuckerkonz. zur Enzymkonz. den krit. Wert a_1/n_1 erreicht; der Knick an den Kurven für größere Zuckerkonz. tritt bei demselben Werte ein. Erklärung: die *Saccharose* u. die *Sucrase* gehen im Verhältnisse $a_1:n_1$ (willkürliche Einheiten) eine Rk. ein; die rasch entstehende Verb. zerfällt nach der Gleichung erster Ordnung; solange der überschüssige Zucker die dabei freigemachte Enzymmenge zu binden vermag, bleibt die Konz. der Verb. u. somit die Zerfallsgeschwindigkeit konstant; beim Überschuß von Zucker ist die Konz. der Verb. der Konz. des Enzyms proportional. — Bei gleicher n_1 sind a_1 dem Mol.-Gew. verschiedener Zuckerarten proportional, wie entsprechende Glucosidmengen ihren Mol.-Gew. proportional sind (l. c.). Das steht im Einklang mit der geschilderten chem. Theorie der Enzymwrkg. — Bei sehr großen Zuckerkonz. wird eine Abnahme der Geschwindigkeit V bei steigender Konz. beobachtet (bei 10% — 1,37 g in 30 Min., bei 60% — 0,94 g). Das Verhältnis der Geschwindigkeit u. der Fluiditätsabnahme bleibt aber konstant, woraus folgt: $V = \alpha F + \beta$, wo F die Fluidität, α u. β Konstanten bedeuten. Die Reaktionsprod. verlangsamen die Hydrolyse, wenn sie die Fluidität vermindern. Starke verzögernde Wrkg. des Glycerins beruht auf seiner hohen Viscosität. Die Hydrolyse durch Säuren ist dagegen von der Viscosität gänzlich unabhängig. (Journ. de Chim. physique 20. 471—82. 1923.)

BIKERMAN.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. Bohr, *Die Struktur des Atoms*. Übersicht über die Entw. der Bohrschen Atomtheorie, ihre Beziehung zur Quantentheorie u. den Röntgenspektren. (Nature 112. 29—44. 1923.)

JOSEPH.

Alfred Stock, *Das Atom*. Gemeinverständlicher Vortrag über die experimentellen Grundlagen u. den Inhalt der modernen Atomtheorie. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 65—67.)

A. R. F. HESSE.

R. Gross, *Ergebnisse der Röntgenuntersuchung über den Krystallbau*. (Vgl. S. 1347; Fortschr. d. Mineral. Krist. u. Petrogr. 7. 65; C. 1923. IV. 906.) Nach

einem Überblick über den Werdegang der Krystalstrukturlehre geht der Vf. auf die Punkte ein, welche bei der Betrachtung der durch Röntgenstrahlen erforschten Krystalstrukturtypen zu berücksichtigen sind. Es werden die Baugesetze unter Anführung der bekannten Gittermodelle besprochen. Im Gegensatz zu solchen Typen (wie NaCl), wo man auf Schwierigkeiten stößt, wenn man Molekülverbände im Gitter aussondern will, stehen solche Krystalle, in deren Gitter zu einem Atom einwandfrei ein Nachbaratom, eine ganze Atomreihe oder eine Netzebene durch kürzeste Abstände zugeordnet werden kann, während beim Fortschreiten nach einem anderen Gitterteil notwendig längere Gitterabstände durchlaufen werden müssen. Man hat demgemäß Molekülgitter u. Ionengitter zu unterscheiden. Zu den letzteren gehören auch solche Gitter, wo ein ganzer in sich geschlossener Atomkomplex als Ion wirken kann, wie z. B. die CO₃-Baugruppe des Kalkspats. Doch erscheint es bedenklich, aus der Lage der kürzesten Atomabstände in einem Gitter Schlüsse auf die Valenzchem. Zusammengehörigkeit von Atomen ziehen zu wollen. Denn im Kupferkies sind die Entfernungen der Cu- zu den S-Atomen kleiner als jene der Fe zu den S-Atomen. Ebenso liegen im Dolomit die Mg-Atome den CO₃-Gruppen näher als die Ca-Atome. Derartige Erscheinungen sind lediglich als Volumfragen zu betrachten, da z. B. in dem ersten Fall der Ionenradius des Cu kleiner ist als jener des Fe, im zweiten Fall jener des Mg kleiner als der des Ca. — Eine weitere wichtige Rolle spielen also die Raumerfüllungsverhältnisse. Es gibt nur zwei Gittermodelle mit dichtester Packung: das flächenzentrierte kub. u. das dichtest gepackte hexagonale Gitter, welche man beide auseinander ableiten kann. Daß es jedoch beim Gitterbau nicht lediglich auf die Packungsdichte ankommt, beweist der Umstand, daß eine große Anzahl von Elementen u. Verbb. in weniger dichten Gittern kristallisieren. So ist das kub. raumzentrierte Gitter 1,09-mal u. das einfache kub. Gitter 1,414-mal weniger dicht als ein kub. flächenzentriertes Gitter bei der gleichen Größe der Atomkugeln. — Doch genügt zum Verstandnis der kristallograph. Aggregierungstypen weder eine Beurteilung der geometr. Atom- u. Ionenkonfigurationstypen vom chem. Standpunkt aus, noch die Einführung konstanter Atomburchmesser, sondern es ist noch eine gerichtete Valenzbetätigung der Atome anzunehmen. Beim Diamant mögen so die 4 tetraetr. angeordneten Valenzrichtungen die Form dieses Gitters bedingen, welches 2,18-mal weniger dicht ist, als es der dichtesten Packung entsprechen würde. — Bei organ. Verbb. läßt das vorhandene Material noch keinen Überblick über die dort herrschenden Baugesetze zu. Eine geringere Unsicherheit kommt hier lediglich Polymerisationsbetrachtungen zu. Unter genauer Kenntnis der Symmetrieverhältnisse u. bei röntgenograph. Ermittlung des primitiven Elementarparallelepipedes kann man die Atomzahl in einem Fundamentalbereich (jener Raum, welcher ein Symmetrieelement nur einmal enthält) berechnen. Stehen in einem solchem Fundamentalbereich mehrere Moleküle in chem. (nicht kristallograph.) Relation miteinander, so kann man diesen Zustand als Polymerisation bezeichnen. Doch darf dieser Satz nicht umgekehrt werden. Denn wenn nur ein Mol. für den Fundamentalbereich in Frage kommt, so könnte trotzdem noch eine Polymerisation unter Vermehrung des Symmetriehalts eines Mol. statthaben. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 1—5. Greifswald, Univ.)

BECKE.

W. Seitz, *Über die Asymmetrie der Elektronenemission an sehr dünnen Metallschichten unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen.* Es wurde die Aufladung einer mit einer metall. Schicht einseitig bedeckten Platte unter der Einw. von Röntgenstrahlen bestimmt, einmal wenn die Metallseite der Röntgenröhre zugewandt, das andere Mal wenn um 180° gedreht war. Das Plättchen war aus Celluloid oder Kohle (Kohlenstoffmembrane von 0,4 mm Dicke); die metall. Belegung (0,5—15 μ Dicke) durch kathod. Zerstäubung von Pt erzeugt. Ein anderes

Celluloidplättchen war einseitig mit 0,0006 mm starkem Blattaluminium beklebt; schließlich wurde ein 0,2 mm dickes einseitig verkupfertes Al-Blech verwendet. In allen Fällen war die Aufladung um einige (bis 31) % größer, wenn die Metallseite der Strahlungsquelle abgewandt war. Der Effekt scheint um so deutlicher zu sein, je dicker der metall. Belag ist. (Ann. der Physik [4] 73. 182—89.) B.

J. S. Townsend und V. A. Bailey, *Die Bewegung von Elektronen im Helium*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 44. 1033. 1147; C. 1923. III. 1194. 1251.) Vf. bestimmen mit einer schon früher beschriebenen Versuchsanordnung die freie Weglänge von Elektronen im He, indem sie die Elektronengeschwindigkeit in Richtung eines elektr. Feldes in Abhängigkeit von der Feldstärke desselben u. vom Gasdruck messen. Außerdem wird das Verhältnis der Energie der Elektronenbewegung zur Bewegungsenergie der gleichen Anzahl von Molekülen eines Gases bei 15° bestimmt. Bei 1 mm Druck ist die freie Weglänge der Elektronen $5 \cdot 10^{-2}$ cm bei einer Geschwindigkeit von $5-14 \cdot 10^7$ cm/sec, steigt aber bei $1,5-5 \cdot 10^7$ cm/sec Geschwindigkeit auf $9 \cdot 10^{-2}$ cm an. In He ist sie annähernd doppelt so groß als in H₂. Bei dem Zusammenstoß eines Elektrons mit einem He-Atom ist der Energieverlust für Geschwindigkeiten von $2 \cdot 10^7-10^8$ fast konstant u. wächst bei größeren Geschwindigkeiten infolge beginnender Ionisation. (Philos. Magazine [6] 46. 657—64. 1923. Oxford.)

BECKER.

B. Seeliger und I. Schmekel, *Über die normale kathodische Stromdichte der Glimmentladung*. Es wurde mittels einer Sonde (0,1 mm starker Pt-Draht) das Potentialgefälle um eine kugelförmige Kathode (Al, Fe, Cu, Sn; 0,5—1,5 cm Radien) bestimmt u. die Abhängigkeit der Spannung zwischen der Kathode u. dem Glimmsaum von der Stromstärke ermittelt. Bei der Zunahme der letzten bleibt die Spannung zunächst konstant, solange die Kugel nicht mit der sichtbaren Entladung vollkommen umhüllt ist; bei weiterem Anwachsen des Stromes steigt die Spannung rasch. Die n. Stromdichte (im ersten Teil der Kurve) nimmt mit zunehmendem Kugelradius ab, mit zunehmendem Gasdruck zu. In demselben Gas an verschiedenen Kathoden ist sie um so kleiner, je größer der n. Kathodenfall ist; an derselben Kathode in verschiedenen Gasen steigt sie mit wachsendem Kathodenfall. Die Temp. der Kathode steigt mit dem Gasdruck (1—5 mm Hg). (Ann. der Physik [4] 73. 249—65. Greifswald.)

BIKERMAN.

Marshall Holmes, *Ein neues Phänomen*. Beobachtet man in einem Polarimeter, unter dem sich ein starker Elektromagnet befindet, eine opt. inakt. Glycerinlg. so wird beim Einschalten des Stromes ein Teil des einheitlich hellen Feldes magnet. Rotation verdunkelt. Vf. hat bei der Glycerinlg. ferner festgestellt, daß zunächst die Feldverdunkelung verschwindet, dann aber wiederkehrt, u. zwar ist dann Hell u. Dunkel vertauscht. Die Erscheinung dauert etwa 1—1,5 Sek. Fl. mit geringer Viscosität geben die Erscheinung nicht, wohl aber Lsgg. von verschiedenen Stoffen (Citronensäure) in Glycerin mit fast der gleichen Viscosität, ferner wss. schwach mit Essigsäure angesäuerte Pb-Acetalg. (Philos. Magazine [6.] 46. 335—36. 1923. Univ. Belfast.)

RASZFELD.

C. G. Barkla, *Das „J“-Phänomen und die X-Strahlenstreuung*. In Hinsicht auf die Verss. COMPTONS (S. 395) weist Vf. darauf hin, daß ähnliche experimentelle Ergebnisse von ihm schon vor 20 Jahren erzielt wurden, u. er bespricht die Zusammenhänge der von ihm als „J“-Strahlung bezeichneten Erscheinung mit der Wellenlängenänderung bei der Streuung von Röntgenstrahlen. (Nature 112. 723 bis 724. 1923. Edinburgh, Univ.)

BECKER.

M. und L. de Broglie, *Über die experimentelle Bestätigung der Wege der bei Diffusion von X-Strahlen freigemachten Elektronen, die von Compton und Debye vorhergesehen wurden*. Erörterung der Möglichkeit, den besagten Effekt experimentell zu verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 383—84.)

BIKERMAN.

Hans Bartels, *Intensitätsverteilung, Termfolge und Anregungsfunktion bei den Alkalispektren*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 15. 169; C. 1923. III. 977.) Vf. versucht durch folgende 2 Annahmen eine Beziehung zwischen der Anregungsfunktion der einzelnen Energiestufe u. dem Termsystem des betreffenden Atoms herzustellen: 1. Zusammenstöße zwischen Atomen u. Elektronen bestimmter Voltgeschwindigkeit verlaufen entweder elast. oder unter Anregung des Energieniveaus, bei dem das Elektron die meiste Energie verliert. 2. Bei der Anregung durch Elektronenstoß gelten die gleichen Auswahlprinzipien für die Azimutalquantenzahlen wie bei der Emission. — Diese Vorstellungen werden dazu benützt, um das Intensitätsverhältnis zwischen der I. u. II. Nebenserie der Alkalimetalle abzuleiten, denn hier hängt der Intensitätsabfall nur mit dem von Term zu Term kleiner werdenden Anregungsintervall u. der von Term zu Term wachsenden Anzahl der Übergangsmöglichkeiten zusammen. Denn die Verteilung der Elektronengeschwindigkeit kann hier keinen wesentlichen Einfluß auf die Anregungshäufigkeit aufeinander folgender Terme haben, da bei diesem die Voltzahlen nur um einige Hundertstel Volt differieren. Andere Verhältnisse ergeben sich für die niederen Serienglieder, weshalb für diese keine allgemein gültigen Folgerungen abgeleitet werden können. (Ztschr. f. Physik 20. 398—412. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

BECKER.

Miguel A. Catalán, *Das System von Quartetten im Spektrum des neutralen Scandiumatoms und die Klassifikation nach dem periodischen System*. (Vgl. S. 126. 857). Der Sommerfeldsche Verschiebungs- u. Wechselsatz kann nach neueren Experimentalergebnissen an den neutralen Atomen von K bis Fe ($Z = 19$ bis 26) geprüft werden. K bildet Dubletts; Ca Singulettts u. Triplettts; Sc Dubletts u. Quartetts, wie ausführlich dargelegt wird; doch ist der Zeemaneffekt für das Spektrum noch nicht bekannt; Ti bildet Triplettts u. Quartetts, wie nach neueren Daten ausführlich gezeigt wird; V scheint Quartetts u. Sextetts zu bilden; Cr Quintetts u. Septetts; Mn Quartetts, Sextetts u. Oktetts; Fe Triplettts u. Quintetts. Stets treten nur gerade oder ungerade Formen auf, niemals beide nebeneinander. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 464—80. 1923. Madrid, Lab. de Invest. Fis.)

W. A. ROTH.

C. C. Kiess, *Messungen von Wellenlängen in den Bogenspektren von Gadolinium und Dysprosium*. Die Messungen erstrecken sich auf das Gebiet von etwa 5500 Å. (im Grün) bis in das Infrarot. Die Spektrogramme von sehr reinem Gd_2O_3 u. $Dy_2(C_2O_4)_3$ wurden mit dem großen Konkavgitter des Bureau of Standards aufgenommen, außerdem wurden mehrere von EDER herrührende Spektrogramme von Gd- u. Dy-Salzen benutzt. Die Wellenlängendaten bestätigen die hinsichtlich der Reinheit der untersuchten Verb. gemachten Angaben u. geben eine genaue Beschreibung von bisher nur unvollkommen untersuchten Spektralgebieten. Die beiden Tabellen enthalten etwa 950 Angaben über Linien im Spektrum des Gd u. etwa 800 über Linien in dem des Dy. Zwei frühere Abhandlungen enthalten ähnliche Angaben für Y, La u. Ce. (Scientific Paper of the Bur. of Standards Nr. 466. Ref. Journ. Franklin Inst. 195. 702—3. 1923.)

BÖTTGER.

W. Gross, *Über eine Versuchsanordnung bei der photographischen Aufnahme von Absorptionsspektren im Ultraviolett*. Vf. mißt die ultravioletten Absorptionsspektren von $Cu(ClO_4)_2$, $Cu(ClO_3)_2$, $CuSeO_4$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, indem er eine Versuchsanordnung benutzt, welche gestattet, zwei Spektren unter den gleichen Bedingungen auf dieselbe Platte aufzunehmen. Mit Hilfe von 2 total reflektierenden kleinen Quarzprismen werden diese von zwei seitlichen, in gleicher Entfernung stehenden Funkenstreifen nach dem Durchgang durch die beiden mit dem Versuchslagg. angefüllten Röhren gleichzeitig übereinander photographiert. Als Vergleichsobjekt für sämtliche Lagg. benutzt Vf. das $CuClO_4$, da dieses als einziges Cu-Salz dem Beerschen Gesetz vollkommen gehorcht. Die anderen Verb.

zeigen erst bei einer Konz. von 0,0001-n. opt. Konstanz, während bei höheren Konz. die Absorption stärker ist als bei dem $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Diese Erscheinung deutet der Vf. derart, daß mit zunehmender opt. Inkonstanz dieser Salze das wachsende Bestreben des Cu parallel geht, Säureverb. koordinativ zu binden u. Komplexe zu formen. Die untersuchten Salze bilden dann die Reihe $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \rightarrow \text{CuSeO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4$. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 18—20. Leipzig, Univ.) BECKER.

M. A. Catalán; *Zeemaneffekt bei den Multipletts des Molybdäns*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1063; C. 1923. III. 8. Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 213; C. 1923. III. 605.) Vf. prüft die Klassifikation des Mo-Spektrums nach neueren Verss. über den Zeemaneffekt. Die beobachteten Effekte stimmen bis auf drei Fälle mit den berechneten innerhalb der Versuchsfehler überein; in einem von diesen Ausnahmefällen scheint ein Irrtum bei der Messung des Zeemaneffektes vorzuliegen. Die vollständige Analogie zwischen den Cr- u. Mo-Spektrum bleibt bestehen. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 527—32. 1923. Madrid, Lab. de Invest. Fis.)

W. A. ROTH.

G. P. Woronkoff und G. J. Pokrowski, *Über die selektive Reflexion des Lichtes an diffus reflektierenden Körpern*. Es wurde die diffuse Reflexion von MgO , Alexandritpapier, Ruß- u. Rhodamin-B. bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen. Abweichungen vom Lambertischen Gesetze treten bei um so kleineren Winkeln auf, je kleiner die Absorption der Substanz ist. Die Abweichungen sind stets in dem Sinne beobachtet, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes für große Reflexionswinkel wächst. Sie wird vergrößert, wenn das einfallende Licht in der Einfallsebene polarisiert ist, verringert, wenn die Polarisationssebene senkrecht steht. (Ztschr. f. Physik 20. 358—70. Moskau, Volkswirt. Inst.)

BIKERMAN.

Maurice Curie, *Einwirkung der roten und der ultraroten Strahlung auf die photolumineszierenden Substanzen*. (Vgl. S. 134.) Es wurde die Intensität der Photolumineszenz bei verschiedenen Temp. gemessen, wobei die Intensität bei Zimmertemp. als Vergleichsgröße diente. Der App. war nach BUISSON u. FABRY (Journ. de Physique et le Radium 1. 25; C. 1921. IV. 555) aufgebaut; das erregende Licht wurde von einer Hg-Lampe geliefert u. durch NiO -Glas filtrierte. — *Flußspat*: bei Zimmertemp. fluoreszierende Gattungen weisen nur eine violette Bande auf, bei tieferen (unterhalb -100°) Temp. zeigen alle Proben eine vom Rot bis zum Grün reichende Bande, die keine Abschwächung der violetten bewirkt. Die Temperaturerhöhung verringert die Emission (Kurven im Original). — Auch für zwei $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Na})$ -Proben (mit gelber bzw. orangeroter Phosphoreszenz) ist die Abnahme der Emissionsintensität beim Sinken der Temp. ebenso gering, wie für die violette Bande des CaF_2 ; zwei andere Proben (grüne bzw. violette Phosphoreszenz) haben dagegen scharfe Maxima bei mittleren Temp. $\text{ZnO}(\text{Cu})$ mit rotgrüner Fluoreszenz leuchtete schwächer bei steigender Temp. (von -150° bis $+200^\circ$). — Die violett-blaue Fluoreszenz von $\text{CaS}(\text{Bi}, \text{Na})$ ist am stärksten bei $180\text{--}200^\circ$, die des $\text{BaS}(\text{Bi}, \text{Na})$ fällt mit steigender Temp. — Die Fluoreszenz von *Willemite* ist grün, bei ca. 100° erfährt sie ein Maximum. — Ein künstlicher Rubin sendet eine scharfe rote Linie u. eine schwache rote Bande; das Maximum tritt bei ca. 250° auf; bei 430° ist die Fluoreszenz noch meßbar. — Das Verschwinden der Lumineszenz bei Erhitzung führt Vf. auf dasselbe Schema zurück, welches die Auslöschung im roten Licht erklärt (l. c.). Dementsprechend wird die Leitfähigkeit von ZnS bei Bestrahlung um so beträchtlicher erhöht, je höher die Temp. ist. — Eine elektron. Theorie der Phosphoreszenz, Fluoreszenz u. Thermolumineszenz wird entwickelt. — Nach LENARD (vgl. SCHMIDT, Ann. der Physik [4] 64. 713; C. 1921. III. 446) soll die Wellenlänge der Dauererregung, durch die Wurzel aus der DE. des Lösungsm. dividiert, für jedes phosphogene Metallatom gleich sein; bei der Beweisführung wird angenommen, daß $\text{DE} = n^2$ ist. Vf. maß die Brechungsindices n von ver-

schiedenen Erdalkalisulfiden (2,10 bis 2,15 für $\lambda = \text{ca. } 589 \mu\mu$) u. ZnS (2,35 für $\lambda = \text{ca. } 630 \mu\mu$); die gefundenen Werte sind mit der Lenardschen Theorie „absoluter Wellenlänge“ unvereinbar. (Journ. de Chim. physique 20. 437–63. 1923.) BI.

G. Athanasiu, *Durch Licht hervorgerufene elektromotorische Kräfte in Metallen, die in Lösungen ihrer Salze eintauchen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 214; C. 1923. I. 1001.) Es wurden aus 2 qcm großen Pt- u. Ag-Platten u. aus 10 qcm großen Hg-, Pb-, Ni-, Cu-, Cd- u. Zn-Elektroden, die in 0,25-n. Lsgg. ihrer Salze eintauchten, Zellen (mit gleichen Elektroden) aufgebaut u. eine der Elektroden jeder Zelle mit Quarz-Hg-Lampe belichtet. Hg, Pt u. Pb geben keine EK. nach 15 Sek. Bestrahlung. Cu, Ag u. Cd werden negativ, Ni u. Zn positiv. Die Empfindlichkeit dieser Aktinometer nimmt mit der Zeit zu, wobei die Cu-Elektroden sich mit einem rotbraunen Nd., die Cd-Platten mit einem grauen Nd. bedecken. Auch die durch ultraviolettes Licht erzeugte EK. der Kette $\text{Cu} | \text{ZnSO}_4 | \text{Cu}$ wächst mit der Zeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 386–88.) BIKERMAN.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Robert Müller, Franz Hölzl, Werner Knaus, Franz Planiszig u. Konrad Pretz, *Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen.* IV. Mitteilung. *Versuche zur Abscheidung einiger Erdalkali- und Erdmetalle aus wasserfreiem Pyridin.* (III. vgl. R. MÜLLER, HÖLZL, PONTONI u. WINTERSTEINER, Monatshefte f. Chemie 43. 419; C. 1923. I. 1473.) Vff. berichten über die Verss. zur *Abscheidung von Mg, Ca, Zn, Cd, Be, Al u. Ce.*

Nach Verss. mit F. Hölzl u. K. Pretz erfolgt die Abscheidung des Mg aus einer MgBr_2 -Lsg. in Pyridin an einer Pt-Elektrode bei 18° erst bei höheren u. bei 60° bei noch höheren Stromdichten, da Mg leicht mit Pyridin reagiert. Nach dem Eintreten der Mg-Abscheidung tritt an der Kathode Gasentwicklung auf. Das abgeschiedene Mg wird als grauer Überzug sichtbar, welcher mit HCl H entwickelt. Gemäß den Messungen der Potentiale von MgHg_2 in Pyridin von R. MÜLLER u. W. KNAUS (S. 874) erfolgt die Abscheidung von Mg an einer Hg-Elektrode bei einem höheren Potential. Während der Elektrolyse bildet sich an der Hg-Oberfläche eine Haut, die durch fortdauerndes Klopfen an der Gefäßwand entfernt werden muß.

Nach den Verss. mit W. Knaus ist zwar die Abscheidung des Ca aus einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. möglich, doch wird sie bald durch eine Haut einer Ca-Pyridinverb. — selbst nach sorgfältigstem Trocknen des Pyridins — verhindert. Durch Temp.-Erniedrigung wird die Rk. bedeutend gehemmt. Verss. mit BaJ_2 verliefen ergebnislos. Nach den Verss. mit F. Planiszig gelingt die Abscheidung von Zn aus einer ZnJ_2 -Lsg. ziemlich gut. Die Verss. zur Abscheidung von Zn sowie Cd aus einer ZnBr_2 - bzw. CdJ_2 -Lsg. ergeben keine Resultate.

Die Verss. mit K. Pretz zur Abscheidung von Be u. mit F. Hölzl zur Abscheidung von Al, Ce aus einer BeBr_2 -, AlJ_3 -, AlBr_3 - bzw. CeCl_3 -Lsg. zeigen, daß die Abscheidungen an einer Pt-, Hg-Kathode nicht möglich sind. Diagramme veranschaulichen den Verlauf der anod. sowie kathod. Potentiale bei Stromdurchgang. Die Resultate sind aus Tabellen u. Diagrammen im Original zu entnehmen. (Monatshefte f. Chemie 44. 219–36. 1923. Graz, Univ.) BEHRENDT.

Robert Müller, Reinhold Hönig und Anton Konetschnigg, *Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen.* V. Mitteilung. *Versuche zur elektrolytischen Abscheidung einiger Schwermetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über die *Abscheidung von Cu, Mn, Fe* aus gesätt. CuJ -, MnCl_2 - u. FeBr_2 -Lsgg. Der Bodenkörper der gesätt. CuJ -Lsg. besteht aus einem Cu-Pyridinat, gelbe Krystalle. Das Pyridinat von MnCl_2 in wasserfreiem Pyridin ist weiß. Cu zeigt in Pyridin ein weit unedleres Potential als in W. Zunächst wird Cu^{++} aus Spuren CuJ_2 zu Cu^+ reduziert. An der Anode scheidet sich ein grüner

Nd. (Cuproverb.) ab. Der kathod. Nd. ist rötlich schwammig u. nicht festhaftend. Beim Mn unterscheidet sich der Verlauf des ersten Vers. wesentlich von den folgenden. Vf. nehmen an, daß an der noch ganz glatten Pt-Elektrode sich Mn abgeschieden hat, das dann eine Legierung mit Pt eingegangen ist. Bei allen weiteren Verss. zeigt sich an der nunmehr aufgerauhten Platinkathode ein ganz niedriges Potential, so daß eine Abscheidung von Mn nicht mehr eintritt. Bei der Abscheidung von Fe zeigen sich bei höheren Stromdichten Unregelmäßigkeiten, die vielleicht auf eine Passivierung des Fe zurückzuführen sind. Die Kathode zeigt nach der Elektrolyse einen grauen Beschlag, der sich nur sehr schwer in verd. HCl u. HNO₃ löst. Die Elektrodenpotentiale u. Resultate sind in Diagrammen u. Tabellen zusammengestellt. (Monatshette f. Chemie 44. 237—45. 1923. Graz, Univ.)

BEHRENDT.

Max Wien, *Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte bei sehr hohen Feldstärken*. (Kurzes Ref. nach Physikal. Ztschr. 23. 399 vgl. C. 1923. I. 275.) Nachzutragen sei, daß die geringen beobachteten Abweichungen von der Ionengeschwindigkeit unabhängig zu sein scheinen, was ihren Zusammenhang mit dem erwarteten Effekt ausschließt. Nach LENARD (Ann. der Physik [4] 41. 53; C. 1913. II. 211) soll die Abweichung 0,1 bis 0,2% betragen. (Ann. der Physik [4] 73. 161—81. Jena, Univ.)

BIKERMAN.

I. M. Kolthoff, *Der Einfluß von Salzen auf die Konstante der Silberbromid- und Silberelektrode*. Das früher (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 202; C. 1923. I. 530) verwandte Elektrodengefäß hat sich nicht bewährt u. ist durch das in einer Figur im Original wiedergegebene ersetzt worden. Der angegebene Wert für das absol. Normalpotential ϵ_0 von Ag 1,07167 Volt ist falsch u. durch 1,0780 V. zu ersetzen. ϵ_H damit gleich 0,801 V. (18°). Die Formel für den Silberexponenten: $-\log [Ag'] = p_{Ag} = (1,0780 - \pi)/0,05768$ (18°), wo π das auf die absol. Null-elektrode bezogene Potential ist, gibt für Ag-Konz. von 0,005—0,1-n. sehr gute Werte, bei verdünnteren Lsgg. treten Abweichungen von den aus dem Leitvermögen berechneten Werten auf. Zusatz von verd. Lsg. von Essigsäure, KNO₃, HNO₃, Ba(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, also ein- u. mehrwertiger Kationen hat keinen Einfluß auf die Konstante.

Bei der Silber-Silberbromidelektrode ist für die Konstante 0,3570 statt 0,34852 zu setzen. Nach $-\log [Br'] = p_{Br} = (\pi - 0,3570)/0,05768$ (18°) erhält man für Bromidkonz. zwischen 0,002—0,1-n. gut brauchbare Werte. Daraus läßt sich das Löslichkeitsprod. von AgBr zu $3,2 \times 10^{-18}$ berechnen. — Zusatz von KNO₃ (0,005—0,5-n.) hat keinen Einfluß auf p_{Br} ; Na₂SO₄ u. K₂SO₄ in Konz. >0,005 erhöhen den Wert von p_{Br} , das Ag wird somit edler; K₃[Fe(CN)₆] wirkt im gleichen Sinne, aber viel stärker; vielleicht indem es die Elektrode oxydiert. — Rk. nach $3AgBr + [Fe(CN)_6]''' = Ag_3[Fe(CN)_6] + 3Br'$ findet nicht statt. K₄[Fe(CN)₆] wirkt ähnlich, aber schwächer; Na Citrat u. Na-Pyrophosphat wirken nicht ein. (Ztschr. f. anorgan. u. allg. Ch. 132. 117—24. 1923. Utrecht.)

REIHLEN.

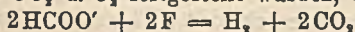
A. Thiel und W. Hammerschmidt, *Über den Zusammenhang zwischen der Überspannung des Wasserstoffs an reinen Metallen und gewissen Eigenschaften der Metalle*. (Beiträge zur Kenntnis der Überspannungserscheinungen II.) (I. vgl. THIEL u. BREUNING, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 83 329; C. 1914. I. 732.) Die Überspannung ist abhängig von der Natur des abzuschcheidenden Stoffes, der Elektrode, des Elektrolyten, der Stromdichte u. der Temp. Untersucht wird der Einfluß der Elektrode; die Stromdichte wird möglichst gering gewählt, der Elektrolyt enthält als Kationen nur H⁺ u. solche des untersuchten Metalls. Gemessen wird das Elektrodenpotential, bei dem an einer wasserstoffgesätt. Elektrode die Gasentw. eben aufhört, bezogen auf das Potential einer „ruhenden“ H-Elektrode im gleichen Elek-

trolyten. Einzelheiten im Original. Als Elektrodenmaterial wurden die Elemente elektrolyt. wenn möglich auf Elektroden desselben Materials niedergeschlagen. War dies nicht möglich, so erfolgte die Niederschlagung auf mindestens 2 verschiedenen Metallen, z. B. Pt u. Ag: Waren die Ndd. dicht, so mußten beide Elektroden das gleiche Potential ergeben.

Neu bestimmte Werte der Überspannung in Volt bei 25°: Pt 0,000002 ± 0,000001; Ru 0,00043 ± 0,00003; Os 0,00148 ± 0,00006; Ir 0,00255 ± 0,00007; Rh 0,004 ± 0,002; Co 0,067 ± 0,007; V 0,1352 ± 0,0006; Ni 0,1375 ± 0,0002; W 0,157 ± 0,015; Mo 0,168 ± 0,003; Cr 0,182 ± 0,004; Cu 0,19 ± 0,03; Si 0,192 ± 0,002; Sb 0,233 ± 0,008; Ti 0,236 ± 0,009; Al 0,256 ± 0,006; As 0,369 ± 0,014; Mn 0,37 ± 0,03; Th 0,38 ± 0,01; Bi 0,388 ± 0,004; Ta 0,39 ± 0,02; Cd 0,392 ± 0,002; Sn 0,401 ± 0,001; Pb 0,402 ± 0,004; Zn 0,482 ± 0,002; Tl 0,538 ± 0,006; Hg 0,570 ± 0,003. Ältere Werte für Al, Cd, Sn, Pb, Zn u. Hg sind damit überholt. — Elemente mit geringer Überspannung stehen in der 8., 1. u. 6. Gruppe des period. Systems, solche mit hoher in der 4., 3. u. 2. Gruppe. Mn u. V fallen aus dieser Reihenfolge heraus, waren aber beide vermutlich nicht rein. Für die „Löslichkeitstheorie“ von NERNST (geringe Überspannung als Folge hoher Löslichkeit des H in der Elektrode) spricht zwar das Verh. von Pd, Ni, Fe, nicht aber das von Pt u. Au u. ganz besonders nicht das des Ta, das bei sehr großem Lösungsvermögen hohe Überspannung zeigt. Damit ist die Löslichkeitstheorie widerlegt.

Löslichkeit von H in kompakten Metallen bei Zimmertemp.: Blanke Drähte, im Hochvakuum elektr. geglüht u. gasfrei gemacht, kathod. in verd. H₂SO₄ mit H beladen, durch Abreiben getrocknet u. sofort in mit N gefüllte Capillaren so eingeschmolzen, daß die Enden eben herausragen, wurden elektr. langsam geschmolzen u. der entwickelte H gemessen. Ein Vol. Metall nahm so folgende Volumina H₂ auf: Ta 340, Pd 130, Fe 34–36, Pt 35, W 13, Ni 18–11, Cu 7. Beladung in NaOH ergab abweichende Werte (spurenweise Verunreinigung durch Na.) Die Werte weichen sowohl absol. wie in der Reihenfolge von den bei 200 u. 800° anderweitig erhaltenen ab, besonders bei Pt. Eine Beziehung zwischen Okklusionsvermögen besteht nicht. An ebenso vorbehandelten Drähten (100 × 0,3 mm) wurde die „Latenzzeit“ (Sekunden bis zum Auftreten der ersten H-Bläschen) bei 2,1 · 10⁻⁴ Amp. gemessen. Pt 12, Pd 14, Ag 20, Ni 25, Cu 40, Ta 60. Sie folgt der Überspannung, nicht dem Okklusionsvermögen. Die Ergebnisse sprechen für die Theorie von TAFEL (Ztschr. f. physik. Ch. 34. 200; C. 1900. II. 411) nach der die Überspannung auf der katalyt. Beeinflussung der Rk. 2H = H₂ durch das Elektrodenmaterial beruht. Die Rk. spielt sich wahrscheinlich nur an der Grenzfläche Metall-elektrolyt ab. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 15–35. 1923. Marburg.) REIHLEN.

Erich Müller, *Die elektrolytische Oxydation der Ameisensäure*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 35. 689; C. 1923. I. 1012.) Die Verss. des Vf. hatten zum Ziel festzustellen, ob bei der elektrolyt. Oxydation der Ameisensäure, als deren Anodenprodd. bisher nur CO₂ u. O₂ festgestellt wurden, die der Gleichung:



entsprechende B. von gasförmigem H₂ erreichbar sei. Dies gelang zwar nicht, doch führten die Verss. bei Verwendung verschiedener Metalle als Anoden zu einer weitgehenden Klärung des anod. Reaktionsmechanismus. — Das Elektrolytiergefäß bestand aus einer U-förmigen Glasröhre, in deren Schenkel sich die Elektroden befanden. Als Kathode wurde stets Pt verwandt, als Anode das zur Unters. bestimmte Metall, bezw. Pt mit einem Überzug dieses Metalls. Es wurden Verss. in saurer, alkal. u. neutraler Lsg. ausgeführt. In saurer Lsg. steigt die Stromstärke bei 0,1 Volt an, erhebt sich zu einem Maximum, um dann plötzlich rasch abzufallen u. abermals anzusteigen. Bei dem jeweiligen Anstieg entwickeln sich feine Gas-

bläschen, die analysiert wurden. Man kann aus den graph. Darst. der Strompotentialkurven deutlich 2 Vorgänge unterscheiden: einen bei niedrigem u. einen anderen bei hohem Potential. Bei der Rhodiumelektrode liegen die Verhältnisse besonders übersichtlich, um eine Erklärung des Kurvenverlaufs zu ermöglichen. Die Stromstärke wächst bei zunächst kleinem Reaktionswiderstand u. fällt nach dem Maximum schlagartig ab, was einer Vermehrung des Reaktionswiderstands zuzuschreiben ist. Um die Reaktionsgeschwindigkeit auf den Wert des ersten Vorgangs zu bringen (die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Vorgänge bei verschiedenem Potential sind, wie aus dem gleichen Bruttoverlauf der Rkk. hervorgeht, gleich), muß das Potential der Anode gesteigert werden.

Vf. nimmt folgenden Verlauf der Rk. als möglich an: $\text{HC}\llcorner_{\text{O}} + \text{F} = \text{HC}\llcorner_{\text{O}};$

durch das Anodenmetall zerfällt dieser Oxykörper gemäß: $\text{HC}\llcorner_{\text{O}} = \text{H} + \text{CO}_2;$ der H wird aber nicht, wie Vf. früher annahm, frei, sondern sofort zum H-Ion aufgeladen. Der plötzliche Abfall der Stromstärke ist bedingt durch eine Bedeckung der Anode mit Oxyd. Der Reaktionsweg zum freien H ist nur möglich, wenn der nach dem 1. Vorgang entstehende Oxykörper durch das Metall zerstört wird. Dem Anodenmetall kommen daher 2 verschiedene Wrkgg. zu: eine den Oxykörper zerstörende u. eine den H aufladende Wrkg. Da die ladende Wrkg. größer ist als die destruktive, geht aus diesem Verhältnis hervor, daß kein freier H entstehen kann. Diese Beziehungen werden durch Vergleiche mit analogen Vorgängen beim Formaldehyd u. bei Verwendung von Cu- u. Ir-Elektroden übersichtlich klargelegt. Wie für die destruktive Eigenschaft des Metalls eine Erklärung der katalyt. Zers. des Oxykörpers u. der Aufladung des H-Ions vorliegt, kann wohl auch für das Oxyd in höherem Potentialgebiet u. bei Verwendung geeigneter anderer Metalle eine katalyt. Beeinflussung angenommen werden, die eine Entw. von freiem H begünstigt. Derartige Verss. mit Os, das dafür geeignet schien, als Anode konnten aber nicht durchgeführt werden. Die Verss. ließen auch eine Erklärung des Zustands O₂-entwickelnder Anoden aus unangreifbarem Metall herbeiführen. Demnach sind diese Elektroden keine Metall- sondern Oxydelektroden, wenn man nicht statt der Bedeckung mit Oxyd eine Sättigung mit gelöstem O₂ annehmen will. Verss. mit Pd ließen erkennen, daß diesem Metall eine destruktive Wrkg. im eigentlichen Sinne nicht zukommt, wohl aber die Fähigkeit, H zu lösen. H wird durch Pd aus obiger ersten Gleichung auf der rechten Seite herausgenommen, wodurch die Rk. von links nach rechts verlaufen muß bei Erhöhung der Konz. des Oxykörpers, der dann ohne katalyt. Einfluß des Pd zerfallen kann. Palladiniertes Pd nahm während der anod. Polarisation tatsächlich durch Vers. nachgewiesene Mengen H auf. Auch bei Rh konnten in tiefem Potentialgebiet geringe Mengen H nachgewiesen werden, die jedoch zu gering sind, um sichere Schlüsse ziehen zu können. — Die Verss. ergaben zwar mit Deutlichkeit, daß die Oxydation auf 2 verschiedenen Wegen vor sich gehen kann — bei Ggw. von Metall u. niedrigem Potential u. bei Ggw. von oxydiertem Metall u. demgemäß höherem Potential; die B. von freiem H konnte aber nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 264—74. 1923. Dresden.)

HORST.

Nelson W. Taylor, *Die Aktivitäten von Zink, Cadmium, Zinn, Blei und Wismut in ihren binären flüssigen Gemischen.* (Vgl. HILDEBRAND, HOGNESS u. TAYLOR, S. 852.) Die EKK. der Ketten — Metall | geschmolzenes Salz | Legierung + wurden für die Systeme Zn-Cd, Zn-Sn, Cd-Sn, Cd-Pb u. Cd-Bi über den ganzen Konz.-Bereich bei Temp. zwischen 400 u. 600° gemessen. Der App. war ähnlich dem von RICHARDS u. DANIELS (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1732; C. 1920. I. 814) angegebene. Bei den Zn-haltigen Legierungen diente als Elektrolyt das eutekt.

Gemisch von KCl u. LiCl mit Zusatz von ZnCl₂; analog wurde bei den Cd-Legierungen verfahren, da die Schmelzen der reinen Salze die Elektroden angriffen u. daher keine konstanten Werte erhalten werden konnten. Alle Legierungen zeigten Abweichungen vom Raoultischen Gesetz, es wurden glatte Aktivitätskurven erhalten, mit Ausnahme des Systems Cd-Bi, wo sich aus der Gefrierpunktskurve die Existenz einer schwachen Verb. Cd₃Bi₂ ergab. Aus den Aktivitäten wurden weiter die Lösungswärmen der Metalle ineinander berechnet. Die Ergebnisse sind geeignet, HILDEBRANDS Theorie vom inneren Druck zu stützen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2865—90. 1923. Berkeley [Cal.], Univ.)

HERTER.

J. W. Corran, *Der Einfluß von Saccharose auf die Aktivität gewisser Ionen*. In einer früheren Arbeit (vgl. CORRAN u. LEWIS, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1673; C. 1923. I. 715) wurde gezeigt, daß die Aktivitäten von K- u. Cl-Ionen in KCl-Lsgg., denen Zuckerlsgg. verschiedener Konz. zugefügt wurden, bei Konz. bis 50% Zucker eine Zunahme zeigten, die auf die Löslichkeit der Ionen im Hydratationswasser der Saccharose zurückgeführt wurden. Bei Konz. von 60 bis 70% Zucker waren die beobachteten Aktivitäten geringer als die berechneten. Die damalige Vermutung, daß diese Erscheinung auf eine Änderung der Überföhrungszahl der K-Ionen zurückgeführt werden könnte, wurde jetzt experimentell bestätigt. Mittels der Kette Ag | AgCl | KCl | K_xHg | KCl + Saccharose | AgCl | Ag wurden die Aktivitäten nach der vorigen Methode bestimmt u. gefunden, daß bei dieser Kette der Unterschied zwischen berechneten u. gefundenen Aktivitäten auch bei höheren Konz. verschwindet. Die Best. der Überföhrungszahl der K-Ionen mit Hilfe derselben Kette ergab, daß sie bis 50% Saccharose prakt. konstant ist (Mittel von 0—50% Saccharose 0,499), daß aber bei höherer Konz. eine Zunahme stattfindet (60% Saccharose = 0,511; 70% = 0,527). — Messungen der Aktivität von BaCl₂ mittels der Kette Ag | AgCl | BaCl₂ | Ba_xHg | BaCl₂ + Saccharose | AgCl | Ag zeigten dieselbe Zunahme wie KCl-Lsgg., es muß daher das Ba-Ion ebenso wie K- u. Cl-Ion im Hydratationswasser der Saccharose l. sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1627—36. 1923. Liverpool, Univ.)

HABERLAND.

Michele Giua, *Einige Erstarrungskurven binärer Systeme*. Berichtigung einer von BELL u. HERTY jr. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 1124; C. 1921. I. 284) nicht richtig wiedergegebenen Auffassung des Vfs. über den Erstarrungspunkt binärer Systeme. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1725—27. 1923. Turin, Polytechn. Inst.)

HABERLAND.

James M. Bell, *Erwiderung auf vorstehende Mitteilung*. Vf. führt seinen Irrtum auf GIUAS ungenaue Bezeichnung der Temp. zurück. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1727. 1923. Chapel Hill [Nord-Carol.], Univ.)

HABERLAND.

Jean Timmermans, *Untersuchungen über die Erstarrungstemperatur organischer Verbindungen*. III. *Konvergenzgesetz der Schmelzpunkttemperaturen in den homologen Reihen*. (II. vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 334; C. 1914. I. 618; IV. vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 62; C. 1921. III. 287.) Der F. der höheren Glieder aller homologen Reihen strebt einer gemeinsamen Grenze zu (117°). Vf. hat für verschiedene organ. Verb. mit wachsender C-Kette die FF. beobachtet u. diese als Ordinaten, die Größe $1/n \cdot 10^8$ (n = Anzahl der C-Atome in einer n-KW-stoffkette) als Abszissen aufgetragen. Die Ketten mit weniger als 4 C-Atomen blieben unberücksichtigt wegen dort zu beobachtender Anomalien. Man gelangt so zu einer Reihe von Kurven, die sich alle in einem Punkte (117°) treffen. Das Gesetz darf nicht auf Seitenketten ausgedehnt werden, u. die Nummerierung der C-Atome betrifft stets nur die n. Kette. Alle Reste im Mol. werden als charakterist. Radikale unberücksichtigt gelassen (Benzolkern). So betrachtet man Toluol als Glied der Reihe C₁. Der Verlauf der Kurven ist ein auffallend ähnlicher, von rechts nach links ansteigend bis zum Schnittpunkt 117°. Besonders zutreffend ist

das Gesetz für die Reihen, deren erste Glieder sehr verschiedenen u. tiefen F. haben, wie z. B. *Paraffine, Fettsäuren, Nitrile, Ketone, Alkohole, Amine*. In einigen Fällen (amidierte Säuren) ist der F. der ersten Glieder höher als 117° u. erniedrigt sich erst bei wachsender Kette, oder wenn er wenig höher als 117° ist, fällt er bei steigender C-Zahl rasch unter 117°, um nach kurzem Verweilen langsam zu der gemeinsamen Temp. aufzusteigen (*Amidoxime der Fettsäuren*). Für die *Amide der Fettsäuren*, die *monoalkylierten Harnstoff-* u. *Thioharnstoffderivate* wird die Beobachtung gemacht, daß schon in den ersten Gliedern die Temp. 117° erreicht wird u. die Verbb. mit höherer Gliederzahl sich um diesen Punkt gruppieren. Bei starker Differenz des F. zwischen paaren u. unpaaren Gliedern der gleichen Reihe werden verschiedene Kurvenbilder erhalten (siehe Diagramm im Original). Eine allgemeine Formel, die den Wechsel des F. in den homologen Reihen vorher zu bestimmen erlaubt, konnte Vf. nicht aufstellen; er verweist nur auf die Bemühungen anderer Forscher in dieser Richtung vor ihm, denen aber die Erkenntnis des vom Vf. entdeckten Gesetzes verborgen geblieben scheint. Auch vom Standpunkt der physikal., physikal.-chem. u. strukturellen Betrachtung findet das Gesetz seine Erklärung. Für die höheren Homologen sind physikal. Konstanten keine genügende Kriterien mehr zur genauen Unterscheidung. Durch die neue Regel können bislang unbekannte oder in die Literatur falsch aufgenommene FF. kontrolliert werden. Vf. gibt hierfür Beispiele. Es werden ferner die Reihen aufgeführt, die dem Gesetze nicht gehorchen: Verbb., die ein saures u. bas. Radikal enthalten, die 2mal die Amidgruppe oder eine analoge Gruppe im Mol. tragen, ferner die Amide der Oxyssäuren. Diese Anomalien werden hervorgerufen u. beeinflußt von der Stabilität des Mol., u. es ist an verschiedenen Beispielen im Original erwiesen, daß eine Anhäufung saurer u. bas. Radikale im Mol. bei beträchtlicher Steigerung des F. die Stabilität des Mol. vermindert. Man gelangt daher bei derartigen Verbb. nicht zur Kenntnis der wahren FF.; doch könnte man den wahren F. erreichen, indem man z. B. durch Ersatz der H in NH₂ durch CH₃ zu stabileren Verbb. gelangt, die dann erneut das Konvergenzgesetz bzgl. des F. beweisen. Die dem Gesetz nicht gehorchenden Verbb. sind solche, die beim Erhitzen ihren stabilen Zustand einbüßen, dissoziieren, ohne den wahren F. gezeigt zu haben. Bei der Anwendung des Gesetzes ist daher die molekulare Struktur der Verbb. zu berücksichtigen, welche die Abweichungen des sonst für höhere Glieder einwandfrei zutreffenden Gesetzes bedingen kann. Bzgl. der zahlreichen Beispiele muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 392–402. 1919.)

HORST.

D. H. Scott, *Bestimmung der Dampfdrucke von Caesium und Rubidium und Berechnung ihrer chemischen Konstanten*. Vf. mißt die Dampfdrucke von fl. Cs u. Rb zwischen 50 u. 130° mit Hilfe des Haberschen Quarzfadenmanometers (vgl. HABER u. KERSCHBAUM, Ztschr. f. Elektrochem. 20. 296; C. 1914. II. 380). Die Resultate lassen sich durch folgende Formeln wiedergeben:

$$\text{Rb: } \log p_{\text{mm}} = 7,331 - 4209/T; \quad \text{Cs: } \log p_{\text{mm}} = 7,256 - 3753/T.$$

Die Verdampfungswärme des festen Kondensats am absol. Nullpunkt wird für Rb zu 20050 cal., für Cs zu 17900 cal. berechnet. Dabei wird das βv des festen Kondensats aus der Lindemannschen Schmelzpunktsformel gewonnen (Rb $\beta v = 68,1$, Cs $\beta v = 49,5$). Diese Werte ermöglichen jetzt ferner die Berechnung der chem. Konstante. — Es ergibt sich für Rb $C = 1,37 \pm 0,16$, für Cs $C = 1,64 \pm 0,16$. Beide Werte liegen ungefähr um 0,06 höher als der theoret. Wert, der jedoch von den Fehlergrenzen umschlossen wird. (Philos. Magazine [6] 47. 32–50.) SIMON.

R. Mollier, *Ein neues Diagramm für Dampfluftgemische*. Der Zustand eines Dampfluftgemisches ist bestimmt durch die Beziehungen der 4 veränderlichen Größen t (Temp.), i (Wärmegehalt), x (Wassergehalt von 1 kg Luft) u. φ (relative Feuchtigkeit). Während es bisher üblich war, für das Schaubild die Größen t u. i

als Koordinaten zu wählen, nimmt Vf. x u. δ als Koordinaten. An mehreren Beispielen werden die Vorteile des neuen Diagramms auseinandergesetzt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 67. 869—72. 1923. Dresden.)

NEIDHARDT.

W. K. Lewis und E. V. Murphree, *Beziehung zwischen Dampfdruck und Dampfbzusammensetzung in binären Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten*. Vf. geben eine Rechenmethode an, die es möglich macht, 1. experimentell gefundene Werte der Dampfzus. binärer Gemische mit Bestst. des Dampfdruckes zu kontrollieren u. 2. die Dampfzus. solcher Gemische aus Dampfdruckbestst. allein zu ermitteln. Sie erreichen dies durch stufenweise Integration der von DUHEM-MARGULES gegebenen thermodynam. Beziehung zwischen den Partialdrucken der Komponenten in einer binären Mischung flüchtiger Fl. bei konstanter Temp. u. der Zus. der fl. Mischung. Die Brauchbarkeit der Methode wird an vier Fällen geprüft: *Methylalkohol und W.*, *A. und W.* (nach experimentellen Daten von WREWSKY, Ztschr. f. physik. Ch. 81. 1; C. 1913. I. 5), *CS₂ und Aceton*, *CHCl₃ und Aceton* (nach Unterss. von ZAWIDSKI, Ztschr. f. physik. Ch. 35. 164; C. 1900. II. 1005). — Die Rechnung ist, wenn man ihre Technik einmal beherrscht, leicht ausführbar, besonders da die unbekannte Dampfzus. leicht geschätzt werden kann; 10—12 Punkte einer Kurve lassen sich in wenigen Stdn. berechnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1—7. Cambridge [Mass.].)

MUGDAN.

B. Fricke und W. Blencke, *Über das Wachsen von frei schwebenden Gasblasen in mit demselben Gase übersättigten Flüssigkeiten*. (Vgl. FRICKE, Ztschr. f. physik. Ch. 104. 363; C. 1923. III. 652.) Es werden einige ergänzende Verss. mitgeteilt, bei denen der mittlere Radius der CO₂-Blasen wesentlich mehr als 0,02 cm betrug. Sie bestätigten die in der vorigen Arbeit festgestellten Zusammenhänge zwischen Blasenwachstum u. Weglänge. Zur Nachprüfung der Formel von ALLENS wurden einige Verss. über die Geschwindigkeit von Luftbläschen in luftgesätt. W. ausgeführt. Ein Versehen bei der Berechnung der Überschußkonz. C, sowie ein Druckfehler in der früheren Arbeit wird verbessert. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 136—39. 1923.)

BÖTTGER.

A₃. Kolloidchemie.

J. H. Frydlander, *Die Wissenschaft und Technik der Kolloide nach den modernen Theorien*. Geht man bis zur Elektronik, so hört der Streit auf, ob eine Reihe kolloidchem. Vorgänge mehr ins Gebiet der Physik oder der Chemie gehört. Die Einw. von Gerbstoffen oder Farbstoffen auf Haut- oder Textilfasern erfolgt nicht nach stöchiometr. Verhältnissen. Aber sie werden derart festgehalten, daß wahrscheinlich auf die anfängliche Adsorption eine chem. Bindung folgt. Bei einigen Systemen der Kolloidchemie macht es Schwierigkeit, so hochmolekulare Stoffe wie Hämoglobin unterzubringen. Denn sie können sowohl zu den molekular-dispersen wie zu den kolloiden Lsgg. zählen. (Rev. des produits chim. 26. 789 bis 793. 1923.)

LIESEGANG.

G. Weißenberger, *Über die Bedeutung der Kolloidforschung für die chemische Industrie*. Kurze Zusammenfassung der bekannten Tatsachen der Glasfärbung der kolloiden Metalle, der Erhärtungsvorgänge des Gipses, der Herst. von Trockenelementen mit Gallerten usw. (Mittel. „Staatl.“ Techn. Versuchsamt 12. 55—58. 1923. Wien.)

LIESEGANG.

A. Gutbier (nach Versuchen von A. Fiechtl), *Zur Kenntnis des kolloiden Selens*. Dampft man Lsgg. von 1 Mol. SeO₂ u. 1 Mol. Traubenzucker auf dem Wasserbad ein u. fügt dem rötlich gewordenen Sirup in längeren Zwischenräumen Tropfen konz. Ammoniaks zu, so wird der Hauptteil des Se, jedoch nicht alles, in eine kolloide Lsg. übergeführt, wenn man das abgekühlte Bk.-Gemisch mit k. W. verrührt. Filtration trennt die zu groben Anteile ab, ohne daß der kolloide Zu-

stand verändert wird. Nur in der ersten Zeit sondern die bräunlichroten Sole noch etwas Se ab. Dann sind sie wochenlang fast unverändert. Bei der Dialyse werden sie zinnoberrot, indem ein färbender organ. Stoff wegdiffundiert. Der für die Synthese günstige Überschuß von Traubenzucker ist für die Beständigkeit dieser Sole mit etwa 0,015% Se nicht notwendig. Temp.-Erhöhung schadet wenig. Frost flockt die dialysierten Systeme vollkommen, nicht dialysierte Systeme teilweise irreversibel aus. Nimmt man den oben beschriebenen Sirup statt in W. in Glycerin auf, so erhält man ein Sol in diesem. (Kolloid-Ztschr. 33. 334—37. 1923. Jena.)

LIEBEGANG.

S. Glizelli, *Einfluß der Neutralsalze auf die Kieselsäure-Gele*. Vf. untersuchte die Wrkg. von Kieselsäure auf Indicatoren u. stellte fest, daß die Teilchen ihre negative Ladung selbst in Ggw. starker [H] behalten. Die zu den Verss. verwandte *Kieselsäure* war vollkommen rein dargestellt u. in CO₂-freiem W. in feiner Suspension gelöst worden. Die sehr schwache Acidität der Auflösung wurde durch Titration festgestellt. Um die Erhöhung durch Neutralsalze zu zeigen, titrierte Vf. 40 cem der Suspension mit 0,01-n. NaOH in Ggw. von Neutralsalzen (KCl, NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂) verschiedener Konz. Daß die erhöhte Acidität nicht von den Neutralsalzen als solchen hervorgerufen wird, geht daraus hervor, daß sie sich in Abwesenheit der Kieselsäure unter den gleichen Bedingungen nicht zeigt. Die vorliegenden Verhältnisse sind denen bei der Kohlensäure vergleichbar u. lassen sich durch die Absorption der OH-Ionen durch die Kieselsäure erklären, wodurch eine starke Vermehrung der negativen Ladung der kolloidalen Teilchen hervorgerufen wird. Dies hat in wss. Lag. eine Zunahme der H-Ionen zur Folge, die in dem Maße stärker wird, als der Konz. der anwesenden Neutralsalze entsprechend die Adsorption der OH-Ionen wächst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1714—16. 1923.)

HORST.

E. Schalek und A. Szegvari, *Die langsame Koagulation konzentrierter Eisenoxydsole zu reversiblen Gallerten*. Diese B. weicher, pastenartiger Gallerten erfolgt bei mäßigem Elektrolytzusatz. Beim Schütteln tritt wieder Verflüssigung ein, beim ruhigen Stehen beliebig oft wieder Gallertbildung. Die Erstarrungsgeschwindigkeit nimmt mit der Temp. u. mit der Konz. des zugesetzten Elektrolyten rasch zu. Da ihr Logarithmus jener Konz. proportional ist, wird der Ausdruck „langsame Koagulation“ gebraucht. A. sensibilisiert den Erstarrungsvorgang. Die verflüssigten Gele haben gegenüber den unveränderten eine gesteigerte Verschiebungselastizität. Ultramikroskop. findet man keine Annäherung der Teilchen, keine Sekundärteilchenbildung. — Zr(OH)₄, Sc(OH)₃, Al(OH)₃ u. SnO₂-Sole verhalten sich ähnlich. (Kolloid-Ztschr. 33. 326—34. 1923. Dahlem.)

LIEBEGANG.

J. Böhm und H. Niemann, *Über amorphe Niederschläge und kristallisierte Sole*. (Vgl. HABER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1717; C. 1922. III. 464.) Der Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand wird an kolloidalen Solen u. Niederschlägen nach der röntgenometr. Methode von DEBYE-SCHERER untersucht. Amorphe Stoffe geben einen einzigen breiten Interferenzring in der Mitte des Films, kristalline ein über den ganzen Film verteiltes Ringsystem. Bei Gemischen beider Formen liegt die untere Grenze der Erkennbarkeit von kristallinen Teilchen zwischen 1 u. 5%. Die Photogramme wurden nicht vermessen, doch gibt die Breite der Interferenzringe einen Anhalt für die Größe der Kristalle u. der Vergleich mit Photogrammen bekannter Stoffe Auskunft über die chem. Natur der Teilchen. — Dialysierte Fe(OH)₃- u. Al(OH)₃-Sole sind nur kristallin zu erhalten. Bei Fe ist der in der Kälte gefällte Nd. zunächst amorph, altert aber rasch, indem die Micellen kristallin werden; h. gefällt, sind die Ndd. sofort kristallin. Ähnlich bei Al, doch ist dort die „Ordnungsgeschwindigkeit“ in hohem Maße von der Vorbehandlung der Sole abhängig. Die Anordnung der Ringe entspricht der des Bauxit

u. unterscheidet sich scharf vom Hydrargillit. Ähnlich wie $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole verhalten sich auch die von *Sc*-, *Er*-, *Be*-, *La*- u. *Nd*-Hydroxyd. Die 3 letzten Sole wurden durch Peptisieren der frisch gefällten Hydroxyde mit $\frac{1}{30}$ -n. HCl erhalten. Ultrafiltrierte oder völlig eingetrocknete Sole von *Zr*-, *Th*- u. *Ce*- $(\text{OH})_3$ sind amorph u. geben erst, wenn trocken erhitzt, die Krystallinterferenzen der entsprechenden Oxide. $\text{Zr}(\text{OH})_3$ wird überhaupt nicht krystallin. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ u. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ konnten nicht als Sole erhalten werden u. fallen auch aus konz. Lsg. in der Kälte stets krystallin aus. Das Interferenzbild des letzteren ist das des Brucits. — Sulfide von *Zn*, *Cd* u. *Hg* geben nur krystalline Sole, die Fällungen, des ersteren altern langsam, die des *Cd* rasch, während HgS sofort krystallin ausfällt. Alle drei krystallisieren regulär. — Ganz hohe Ordnungsgeschwindigkeit zeigen *AgCl*, *AgBr*, *AgJ* u. CaF_2 , SrF_2 u. BaF_2 , sie sind als Sole u. Fällungen stets krystallin, was bei dem mit NaF gefällten CaF_2 , das gewissermaßen der Prototyp einer kolloidalen Fällung ist, besonders auffällt. Auch rasch gefälltes kolloidales *Au* u. elektrolyt. gewonnenes *Pt-Mohr* sind krystallin. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 1—9. 1923. Berlin-Dahlem.)

REIHLEN.

Hans Handovsky und Eveline du Bois-Reymond, *Die Reaktion von Alkaloiden mit jodhaltiger Gelatine*. Beim Eindiffundieren von *Pilocarpin hydrochlor.* oder *Strychninnitrat* 1 : 1000 oder von *Papaverin hydrochlor.* 1 : 100 in eine Gallerte, welche 3% *Gelatine*, 0,6% KJ, 0,5% J enthält, bilden sich die Jod-Alkaloid-Verbb. nicht gleichmäßig, sondern in period. Schichtungen. In der gelb gewordenen Gallerte liegen dünne Streifen dunkler, unverbrauchter Jodgelatine. Unterschiede in Farbe u. Struktur dieser Schichtungen lassen vielleicht eine Best. von einzelnen Alkaloiden zu. (Kolloid-Ztschr. 33. 347—48. 1923. Göttingen.)

LIESEGANG.

Eric Keightley Rideal und Louis Leighton Bircumshaw, *Die Schutzwirkung von Kaliumoleat auf Goldsole in Mischungen von Wasser und Alkohol*. Vff. untersuchen die schützende Wrkg. von K-Oleat auf Goldsole in W.-A.-Mischungen in ihrer Abhängigkeit von der Alkoholkonz. — Darst. des K-Oleats nach BIRCUMSHAW (Journ. Chem. Soc. London 123. 91; C. 1923. III. 544); die Goldlsg. enthielt 6 g HAuCl_4 im Liter. Die Veränderung im Dispersitätsgrad der Goldlsgg. wurde auf 2 verschiedenen Wegen verfolgt: 1. durch Beobachtung der Farbänderung von unter gleichen Bedingungen hergestellten Lsgg. 2. wurde eine colorimetr. Methode unter Anwendung eines schutzkolloidfreien roten Goldsols als Standardlsg. ausgearbeitet. Beide Methoden liefern fast durchweg übereinstimmende Resultate. — Vff. finden, daß die Schutzwirkg. mit dem A.-Gehalt veränderlich ist u. zwar innerhalb dreier gut definierter Gebiete: im Gebiet von 0—10 Vol. % A. beobachtet man zwischen 2 u. 10 Vol. % eine kontinuierliche Dispersitätsänderung. Zwischen 10—26 Vol. % A. ist die Änderung gering. Von 26—50 Vol. % ist sie bedeutend. Oberhalb eines A.-Gehaltes von 50 Vol. % hört die schützende Wrkg. von K-Oleat auf. Ein Vergleich der Änderungen der Oberflächenspannung u. Viscosität derselben Lsgg. führt zu der Annahme, daß die capillaraktive Seife, vermutlich in kolloider Form, die Schutzwirkg. ausübt. Die Konz. des Oleats an der Grenzfläche Gold-Flüssigkeit scheint derjenigen an der Grenzfläche Flüssigkeit-Luft parallel zu gehen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1565—70. 1923. Cambridge, Departm. of Phys. Chem.)

MUGDAN.

A. Szegvari, *Zur Erklärung der „Barophorese“*. Man braucht nicht mit PESKOFF (S. 234) anzunehmen, daß das Eisenhydroxydsol ein Gemisch von verschiedenen spezif. schweren Gebieten sei. Zwar können in homogenen Lsgg., abgesehen von den Schwankungserscheinungen, Dichteunterschiede nicht auftreten. Jedoch treten diese ein, wenn 2 verschiedene Lsgg. aneinander grenzen, in welchen sich die Diffusionskoeffizienten der gel. Stoffe unterscheiden. Die Schichten, welche die ursprüngliche Grenze von dem rascher diffundierenden Stoff aus begrenzen,

werden (vorübergehend) spezif. leichter, die entsprechenden an der anderen Seite schwerer. Die ursprünglich vorhandene Homogenität bzgl. der D. wird (vorübergehend) um so mehr gestört, je größer der Unterschied in den Diffusionskoeffizienten ist. Kolloide besitzen aber nur ein sehr geringes Diffusionsvermögen. Besitzen die beiden Lsgg. keine gleiche D., so überlagern sich die durch die Diffusion entstandenen Dichtungsunterschiede über die ursprünglich vorhandenen. Durch die verschiedenen Diffusionskoeffizienten wird also die Barophorese hinreichend erklärt. (Kolloid-Ztschr. 33. 324—25. 1923. Dahlem.)

LIESEGANG.

L. Gurwitsch, *Über physiko-chemische Attraktionskraft*. III. *Über die Zerstäubung fester Körper durch Schütteln mit Flüssigkeiten*. (II. Vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 80; C. 1923. II. 585) Bleischrot, mit Methylalkohol geschüttelt, kann so feine Verteilungen von Pb geben, daß man von kolloiden Lsgg. sprechen kann. Mit Bi, Cd, Sn, Zn, Hg gelingt dies ebenfalls, nicht aber mit Al, Cu, Fe. In geringerem Grade kann man das gleiche auch mit einigen anderen Fl. erreichen. Die Wirksamkeit steht in Beziehung zur Benetzungswärme der Fl. Schon ein kleiner Zusatz von akt., d. h. die „Zerstäubung“ begünstigenden Stoffen zu Fl., welche an sich nur schwach zerstäubend wirken, erhöhen die Wirksamkeit der letzteren bedeutend. (Kolloid-Ztschr. 33. 321—24. 1923. Baku.)

LIESEGANG.

L. Gutlohn, *Untersuchungen über die spezifische Adsorption freier Fettsäuren in Pflanzenölen*. Mit Ca(OH)₂ oder Mg(OH)₂ läßt sich der letzte Rest von Ölsäure aus Ölen entfernen, welche zu Genußzwecken dienen sollen. Fullererde wirkt schwächer, Kohle, noch schwächer. Auch die Wrkg. von Ca(OH)₂ u. Mg(OH)₂ wird durch Adsorption zu deuten gesucht, wobei jedoch zugegeben wird, daß vielleicht neben der rein mechan. Adsorption noch chem. Nebenvalenzen die Adsorption beeinflussen. (Kolloid-Ztschr. 33. 355. 1923. Frankfurt a. M.)

LIESEGANG.

Paul Woog, *Über die Hydratation der Kohlenwasserstoffe*. Die Aufnahme von W. durch Gemische von gesätt. KW-stoffen u. solche, die auch ungesätt. enthalten, wurde durch die Änderung der Leitfähigkeit auf einer abgekühlten Glaswand (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1797; C. 1923. III. 804) bestimmt. Es zeigte sich, daß die gesätt. bei heftigem Schütteln u. längerer Berührung mit W. mehr davon aufnehmen als die ungesätt. oder, wie Vf. annimmt, daß die Moll. des W. an jenen fester haften. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 60—62. 1923.)

SPIEGEL.

Fred Fairbrother und Harold Mastin, *Das Quellen von Agar-Agar*. Früheren Autoren zufolge soll sich Agar-Agar beim Quellen ähnlich wie Gelatine, Schweinsblase, Knochengallert, Fibrin usw. verhalten. Eine Unters. über das Quellen von Agar-Agar in Säuren u. Alkalien ergibt, daß diese Annahme nicht berechtigt ist: zwar ist Agar-Agar sehr empfindlich gegen Säure oder Alkali, jedoch wird das Quellen, umgekehrt wie bei Gelatine durch Ggw. dieser Agenzien bedeutend herabgedrückt. — Der zu den Verss. durch Dialyse u. Titration gereinigte Agar-Agar enthielt 0,15% N u. 1,25% Asche, die im wesentlichen aus CaSO₄ mit kleinen Mengen MgSO₄ besteht. — Die chem. Konstitution von Agar-Agar. Bei Hydrolyse mit verd. HCl erscheint fast der gesamte S als H₂SO₄; demnach besteht Agar-Agar im wesentlichen aus einem Ca-Salz eines Schwefelsäureesters (R·O·SO₃·O)₂Ca, u. bei Einw. von Säure stellt sich ein reversibles Gleichgewicht, etwa von dem Typus (RO·SO₃·O)₂Ca + 2HCl ⇌ 2ROSO₃OH + CaCl₂, ein. Das Ca im Agar-Agar kann durch andere Metalle, z. B. durch K ersetzt werden. Das K-Salz bildet ein sehr beständiges Gel; die freie Säure zerfällt leicht beim Erhitzen. — Das Quellen von Agar-Agar läßt sich als chem. Rk. zwischen dem Medium u. dem Schwefelsäureester auffassen. Untersucht wurde die Geschwindigkeit des Quellens u. die relative Quellung (verglichen mit dem Quellen in W.) in W. u. HCl, Essigsäure, H₂SO₄, Oxalsäure, H₃PO₄, NaOH, Ba(OH)₂, verschiedener Konz. Säuren vermindern das Quellen nahezu proportional dem p_H in der Lsg.

Bei gleichem p_H ist die Wrkg. für HCl , H_2SO_4 , Oxal-, Essig- u. Phosphorsäure fast die gleiche. Agar-Agar quillt mehr in sehr verd. Sodalg., als in W. In konz. Alkali ist die Quellung geringer als in W.; sehr gering ist die Quellung in $Ba(OH)_2$ -Lsg. Beim Erwärmen mit verd. alkal. Lsgg., besonders mit NH_3 , nimmt Agar-Agar eine dunkle Farbe an, die in einigen Tagen durch Dialyse vollständig ausgewaschen werden kann. — Der geringe N-Gehalt des Agar-Agar spielt eine unbedeutende Rolle beim Quellungsvorgang; Agar-Agar verhält sich dabei wesentlich wie eine Säure, die Salze bildet; diese werden in der Lsg. ionisiert. Agar-Agar ist nicht amphoter, wie ein Protein. — Die von den Vffn. aufgestellte Quellungstheorie findet eine Stütze 1. in den Ergebnissen von KRUYT u. JONG (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 250; C. 1923. I. 1471), die bei der Einw. verschiedener Kationen auf die Viscosität von Agar-Agar-Solen stereochem. Beziehungen feststellen konnten, u. 2. im elektro-osmot. Verhalten von Agar-Agar-Gelen, die, relativ zu W. stets negativ geladen bleiben, so daß bei Anlegung einer äußeren elektromot. Kraft die Elektroendosmose stets zur Kathode gerichtet ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1412—24. 1923. Manchester, Univ.)
MUGDAN.

B. Anorganische Chemie.

E. H. Riesenfeld und M. Beja, *Dampfdruckmessungen an reinem Ozon*. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 179—200. 1923. Berlin, Univ. — C. 1924. I. 406.)
JOSEPHY.

R. Huerre, *Über den amorphen Schwefel der Schwefelblüte und seine Umwandlung im Laufe der Darstellung von gefälltem Schwefel*. Der in CS_2 unl. S wandelt sich in l. S, wenn man ihn auf $100-150^\circ$ mit einem pflanzlichen oder tier. Öl zur Darst. eines Schwefelöles, oder mit einer wss., im sd. Wasserbade erhaltenen Lsg. von Na_2SC_2 erhitzt. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich auch, wenn man ihn im Wasserbade mit dest. W. kocht. Der in CS_2 unl. S löst sich k. nicht in 10%ig. Na_2SO_3 -Lsg. Selbst nach mehrstd. Kochen der Sulfitlg. löst sich nur eine sehr geringe Menge (weniger als $\frac{1}{100}$). Der amorphe S löst sich k. vollständig in einer wss. Lsg. von Na_2S . Wird diese Lsg. mit CS_2 ausgeschüttelt, so gibt sie an diesen eine beträchtliche Menge S ab; Säuren fällen S, der fast völlig l. in CS_2 ist. Dies erklärt, weshalb der gefällte S, der aus einem in CS_2 teilweise unl. S hergestellt wurde, fast ausschließlich aus l. S besteht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 223—32. 1923.)
DIETZE.

Ronald George Wreyford Norrish und Eric Keightley Rideal, *Die Bedingungen der Reaktion von Wasserstoff mit Schwefel*. Teil IV. *Die direkte Vereinigung von Sauerstoff und Schwefel*. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1689; C. 1923. III. 890.) Vff. untersuchen mit der im ersten Teil der Arbeit (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 696; C. 1923. III. 890) beschriebenen Versuchsanordnung den Einfluß der Änderung der Temp., des O_2 -Druckes u. der Oberflächegröße auf die Geschwindigkeit der B. von SO_2 , welche in der Weise bestimmt wurde, daß der Gasstrom in eine Jodlg. bekannten Titers geleitet u. die Zeit bis zur Entfärbung der Lsg. bei Ggw. von Stärke gemessen wurde. Die Jodlsgg. wurden so konz. genommen, daß in keinem Fall weniger als 6 Min. zur Entfärbung ausreichten. Die Temp. wurde zwischen 235 u. 385° variiert. Von $235-305^\circ$ bleibt der Temp.-Koeffizient annähernd konstant u. ist ca. 1,63, oberhalb 305° fällt der Temp.-Koeffizient sehr schnell u. ist bei 385° 1,06. Dieser plötzliche Abfall wird durch sekundäre Bildung von SO_3 verursacht. Die Geschwindigkeit der SO_3 -Bildung ist proportional der Gesamtoberfläche des flüssigen S u. der Gefäßwände, die mit einem feinen Schwefelhäutchen überzogen sind. — Bei 245 , 265 u. 285° wurde der Einfluß der Änderung des O_2 -Druckes zwischen 0,07 u. 0,98 at gemessen, bei 285°

konnten die Messungen nur bis zu O_2 -Drucken von 0,75 at ausgeführt werden, da bei höheren Drucken zwischen S-Dampf u. O_2 Explosionen eintraten. Die Rk.-Geschwindigkeit ist den O_2 -Drucken proportional. Die Druckgeschwindigkeitskurven (Abszisse: O_2 -Druck; Ordinate: Geschwindigkeit der SO_2 -B.) verlaufen bei den 3 Versuchsreihen bis 0,41 at geradlinig, machen bei diesem Wert einen Knick u. gehen in anderer Richtung geradlinig weiter. Daraus ist zu schließen, daß die Rk. sich aus 2 Oberflächenrkk. zusammensetzt, von denen eine A oberhalb 41 at vom O_2 -Druck unabhängig wird, während die andere B ihm proportional bleibt. Für die Rk. A ergibt sich der Temp.-Koeffizient 1,48 u. der krit. Zuwachs bei 300° zu 25,750 cal. Für die Rk. B ist der Temp.-Koeffizient 1,77, der krit. Zuwachs 37,450 cal. Die Werte für die A-Rk. erfüllen die theoret. Erwägungen des vorigen Teiles (l. c.). Es wird angenommen, daß die Oberfläche des fl. S 2 Arten von S-Moll. enthält, entsprechend den Modifikationen S_μ u. S_λ . Der Temp.-Koeffizient des Gemisches der beiden allotropen Modifikationen ist 1,48. Aus einer Zusammenstellung von 7 verschiedenen Rkk. ergibt sich, daß der Quotient: krit. Zuwachs bei 300° dividiert durch die doppelte Anzahl der durch die Rk. gelösten S-Bindungen nahezu konstant ist, u. zwar ist dieser Quotient halb so groß wie die Arbeit, welche nötig ist, eine freie S-Bindung zu schaffen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3202—18. 1923. Cambridge.)

JOSEPHY.

John Smeath Thomas und Alexander George Ramsay, *Der Partialdruck von Schwefelsäure über konzentrierten wässrigen Lösungen der Säure bei hohen Temperaturen*. Die Verss. bestätigen nicht die Angaben in der Literatur, daß die Dampfphase über H_2SO_4 -Lsgg. nur aus Wasserdampf besteht, sondern Vff. finden, daß oberhalb 200° bei mehr als 85%ig. H_2SO_4 der Partialdruck der Säure meßbar ist. Ein bekanntes Vol. Luft wurde durch ein so großes Vol. Säure geschickt (bzgl. des App. vgl. Original), daß die Änderung der Konz., die durch Entfernung des Dampfes hervorgerufen wurde, prakt. vernachlässigt werden konnte. Der Dampf wurde in Leitfähigkeitswasser geleitet u. das elektr. Leitvermögen der Lsg. in üblicher Weise in Brückenschaltung mit Telefon bestimmt u. daraus die Konz. der H_2SO_4 -Lsg. berechnet, welche durchaus frei von reduzierenden Substanzen sein mußte. Die Dampfdrucke von 86—99,6%ig. Säuren wurden bei Temp. zwischen 160 u. 260° bestimmt. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temp. kann mit Ausnahme der höchsten Temp. durch die Gleichung:

$$\log p = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 + \dots \text{ etc.}$$

oder durch die Gleichung von RANKINE: $\log p = \alpha_2 - \beta_2/T - \gamma_2/T^2 - \dots \text{ etc.}$ dargestellt werden, wobei die 3. Glieder jeder Gleichung schon vernachlässigt werden können. $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1 \dots, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2 \dots$ sind Konstanten. Aus der Abweichung der Dampfdruckkurven (Abszisse $1/T$, Ordinate $\log p$) von Geraden kann auf Dissoziation der Säure in der Dampfphase geschlossen werden. Der beobachtete Dampfdruck setzt sich demnach aus den Partialdrucken $p_{H_2SO_4}$ u. p_{SO_2} zusammen, u. der Dissoziationsgrad läßt sich berechnen, bei 2500° ist er 0,09. Ferner sind Dampfdruck-Konz.-Isothermen bei $230, 240$ u. 250° gezeichnet. Nach der Clausius-Clapeyronischen Gleichung ist aus den Dampfdruckkurven die latente Verdampfungswärme λ berechnet worden, die mit der Verd. der Säure zunimmt. Theoret. sollte λ mit wachsender Temp. abnehmen u. bei der krit. Temp. verschwinden. H_2SO_4 verhält sich jedoch nicht so, sondern unterhalb 220° ist $M \cdot \lambda$ konstant u. wächst von dieser Temp. ab langsam mit T . Für dies anomale Verh. liefert wieder die Dissoziation eine Erklärung. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3256—70. 1923. Liverpool, Univ.)

JOSEPHY.

Fritz Weigert und Karl Kellermann, *Zur Photochemie des Chlors*. Ausführlichere Darst. der nach Ztschr. f. Elektrochem. 28. 456 (C. 1923. I. 574) referierten Arbeit. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 1—40. 1923.)

BÖTTGER.

Muriel Catherine Canning Chapman, *Eine quantitative Untersuchung der photochemischen Reaktion von Chlor und Wasserstoff*. Ausgehend von den Unstimmigkeiten zwischen früheren Arbeiten des Vfs. (vgl. CHAPMAN u. WHISTON, Journ. Chem. Soc. London 115. 1264; C. 1920. I. 602) u. den Befunden von BODENSTEIN u. DUX (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 85. 297; C. 1914. I. 9), welche in der Gleichung $\frac{d[HCl]}{dt} = k[Cl_2]^n[H_2]^m$ die Summe $n + m = 2$ gefunden hatten, während sich diese Summe in den Arbeiten des Vfs. nahezu gleich 1 ergeben hatte, wird eine experimentelle Prüfung der Rk. vorgenommen. Es wird eine genaue Beschreibung u. Abbildung des App. gegeben, der auf das sorgfältigste von störenden Verunreinigungen befreit wird. Das zu den Verss. benutzte weiße Licht wird in den meisten Fällen erst durch Cl_2 filtriert. Der Thermostat wurde durch Elektrolyse von $\frac{1}{4}$ -n. H_2SO_4 erwärmt u. die Temp. durch einen elektr. Thermoregulator konstant gehalten. Es ergibt sich, daß die Rk. in Gemischen von elektrolyt. Gas bei Ggw. von O_2 vom Gasdruck unabhängig verläuft. In Gemischen, in denen die Konz. des H_2 u. O_2 konstant gehalten werden, ist die B. von HCl proportional der Konz. des Cl_2 , wenn H_2 im geringen Verhältnis vorhanden ist; sie ist proportional dem Quadrat der Konz. des Cl_2 , wenn das Verhältnis von Cl_2 zu H_2 klein ist u. proportional einer zwischen 1 u. 2 liegenden Potenz der Cl_2 -Konz., wenn Cl_2 - u. H_2 -Konz. nicht beträchtlich voneinander abweichen. In Gemischen, in denen die Konz. von Cl_2 u. O_2 konstant gehalten werden, verläuft die HCl -B. proportional der H_2 -Konz., wenn dieser in geringem Verhältnis anwesend ist, umgekehrt proportional einer Potenz der H_2 -Konz., die kleiner ist als $\frac{1}{2}$, wenn H_2 u. Cl_2 in annähernd gleichem Verhältnis vorhanden sind, u. umgekehrt einer Potenz der H_2 -Konz., die kleiner als 1 ist, wenn das Verhältnis des Cl_2 zum H_2 klein ist. In denjenigen Gemischen, in denen die Konz. des H_2 sehr klein ist, ist die Rk. unabhängig vom O_2 -Druck, in den andern Gemischen hingegen ist sie der O_2 -Konz. umgekehrt proportional. Die Resultate werden zusammengefaßt in der Formel
$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k_1 [H_2] [Cl_2]^2}{k_2 [H_2]^{2-x} [O_2] + [Cl_2]}$$

Bemerkung zu der Theorie der Umsetzung von D. L. Chapman u. M. C. C. Chapman. Die Entaktivierung des Cl_2 wird nicht wie üblich dem O_2 allein zugeschrieben, sondern der gemeinsamen Wrkg. von O_2 u. H_2 . Es wird angenommen, daß die akt. Energie E sich auf Cl_2 u. O_2 im Sinne:



verteilt u. dem O_2 durch H_2 wahrscheinlich unter B. von H_2O wieder entzogen wird. Differentialgleichungen erläutern diese Hypothese. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3062—81. 1923. Oxford.)

JOSEPHY.

Henry C. Parker, *Die Leitfähigkeit verdünnter wässriger Lösungen von Chlorwasserstoff*. (Vgl. KRAUS u. PARKER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2429; C. 1923. I. 1209.) Die Leitfähigkeit von wss. HCl wurde bei Konz. zwischen 0,04 u. 3,0 Millimol pro Liter in Quarzgefäßen bestimmt. Die Darst. der Lagg. geschah gravimetr. mit großer Genauigkeit. Das zur Verd. benutzte W. hatte eine spezif. Leitfähigkeit der Größenordnung $0,1 \times 10^{-8}$. Die Zellkonstante wurde durch Vergleich mit 3 Standardzellen ermittelt unter Verwendung von KCl verschiedener Konz. als Elektrolyt. Vf. kommt auf seine früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1366; C. 1923. III. 1535) begründete Theorie zurück, daß an den Elektroden Schichten von größerer oder kleinerer Leitfähigkeit als die Versuchslsg. adsorbiert werden. Unter der Annahme, daß HCl positiv adsorbiert wird, die Korrektur demnach klein ist, wird für die „Zellkonstante“ das Minimum der Zellkonstantenkurve benutzt. An Hand der Arbeiten anderer Autoren wird der Einfluß von Verunreinigungen des W. u. von Alkali aus dem Glas dargelegt. Die Arbeit enthält Tabellen der Leitfähigkeit von HCl für Konz. von $0,005 \times 10^{-3}$ — $3,0 \times 10^{-3}$

n. u. von HJO_3 von $0,01 \times 10^{-3} - 0,5$ n. Die HCl-Kurve zeigt ein schwaches Maximum bei ca. 0,1 Millimol pro Liter, infolge von Verunreinigungen des W., gegen die diese Best. empfindlicher ist als die für HJO_3 . Durch Extrapolation wird für HCl bei $25^\circ A_0$ zu 425,69 berechnet. Nach NOYES u. FALK (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 454; C. 1912. II. 83) ist die Leitfähigkeit des Cl^- -Ions bei 25° u. unendlicher Verd. 75,8, so daß für H^+ sich $A_0 = 349,89$ ergibt. Der entsprechende Wert aus den Bestat. an HJO_3 (l. c.) ist 349,93. Da in der vorstehenden Unters. die Zellkonstanten genauer bestimmt sind, ist der wahrscheinlichste Wert für H^+ $A_0 = 349,89 \pm 0,05$ bei 25° . Die für die Extrapolation benutzte Massenwirkungskonstante ist 0,105. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2017—33. Philadelphia [Penns.], Univ.)

HERTER.

E. C. Mc Kely und C. S. Taylor, *Zusammensetzung, Reinigung und gewisse Konstanten des Ammoniaks*. Als Verunreinigungen wurden im käuflichen fl. NH_3 nicht kondensierbare Gase, W., Pyridin, Acetonitril, NH_4 -Acetat u. flüchtige C-haltige Verb., im ganzen bei 8 amerikan. Sorten weniger als 0,1%, bei 3 deutschen etwas mehr gefunden. Die besten Handelssorten wurden für die weitere Reinigung benutzt. Durch Behandeln mit dünnem Na-Draht kann man das W., durch zahlreiche fraktionierte Destst. die anderen Verunreinigungen mit Ausnahme der gel. nicht kondensierbaren Gase entfernen. Letzteres gelingt wenigstens zum größten Teil durch Sublimieren des NH_3 in einen in fl. Luft stehenden Behälter oder dadurch, daß man das fl. NH_3 durch seine eigene Verdampfung erstarren läßt. Für die Best. der physikal. Konstanten wurde NH_3 hergestellt, welches weniger als 0,003 Gewichts-% W., dem Vol. nach weniger als $\frac{1}{1.000.000}$ an nicht kondensierbaren Gasen u. weniger als 0,01% an anderen Verunreinigungen enthielt. Die D. des festen NH_3 ist bei -79° 0,817, bei -185° 0,836 gm^{-3} . Der E. ist $-77,70^\circ$, der Sättigungsdruck bei dieser Temp. 45,2 mm Hg. (Scientific Paper of the Bur. of Stand. Nr. 465. Ref. Journ. Franklin Inst. 195. 704—5. 1923.) BÖ.

C. S. Cragoe, E. C. Mc Kely und G. F. O'Connor, *Spezifisches Volumen des gesättigten Ammoniakdampfes*. Nach 2 verschiedenen Methoden, einer direkten (Messung der M. des in einem kalibrierten Pyknometer neben fl. NH_3 enthaltenen NH_3 -Dampfes) u. einer opt. (Best. des Brechungsquotienten n des Dampfes mittels eines Fizeau-Pulfrischen Interferometers u. Anwendung der Gladstone-Daleschen Formel $n' (n - 1) = \text{const.}$, wo n' das spezif. Vol. ist) wurde das spezif. Vol. des esätt. Dampfes von NH_3 in dem Intervall -50° bis $+50^\circ$ gemessen. Außerdem wurde sein Wert bei verschiedenen Temp. mittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechnet. Oberhalb 0° stimmen die berechneten Werte mit den nach den beiden Verf. ermittelten gut überein (Abweichungen höchstens 0,3%). Bei niederen Temp. sind dagegen die letzteren systemat. höher als die ersteren (bei -50° beträgt die Differenz etwa 2%). Die Abweichungen rühren wahrscheinlich von einer dünnen Schicht fl. NH_3 auf den Wänden des Pyknometers oberhalb der Fl., bzw. von einer Schicht adsorbierten Gases auf den Platten des Interferometers her. Unter Zugrundelegung der sich nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ergebenden Werte erhält man für das spezif. Vol. u' (in $cm^3 g^{-1}$) bei der absol. gezählten Temp. θ die empir. Formel: $\log_{10} u' = 1939,0331/\theta - 32,06611 + 10,704105 \log_{10} \theta + 0,0862366 \sqrt{406,1 - \theta} + 0,002667 (406,1 - \theta)$. Der absol. Nullpunkt liegt dabei bei $-273,1^\circ C$. (Scientific Paper of the Bur. of Stand. Nr. 467. Ref. Journ. Franklin Inst. 195. 705—7. 1923.) BÖTTGER.

K. George Falk und Ralph H. Mc Kee †, *Fixierung durch Hydrolyse?* Nach früheren Angaben (FALK u. NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1646; C. 1911. I. 281) hat das eine N-Atom im N_2 -Mol. einen positiven, das andere einen negativen Charakter. Dann ist zu erwarten, daß die Hydrolyse des N_2 -Mol. nach der Glei-

chung: $N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$ erfolgt. Als N in einer eisernen Röhre in Ggw. von W. bei Zimmertemp. dem Druck 300 lb (~ 136 kg) ausgesetzt wurde, konnten in dem W. NH_4NO_2 u. NH_4NO_3 nachgewiesen werden, u. ungefähr 6 T. N auf 1 Million Teile W. waren hydrolysiert. In Glas- oder Quarzgefäßen fand die Hydrolyse erst bei Ggw. von blankem Fe statt. Bei 60° entstanden nur sehr geringe Mengen NH_3 u. Nitrit (neben Nitrat), bei 0° dagegen mehr als bei gewöhnlicher Temp. Ebenso wurde die Menge dieser Verbb. beim Erhöhen des Druckes auf 1800 lb. sowie beim Ersatz des W. (aber bei Ggw. von etwa 10% davon) durch Aceton oder A., in denen die Löslichkeit des N_2 größer ist, vergrößert. Vf. ist der Ansicht, daß, wenn es gelingt, einen passenden Katalysator zu finden, das Verf. mit demjenigen von HABER u. von CLAUDE in Wettbewerb treten kann. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 224—25. 1923. New York, ROOSEVELT Hospital.) BÖTTGER.

Emil Klarmann, *Das Henrysche Gesetz bei wässerigen Ammoniaklösungen und die Hydrolyse der Ammonsalze*. Die von ABEGG u. RIESENFELD (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 90; C. 1902. I. 904) gefundene Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für 1-n. u. $\frac{1}{2}$ -n. Ammoniakkonz. wird nach einer etwas modifizierten dynam. Methode der Partialdruckmessung auf wss. Ammoniaklsgg. vom Konz.-Bereich $\frac{1}{2}$ -n.— $\frac{1}{130}$ -n. erweitert. Außerdem konnte an 1-n. u. 2-n. wss. Ammonacetatlsgg., die wegen ihrer hydrolyt. Spaltung als stark verd. Ammoniaklsgg. aufzufassen sind, gezeigt werden, daß auch für das hydrolyt. gebildete Ammoniak das Henrysche Absorptionsgesetz gilt. Berechnungen des Hydrolysengrades von Ammonacetat nach der Fünf- u. Vierwertigkeitstheorie führten zum gleichen Ergebnis für die Konz. der Hydrolysenprodd. Ähnlich wie BILTZ beim NH_4Cl (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 198; C. 1902. I. 967) fand Vf. bei Gefrierpunktmessungen an verd. Ammonacetatlsgg. anomale Werte für den Dissoziationsgrad, die jedenfalls mit den entsprechenden Leitfähigkeitsmessungen im Widerspruch stehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 289—300. 1923. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) REINICKE.

Albin Kurtenacker und Robert Neusser, *Über die Oxydation von Hydroxylamin*. (Vgl. S. 944.) Die Oxydation von NH_2OH mit $KMnO_4$ gibt in saurer, neutraler u. alkal. Lsg. verschiedene Werte. Ausgehend von stark alkal. Lsgg. (Verbrauch 2,1 Atome O) sinkt der Verbrauch von $KMnO_4$ erst allmählich, dann stärker, erreicht nahe dem Neutralitätspunkt ein scharf ausgeprägtes Minimum (0,76 Atome O), um rasch über den Neutralitätspunkt (1,63 Atome O) auf einen Höchstverbrauch für saure Lsgg. (2,42 Atome O) zu steigen, der wesentlich über dem der alkal. Lsgg. liegt. In saurer bzw. starker alkal. Lsg. entstehen $N_2O + HNO_3$ bzw. Nitrit. In stark alkal. Lsg. wird 60% des NH_2OH zu Nitrit oxydiert, der Rest geht in N_2O über. Mit zunehmender Acidität wird ein immer größerer Teil zu HNO_3 oxydiert, der in sauren Lsgg. bis zu 83% beträgt. In schwach alkal. Lsg. nahe dem Minimum tritt N_2 als Oxydationsprod. auf. Die N_2 -Menge erreicht am Punkte des geringsten $KMnO_4$ -Verbrauchs ihr Maximum 50% N_2 , 20% Nitrit, 30% N_2O . Die B. von N_2 nimmt dann schnell ab, in neutraler Lsg. wird nie N_2 beobachtet. — Bromat wirkt auf NH_2OH nur in saurer u. neutraler Lsg. In schwach alkal. Lsg. findet im Gegensatz zu N_2H_4 nur geringe Rk. statt, die bei zunehmender Alkalität noch schwächer wird. Es entsteht in alkal. Lsg. vorwiegend N_2 , bei zunehmender Acidität nimmt die B. von N_2 auf Kosten der B. von N_2O ab. In stark sauren Lsgg. entsteht bis zu 99% HNO_3 . Bei genügend $KBrO_3 + H_2SO_4$ findet quantitative Oxydation zu HNO_3 statt. — Fe^{+++} -Salze oxydieren NH_2OH in saurer Lsg. In alkal. Lsg. oxydiert NH_2OH $Fe(OH)_3$ unter Red. zu NH_3 . Vf. untersuchen die Oxydation in schwefelsaurer Lsg. durch $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Bei großem Fe^{+++} -Überschuß verläuft die Rk. quantitativ gemäß: $2NH_2OH + 4Fe^{+++} \rightarrow N_2O + 4Fe^{++} + H_2O + 6H^+$. N_2O bleibt zum geringen Teil in W. gel. Bei geringem Fe^{+++} -Überschuß bleibt die Rk. unvollständig. Die

B. von N_2O sinkt. Andererseits wird trotz der geringen Menge der gebildete Fe^{III} mehr $KMnO_4$ verbraucht. Diese Anomalie deuten Vf. durch die Einw. des nicht oxydierten NH_2OH auf $KMnO_4$. Bei weiter abnehmender Acidität entsteht neben N_2O auch N_2 . — Den Reaktionsmechanismus deuten Vf. durch die intermediäre B. von Nitroxyl gemäß: $NH_2OH + O \rightarrow NOH + H_2O$, welches nun entweder die leicht zerfallende untersalpetrige Säure bildet: $2NOH \rightarrow H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ oder weiter oxydiert wird: $NOH + O_2(O) \rightarrow HNO_2 (HNO_3)$ oder schließlich bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit mit dem unveränderten NH_2OH reagiert: $NOH + NH_2OH \rightarrow N_2 + H_2O$. Die letzte Rk. ist nur im Gebiet kleiner $[H^+]$ möglich. Große $[H^+]$ sowie $[OH^-]$ beschleunigen die Rk. so stark, daß die B. von N_2 ausbleibt. NOH bzw. $H_2N_2O_2$ wird durch Br gänzlich zu HNO_2 , durch $KMnO_4$ nur teilweise u. durch Fe^{III} nicht oxydiert. Hierdurch erklärt sich die überwiegende B. von HNO_2 bei Bromat, die teilweise B. bei $KMnO_4$ u. das ausschließliche Entstehen von N_2O bei Fe^{III} . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 27—47. 1923. Brünn, Deutsche techn. Hochschule.) K. LINDNER.

J. R. Partington und W. G. Shilling, *Die spezifischen Wärmen von Stickoxydul und Stickoxyd*. Die bisher von verschiedenen Forschern bestimmten Werte schwanken zwischen 1,25—1,32. Vf. haben nach derselben Methode, wie für NH_3 (vgl. Philos. Magazine [6.] 43. 369; C. 1922. III. 39), auch für N_2O u. NO die spezif. Wärmen bestimmt. Da die früheren Best. mit N-halt. Gasen ausgeführt zu sein scheinen, wurden die Gase aus $NaNO_2$ mit salzsaurem Hydroxylamin (N_2O) bzw. aus K-Ferrocyanid u. KNO_2 in essigsaurer Lsg. (NO) rein dargestellt. Die Feuchtigkeit darf nach Verss. der Vf. nicht vernachlässigt werden u. ist deren Einfluß durch Korrektur berücksichtigt. Ebenso wurde eine Korrektur für den störenden Einfluß verschiedener Rohre (durch Eichen mit einem Standardrohr) angebracht. Aus den in zahlreichen Tabellen niedergelegten Ergebnissen ergeben sich folgende Werte:

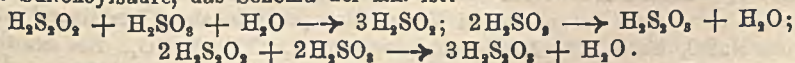
	N_2O bei 12,2° C.	NO bei 7,6° C.
C_p/C_v	1,302	1,400
C_p	8,799 g cal.	6,990 g cal.
C_v	6,758 „ „	4,993 „ „

(Philos. Magazine [6.] 45. 416—30. 1923. Univ. London.) RASZFELD.

P. P. Budnikow und E. A. Shilow, *Die Umwandlung von Calciumphosphaten in Phosphorchloride mittels Schwefelchlorid*. Vf. führen Orthophosphate durch Erhitzen mit H_2SO_4 zunächst in Metaphosphate über, über die dann, gemischt mit SiO_2 oder C als Katalysatoren, bei 1000° ein Strom von S_2Cl_2 geleitet wird. Es bildet sich fast quantitativ PCl_5 (99% der theoret. Menge). (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 378. 1923. Ivanowo-Wosnessensk.) RÜHLE.

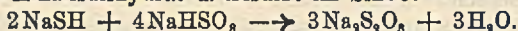
G. Tammann, *Die Einwirkungsgeschwindigkeit von Halogenen, Sauerstoff und Stickstoff auf Metalle, beurteilt auf Grund ihrer Anlauffarben*. Der Inhalt deckt sich mit früheren Veröffentlichungen. (Vgl. Stahl u. Eisen 42. 615; C. 1922. III. 328. TAMMANN u. KÖSTER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 196; C. 1923. III. 188. SCHRÖDER u. TAMMANN, S. 880.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 547—51. Göttingen, Univ.) JOSEPHY.

F. Foerster und E. Th. Mommsen, *Beitrag zur Kenntnis der Thiosulfate*. Vf. nehmen an, daß die Rk. zwischen H_2S u. SO_2 , welche zur B. von freiem S , $H_2S_4O_6$ u. $H_2S_2O_6$ führt, primär über das Hydrat des hypothet. S_2O im Sinne $H_2S + H_2SO_2 \rightleftharpoons H_2S_2O_2 + H_2O$ verläuft. Das Zwischenprod. bildet mit schwefliger Säure Sulfoxoylsäure, das Schema der Rk. ist:

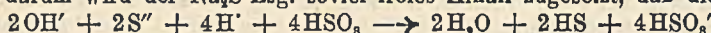


Bei großer $[H^+]$ zers. sich $H_2S_2O_2$ in S u. SO_2 , oder es bildet sich $H_2S_2O_6$. Obiges

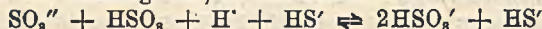
Schema läßt sich also nur durch passend gewählte $[H']$ verifizieren, dem entspricht die Rk. zwischen Alkalisulphydrat u. Bisulfit im Sinne:



Vf. finden, daß diese Umsetzung quantitativ ist, wenn die Mol.-Verhältnisse genau eingehalten werden, u. gründen darauf eine Methode zur Darst. von Thiosulfaten ähnlich wie nach D. R. P. 380756 (C. 1923. IV. 851) u. E. P. 197898 (C. 1923. IV. 580). Das Gemisch der Lsgg. von RSH u. $RHSO_3$ kann man durch Einw. von SO_2 auf Na_2S -Lsgg. oder H_2S auf $NaHSO_3$ -Lsgg. darstellen, es sind dabei nur die Bedingungen $RSH : RHSO_3 = 1 : 2$ u. die entsprechende $[H']$ einzuhalten. Deshalb wurde das in die Lsg. geleitete Gas durch einen Rührer darin verteilt. Es wurde im geschlossenen mit H_2 gefüllten Reaktionsgefäß gearbeitet, in das der Rührer durch einen Hg-Verschluß geführt war. Die Gase wurden durch Strömungsmesser geleitet. Bei der Einw. von SO_2 auf Na_2S muß die B. von H_2S vermieden werden, darum wird der Na_2S -Lsg. soviel freies Alkali zugesetzt, daß die Rk.:



vonstatten geht. Beim Eindampfen der Lsg. krystallisiert reines $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ aus. Um auch bei Einw. von H_2S auf Bisulfit das richtige Molverhältnis zu erzielen, geht man von Sulfitlg. aus, so daß die Rk.:



stattfindet. Man erhält etwa 96% der berechneten Thiosulfatmenge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 258—63. Dresden, Techn. Hochschule.) JOSEPHY.

J. Reckenkamp, *Zur Krystallisation von chloresurem Natrium und Steinsalz*. In der Deutung der Krystallstruktur des $NaClO_3$ von KIBY (S. 147) kommt die opt. Drehung des $NaClO_3$ nicht zum Ausdruck. Deshalb nimmt Vf. für das Mol. keine trigonale, sondern eine monokline Symmetrie an, indem das an Cl einfach gebundene O-Atom einen anderen Abstand hat als die beiden anderen doppelt gebundenen O-Atome. Daher kann die verlängerte Verbindungslinie Na—Cl keine dreizählige Deckachse, sondern nur eine Schraubenachse sein. Läßt man in diesem Modell die 3 O-Atome aus, dann gilt die gleiche Atomanordnung auch für das $NaCl$. In diesem Fall wären die entsprechenden $NaCl$ -Geraden dreizählige Deckachsen. (Ztschr. f. Physik 20. 414. Würzburg.) BECKER.

Th. von Fellenberg, *Untersuchungen von jodierten Salzen*. Nachtrag zu Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 14. 161; C. 1923. III. 986. Feuchtes jodiertes $NaCl$ entmischt sich ziemlich stark; bei ganz trockenem Salz ist Entmischung nicht mehr möglich. Es gibt Salze, deren Jodverlust innerhalb dreier Monate so unbedeutend ist, daß er prakt. nicht in Betracht kommt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 14. 305—7.) RÜHLE.

Paul Pascal, *Untersuchungen über die Metaphosphate*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1398; C. 1923. III. 1205. 1924. I. 873.) Vf. geht vom Äthylmetaphosphat aus, das er durch Einw. von trockenem Ä. auf P_2O_5 erhält. Es entsteht erst eine elast. M., die sich in eine viscose Fl. verwandelt. Die reine Verb. ist in Chf. ll., bis zu 12% — wahrscheinlich ein Polymeres — sind unl. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Naphthalin läßt auf Äthylhexameta-phosphat, $(C_2H_5PO_3)_6$, schließen. Durch Umsetzung mit Na-Äthylat in Ä. entsteht unreines Na-Metaphosphat, welche durch Waschungen mit A. bei 90° in reiner Form erhalten wird. Die Bestst. des Mol.-Gew. in W. geben Werte zwischen 48 u. 60 — für verschieden hoch bis 300° erhitze Prodd., so daß offenbar das völlig dissoziierte monomolekulare Salz $NaPO_3$ vorliegt. — Die Ausbeuten bei der B. von $NaPO_3$ aus der Ätherverb. sind so gering, daß Vf. stark beeinträchtigende Nebenrk. vermutet. Besonders bei Vermeidung jeder lokalen Überhitzung enthält das rohe $NaPO_3$ bis zu 67% Diäthylnatriumphosphat, $(C_2H_5)_2NaPO_4$. Bei der therm. Zers. dieser Verb. entsteht neben flüchtigem Triäthylphosphat, $(C_2H_5)_3PO_4$, u. Ä. ein

Gemisch von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (57,5%) u. NaPO_3 (42,5%) In einer Nebenrk. entsteht C_2H_4 . Das so entstehende Metaphosphat ist stets ein Polymeres.

Vf. untersucht weiter die von MADDELL (LIEBIGS Ann. 61. 63 [1847]) beschriebenen unl. *Metaphosphate*. Er stellt fest, daß das bei Zers. von NH_4 - oder (C_2H_5) -Phosphaten entstehende Metaphosphat stets l. in W. ist, wenn gleichzeitig Pyrophosphat entsteht. Auch durch Zusammenschmelzen des unl. Metaphosphats mit Pyrophosphaten findet offenbar eine Dissoziation des in W. unl. Metaphosphatkomplexes in eine in W. l. Modifikation statt. Gemische der Zus. $2\text{NaPO}_3 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ u. $\text{NaPO}_3 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ werden 20 Min. geschmolzen u. geben dann für NaPO_3 in W. das Mol.-Gew. 547, bzw. 450. Hierdurch folgt, daß die unl. Metaphosphate noch stärker kondensiert sind. Das MADDELLSche *glasige Metaphosphat* quillt in Ggw. von $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. wie Leim auf u. geht leicht in eine viscosa Lsg. über, die bis 30% NaPO_3 enthalten kann. Die Viscosität einer $\frac{1}{5}$ -n. Lsg. beträgt bei 15° $1874 \cdot 10^{-4}$, gegen W. $111 \cdot 10^{-4}$. Das Mol.-Gew. einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. beträgt 856 gegenüber einer gleichen Lsg., die aus der $\text{NaPO}_3 \cdot \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Schmelze hergestellt wurde. Das Mol.-Gew. der Lsgg. des *krystallisierten Metaphosphats* liegen beim Lösen in $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. in der Kälte oder bei 50° nahe 1000. Bei Lösungsbeschleunigung in konz. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsgg. (0,4-n.) werden Mol.-Gew. > 4600 erhalten. Das durch Pyrophatschmelze l. gemachte Metaphosphat hat noch typ. Metaphosphatcharakter. Die durch Behandlung in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. entstandenen Lsgg. geben keine Metaphosphatrkk. Sie werden durch konz. Alkalisalzlsgg. u. Essigsäure auch nach 14 Tagen noch gefällt, trotzdem die Viscosität auf $\frac{1}{3}$ gesunken ist. Wird jedoch $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ durch Dialyse entfernt, so tritt der Metaphosphatcharakter wieder mehr hervor, so daß Ggw. der Pyrophosphate offenbar die Ursache für die Entstehung eines komplexen Kolloids ist. Vf. untersucht weiter die Koagulation der Lsgg. in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg., durch geringe Menge 80%ig. Essigsäure. Es entsteht eine elast. M., die beim Entwässern stark schrumpft. Beim schnellen Auswaschen u. Aufbewahren im Exsiccator über H_2SO_4 entsteht eine kautschukähnliche M. In W. bilden sich außerordentlich viscosa Lsgg., die bereits bei 1,5% anhydriischer Substanz nicht mehr fließen. Diese Lsgg. können weiterhin die unl. Metaphosphate langsam löslich machen. Das Mol.-Gew. der so gel. Metaphosphate beträgt 925. Die Lsgg. des Koagulats in W. werden neuerdings durch Essigsäure nicht gefällt. Metaphosphatrkk. traten jedoch auch nicht auf, ferner fehlt jede Gefrierpunktniedrigung. Offenbar liegt eine reine kolloidale Lsg. eines Metaphosphats vor, welches noch stärker kondensiert ist als das in den $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsgg. entstehende. Beim Stehen vermindert sich die Komplexität allmählich u. geht über ein einfacheres Kolloid (Mol.-Gew. > 2180) in ein Prod. mit Metaphosphatrkk. (Mol.-Gew. 1370) über. Vf. bestimmt die Viscositätsvermehrung beim Lösen des Koagulats in W. mit zunehmender Konz., die exakt durch die Formel: $\eta = (105 + 1660 \cdot c^{1/4}) 10^{-4}$ wiedergegeben wird. Durch Entwässern des Koagulats sowie durch Erhitzen oder Altern seiner Lsgg. tritt neben dem Abbau der stark kondensierten Moll. auch ein schnelles Sinken der Viscosität ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1712—14; Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1611—27. 1923. Lille.) K. LINDNER.

Joseph W. Coxe jr., „*Aluminiumhydroxyldlösung*“. Mischt man eine starke Lsg. von Al-Sulfat (z. B. 40 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in 80 cem W.) mit einer starken Sodalsg. (10 g in 40 cem W.), so entsteht unter Aufschäumen (CO_2) ein Nd. von $\text{Al}(\text{OH})_3$, der sich beim Umrühren schnell klar löst. Diese $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Lsg., wie sie Vf. kurz nennt, hat sehr nützliche Eigenschaften. Sie hält sich tagelang, koaguliert aber sofort beim Verdünnen mit W. Deswegen läßt sich die Lsg., wie Al-Sulfat, zum Klären von W. verwenden, wobei es gleichgültig ist, ob das W. sehr weich oder sehr hart ist; besonders sehr weiche WW., die ohne Verwendung eines Alkali (wie bei Al-Sulfat nötig) geklärt werden sollen, sind für die $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Lsg. geeignet.

Wo außerdem freie CO_2 im W. unerwünscht ist, ist diese Lsg. dem Al-Sulfat vorzuziehen. Es läßt sich auch ein trockenes Gemisch von Al-Sulfat u. Na_2CO_3 , etwa im Verhältnisse 4 : 1, verwenden, das dauernd der zu klärenden Lsg. in kleinen Anteilen zugesetzt wird; die dadurch erreichten Vorteile sind aber gering. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 279. 1923. Roanoke [Va.])

RÜHLE.

B. Fricke und O. Windhausen, Über die Alterung des Chromhydroxyds, sowie über Alkalichromite und ihre Lösungen. Zur Unters. der „Alterung“ von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wandten Vf. die Methoden von FRICKE (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 129; C. 1920. I. 852) an. Das $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wurde aus Chromchloridlg. mit der berechneten Menge NH_3 bei Zimmertemp. gefällt u. elektrolyt. gereinigt (solches aus Chromalaun war wesentlich schwerer l.). — Im Zusammenhang damit wurden auch Unters. angestellt über das Verh. fester u. gel. Alkalichromite. Schüttelt man einen Überschuß von reinem, lufttrockenen, feingepulverten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit konz. KOH in einem gut verschlossenen Gefäß, so bildet die erhaltene Chromitlg. eine klare dunkelgrüne Fl. über dem Bodenkörper. Die Löslichkeit des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in KOH nimmt mit der Konz. der letzteren dauernd zu. Bei einem Präparat bestimmten Alters erwies sich die Löslichkeitskurve für 2–8-n. KOH als geradlinig, das bedeutet B. von Monoalkalichromit, von 8–14-n. KOH als leicht gekrümmt, was Vf. auf gleichzeitige B. von Dikaliumsalz zurückführen. Der oben erwähnte Bodenkörper war alkalihaltiges Chromhydroxyd. Das Maximum der Löslichkeit von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in NaOH liegt nach Angabe der Vf. bei 10-n. NaOH, nach Mitteilungen von MÜLLER (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 557; C. 1923. I. 1115) bei 14-n., was darauf zurückgeführt wird, daß letzterer ein über H_2SO_4 getrocknetes, mithin wasserärmeres Prod. verwendet. *Tertiäres Kaliumchromit*, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, wurde aus einer Kaliumchromitlg. in Form hellgrüner Nadeln erhalten.

Aus der zunächst klaren, dunkelgrünen Lsg. von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in konz. KOH schieden sich nach einigen Tagen Ndd. aus, die je nach dem Überschuß an Lauge entweder gallertartig (bei relativ geringem Überschuß), oder locker, sehr feinflockig bei Ggw. von viel Lauge waren. — Die Ndd. wurden abgesaugt, mit k. H_2O gewaschen, bis sie alkalifrei waren, u. auf Tontellern an der Luft getrocknet (1 Woche), dann fein zerrieben u. eine Probe mit der fünffachen Menge 6-n. KOH in einem gut verschließbaren Kölbchen versetzt u. unter zeitweiligem Schütteln 3 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt. Darin wurde dann die gel. Menge Cr bestimmt. Es zeigt sich deutlich, daß die Löslichkeit von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in Lauge der Aufbewahrungsdauer umgekehrt proportional ist, ferner, wie FRICKE (l. c.) bei der Tonerde feststellte, Zunahme des „Alterns“ mit Steigerung der Konz. der Lauge u. derselbe Einfluß bei Temp.-Erhöhung. Die aus Chromchlorid gewonnenen Präparate sehen grünblau, die unter Leitfähigkeitswasser gealterten dunkelblau, die aus Chromitlauge ausgefallenen bzw. die darin gealterten dunkelgrün aus. Alle gealterten Präparate waren im Gegensatz zu den jungen sehr leicht u. schnell auf dem Filter auswaschbar. — Vf. sprechen sich bei der Frage über das Wesen der Alterung des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nicht für die Dehydratation, sondern für Kornvergrößerung aus. Potentialmessungen an Chromitlauge ergeben die Anwesenheit von Chromiten in Lsg. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 273–88. 1923. Münster i. W., Univ.)

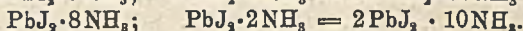
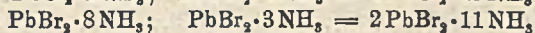
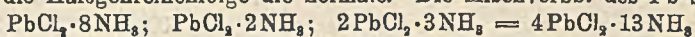
REINICKE.

B. B. Smith und P. M. Giesy, Die Titration von Ferrichlorid mit Natriumhydroxyd unter Anwendung der Sauerstoffelektrode: ein Beweis der Nichtexistenz von Eisenoxychlorid. Aus dem Verlauf der elektrometr. Unters. schließen die Vf., daß *Fe-Oxychlorid* als bestimmte chem. Verb. nicht existiert. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12 855–57. 1923. New York, Lab. E. R. Squibb and Sons.)

DIETZE.

W. Biltz, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XXIV. Über das Vermögen kristallisierter Salze, Ammoniak zu binden. (XXIII. vgl. S. 882.) Vf.

stellt die Versuchsergebnisse der vorangegangenen Mitteilungen in „Verwandtschaftstabellen“ tabellar. zusammen. Feste, kristallisierte Salze eignen sich weit besser zur B. von Ammoniakaten als gelöste. Abgesehen von einer Anzahl von Monaminen scheinen die Wernerschen Koordinationszahlen 4, 6 u. 8 bei der B. von NH_3 -bindenden Salzen bevorzugt. Folgende Näherungsregel wird aufgestellt: Bei der Vereinigung von NH_3 mit Salzen verschiedenen Sättigungsvermögens ist die Wärmentw. um so kleiner, je weiter die Absättigung vorgeschritten ist; der Zuwachs an Arbeitsgewinn bei weiterer Absättigung ist um so niedriger, je geringer der Absolutbetrag aus dem vorhergehenden Sättigungsvorgange war. Die Zers.-Intervalle wachsen bei den Alkalimetallen für ein bestimmtes Kation vom Chlorid zum Jodid u. für ein bestimmtes Halogen vom Rb zum Li, ganz entsprechend verhalten sich die Erdalkalien. Hieraus ergibt sich ebenso wie aus dem Verlauf der Valenzisobaren, die für LiJ geneigt u. für RbBr senkrecht ist, daß es für dieses nur eine einzige NH_3 -Verb., für jenes aber eine Reihe von Abbaustufen gibt. Zu den in vorangegangenen Abhandlungen gegebenen Valenzisobaren werden die des Cu u. der *Erdalkalien* gefügt, von denen das Ba die niedrigste NH_3 -Affinität besitzt. Beim Sn u. Pb ist weder bei den höchsten, noch bei den niederen Ammoniakaten die Halogenreihenfolge die normale. Die Mischverb. des Pb sind:



Physikal. u. chem. Konstanten verschiedener Halogenide sind tabellar. zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Kopsche Regel für die Halogenide von Mn , Fe , Co , Ni u. Cr weitgehende Gültigkeit besitzt. Die für die Halogene berechneten Raumgrößen stimmen mit denen von HERZ für den absol. Nullpunkt berechneten ziemlich überein, das bedeutet, daß für diese hochschmelzenden Verb. Zimmertemp. u. absol. Nullpunkt fast gleicher Wrkg. sind, oder die Raumbanspruchung der verbundenen Elemente in diesen Verb. ist von der der unverbundenen Elemente beim absol. Nullpunkt nur wenig verschieden. Kontraktion findet sich bei elektrochem. relativ starken Paaren, wie CaCl_2 , CaBr_2 , MgCl_2 , MgBr_2 , SnCl_2 , PbCl_2 , AgCl .

Die chem. u. physikal. Konstanten der Salze werden im Zusammenhang mit ihrer Fähigkeit, NH_3 zu addieren, betrachtet, u. es ergibt sich, daß bei den Alkalimetallen, den Erdalkalien u. Mg die Affinitäten bei der B. der höheren Ammoniakate im allgemeinen um so kleiner sind, je größer das Gewicht u. das At.-Vol., je unedler das Metall ist, je stärker negativ u. je kleiner das Anion ist, je größer die Bildungswärme des Salzes u. je größer die Vol.-Kontraktion bei der B. des Salzes ist. Dasselbe gilt bzgl. der höheren Ammoniakate auch für die Eisengruppe, nur ist hier der Einfluß der Kontraktion u. des Gewichtes des Kations in der Metallreihenfolge umgekehrt. In der Kupfergruppe ist die Affinität zu NH_3 um so kleiner, je edler das Normalpotential des Metalls, je schwächer negativ u. je größer das Anion ist, u. je kleiner die Bildungswärme des Salzes ist (inverses Verb.). Auch die Kontraktion wirkt entgegengesetzt wie bei den Alkalien. Sn u. Pb verhalten sich ähnlich wie Cu . Hoher F. u. geringe Löslichkeit der NH_3 -freien Salze beeinträchtigen die Festigkeit der NH_3 -Salze. Aus stereochem. Betrachtungen folgt, daß die Lagerung in den Komplexen dicht ist, obgleich den NH_3 -Moll. ein gewisser Spielraum bleiben muß, da der Druck der Ammoniakate bei Zimmertemp. meßbar ist.

Der Radius der Wirkungssphäre der Halogenionen wird berechnet, er ist ein Vielfaches von dem eines Atoms. Die Anlagerung von NH_3 an ein reines Salz ist mit einer Gittererweiterung verknüpft, u. zwar gilt für die Arbeit, die nötig ist, um bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck 6NH_3 an ein Atom zu lagern: $A' = Q + E$,

Q' ist die freiwerdende Wärmemenge, E die mechan. Arbeit, die zur Aufweitung des Gitters gegen die Gitterionen erforderlich ist. A' ist die spezif. Affinität des Zentralatoms zu NH_3 . $E = U_S - U_A$; $U_S =$ Gitterenergie eines NH_3 -freien Salzes, $U_A =$ Energie eines Gitters eines Ammoniakats, aus dem man sich die NH_3 -Moll. fortdenkt. Die Ammoniakate sind etwa 3–4-mal so groß wie die NH_3 -freien Salze. Die Vol.-Vergrößerung nimmt für Ni, Co, Fe, Mn, Zn vom Chlorid zum Jodid ab, die Affinitätsunterschiede sind auf räumliche Unterschiede zurückgeführt, dasselbe Ergebnis liefert die Gitterenergie, die für Jodide am kleinsten ist. Maßgebend für die vergrößerte Additionsfähigkeit von Salzen mit großem Anion ist die kleine Gitterenergie dieser Salze. Die Unbeständigkeit der Ammoniakate der Alkali-metalle beruht zum großen Teil auf der Größe von E ; Pentamminnatriumchlorid ist nicht nur deswegen unbeständig, weil die Affinität zwischen NH_3 u. Na-Ion schwach ist, sondern weil die Affinität zwischen Na u. Cl groß ist u. daher große Arbeit zur Erweiterung des NaCl-Gitters notwendig ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 93–139. 1923. Hannover, Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

Wilhelm Biltz und Erich Meinecke, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. XXV. *Über das Verhalten einiger Halogenide zu Halogen*. (XXIV. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 93; vorst. Ref.) Auf Grund früherer Angaben u. eigenen Unterss. stellen Vf. fest, daß NaCl, KCl, CuCl_2 , CdCl_2 , AlCl_3 , CeCl_3 , PbCl_2 , SnCl_2 , ZrCl_4 , ThCl_4 , SbCl_3 , PCl_5 , MnCl_2 in fl. Cl unl.; CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4 , POCl_3 , AsCl_3 , SCl_2 l. sind, u. WCl sehr wl. ist. Daß also alle ionisierten Salze in Cl unl., alle Isolatoren, die nach ihren therm. Eigenschaften aus nichtdissoziierten Molekülen bestehen, l. sind. WCl_6 leitet sehr schlecht.

Die Zustandsdiagramme einiger Systeme werden aufgenommen. CCl_4/Cl . CCl_4 : K_{p-789} 76,5°. Außer dem E. des reinen Cl bei $-22,5^\circ$ tritt noch ein zweiter Haltepunkt bei -44° auf. Die Kurve der primären Erstarrung zeigt einen scharfen Knick bei -48° . Der eutekt. Punkt liegt bei $-114,5^\circ$ zwischen 86–87 Atom-% Cl. Es liegt ein einfaches eutekt. System vor, dessen eine Komponente einen Umwandlungspunkt zeigt. — SiCl_4/Cl . SiCl_4 : K_{p-785} 57,5°. E. $-67,5^\circ$ bis -68° . Eutekt. Punkt bei -117° u. 86 Atom-% Cl. — TiCl_4/Cl . TiCl_4 : K_{p-781} 136,5°; E. -23° . Eutekt. Punkt bei -108° u. 87,5 Atom-% Cl. Die therm. Effekte auf der Abkühlungskurve sind ziemlich schwach. Bei -35° bis -40° u. bei mehr als 40 Atom-% Cl war regelmäßig eine geringe weiße, flockige Ausscheidung zu bemerken; Vf. führt die Erscheinung auf eine konstant beigewogene Fremdsubstanz zurück. — SnCl_4/Cl . SnCl_4 : K_{p-788} 114°; E. -33° . Die therm. Effekte sind deutlich. Eutekt. Punkt bei -106° u. 86 Atom-% Cl. — Die eutekt. Konz. der vier untersuchten Systeme sind nahezu gleich u. kommen der Formel $\text{XCl}_4 \cdot 6\text{Cl}$, die 85,7 Atom-% Cl erfordert, sehr nahe. Die eutekt. Temp. liegen 12,0, 14,5, 5,5, 3,5° tiefer als der E. des Cl, hieraus zu schließen haben CCl_4 u. SiCl_4 etwa die n. Mol.-Größe; TiCl_4 erscheint etwas polymerisiert; SnCl_4 mehr als bimolekular. — CBr_4/Br . CBr_4 : F. $+92,50^\circ$. Die therm. Effekte sind durchweg klein, eine eutekt. Linie fand sich nicht. Die Kurve zeigt einen Wendepunkt bei $+46,7^\circ$ u. ein Minimum zwischen 85–90 Atom-% Br. Ein Schluß auf das Bestehen irgendeiner Verb. ist nicht zulässig. — AsCl_3/Cl . AsCl_3 : K_{p-788} 130,1–130,3°. Das Diagramm ist denkbar einfach. AsCl_3 zeigt in Cl die halbe Mol.-Größe, auffallenderweise gibt es kein AsCl_5 .

Um zu prüfen, ob die Eutektika aus Cl u. den Halogeniden der 4. Gruppe von der Zus. $\text{XCl}_4 \cdot 6\text{Cl}$ nicht sehr zersetzliche Verb. sind, stellten Vf. — eine opt. Kontrolle kommt hier nicht in Frage — tensimetr. Messungen mittels eines geeignet modifizierten Bodensteinschen Manometers an. Die untereutekt. Gemische von SnCl_4 u. Cl zeigen denselben Dampfdruck wie die übereutekt. u. wie reines

Cl. Das Eutekticum stellt also bei SnCl_4 ein Gemisch der reinen Komponenten dar. Das gleiche folgern Vf. für die übrigen Systeme. — Zur Darst. von PbCl_4 gingen Vf. nicht vom Ammoniumbleihexachlorid aus, sondern erhielten es durch Behandlung von Pyridiniumbleihexachlorid mit konz., auf -10° abgekühlter H_2SO_4 . — *Pyridiniumbleihexachlorid*. 20 g aufs feinste verriebene PbCl_4 werden mit 400 cem HCl konz. übergossen u. bis zur Lsg. Cl eingeleitet, mit 10 cem Pyridin gefällt u. die hellgelbe Verb., nach dem Waschen mit 96% A., bei 50° getrocknet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 1—21. 1923. Hannover, Techn. Hochsch.) ULM.

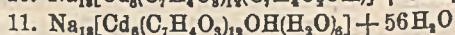
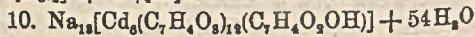
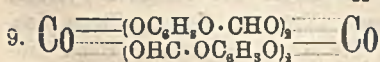
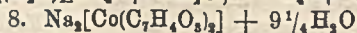
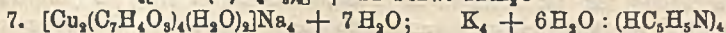
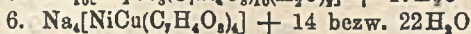
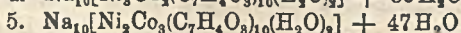
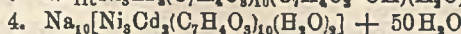
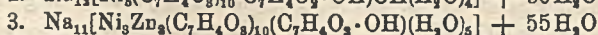
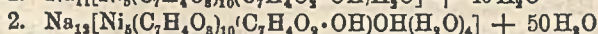
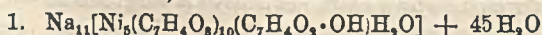
A. Damiens, *Über das Vermögen spontaner Umwandlungen des gelben Quecksilberjodids*. (Vgl. S. 410.) Durch rasche Abkühlung eines auf 155° erhitzten HgJ_2 -Krystalls (0,63—0,78 cm^2 Oberfläche der größten Krystallfläche) versuchte Vf. die Krystallisationsgeschwindigkeit u. die B. von roten Keimen getrennt zu bestimmen. Die Anzahl der in 3 Sek. nach dem Erscheinen des ersten roten Keimes auftretenden Keime wächst, wenn die Temp. des „Abschreckens“ abnimmt (bis ca. 40°). Bei sehr tiefen Temp. wird das Auftreten des ersten roten Fleckes sehr verlangsamt; es werden aber gleichzeitig mehrere Keime sichtbar. Auf -80° rasch abgekühlt, bleibt das Jodid gelb; wieder erwärmt (auf $40-100^\circ$), erscheint es überfüllt mit roten Keimen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 326—28.) BIKERMAN.

G. Tammann und Q. A. Mansuri, *Über die Härte der Amalgame des Sn, Pb, Zn, Cd und Cu, sowie der ternären Amalgame AgSnHg*. Zusatz eines fremden Metalls erhöht die Härte einiger Metalle, wenn beide miteinander Mischkrystalle bilden, u. es wird untersucht, ob auch kleine Zusätze von Hg zu den obengenannten Metallen härtend wirken. Die Härtemessung geschah durch Eindrücken eines halbkugelig abgeschliffenen Stahlstifts, der Durchmesser des Eindrucks (mittels Okularmikrometers auf 0,01 mm meßbar) gibt ein Maß für die Härte. — *SnHg*. Der gesättigte Mischkrystall enthält nach VAN HETEREN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 42. 129; C. 1905. I. 72) bei 20° , 18% Hg, alle Sn-Amalgame (0—30% Hg) werden in den ersten 48 Stdn. nach dem Gießen härter, es beweist das jedoch nicht, daß der Mischkrystall selbst sich härtet, vielleicht handelt es sich um eine Diffusion von Hg in die äußere, infolge rascherer Abkühlung Hg-ärmere Zone. Bei 10% Hg ausgesprochenes Härtemaximum; trotz leichter Beweglichkeit der Hg-Atome ist das Amalgam beträchtlich härter als Sn. *PbHg* verhält sich fast gleich, doch ist die Nachhärtung geringer. *ZnHg*. Der gesättigte Mischkrystall enthält 69% Hg, Nachhärtung bei Amalgamen mit mehr als 15% Hg sehr deutlich, Härtemaximum bei etwa 25% Hg. Bei *CdHg* liegen 2 Reihen von Mischkrystallen vor (vgl. BIJL; Ztschr. f. physik. Ch. 41. 663; C. 1902. II. 1025) bei 20° von 0—29% Hg die erste, von 50—74% die zweite. Zwischen 29 u. 50% bestehen die Amalgame aus gesätt. Mischkrystallen beider Reihen. Amalgame von 74—96% Hg bestehen aus gesätt. Mischkrystallen mit 74% Hg u. der gesätt. Lsg. von 96% Hg. Nachhärtung ist infolge rascher Hg-Diffusion schon nach 24 Stdn. beendet. Härtemaximum liegt bei 7,5% Hg. Die Korngröße der Amalgame der Mischblücke ist gering u. läßt sich durch Tempern nicht nennenswert vergrößern. — Bei *Cu*-Amalgamen ist die Härte weitgehend abhängig von der Temp., bei der sie erhärten, weil die Geschwindigkeit der B. der verschiedenen Krystallarten gering ist. Maximale Härtungsgeschwindigkeit liegt bei 50° . Maximale Härte bei 35% Cu. — Bei *Pb*, *Sn*, *Cd*, *Zn* wächst der Hg-Gehalt (in %) der härtesten Amalgame mit der Härte der gel. Metalle. Der Hg-Gehalt der Amalgame, deren Härte gleich der der freien Metalle ist, ist merkwürdig hoch, nämlich 27 (Pb), 29 (Sn), 12 (Cd) u. 53 (Zn) % Hg, ein Mischkrystall kann also die Härte seiner Komponente haben, selbst wenn von 4 Atomen 3 beweglich sind. Das Verh. des ternären Systems *AgSnHg* ist nur an Hand des Zustandsdiagramms (KNIGHT, Journ. Chem. Soc. London 103. 2247; C. 1914. I. 747), in das Vf. die Kurve maximaler Härte ein-

getragen hat, zu erklären. Es ergibt sich, daß das übliche Zahnplombenamalgame erheblich mehr Hg enthält, als der maximalen Härte entspricht, u. es ist anzunehmen, daß man unter Verwendung feinst gepulverter AgSn-Legierung u. Amalgamierung bei höherer Temp. Ag-reichere, Hg- u. Sn-ärmere, daher härtere u. säurebeständigere Amalgame verwenden könnte. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 65—76. 1923. Göttingen.)

REIHLEN.

Hans Reihlen und Adolf Sapper, *Die Nebenvalenz der Hydroxylgruppe. III. Mehrkernige kettenförmige Komplexsalze des Protocatechualdehyds.* (II. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124, 275; C. 1923. I. 1495.) Um zu beweisen, daß die in Mitt. II. (l. c.) beschriebenen Ni-Verbb. (1. u. 2.) tatsächlich fünfkernig sind, wurde versucht, die Ni-Atome teilweise durch andere zweiwertige Atome zu ersetzen. Es gelang dies durch Zn, Cd u. Co u. führte zu den Verbb. 3.—5., deren Fünfkernigkeit unzweifelhaft ist. Auch Cu kann in den Komplex eingeführt werden, doch entsteht dann eine Verb. (6.) mit gerader Kernzahl, die beim Trocknen leicht alles W. verliert. Dies ist sehr auffällig u. zwingt zu der Annahme, daß entweder das Cu-Atom koordinativ nur zweiwertig ist (unwahrscheinlich), oder daß die Kernzahl ein Vielfaches von 2, z. B. 6, ist, wodurch infolge des hohen Mol.-Gew. 2 Aquogruppen, die das endständige Cu-Atom koordinativ absättigen, analyt. nicht mehr nachweisbar waren. Um zu beweisen, daß nicht bloß das l. c. schon beschriebene Na-Salz der Di-Cu-tetraprotocatechualdehyddiaquosäure (7.) 2 nicht flüchtige Wassermoleküle enthält, wurde auch das entsprechende K- u. Pyridinsalz dargestellt. Ersteres hält wie das Na-Salz beim Trocknen im Vakuum bei 100° 2 W. fest, letzteres konnte wegen der Flüchtigkeit des Pyridins zwar nicht erhitzt werden, kristallisiert aber mit 2 W., wie es die Theorie erfordert. Das Na-Salz der Co-Protocatechualdehydsäure (8.) verliert beim Trocknen alles W. Es kann dies außer durch die (wahrscheinlichste) Annahme eines vielgliedrigen Mol. unter Beibehaltung der Koordinationszahl 4 sterisch zwanglos erklärt werden, wenn man mit BILTZ u. FETKENHEUER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 89. 121; C. 1915. I. 247) annimmt, daß die 4 Komplexvalenzen beim zweiwertigen Co wie beim zweiwertigen Pt in einer Ebene liegen (9.). All diese gemischtkernigen „Kombinationsverbb.“ enthalten Ni. Ni-freie Kombinationskörper wurden trotz systemat. Verss. mit Co, Cu, Cd u. Zn nicht erhalten, ferner gelang es nicht, in einen der beschriebenen Ni-Kombinationskörper ein drittes Schwermetall einzuführen. Mischkristalle können nicht vorliegen, denn die Körper wurden auch durch langsame Kristallisation aus verd. Lsgg. erhalten, u. festgestellt, daß ein Überschuß der einen Komponente entweder zur gleichen Verb. oder zunächst zur einfachen Verb. dieser Komponente führt. Alle angeführten Körper lassen sich aus w. 2-n. NaOH unzers. umkristallisieren. Die l. c. beschriebene Cd-Verb. wird nicht mehr als 10. mit ringförmiger Struktur, sondern als 11. mit offener Kette aufgefaßt, nachdem bewiesen war, daß der gefundene, für 10. zu niedere C-Gehalt nicht mit der schweren Verbrennbarkeit der Cd-Verb. zu erklären ist, sondern den wahren C-Gehalt angibt. Auch diese



Körper zeigen, daß eine phenolische OH-Gruppe nicht gleichzeitig Träger einer onogenen u. einer Nebenvalenzbindung zu sein pflegt.

Versuche. *Endecanatriumpentaquoendecaprotocatechualdehydodizinkotrinickeloat* (3.). 4 g Protocatechualdehyd (P. A.) in 40 ccm 2-n. NaOH mit je 5 ccm 2-n. Ni- u. ZnSO₄-Lsg. versetzt; 1,2 g gelbgrüne, glänzende Blättchen. — *Decanatriumdiaquodecaprotocatechualdehydodicadmiootrinickeloat* (4.). Dunkelgrüne Blättchen, die durch Schlemmen mit A. von verunreinigenden kleinen Nadelchen getrennt werden. — *Decanatriumdiaquodecaprotocatechualdehydotricobaltozinickeloat* (5.); hellbraune Blättchen. — *Tetranatriumtetraprotocatechualdehydonickeloatcuproat* (6.); mkr. grüne Blättchen. — *Tetrakaliumdiaquotetraprotocatechualdehydodicuproat* (7.); mikrokrystallines, grünes Pulver, l. in W., wl. in A. — *Tetrapyridiniumdiaquodecaprotocatechualdehydodicuproat* (7.); mikrokrystallines Pulver, wl. in W. u. A. — *Dinatriumdiprotocatechualdehydocobaltoat* (8.); aus h. W. oder 1-n. NaOH hellbraune Blättchen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 54—64. 1923. Greifswald.) REIHLEN.

Suzanne Veil, *Die Veränderung der Kupferhydroxymoleküle im Wasser*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1304; C. 1923. III. 597.) Ist die magnet. Suszeptibilität des blauen Cu(OH)₂ (aus Chlorid, Sulfat oder Nitrat mit Na₂CO₃ gefällt) als 1 angenommen, so betragen die Suszeptibilitäten des aus blauem Hydroxyd durch Glühen gewonnenen Oxyds 0,34—0,38; des aus blauem Hydroxyd durch Kochen im Wasser dargestellten braunen Hydroxyds 0,29—0,30; des aus dem braunen Hydroxyd erhaltenen Oxyds 0,27—0,32. Die Zahlen sind auf das in Verbb. befindliche Cu bezogen. Die Dehydratation ist also mit starker Abnahme der spezif. Magnetisierung verbunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 329 bis 330.) BIKERMAN.

E. Grüneisen und E. Goens, *Messungen an Krystallen aus Zink und Cadmium*. Die Einkrystalldrähte von ca. 20 cm Länge u. 2—3,5 mm Durchmesser wurden aus reinstem Material nach dem Verf. von CZOCHRALSKI hergestellt. Durch Eintauchen eines richtig orientierten Keimes in die blanke Oberfläche u. genügend langsame Zuggeschwindigkeit wurden Drähte erhalten, in denen die hexagonale Achse parallel oder senkrecht zur Drahtachse liegt. An einer großen Zahl solcher Einkrystalldrähte wurde gemessen: 1. Die therm. Ausdehnung $\perp c$ u. $\parallel c$ zwischen $+100^\circ$ u. -190° . Bei Zn bleibt $\alpha \parallel = \text{ca. } 64,10^{-6}$ nahezu konstant, während $\alpha \perp$ mit sinkender Temp. sehr rasch abfällt; bei Cd ist es ähnlich, nur daß $\alpha \parallel$ bei sinkender Temp. beträchtlich ansteigt, um bei etwa 100° abs. ein Maximum zu erreichen. Der Volumenausdehnungskoeffizient $1/v dv/dT = \alpha \parallel + 2\alpha \perp$ paßt in seinem Verlauf mit der Temp. innerhalb der Messungen gut mit dem der Atomwärmen C_p überein. 2. Die elast. Konstanten. Die elast. Dehnungen zeigen ähnliche Unterschiede wie die therm. Dehnungen, dagegen weist die spezif. Drillung in beiden Richtungen nur geringe Unterschiede auf. Beim Zn schneiden sich Dehnungs- u. Drillungskurve. Über die Werte der elast. Konstanten (Bezeichnung nach VOIGT) u. der linearen Kompressibilitäten wie über das Verhältnis der Querdilatation zur Längsdilatation für Zn u. Cd vgl. das Original. In einem senkrecht zur c-Achse orientierten Stab nimmt bei der Dehnung der eine Durchmesser ($\parallel c$) sehr stark ab, der in der Ebene liegende (0001) viel weniger. 3. Das elektr. Leitvermögen. Für das Temp.-Gebiet $T = +100^\circ$ bis -190° sind die Werte der spezif. Widerstände in der Tabelle angegeben. In Richtung senkrecht zur hexagonalen Achse c ist der spezif. Widerstand kleiner u. fällt rascher als parallel zu c. $\sigma \parallel / \sigma \perp$ wächst mit sinkender Temp. (Physikal. Ztschr. 24. 506—10. 1923. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) SCHIEBOLD.

G. J. Smithells, *Einzelkrystalle von Aluminium und anderen Metallen*. Im Anschluß an PORTER (Nature 111. 362; C. 1923. III. 356) veröffentlicht Vf. 2 im Verhältnis 1:100 vergrößerte Abbildungen der Bruchfläche eines Einzelkrystalls

aus *W*, die durch Zug in einem 0,05 mm dicken Draht entstanden war. Die Abbildungen, welche die Bruchstelle in zwei zueinander senkrechten Ebenen zeigen, lassen erkennen, daß an ihr die Drahtenden keilförmig zugespitzt sind. (Nature 111. 601. 1923. Wembley, General Electric Co.) BÖTTGER.

Lothar Wöhler und R. Günther, *Das Wasserdampfgleichgewicht über Eisen, Wolfram und deren Oxyden*. III. (II. vgl. L. WÖHLER u. BALZ, Ztschr. f. Elektrochem. 27. 406; C. 1921. III. 1396). I. *Fe* u. seine Oxyde: Die Verss. der Vff., die wiederum in der Devilleschen Apparatur ausgeführt wurden, haben durch sorgfältigste Beobachtung aller Versuchsbedingungen u. Ausdehnung des Temp.-Gebietes von 433—1100° zu Ergebnissen geführt, die früher nicht beobachtet wurden. Reine Ausgangsphasen für jedes einzelne Gleichgewicht, Vermeidung des Sinterns u. damit kurze Rk.-Zeit, Erhöhung der Zahl der einzelnen Vers.-Temp. gewährleistet die Genauigkeit der Ergebnisse. Bei 570° wurde ein Quadrupelpunkt, der drei festen Phasen *Fe*, *FeO* u. *Fe₃O₄* gefunden, oberhalb dessen die Systeme *Fe/FeO* mit der Konstanten *K₃'* u. *FeO/Fe₃O₄* mit der Konstanten *K₁* auf zwei Geraden im Gleichgewicht sein können, unterhalb jedoch nur *Fe/Fe₃O₄* mit der Konstanten *K₂*, weil hier *FeO* unbeständig u. in *Fe* u. *Fe₃O₄* zerfällt. Durch die früher benutzten Vers.-Temp. oberhalb 570° war die Auffassung geltend, daß *Fe* nicht direkt zu *Fe₃O₄* oxydiert wird, was aber unterhalb 570° tatsächlich der Fall ist. Oberhalb 570° konnte *FeO* unter gewissen Bedingungen rein erhalten werden, was unterhalb dieser Temp. bisher vergeblich versucht wurde. Jedes einzelne Gleichgewicht wurde durch Oxydation wie Red. festgestellt. Es liegt ein wahres Gleichgewicht vor. Es wurden ferner aus der Gleichung der Rk.-Isochore die Rk.-Wärmen der drei Vorgänge: $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + \text{Q}_2 = 14,4 \text{ Cal.}$; $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2 + \text{Q}_3 = 3,9 \text{ Cal.}$ u. $\frac{3}{4}\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + \text{Q}_3' = 6,8 \text{ Cal.}$ ermittelt u. durch Kombination mit der Dissoziationsgleichung des *H₂O*-Dampfes die Gleichungen für die Dissoziationsgleichgewichte der Eisenoxyde aufgestellt: $2\text{Fe}_3\text{O}_3 \rightleftharpoons 6\text{FeO} + \text{O}_2 + \text{Q}_2$; $2\text{FeO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{Q}_3$; $\frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \frac{3}{2}\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{Q}_3'$ u. die O-Drucke u. Bildungswärmen (*Q₂*, *Q₃*, *Q₃'*) der einzelnen Oxydstufen berechnet. Die aus den Drucken errechneten Potentiale ergaben gute Übereinstimmung mit den von TREADWELL experimentell gefundenen EKK. der Oxydationsketten. — Reines *FeO* konnte dargestellt werden innerhalb der Grenzen, wo das Verhältnis *H₂O₂:H₂* den Wert von *K₂* (*Fe₃O₄/FeO*) unterschreitet u. gleichzeitig aber den von *K₃'* (*FeO/Fe*) überschreitet (darunter metall. *Fe*, darüber *Fe₃O₄*), ferner bei Einhaltung geeigneter Stromgeschwindigkeit, Vermeidung von Sinterung, feinsten Verteilung u. häufigem Pulverisieren. Der App. ist im Original genau erläutert u. skizziert.

II. *W* u. seine Oxyde: Für jedes der 3 Gleichgewichte *W₂O₆/WO₃*, *WO₃/W₂O₆* u. *W/WO₂* wurden die Ausgangsphasen wiederum rein angewandt. *WO₃* u. *W₂O₆* wurden aus *WO₂* rein dargestellt. Die *W*-Oxyde sintern oberhalb 700° noch stärker als die *Fe*-Oxyde u. sublimieren oberhalb 800° im Vakuum merklich. Durch Oxydation u. Red. wurde auch hier das Gleichgewicht festgestellt. Tabellen im Original geben die neu bestimmten Konstanten für *K₁*, *K₂* u. *K₃*. Die starke Konvergenz der *K₃*- u. *K₂*-Geraden zeigt, daß bei hoher Temp. *WO₂* unbeständig wird, während *W₂O₆* bei sehr tiefen Temp. im Schnittpunkt von *K₂* u. *K₁* verschwindet (analog *FeO*). Dissoziationsdrucke u. -wärmen der Oxyde wurden wie beim *Fe* berechnet. Der O-Druck des *WO₃* ist 1 Atmosphäre bei 2800°, der des *W₂O₆* erst bei 3300°, von *WO₂* bei 3200°. Der Umwandlungspunkt (Quadrupelpunkt), oberhalb dessen *WO₂* als unbeständige Zwischenstufe in *W* u. *W₂O₆* zerfällt, liegt bei etwa 2700°. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 276—85. 1923. Darmstadt, Techn. Hochsch.) HO.

F. Krauss, *Zur Kenntnis der Alkaliruthenate*. Neu dargestellt wurden nach der von CLAUSS (C. 44. 858. 45. 338) für *K*-Ruthenat angegebenen Methode: Rubi-

dium- u. Caesiumruthenat; ferner aus dem K- bzw. Rb-Ruthenat das Ammoniumruthenat u. schließlich noch das Trimethylammoniumruthenat, über dessen Konst. noch nichts ausgesagt werden kann. Sie bilden sämtlich schwarze bis schwarzgrüne Krystalle. Die entsprechenden Rb- u. Cs-Salze sind leicht zersetzlich u. stark hygroskop., darum waren hier die Analysenergebnisse schwankend. Ganz



anders verhält sich das $(\text{NH}_4)_2\text{RuO}_4$. Vf. schreibt letzterem die Form eines Dioxodihydroxodiamminrutheniums (nebenst. Formel) zu. Mit HCl erhält man das Dioxodiaquodiamminruthenonchlorid, $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$, dessen wss. braune Lsg. sauer reagiert, u. aus dem mit AgNO_3 2 Atome Chlor abgeschieden werden. Mit NH_4OH wird dieses Chlorid in die ursprüngliche Hydroxoverb. zurückgeführt. Ein vom Vf. neu konstruierter App. gestattet es, beispielsweise die wss. K-Ruthenatlsg. sofort auf dem Wasserbad unter Vakuum einzuengen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 301—14. 1923. Braunschweig, Techn. Hochsch.) REINICKE.

F. Krauss und H. Kükenthal, Über ein neues Verfahren zur Darstellung von löslichen Rutheniumverbindungen aus Ruthenium. Die mit mannigfaltigen Schwierigkeiten verknüpfte Darst. von Ru-Verbb. aus dem Tetroxyd wird unnötig, wenn man wie folgt verfährt: 4 g Ru + 30 g KOH + 4 g KNO_3 werden im Ag-Tiegel geschmolzen, bis die M. ruhig fließt (vgl. GUTBIER, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 487; C. 1909. I. 1386). Nach dem Erkalten wird das Ruthenat in 200 ccm H_2O gel., von dem entstandenen Nd. abgegossen oder durch Glaswolle filtriert u. unter Rühren bei 40° mit 100 ccm A. versetzt u. so lange erhitzt, bis sich der Nd. abgesetzt hat. Darauf wird dekantiert, mit H_2O gewaschen u. in verd. HCl gelöst. Nachdem man die Lsg. auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft hat, nimmt man den Rückstand mit H_2O auf u. fügt zu der dunkelbraunen Lsg. so viel KOH oder Alkalicarbonat, daß zwar Ru-Hydroxyd ausfällt, die überstehende wasserklare Fl. aber noch sauer reagiert. Hierauf wird der Nd. abermals dekantiert, abfiltriert u. mit H_2O bis zum klaren Durchfließen des Filtrats gewaschen, abgesaugt u. getrocknet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 315—17. 1923. Braunschweig, Techn. Hochsch.) REINICKE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Karl Mieleitner, Die Anfänge der Theorie über die Struktur der Krystalle. Vf. berichtet unter Beifügung der Originaltextübersetzung über eine Arbeit des Italieners DOMENICO GUGLIELMINI, nach welcher die sonst HAUY (1784) zugeschriebenen Entdeckungen des Feinbaus der Krystalle bereits 1688 von GUGLIELMINI vorgetragen wurden. Nach ihm gibt es 4 Krystalltypen (sales primigenii) — Würfel (Steinsalz), sechsseitiges Prisma (Salpeter), Oktaeder (Alaun) u. Parallelepiped (Vitriol) — von denen sich alle anderen Formen ableiten lassen (sales derivati). Die Grundformen sind aus unsichtbar kleinen Teilchen der nämlichen Form zusammengesetzt. Dabei entstehen beim Oktaeder tetraedr. Hohlräume, durch die die Porosität, welche bei den Salzen zu beobachten ist, ihre Erklärung findet. (Fortschr. d. Mineral., Krist. u. Petrogr. 8. 199—234. 1923.) ENSZLIN.

R. Gross und N. Gross, Die Atomanordnung des Kupferkieses und die Struktur der Berührungsflächen gesetzmäßig verwachsener Krystalle. Vf. bestimmen aus Laueaufnahmen unter Bildung des Strukturfaktors das Raumbgitter des Kupferkieses (CuFeS_2). Das tetragonale skalenoeidrische Elementarparallelepiped mit 2 Molekülen besitzt die Abmessungen $a = 5,270$, $c = 5,194 \text{ \AA}$. u. die Koordinaten der Atom- und Schwerpunkte Cu: (000), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; Fe: $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; S: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, m)$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, m)$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 1-m)$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 1-m)$. Unter Zuhilfenahme des Indicesfeldes ergibt sich für $m = 0,21$. Es wären also die Eckpunkte u. die Basismitte des Elementarparalle-

epipeds von den Cu-Atomen, die übrigen Seitenflächenmitten von den Fe-Atomen besetzt, während die S-Atomenebenen 0,21 der Höhe von den Cu-Ebenen u. 0,29 der Höhe von den Fe-Ebenen entfernt sind. Eine ähnliche Struktur besitzt der *Zinnkies* $\text{Cu}_3\text{SnFeS}_4$, $a = 5,5773$, $c = 5,1796 \text{ \AA}$. mit einem Mol. im Elementarparallelepiped. Er unterscheidet sich von Kupferkies nur insofern, als an Stelle der nur mit Fe besetzten Ebenen des Kupferkieses die entsprechenden Ebenen beim Zinnkies mit Fe- u. Sn-Atomen besetzt sind. Aus der Deutung dieser Strukturen geht hervor, daß die beiden untersuchten Mineralien wahre chem. Verb. u. keine Mischkrystalle sind. Eine kristallograph. Präzisierung der Begriffe „Verb.“ u. „Mischkrystall“ ist nach den Beobachtungen der Vf. dadurch gegeben, daß die Netzebenen in einem Mischkrystall zufällig verkrümmt sind, während sie bei chem. Verb. regelmäßige period. Aufspaltungen erleiden. Aus diesem Grund ist auch der *Dolomit* ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) u. der *Ullmanit* (NiSbS) als chem. Verb. aufzufassen. Weiter geht aus der Strukturbest. hervor, daß die Kiese keine Sulfosalze, sondern echte Sulfide sind. Denn ein abgrenzbares Radikal FeS_2 ist aus der Struktur nicht zu eliminieren, wie etwa die CO_3 -Baugruppe in den Carbonaten. Es stehen im Gegenteil die S-Atome den Cu-Atomen näher als den Fe-Atomen.

Aus dieser Struktur lassen sich die gesetzmäßigen Verwachsungen mit anderen Sulfiden deuten. Allgemein sind 2 Erklärungsmöglichkeiten für das gesetzmäßige Anwachsen unähnlicher Gitter: einerseits formiert sich die impfende Substanz A die anlagernden ersten Schichten der Substanz B durch Drücken u. Dehnen auf die richtige Größe. Andererseits hält sich die durch die Substanz A durch Impfung erzeugte Keimstelle in solchen Grenzen, wie sie die Übereinstimmung des A u. B-Gitters zuläßt. Mag die Berührungsstelle beim Weiterwachsen des aufsitzenden Kryställchens auch beliebig ausgedehnt werden, der eigentliche Kontaktbezirk ist doch auf diese verschwindend kleine Keimstelle beschränkt. Betrachtet man die Größen dieser Kontaktbezirke (a_k^2 für die Verwachsung der (100)-Fläche des Kupferkieses mit der (100)-Flächen der folgenden Sulfide, $a_k \cdot c_k$ für eine Verwachsung der (001)-Fläche des Kupferkieses mit den (100)-Flächen der übrigen Sulfide, $a =$ Kantenlänge des Elementarwürfels der Sulfide), so ergeben sich folgende Werte, welche mit der beobachteten Häufigkeit dieser Verwachsungen im besten Einklang stehen.

	a	a_k^2	$a_k c_k$
Kobaltglanz	4,91	64	81
Zinkblende	5,41	376	238
Zinnkies	5,77	33	28
Bleiglanz	5,94	19	17
Silberglanz	6,07	14	13

Die häufigsten Verwachsungen sind also von (100) Zinkblende mit (100) Kupferkies zu erwarten. Die Größe des Kontaktbereiches berechnet sich aus

$$a_1 a_2 / [4 (a_1 - b_1)(a_2 - b_2)],$$

wenn a_1 u. a_2 die Perioden zweier Gitterlinien des einen, b_1 u. b_2 die zu a_1 , a_2 parallelen Perioden des anderen Gitters im primitiven Parallelogramm sind. Neben dieser geometr. Gesetzmäßigkeit kommt natürlich auch noch die Übereinstimmung der Atomlagen der Verwachsungsflächen in Betracht. (N. Jahrb. f. Mineral. Beil. Band 48. 113—35. 1923. Hamburg, Sep.)

BECKER.

Arthur Schwantke, *Neue Mineralien*. Vf. stellt alle in den letzten Jahren neu entdeckten u. untersuchten Mineralien tabellar. zusammen u. gibt bei jedem Mineral die ihm bekannte Literatur an. — *Amosit* ist ein monokliner Eisenamphibol vom Lydenburg- u. Pietersbergdistrikt in Transvaal. — *Becquerelit*, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ein rhombisches, mit der Pechblende zusammen vorkommendes Mineral. Radioaktivität ähnlich der der Pechblende. Mine von Kasolo, Katanga (belg. Kongo). — *Camellit*, vgl. C. 1922. III. 484. — *Collbranit*. Eine neue Analyse ergab die

Identität mit Ludwigit. — *Curit*, $2\text{PbO} \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, D.¹⁷ 7,192. Mine von Kasolo, Katanga. Kommt in 3 Modifikationen vor: 1. Nadelförmige Krystalle mit orangefarbenem Strich. 2. Dichte, körnige Aggregate. Härte 4–5. 3. Orangefarbene MM. Kryställchen doppelbrechend mit gerader Auslöschung. Sehr stark radioaktiv. — *Dewindit*, $4\text{PbO} \cdot 8\text{UO}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Findet sich als kanariengelbes, pulvriges, radioaktives Mineral zusammen mit Kupferuranit auf der Mine von Kasolo. Vor dem Lötrohr auf Kohle in der Oxydationsflamme leicht zu einer schwarzen Kugel schmelzbar, in der Reduktionsflamme Bleikorn. — *Dixenit*, $(\text{HO})\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{SiO}_3(\text{As}_2\text{O}_5)_2$. D. 420. Härte 3–4. Hexagonale Krystalle von glutroter Farbe. — *Flagstaffit*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Identisch mit Terpinhydrat. — *Germanit*, galliumhaltiges Kupfer-Eisensulfogermanat. (Vgl. Metall u. Erz 20. 257; C. 1923. III. 1387.) Tsameb Mine. — *Gillepsit*, vgl. C. 1922. I. 929. — *Hornblende*, vgl. MURGOCI, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 372. 426 (C. 1922. III. 1120). — *Jurupait*, vgl. C. 1923. III. 1512. — *Kasolit*. D.¹⁷ 5,962. Härte 4–5. Zusammen mit Kupferuranit u. Curit, ockergelbe monokline Krystalle $(3\text{PbO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, die sich in Säuren mit gelber Farbe unter Abscheidung von gelatinöser SiO_2 lösen. Nicht so stark radioakt. wie Curit. — *Kayscrit*, glimmerähnliches, farbloses Umwandlungsprod. des Korunds von Cerro Rondo bei Minas (Uruguay). Analyse: SiO_2 3,13, Al_2O_3 81,24, Fe_2O_3 1,01, MgO 0,34, H_2O unter 105° 0,05, Glühverlust 14,70. — *Lechatelierit*, farbloses, isotropes, vulkan. Quarzglas. D. 2,204, Härte 5,5, l. in HF, Alkalilaugen u. kohlensauren Alkalien. — *Melanovanadit*, $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_4$, D.²⁰ 2,204, Härte 2,5, von der Mine Bagra, Pasko (Peru), schwarze monokline Krystalle, in Säuren mit apfelgrüner Farbe l. Mit konz. HNO_3 dunkelbraune Lsg. unter Entw. brauner Dämpfe. — *Merwinit*, vgl. C. 1923. III. 1512. — *Orvillit* von P. NIGGLI u. K. FANSY nur für zersetzten Zirkon gehalten. — *Owyheisit*, $\text{Ag}_3\text{S} \cdot 5\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$, stahlgrau bis silberweiß, wahrscheinlich rhomb., kommt neben Pyrargyrit Zinkblende u. Serezit auf den Quarzgängen der Grube von POORMAN, Silver City (Idaho) vor. L. in konz. h. HCl. — *Rosasit*, vgl. C. 1921. III. 1401. 1922. I. 401. — *Sinkosit*, vgl. C. 1922. III. 704. — *Soddit*, zusammen mit Curit, Härte 3–4. Gelbe Aggregate von der Zus. $12\text{UO}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. In Säuren unter Abscheidung von SiO_2 l. Stark radioaktiv. — *Stasit*, vgl. C. 1923. III. 294. — *Törnebohmit*, D. 4,94, Härte 4,5. T. ist ein chem. dem Cerit verwandtes leicht olivgrünes Mineral von Bastnäs in Schweden. Analyse: SiO_2 22,05; Ce_2O_3 27,52; $(\text{LaDi})_2\text{O}_3$ 34,85; Al_2O_3 8,55; FeO 1,91; MnO 0,05; MgO 0,49; CaO 0,23; F_2 0,29; Glühverlust 1,70. — *Trigonit*. Analyse: As_2O_3 28,83; PbO 63,40; CaO 0,23; FeO 0,15; MnO 6,79; MgO 0,11; H_2O 0,81. In HNO_3 leicht l. (Fortsch. d. Mineral., Krist. u. Petrogr. 8. 90–100. 1923. Marburg.)

ENSZLIN.

J. OrceI, Über den Bavalit von Bas-Vallon. Der häufig mit Magnetit vermengte Bavalit ist im reinen Zustand ein sehr feinschuppiger Chlorit (D. 3,20), der gewissen alpinen Ripidolithen sehr ähnlich ist. Seine ehem. Zus. entspricht annähernd der Formel $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{FeO}, 3\text{H}_2\text{O}$, sodaß er als das Fe^{II} -Salz der Säure $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_{12}$ aufgefaßt werden kann, von der sich die meisten Prochlorite ableiten. Das Mineral verliert W. beim Erhitzen auf 485° u. sodann bei 735° . Zwischen 735° u. 1000° wurde kein weiterer Verlust von W. beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 271–73. 1923.)

BÖTTGER.

W. Eitel, Das Nernstsche Wärmethorem und seine Bedeutung für mineralogisch-geologische Probleme. Vf. erläutert an mehreren Beispielen die große Bedeutung des Nernstschen Wärmethorems sowohl für die Gleichgewichtsverhältnisse als auch für die Umwandlungspunkte fester Stoffe u. ihre Beständigkeitsmöglichkeiten. Außerdem finden die für die Vulkanologie wichtigen Rkk. der Gase unter sich u. der Gase mit festen Stoffen weitgehende Berücksichtigung. Am Schlusse

ist umfangreiche Literatur angegeben. (Fortschr. d. Mineral., Krist. u. Petrogr. 8. 7—69. 1923. Königsberg i. Pr., Univ.) ENSZLIN.

Thiébaud, *Untersuchungen über die mineralogische Zusammensetzung einiger Mergel aus dem Tertiär des Elsaß*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 447; C. 1923. III. 295.) Vf. teilt die Ergebnisse der Analyse von 5 Mergelproben aus dem Oligocän des Elsaß mit, u. zwar wurden ein grüner Mergel von Pechelbronn, ein grüner u. ein roter von Bremmelsbach, ein grauer von Mülhausen u. ein weißer Kalkmergel von Laneuveville vor Bayn untersucht. Der von der Basis des Sylvinit-horizonts von Mülhausen entnommene Mergel war durch seinen Gehalt an KW-stoffen ausgezeichnet, die sich durch den Geruch kundgeben. Die untersuchten Mergel bestehen gleich dem lothring. Keuper der Hauptsache nach aus Carbonaten (Calcit u. akzessor. Dolomit), ferner aus einem Hydro-Silizium-Aluminat des Fe u. des Mg, welches Alkalimetalle enthält, aus weißem Glimmer u. aus Quarz. Sie enthalten keine nachweisbaren Mengen Ton. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 273—76. 1923.) BÖTTGER.

W. Bergt, *Neue Analysen erzgebirgischer Gabbrogesteine*. In einer früheren Veröffentlichung (N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 56; C. 1913. II. 302) versuchte Vf. die Zugehörigkeit gewisser Gesteine des Erzgebirges zu einem Gabbromagma zu beweisen. Aus im Original verzeichneten Analysen von 1. Gabbro, Husarenstein bei Clausnitz bei Bienemühle. 2. Enstatitfels, Klingenberg bei Tharandt. 3. Granatamphibolit, Glashütte. 4. Eklogit, Voigtsdorf bei Sayda. 5. Diallag amphibolit, Zechberg bei Adolfsgrün. 6. Plagioklas amphibolit, Schönwald. 7. Olivin-gabbro, Cunnersdorf bei Glashütte. 8. ? Schlieren im vorigen, die Martin Müller † angefertigt hat, kommt B. infolge Übereinstimmung mit Analysen bekannter Gabbrogesteine zu dem Schluß, daß es sich tatsächlich um ein Gabbromagma handelt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 588—93. Leipzig.) ENSZLIN.

K. Hummel, *Zur Frage der Herkunft des nordwestdeutschen Erdöls*. Man ist heute der Ansicht, daß das Öl sich zum größten Teil an sekundärer Lagerstätte befindet. Es wird darauf hingewiesen, daß sich die nordwestdeutschen Öllagerstätten in einer Zone befinden, die zum variskischen Gebirge Mitteleuropas eine ähnliche Stellung einnimmt, wie die Ölgebiete der Appalachen zum Alleghany-Gebirge. Die geolog. Verhältnisse werden in dieser Richtung besprochen, u. die gemachten Annahmen stimmen mit den Funden im Allertal, bei Heide, Neuen-gamme überein. Vf. kommt zu dem Schluß, daß tiefe Bohrungen in den Öl-gebieten Erfolg versprechend sind. (Petroleum 20. 115—17. Gießen.) FRANCKENST.

Adolphe Lepape, *Radioaktivität der Quellen einiger Stationen der Pyrenäen (Bagnères-de-Luchon, Vernet, les Escaldes, Thuès) und des Centralplateaus (la Bourboule, Royat, Saint-Nectaire, Sail-les-Bains)*. (Vgl. S. 890.) Von den bezeichneten Stellen wurde die *Ra-Emanation* in den natürlichen Gasen u. Wässern unter Berücksichtigung der Korrekturen des Drucks u. der Natur der Gasmischung bestimmt. Die Resultate (in 10^{-9} curie pro l) sind ergänzt durch die Angaben der radioakt. Kraft, worunter Vf. die Masse Ra in mg versteht, die während einer gegebenen Zeit die Menge Emanation ausgibt, die während derselben Zeit durch die Quelle zugeführt wird. Von *Th-Emanation* hat man nur bei einzelnen Quellen Spuren feststellen können. Auf Grund der Resultate wird eine Aufstellung der radioaktivsten Mineralquellen Frankreichs gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1702—5. 1923.) HORST.

Peter Tschirwinsky, *Berichte über einige wenig bekannte Meteorite, sowie Meteoritenfälle in Rußland*. Neben den äußeren Begleitumständen über den Fall der Meteorite gibt Vf. die petrograph. Übersicht über einige Meteorite. Neben Nickel-eisen bestehen sie in der Hauptsache aus Olivin u. Pyroxenen, daneben noch Troilit, Limonit (freies Eisenoxyd) u. Chromit. So enthält der Chondrit von Rjetchki,

Distrikt Sunay, Gouvernement Kharkow Olivin u. Pyroxene 83,30%, Nickeleisen 6,71%, Troilit 5,85%, Chromit 1,03%. Das Nickeleisen besteht aus 86,74% Fe u. 13,26% Ni u. Co. Der Pallasit von Brahin enthält aber 37,18% Olivin u. 62,82% Nickeleisen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 548—56. 577—87. Nowotsherkassk.)

ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

W. Glud und G. Schneider, Die Beschleunigung der Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure. Um die techn. Gewinnung von A. aus dem im Kokereigas enthaltenen C_2H_4 zu ermöglichen, haben Vf. zahlreiche Substanzen auf ihre Fähigkeit, die Absorption von C_2H_4 durch H_2SO_4 zu beschleunigen, untersucht u. im Ag_2SO_4 einen hervorragenden Katalysator gefunden. Mit demselben wird schon bei 20° bedeutend mehr, bei 40° fast das dreifache an C_2H_4 absorbiert als ohne ihn bei 80°. Die Wrkg. des Ag_2SO_4 hält ziemlich lange an. Die beste Zusatzmenge ist $\frac{1}{2}$ —1% vom Gewicht der H_2SO_4 . Noch besser waren die Resultate in mit Perlen beschickten Glasröhrchen. Tabellen im Original. — Der Katalysator läßt sich durch Elektrolyse zurückgewinnen. Er ist auch für die gasanalyt. Best. des C_2H_4 verwendbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 254—55. Dortmund-Eving, Gesellsch. f. Kohlentechnik.)

LINDENBAUM.

J. B. Senderens, Über die Herstellung des Äthyl- und Methyloxyds. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 813; C. 1923. I. 1566.) Wie beim A. liegt auch bei $CH_3\cdot OH$ die Grenze für die B. des Äthers bei einem Gehalte der H_2SO_4 an W., der dem Hydrat $H_2SO_4\cdot 3H_2O$ entspricht. Als geeignetste Mischung für kontinuierliche Darst. von $(CH_3)_2O$ erscheint diejenige gleicher Teile H_2SO_4 u. $CH_3\cdot OH$, zu der, wenn sie einmal zum Kochen gebracht ist, $CH_3\cdot OH$ weiter zugefügt wird. Die B. verläuft dann nach ähnlichem Mechanismus wie diejenige von $(C_2H_5)_2O$. Da bei dieser für jedes Mol. von in Rk. tretendem A. 1 Mol. H_2O frei wird, so muß die H_2SO_4 immer höhere Hydrate bilden, sofern sie nicht bei der Reaktionstemp. zerstört werden. Unterss. über die Temp., bei denen die höheren Hydrate für sich u. in Ggw. von A. in niedrigere übergehen, lassen erkennen, daß man sehr hohe, schon zu beträchtlicher B. von C_2H_4 führende Temp. anwenden müßte, um bei der Darst. des Ä. das Reaktionswasser ganz auszuschalten u. Säure von 66° Bé. zu regenerieren. Bei der in vielen Anlagen benutzten Temp. von 130° wird kein C_2H_4 gebildet, dabei ist aber noch das Hydrat $H_2SO_4\cdot 4H_2O$ beständig, das nur noch wenig Ä. bildet. Die B. von C_2H_4 ist aber auch bei 136—138° noch gering, u. hier herrscht schon $H_2SO_4\cdot 3H_2O$, so daß dann in der Tat die Ausbeute an Ä. erheblich besser ist. Sie wird ferner dadurch begünstigt, daß man dem zuffließenden A. 10% H_2SO_4 von 66° Bé. zufügt, während Säure von 54° Bé. keinen merklichen Einfluß hat. — Da bei der Darst. von $(CH_3)_2O$ die Rücksicht auf etwaige B. von ungesätt. KW-stoff fortfällt, war zu erwarten, daß hier mit Vorteil bei ca. 160° gearbeitet werden könnte, wobei $H_2SO_4\cdot 3H_2O$ durch das viel wirksamere Hydrat $H_2SO_4\cdot 2H_2O$ ersetzt wird. Der Vers. hat dies bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 15—19. 1923.)

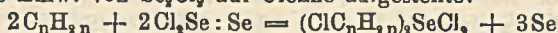
SPIEGEL.

Herman Kahn, Über das Octylmercaptan. C_8H_{18} wurde aus rumän. Petroleum gewonnen, Kp. 121—123°, D.¹⁵ 0,7264. — *Octylchlorid*, Kp. 172—175°, D.¹⁵ 0,8526. — *Octylmercaptan*, $C_8H_{18}S$, Kp. 198—200°, ll. in A. u. Ä., unl. in W., bei Erhitzen zers. in $(C_8H_{17})_2S$ u. H_2S . (Bulet. Soc. de Chim. din România 5. 70—72. 1923. Cernăuți, Univ.)

SPIEGEL.

Carl E. Frick, Die Einwirkung von Selenoxychlorid auf Äthylen, Propylen, Butylen und Amylen. $SeOCl_2$ u. Olefine reagieren, gleichgültig welche der Verb. im Überschuß vorhanden ist, unter B. der *Dichloride von Alkylseleniden* nach der

Gleichung $2C_nH_{2n} + 2Cl_2SeO = (ClC_nH_{2n})_2SeCl_2 + SeO_2$. Diese Gleichung, sowie die früher von BOORD u. COPE (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 395; C. 1922. III. 663) für die Einw. von Se_2Cl_2 auf Olefine aufgestellte:



sprechen für a. Bau von Se_2Cl_2 nach: $Se = SeCl_2$; diese Konst. haben der Verb. bereits DIVERS u. SHIMOSE (Journ. Chem. Soc. London 45. 198 [1884]) zugesprochen.

Versuche. *Bis-β-chloräthylselenidichlorid*, $C_4H_8Cl_4Se$, aus Chlf. oder CCl_4 weiße prismat. Krystalle, F. 121,5°; in W. tritt teilweise Hydrolyse ein; Zufügen von HNO_3 u. $AgNO_3$ zeigt, daß die Hälfte des Cl abgespalten wird. — *Bis-β-chlorpropylselenidichlorid*, $C_6H_{12}Cl_4Se$, aus PAe. weiße Platten, F. 80°. — *Bis-β-chlorbutylselenidichlorid*, $C_8H_{16}Cl_4Se$, ölig, nicht krystallisierbar, bei einigen Verss. wurde ein dunkelrotes Öl erhalten, Kp.₆₈ 104–108°. — *Bis-β-chloramylselenidichlorid*, die Verb. ist auch im Vakuum leicht zersetzlich u. daher schwer isolierbar; neben dem bei allen Rkk. auftretenden SeO_2 wurde bisweilen eine sehr schwach gelbe Fl. erhalten, Kp. 85–100°, die der Analyse nach eine Mischung von Amylechloriden gewesen sein muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1795–1800. 1923. Madison [Wisc.] Univ.)

HABERLAND.

William Norman Rae, *Tetramethylammoniumtri- und tetrachlorojodide*. Durch vieltägiges Einwirken von trockenem Cl_2 auf $(CH_3)_4NJ$ bei 28° wurde dieses zunächst braun, dann schwarz u. schließlich eine orangefarbene feste M., deren Analyse nahezu auf *Tetramethylammoniumtetrachlorojodid*, $N(CH_3)_4JCl_4$, stimmte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1725. 1923. Colombo, Univ.)

HABERLAND.

Riohard William Biding und John Smeath Thomas, *Untersuchungen über die organischen Polysulfide*. Teil I. *Die Einwirkung von wasserfreiem Kaliumpentasulfid auf einige Alkylhaloide*. Durch Einw. von wasserfreiem K_2S_5 auf Alkylhaloide wurden Alkylpolysulfide erhalten. 5 g K_2S_5 , 6,5 g C_2H_5J , 100 ccm trockner Ä. u. Glasperlen werden in einem verschlossenen Kolben, in dem die Luft durch H_2 verdrängt worden ist, bei Zimmertemp. geschüttelt, bis die Lsg. farblos ist. Die Fl. wurde dekantiert u. der gelbe ölige Rückstand bei 1–2 mm Hg destilliert. Das Destillat enthielt Disulfid ($C_2H_5)_2S_2$, der Rückstand wurde 3 Wochen über P_2O_5 im Exsiccator getrocknet, er war in 92% Ausbeute *Diäthylpentasulfid*, $(C_2H_5)_2S_5$, ein schwach gelbes, stark brechendes Öl mit unangenehmem Geruch. D.¹⁸ 1,233, unl. in W. wl. in A. u. in allen Verhältnissen mit den gewöhnlichen Lösungsmm. mischbar. Beim Erhitzen zersetzt es sich, W. zersetzt es bei gewöhnlicher Temp. langsam unter S-Abspaltung u. B. von Diäthylsulfid. *Dimethylpentasulfid*, $(CH_3)_2S_5$, ein schwach gelbes Öl, wurde in ähnlicher Weise, jedoch statt mit CH_3J mit Methylsulfat dargestellt. Es ist eine wenig stabile Verb., u. die Ausbeute an reiner Substanz war sehr gering. — *Dipropylpentasulfid*, $(C_3H_7)_2S_5$, aus Propylbromid u. K_2S_5 in trockenem Ä. (3 Monate), Ausbeute 91%. Citronengelbes Öl, D. 1,18, unl. in W. Von W. u. feuchter Luft wird es bei gewöhnlicher Temp. langsam zersetzt. Beim Erhitzen Zers. in Disulfid u. S. Die Stabilität der organ. sehr tox. Pentasulfide wächst mit steigendem At.-Gew. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3271–78. 1923. Kapstadt, Liverpool, Univv.)

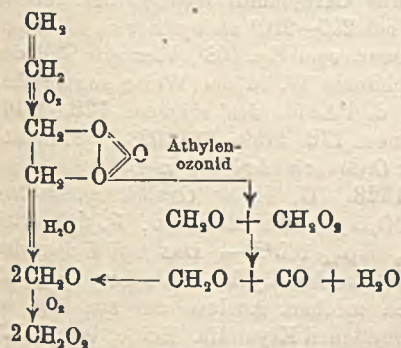
JOSEPHY.

John Henry Jones und John Smeath Thomas, *Die Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Lithiumäthylat*. *Lithiumhydrosulfid*. $LiOC_2H_5$ wurde bei der Rk. von wasserfreiem $LiCl$ in geringer Menge A. mit $NaOC_2H_5$ erhalten. Die Trennung des $LiOC_2H_5$, das außerordentlich leicht W. u. CO_2 absorbiert, von dem sich in äußerst feiner Verteilung absetzenden $NaCl$ wurde nach längerem Schütteln u. 24-std. Stehen dadurch bewirkt, daß die Fl. durch einen Strom von trockenem H_2 abgelassen wurde. Beim Erhitzen der alkoh. Lsg. auf 70° scheidet sich $LiOC_2H_5$ krystallin, ab u. muß in einer H_2 -Atmosphäre abgesaugt (App. vgl. im Original) u.

im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet werden. Durch Einw. von H_2S auf die alkoh. Lsg. von $LiOC_2H_5$ wurde eine Verb., die der Formel $2LiHS, C_2H_5OH$ entsprach, erhalten. Die Substanz war rein weiß, krystallin., l. in verd. HCl , wobei sich H_2S entwickelt, ll. in $W.$ u. $A.$, sie wurde durch CO_2 schnell zersetzt. Beim Erhitzen wird $A.$ abgespalten, aber kein wasserfreies Hydrosulfid erhalten. Auch bei Einw. von H_2S auf eine Suspension von $LiOC_2H_5$ in $\ddot{A}.$ wurde $2LiHS, C_2H_5OH$ erhalten; diese Darstellungsweise dieser Verb. ist der Einfachheit wegen der vorigen vorzuziehen. Reines $LiHS$ wurde durch Einw. von H_2S auf metall. Li in $\ddot{A}.$ gewonnen, jedoch ist es schwer, metall. Li von Verunreinigungen zu befreien. Bei Ggw. von $A.$ wird bei Li immer ein $A.$ -haltiges Salz erhalten, während die entsprechenden $Na-$ u. $K-$ Verbb. nicht so leicht $A.$ absorbieren. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3285—94. 1923. Liverpool, Kapstadt, Univv.) JOSEPHY.

E. W. Blair und T. S. Wheeler, *Die Wirkung von Ozon auf Kohlenwasserstoffe mit besonderer Beziehung auf die Bildung von Formaldehyd.* Teil II. *Die Wirkung von Ozon auf Äthylen.* (I. vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 303; C. 1923. I. 150; vgl. auch Analyst 48. 110; C. 1923. IV. 227.) Vff. haben die B. von *Formaldehyd* aus C_2H_4 durch die Einw. feuchten O_3 untersucht. Die Anstellung der Verss. wird beschrieben; sie entspricht, abgesehen von erforderlichen Abänderungen, der bei den früheren Verss. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 331; C. 1923. I. 117) eingehaltenen. Die Ergebnisse sind: Läßt man O_3 auf C_2H_4 bei gewöhnlicher Temp. einwirken, so entsteht das Ozonid des C_2H_4 sehr schnell, selbst bei verd. O_3 . Ist

keine Feuchtigkeit vorhanden, so zers. sich das Ozonid zu CH_2O , u. CH_2O_2 oder deren Erzeugnisse der Zers.; ist Feuchtigkeit zugegen, so entstehen mehr oder weniger CH_2O u. H_2O_2 . Wenn das O_3 nicht zu verd. ist, besonders im Vergleiche mit C_2H_4 , so findet auch etwas Oxydation von CH_2O zu CH_2O_2 statt. Das gebildete H_2O_2 zers. sich größtenteils wieder; zum geringen Teile reagiert es vielleicht mit O_3 oder oxydiert CH_2O . Das Maß der Zers. des Ozonids ist mehr oder weniger proportional der Konz., in der es gebildet wird. Die statthabenden Zers. lassen



sich, wie nebenstehend geschehen, darstellen, wobei die doppelten Pfeile den Gang der bei Ggw. von Feuchtigkeit hauptsächlich eintretenden Rkk. anzeigen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 343—46. 347—50. 1923. Holton Heath, Dorset.) RÜHLE.

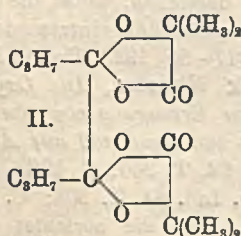
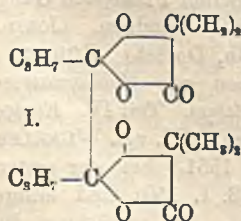
E. W. Blair und T. Sherlock Wheeler, *Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit besonderer Beziehung zur Erzeugung von Formaldehyd.* Teil IV. *Einige weitere Versuche über die Wirkung von Sauerstoff auf Äthylen.* (III. vgl. WHEELER u. BLAIR, Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 260; C. 1923. III. 1551.) Seit der ersten Arbeit hierüber (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 303; C. 1923. I. 150) sind einige weitere Verss. angestellt worden, über die berichtet wird. Sie bestätigen die Ergebnisse der früheren Verss. Die gesamten Ergebnisse werden zusammenfassend durchgesprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 415—17. 1923. Holton Heath [Dorset].) RÜHLE.

Oscar Rontala und Werner Neovius, *Über Dichloracetaldoxim.* (Mitgeteilt von R. SCHOLL.) Diese Verb. wurde dargestellt, um von ihr aus vielleicht zu dem bisher vergeblich gesuchten Glyoxalmonoxim zu gelangen, das als wahrscheinliches Zwischenprod. der B. von Knallsäure aus $A.$ von Interesse ist. Nach RISSE (LIEBIGS Ann. 257. 331 [1890]) wird Dichloracetaldehyd durch Erhitzen der wss. Lsg. von

trichlormilchsäurem Na hergestellt, braucht aber nicht isoliert zu werden. Die Lsg. wird mit NH_4OH , HCl u. HCl turbinirt, nach Sättigen mit CaCl_2 ausgeäthert u. das Prod. im Hochvakuum fraktioniert, da es sich selbst bei 2–3 mm noch teilweise zers. Kp._{17} 67–69°, Kp._{2-3} 40–44°. *Dichloracetaldoxim*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$, ist eine Fl. von durchdringendem Geruch, zu Tränen reizend, zwl. in k. W. Gibt kein Chlorhydrat. Geht mit NH_4OH in Glyoxim über. — *Phenylisocyanatverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$. Darst. in Bzl. Enthält auch nach dem Umfällen aus Aceton-Chlf. noch Krystallbz. Zers. von 155° ab ohne F. — Verss., mit Na_2CO_3 , AgNO_3 oder CaCO_3 das Glyoxalmonoxim zu gewinnen, gaben kein einheitliches Prod. Mit h. W. entsteht Glyoxim. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 252–54.) LINDENBAUM.

A. Mailhe, *Abbau der Formamide der aliphatischen Amine*. Vf. hat früher gezeigt, daß die Formamide der arom. Amine sich mit dehydratisierenden Katalysatoren unter Rückbildung des Amins u. Entw. von CO zersetzen, während sich gleichzeitig ein wenig Nitril infolge Dehydratisierung des Amins bildet, daß aber im Kontakt mit Ni gleichzeitig eine zweite Rk. eintritt, die zu einem s. disubstituierten Harnstoff führt. Wie erwartet wurde, verhalten sich Formamide der aliph. Amine gegenüber den dehydratisierenden Katalysatoren (Tonerde) wie die aromatischen, während Ni infolge seiner dehydrierenden Wrkg. sich hier anders verhält. Die Verss. wurden angestellt mit *Isoamylformamid*, durch Kochen von Ameisensäureisobutylester mit Isoamylamin bereitet, Kp. 237°. Es entstehen daraus mit Ni bei 360° ein Gas, das besteht aus 12% CO_2 , 18% CO , 18% H_2 , 47% CH_4 , 5% C_nH_{2n} , u. eine alkal. Fl., die neben etwas Carbylamin Isoamylnitril enthält. Versucht man das Isoamylformamid über Ni bei 200–210° zu hydrieren, so erhält man zwar eine gewisse Menge *Methylisoamylamin* vom Kp. 108°, aber ein Teil des Formamids wird durch das bei jener Rk. gebildete W. in der Weise angegriffen, daß *Isoamylamin* entsteht (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1716; C. 1923. III. 747). (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1159–61. 1923.) SPIEGEL.

E. E. Blaise, *Synthesen mittels gemischter Organozinkderivate: α -Diketone*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1216; C. 1923. III. 119.) *Oxalbisoxymisobuttersäure*, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, weiße Blättchen, F. 217–218° (Zers.). — *Chlorid* der vorigen, F. 76–77°, Kp._{14} 160°. — Das bei Einw. des Chlorids auf $\text{C}_2\text{H}_7\text{ZnJ}$ entstehende Gemisch der beiden Cycloacetale hat Kp._{16} 165 bis 180°. Trennung beider gelang nur durch mechan. Anlese der aus Lsg. in $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ bei sehr langsamer Verdunstung gewonnenen Krystalle. Beide, von F. 72° bzw. 82°, haben gleichen Kp._{18} 168°, gleiche Löslichkeitsverhältnisse u. die gleiche



Zus. des *Dibutyrylbiscyclooxyisobuttersäureacetals*, von dem sie offenbar stereomere Formen nach I. u. II. vorstellen. Beide sind inakt., I. von Natur, II. offenbar als rac. Verb. Die Aufspaltung zum *Dibutyryl*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, erfolgt nur schwer durch Verseifung. HJ

(Kp. 127°) spaltet zwar, reduziert aber zugleich zu Propyl-n.-butylketon, besser durch Kochen mit Essigsäure + konz. HCl . Kp._{14} 61,5°. *Dioxim*, F. 181–182°. *Disemicarbazon*, feine Nadeln bei Zusatz von W. zur Lsg. in W.-freier Ameisensäure, F. über 250°, swl. in den üblichen Mitteln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1148–50. 1923.) SPIEGEL.

I. Concoulesco, *Reaktion des Zinks auf die Mischungen von Monobromisobuttersäureäthylester mit Aldehyden und Ketonen*. Die Einw. von Zn auf ein Gemisch von α -Bromisobuttersäureester u. *Isovalerianaldehyd* führte zu einem Prod., das bei

Zerlegung mit W. den Ester der erwarteten Säure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ lieferte, Kp._{140–146} 173–175°. Die Säure selbst kristallisiert aus W., F. 81°, l. in W. 1,537%, bei 16°, ll. in A. u. Ä., opt.-inakt., *K* (für elektr. Leitvermögen) = 0,00147. $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Krystalle (aus W.), l. auch in A. $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$, desgleichen. $\text{KC}_9\text{H}_{17}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lange Prismen aus W., l. in A. $\text{AgC}_9\text{H}_{17}\text{O}_3$, kristallisiert, wl. in W. $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$, lange Prismen. $\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$, Krystalle aus W., in ad. W. schmelzend, dann bei Erkalten zu pflasterähnlicher M. erstarrend. — Bei Dest. mit H_2SO_4 (1 : 10 verd.) oder HJ liefert die Säure ein *Lacton*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp.₇₄₂ 221–222°, das mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ das Ba-Salz der γ -Oxy- δ -methyl- α -dimethylhexansäure bildet. KMnO_4 in alkal. Lsg. läßt die Oxyssäure teils unverändert, oxydiert den Rest völlig zu CO_2 u. H_2O . — Bei Einw. des Zn auf Gemische des Bromisobuttersäureesters mit Ketonen (*Diisopropylketon*, *Acetophenon*) nehmen diese kaum an der Rk. teil. Die erwarteten Oxyssäuren konnten nicht mit Sicherheit erhalten werden. (Bulet. Soc. de Chimie din România 5. 63–70. 1923. Cernauti, Univ.) SPIEGEL.

T. W. Jones, *Einige neue Arbeiten über die Fettsäuren*. Vf. erörtert kurz die Unters. von *Fettsäuren* im X-Strahlenspektrometer zur Erforschung ihres Krystallgefüges im Anschlusse an die Arbeiten von FRIEDEL u. von DE BROGLIE u. FRIEDEL hierüber. Untersucht wurden *Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-* u. *Stearinsäure*, also eine Reihe von Säuren mit zunehmender Länge der CH_2 -Kette. Es wurde gefunden, daß der Abstand der Raumbitterebenen zunahm mit der Zunahme der Länge der CH_2 -Kette. Es ist deshalb möglich, daß die Gefügeeinheit der Fettsäuren die Gestalt eines langen Prismas mit gleichem Querschnitte für alle hat, dessen Länge aber entsprechend der Zahl der CH_2 -Glieder zunimmt. (Chemistry and Ind. 42. 1099–1100. 1923.) RÜHLE.

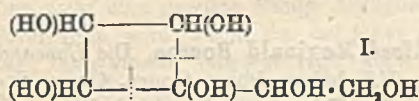
Dalziel Llewellyn Hammick und Alfred Reginald Boeree, *Die Umwandlung von Paraformaldehyd in Glykolsäure*. Vf. haben früher (Journ. Chem. Soc. London 121. 2738; C. 1923. I. 737) gezeigt, daß α -Trioxymethylen durch Einw. von verd. H_2SO_4 auf Paraformaldehyd gebildet wird, u. haben jetzt gefunden, daß der Teerrückstand, der durch Anwendung geringer Mengen konz. H_2SO_4 entsteht (vgl. DUNLOP, Journ. Chem. Soc. London 105. 1155; C. 1914. II. 388), vorwiegend aus *Glykolsäure* besteht (20–22 g aus 100 g Aldehyd). — Ausführung: 100 Tle. Aldehyd u. 10 Tle. konz. H_2SO_4 wurden im Autoklaven $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 115° erhitzt und das entwickelte Gas (vorwiegend CO, etwas O u. N) von Zeit zu Zeit abgelassen. Die hinterbleibende Fl. bestand aus *Methylformiat* u. einem viscosen Prod., das durch Einw. von CaCO_3 *glykolsaures Ca*, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$, lieferte. — Vf. nehmen an, daß die B. der Säure auf eine Aldolkondensation entsprechend dem Schema: $\text{H}\cdot\text{CHO} + \text{HO}\cdot\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ zurückzuführen ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2881–82. 1923. Oxford, Dyson Perrins Lab.) BOCK.

Volmar, *Wirkung des Lichtes auf die Brechweinsteine*. Stärker noch als die gewöhnlichen Tartrate (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 742; C. 1923. III. 1212) werden die Brechweinsteine in Lsg. durch kurzwellige Strahlung unter Entw. von CO_2 , CO u. H_2 zers. Das Metall oder Metalloid wird dabei als Element oder Oxyd frei. Der gewöhnliche *Brechweinstein* scheidet Sb ab, *As-Brechweinstein* As. Aus *Bi-Brechweinsteinen*, $\text{CO}_2\text{K}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}(\text{BiO})\cdot\text{CO}_2\text{Na}$, n. $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_4\text{Bi}_2\text{K}_3\text{Na}_3$, wird, schneller noch aus dem zweiten, Bi abgeschieden, das in kolloider Emulsion bleibt; der Prozeß geht auch schon in diffusum Tageslicht langsam vor sich u. gehört zu den empfindlichsten photochem. Rkk.; Überschuß von Alkali beschleunigt ihn noch. *Cuprikaliumtartrate* scheiden, schwächer auch schon im Sonnenlichte, CuO u. Cu ab, *Ferrikaliumtartrat* wird zu Ferrosalz reduziert, scheidet weiterhin $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u. FeCO_3 ab. Nicht photolysiert wird *Borbrechweinstein*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1465–67. 1923.) SPIEGEL.

Olof Svanberg und Karl O. Josephson, *Über α - und β -Formen einiger Monosaccharide*. Vff. schlagen vor, für die Bezeichnung der beiden Modifikationen der Monosaccharide als α - oder β -Formen ihre Affinität zur Saccharase oder ihre Fähigkeit zur B. von Acetonverbb. zugrunde zu legen. (Ber. Dtsch. Chem Ges. 57. 297—99.)

OHLE.

B. Bleyer und H. Schmidt, *Studien über das Verhalten der wichtigsten Kohlenhydrate (Glucose, Galaktose, Fructose, Mannose, Maltose, Lactose, Saccharose) in stark saurer, alkalischer, sulfid- und bisulfithaltiger Lösung*. III. Mitteilung. *Die Einwirkung der Alkalien auf die Kohlenhydrate; die Einwirkung von Natriumsulfid auf die Kohlenhydrate, insbesondere auf Glucose; die Einwirkung von Natriumbisulfid auf die Kohlenhydrate*. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 138. 119; C. 1923. III. 1389.) Alkalien bewirken in starker Verd. bei Lactose, Glucose, Galaktose eine beschleunigte Einstellung der Gleichgewichtsrotation. Diese wird durch zunehmende $[\text{OH}^-]$ nach kleineren Winkeln verschoben, die schließlich dem $[\alpha]_D$ der β -Modifikationen sehr nahe kommen. Eine ca. 3%ig. Lactoselsg. in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zeigt nach 10 Min. $[\alpha]_D = +30,0^\circ$, in 5-n. NaOH $36,7^\circ$ eine 8%ig. Lsg. in n. NaOH $[\alpha]_D = 40,6^\circ$. Eine ca. 10%ig. Glucoselsg. in 8-n. NaOH nach 5 Min. $[\alpha]_D = 26,0^\circ$, in n. NaOH 32° . Durch Verd. oder Neutralisieren mit Säuren lassen sich diese Effekte teilweise oder ganz rückgängig machen. Sie dürften daher auf eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zwischen den α -, β -, γ - u. Aldehydformen der Zucker zurückzuführen sein. Bei starken Alkalikonz. findet nach längerer Zeit ein weiterer Abfall von $[\alpha]_D$ statt, der mit tiefgreifenderen chem. Änderungen der Zucker (Abbau) zusammenhängt. Gegenüber der Wrkg. der H' ist die der OH' beträchtlich größer. Vff. nehmen an, daß der Abbau der Zucker durch Alkalien über die β - u. γ -Form erfolgt. Der Letzten erteilen sie Formel I. Sie soll also einen 4-C-Ring enthalten, der an den ge-



strichelten Stellen unter Aufnahme von W. in 2 Mol. Glycerinaldehyd zerfällt. Dieser wird dann in bekannter Weise in Methylglyoxal usw. umgeformt. — Natriumsulfid wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht merklich auf Glucose ein. Bei Siedetemp. dagegen wirkt es als Alkali. Eine Lsg. von 30 g Glucose u. 30 g bei 120° entwässertem Na_2SO_3 in 100 ccm W. färbt sich beim Kochen bald rot, augenscheinlich infolge B. von Zers.-Prod., u. die Drehung nimmt langsam bis ca. 0° ab. Dieser Drehungsabfall beruht auf dem Übergang der Glucose in Mannose u. Fructose. Führt man nämlich durch Ansäuern mit Essigsäure oder SO_2 die B. von NaHSO_3 herbei, so entsteht ein opt. nahezu inakt. Gemisch der aldehydschwefigen Salze der Glucose u. Mannose, während Fructose nicht mit NaHSO_3 unter diesen Bedingungen reagiert. Daher schlägt die Drehung beim Ansäuern ins negative Gebiet bis zu -5° um (Maximum nach ca. 20 Min. langem Kochen). Die Fructose konnte auch als Methylphenylsazon identifiziert werden. — Auch Natriumbisulfid befördert stark das Abklingen der Mutarotation u. führt bei hinreichend starker Konz. zur B. der aldehydschwefigen Salze. (Optimale Konz. 30 g auf 100 ccm). Unter diesen Bedingungen beträgt die Enddrehung bei Glucose $[\alpha]_D = +3,0^\circ$, Galaktose $= +10,0^\circ$, Lactose $= +13,0^\circ$. $[\alpha]_D$ der Fructose wird fast gar nicht verändert ($= -93,0^\circ$). Gegenüber Rohrzucker ist NaHSO_3 wirkungslos. Auch die Drehung der Maltose wird kaum verändert. Enddrehung $= +95,0^\circ$. Bei der Mannose liegt der durch NaHSO_3 erzielte Endwert bei $+13,3^\circ$, also nahe bei der Gleichgewichtsrotation dieses Zuckers in reinem W. (c in allen Fällen $= 10$). Aus diesen Ergebnissen schließen Vff., daß NaHSO_3 das Gleichgewicht der verschiedenen Modifikationen zugunsten der Aldehydform zu verschieben vermag u. diese daher auch in rein wss. Lsg. der Zucker vorgebildet sein müsse. — Zusammenfassend

wird die von Vff. angenommene Gleichgewichtsverschiebung durch ein Schema im Original dargestellt. (Biochem. Ztschr. 141. 278—96. 1923. München.) OHLE.

E. C. Sherrard und A. W. Froehle, *Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf verschiedene Cellulosen*. Aus dem Holz der *Fichte*, *Douglastanne*, *Birke* wurde *Cellulose* dargestellt, in 40—41%ig. HCl gel. u. die spezifische Rotation dieser Lösungen mit solchen aus Baumwolle bei 20° verglichen. Die Kurven der Fichten- u. Baumwollcellulose sind praktisch identisch ungeachtet des Mannosegehalts der ersteren. Die spezif. Rotation der Lsgg. aus Birkencellulose steigt mit der Zeit schneller als Lsgg. der 3 anderen Cellulosen. Die Kurven der 3 Holzcellulosen sind voneinander verschieden u. — Fichtencellulose ausgenommen — auch von der aus Baumwollcellulose. Jede Kurve der 4 Cellulosen besitzt 2 Knicke, der erste zeigt sich nach der 2., der zweite nach der 6. oder 7. Stde, woraus wohl zu schließen ist, daß drei Rkk. stattfinden bei der Umwandlung der Cellulose in ihre Endprodd., oder daß die Prodd. untereinander oder mit HCl reagieren. Die Erklärungsmöglichkeit ist auch nicht ausgeschlossen, daß die Knicke auf Wechsel der opt. Aktivität der gebildeten Zucker zurückzuführen sind, oder daß von Anfang an drei Zucker gleichzeitig gebildet werden. Wenn zu einem Zeitpunkt die B. einer Zuckerart aufhört u. seine spezif. Rotation infolgedessen konstant wird, entsteht ein Knick in der Kurve. Angesichts der Tatsache, daß Cellulose aus Douglasstanne mit 5,5% Pentosanen u. Birkencellulose mit 28% Pentosanen keinen so großen Unterschied der Rotationskurven zeigen, wie man ihn eigentlich erwarten sollte, sind Vff. der Ansicht, daß die opt. Methode zur quantitativen Best. der Umwandlung von Cellulose in Zucker keinen großen Wert hat; die Methode zeigt jedoch deutlich, daß Unterschiede der einzelnen Cellulosen bzgl. ihrer Herkunft existieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1729—34. 1923. Madison [Wisc.], U. S. A. Agriculturalabteilung.)

HABERLAND.

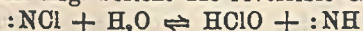
B. O. Herzog und G. Lundberg, *Über Veresterung und Mercerisation der Cellulose*. (Ein Beitrag zur Kenntnis topochemischer Reaktionen.) Zur Unters. des von CROSS u. BEVAN (Cellulose Research I. 34) beschriebenen *Cellulosemonoacetats* u. *-benzoats* haben Vff. mit verschiedenem Ausgangsmaterial (natürliche Faser, mercerisierte Faser, Kunstfaser) unter wechselnden Bedingungen erhaltene Prodd. geprüft, die die Zus. von Monoestern hatten, bei denen sich dann aber herausstellte, daß nur die Oberflächenschicht umgesetzt, der Kern jedoch unverändert war; beim *Acetat* ließ sich diese Schicht mit $C_6H_5NO_2$ ablösen; die Röntgenaufnahme eines *Benzoats* ergab das Bild unveränderter Cellulose. Die Esterbildung findet wie in einem heterogenen System statt. Für den Fortschritt der Rk. ist nicht der Grad der Ordnung der Krystalliten, sondern die chem. u. physikal. Vorgeschichte der Cellulose maßgebend. — Zwischen dem Röntgenbild einer nitrirten u. wieder denitrirten *Ramiefaser* u. einer unbehandelten *Ramiefaser* konnte kein Unterschied festgestellt werden. Der Umsatz erfolgt, ohne daß die Krystalliten ihre gegenseitige Lage u. die Fasern ihre mkr. Struktur ändern. *Kunstfasern*, die im nitrirten Zustande gedehnt wurden, zeigten nach der Denitrirung auch erhöhte Reißfestigkeit. Die mechan. Eigenschaften, sowie die Quellbarkeit einer nitrirten u. wieder denitrirten *Ramiefaser* ändern sich nicht. Die Umsetzungen bilden das Beispiel einer idealen topochem. Rk. — Ohne Spannung mercerisierte *Ramie-* oder *Hauffasern*, die wieder alkalifrei gewaschen wurden, zeigen an Stelle des ursprünglichen Punktdiagramms Debye-Scherrer Ringe, die Krystalliten nehmen also alle möglichen Lagen ein. Mercerisiert man unter Spannung, so gibt die Röntgenaufnahme wieder ein Punktdiagramm, aus dem sich ergibt, daß die Krystalliten wie ursprünglich, mit derselben Achse in der Faserrichtung liegen, daß die Krystalle der mercerisierten u. der ursprünglichen Cellulose dieselben Achsenverhältnisse u. Winkel haben, u. daß das Mol. der mercerisierten Cellulose

sich vom ursprünglichen nur sehr wenig etwa so unterscheidet, daß z. B. eine Wanderung einer O-Bindung eingetreten ist. — Die topochem. Substitutionen sind an den kristallisierten Zustand geknüpft; sie lassen sich definieren als chem. Vorgänge in Kristallen u. kristallit. Gefügen, bei denen im größten Fall nur die äußere Form, im idealen die ganze Feinstruktur mit Ausnahme der Struktur des Mol. gewahrt bleibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 329—32. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) HABERLAND.

J. Vintilescu und D. Faltis, *Studie über die Wirkung des Jods auf einige Kohlenhydrate. Saccharose, Invertzucker, Glucose, Lävulose, Lactose, Dextrine, Glykogen u. Gummi arabicum* führen bei Erhitzen mit J im Wasserbade das J zunächst vollständig in HJ über. Diese Umwandlung erfolgt leichter durch Kohlenhydrate, die Lävulose enthalten, als durch die anderen; in der gleichen Reihenfolge erfolgt bei weiterem Erhitzen die Zers. der Zucker, wobei Formaldehyd, Ameisensäure u. Huminsubstanzen entstehen, während HJ unverändert bleibt. Glucose, Lactose u. Galaktose sind am widerstandsfähigsten. Die Hydrolyse der Polysaccharide geht nur partiell vor sich, obwohl ein Teil der reduzierenden Zucker offenbar unter B. von Säure zerstört wird. Analoge Ergebnisse werden bei Erhitzen der Kohlenhydrate mit HJ unter gleichen Bedingungen, aber in langsamerem Verlaufe erhalten. Sowohl bei Glucose als bei Glykogen zeigte sich ein Mißverhältnis zwischen dem Drehungsvermögen der Lsgg. u. ihrem Gehalte an reduzierendem Zucker, das auf B. stärker rechtsdrehender Verb. nach Art der Isomaltose schließen läßt. (Bulet. Soc. de Chimie din România 5. 59—63. 1923. Bukarest, Fac. de Pharm.) SPIEGEL.

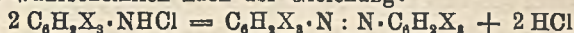
Oliver C. de C. Ellis und Leslie B. Gibbins, *Eine unterbrochene Hydrolyse*. Zum Zwecke der Darst. von Phosphorcyanid wurde KCN mit festem P u. wenig W. in einer H₂-Atmosphäre erhitzt. Die Gewinnung der P-Verb. gelang nicht, als Endprod. wurde NH₄CN erhalten. Die Erklärung geben Vff. dahin, daß in der Wärme KCN mit W. reagiert nach: KCN + 2H₂O = NH₃ + HCOOK. — Bei Ggw. von P wird diese Hydrolyse unterbrochen infolge der Rk. zwischen hydrolyt. gebildetem KOH u. P u. wird bei großem W.-Überschuß verlaufen nach: 3KCN + 4P + 12H₂O = 3KH₂PO₂ + PH₃ + 3HCOONH₄. — Da dieser Überschuß jedoch nicht vorhanden ist, wird, nachdem etwas HCOONH₄ gebildet wurde, die Gleichung gelten: 3KCN + 4P + 6H₂O = 3KH₂PO₂ + PH₃ + 3HCN. — Bei Anwendung von Al-Pulver statt P wird ebenfalls NH₄CN gebildet. Größere Mengen NH₄CN wurden durch Anwendung von H₂SO₄ erhalten, das dabei gebildete NH₄CN wurde leicht oxydiert zu Azulmsäure: 2NH₄CN + O = 2NH₃ + C₂N₂ + H₂O; — NH₄CN ⇌ NH₃ + HCN; — 2NH₃ + 2C₂N₂ = C₄H₈N₈ (Hydrazulmin) $\xrightarrow{H_2O}$ C₄H₈N₈O + NH₃. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1727—28. 1923. Manchester, Univ.) HABERLAND.

Kennedy Joseph Previté Orton und Joann Edwin Bayliss, *Substituierte Phenylchloramine*. Vff. vergleichen die von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2728; C. 1913. II. 1663) dargestellten Dichloramine von substituierten Anilinen mit s-trisubstituierten Phenylchlornitroaminen, C₆H₃X₃.NCl.NO₂, in besug auf Beständigkeit. In wss. Lsg. besteht das reversible Gleichgewicht:



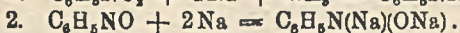
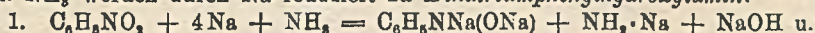
u. es gilt für die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[HClO][:NH]}{[:NCl]}$. Wenn letztere hoch ist (hohe Konz. von HClO), muß die relative Löslichkeit von Chloramin u. Amin von wesentlichem Einfluß sein. Wenn das Amin wl. ist, wird das Chloramin weitgehend, in manchen Fällen auch vollständig hydrolysiert. Häufig wird es nicht möglich sein, eine genügend hohe Konz. von HClO zu erhalten, um das Amin in Chloramin überzuführen. Dagegen wird bei den relativ ll. Nitroaminen schon durch verd. HClO eine Isolierung des Chlornitroamins möglich sein.

— 2,4-Dichlor-6-nitro- u. 2,6-Dichlor-4-nitrophenyldichloramin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NCl}_2$, aus 1 g des Anilins in 100 ccm Eg. u. 150 ccm 1,1-n. Bleichpulverlsg., Zusatz von 250 ccm W., Extraktion mit Chlf. u. Behandlung des Extrakts mit 100 ccm verd. Bleichpulverlsg., gelbe, viscose Öle. — Bei Anwendung dieser Methode auf die Darst. von *s*-Trichlor-, 2 Chlor-4,6-dinitro-, *s*-Trinitrophenyldichloramin war das Dichloramin mit unverändertem Anilin u. dem entsprechenden Azobenzol verunreinigt, welches letzteres wahrscheinlich nach der Gleichung:



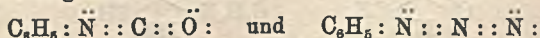
gebildet wird. Die Chloramine von bromierten Anilinen u. substituierten Toluidinen zers. sich schnell. Größere Mengen reduzierender Agenzien führen die Dichloramine quantitativ in Aniline, geringere teilweise in Azoverbb. über. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2790—92. 1923. Bangor, Univ.) Bock.

George F. White und Kenneth H. Knight, *Reaktionen stark elektropositiver Metalle mit organischen Substanzen in Lösung von flüssigem Ammoniak*. III. Die Reduktion von Nitrobenzol durch Natrium in flüssigem Ammoniak. (II. vgl. WHITE, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 779; C. 1923. I. 50.) Nitrobenzol u. Nitrosobenzol in fl. NH_3 werden durch Na reduziert zu Dinatriumphenylhydroxylamin:



Wird zu dem nach (1.) erhaltenen Reaktionsgemisch NH_4Cl gefügt, so findet Zers. statt unter B. von β -Phenylhydroxylamin. Die Dinatriumverb. reagiert leicht mit CH_3J , jedoch die Isolierung der Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{—O})(\text{CH}_3)_2$ gelang nicht; wurde das Einw.-Prod. mit NH_4Cl behandelt, so resultierte ein gelbliches Öl, das zu amorpher M. erstarrte u. in Ä. gel. beim Erwärmen Geruch nach $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ u. HCHO zeigte. Mit K reagiert $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ in fl. NH_3 unter B. des roten Dikaliumphenylhydroxylamins. Gibt man in fl. NH_3 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ mit 6 Mol. Na zusammen, so bildet sich Dinatriumanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNa}_2$, neben NaOH u. NaNH_2 ; Zusatz von W. zur Bk.-Mischung gibt Anilin. Wird unvollständig reduziertes $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ in NH_3 mit W. behandelt, so erhält man Azoxybenzol u. Azobenzol. Durch Red. von Nitrosobenzol in NH_3 mit Na fällt (bei 2 Mol. K) Dikaliumphenylhydroxylamin als krystallin. roter Nd. aus. Phenylhydroxylamin selbst wird reduziert zu Anilin. Die Dinatriumverb. wird in fl. NH_3 durch Luftoxydation in Anilin umgewandelt. — Azoxybenzol wird zu Azobenzol reduziert, letzteres zur Dinatriumverb. des Hydrazobenzols, die durch W. oder NH_4Cl zu Hydrazobenzol zers. wird. Die Dinatriumverb. wird durch Na zu Dinatriumanilid reduziert, während Hydrazobenzol in fl. NH_3 + Na Mononatriumanilid gibt. Durch Einw. von Alkylhalogenen auf Mono- u. Dinatriumanilid werden die entsprechenden Mono- u. Dialkylaniline erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1780—87. 1923. Worcester [Mass.], Univ.) HABERL.

Wallace H. Carothers, *Die Isosterie von Phenylisocyanat und Diazobenzolimid*. Wendet man die Prinzipien der Oktettheorie von LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 762; C. 1916. II. 535) auf die Formeln von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ an, so erhalten sie folgendes Aussehen:

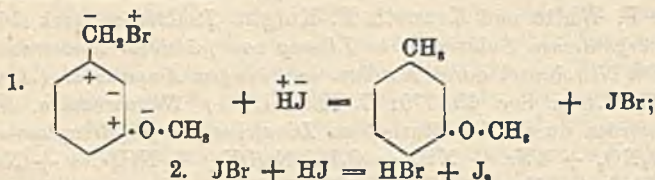


Hiernach müßten die ähnlich konstituierten Verb. auch in ihren physikal. Eigenschaften weitgehend übereinstimmen. Durch Unters. von D., Dampfdruck u. Viscosität bei verschiedenen Temp. wurde die Vermutung bestätigt. Diese Ergebnisse sprechen auch für einen offenkettigen Bau der Triazoverb. nach: R—N=N=N . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1734—38. Urbana [Ill.], Univ.) HA.

André Job und René Reich, *Über die Existenz der Arsenmagnesiumverbindungen*. Bei Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$ auf $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ entsteht schon bei der Temp. des sd. Ä. die Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{MgBr})_2$, neben 2 Mol. C_2H_6 . Die As-Mg-Verb. ist sehr

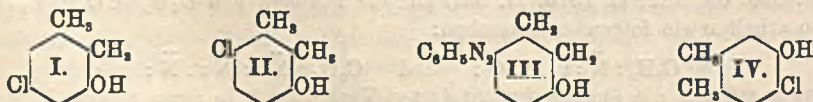
empfindlich gegen Luft u. W. — CO_2 wird von der Lsg. absorbiert unter B. eines Nd., wahrscheinlich $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CO}_2\text{MgBr})_3$, der aber durch angesäuertes W. unter Entw. von CO_2 , durch reines W. unter B. von MgHCO_3 u. Regeneration des Phenylarsins zerstört wird. Bei Einw. von Chlorameisensäureester entsteht der Ester $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Öl, Kp.₃₀ 180—183°, anscheinend luftbeständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 56—58. 1923.)
SPIEGEL.

John Baldwin Shoemith, *Reduktion von m-Methoxybenzylbromid durch Jodwasserstoff*. Vf. hat bereits früher zusammen mit LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 121. 1391; C. 1923 I. 60) auf die Leichtigkeit hingewiesen, mit der im Einklang mit der Theorie der induzierten Polaritäten m-Methoxybenzylbromid im Gegensatz zu der o- u. p-Verb. von HJ angegriffen wird, u. stellt nunmehr folgende Gleichungen für diese Rk. auf:



Hiermit steht die gefundene Menge des entstandenen J im Einklang, auch konnte *m-Tolylmethyläther* aus der Reaktionsmischung isoliert werden. — *m-Tolylmethyläther* neben *m-Kresol*, aus 6,06 g der m-Verb. u. 50 ccm 0,46 g HJ enthaltenden Eg. bei 25° (20 Min). Der Äther (0,5 g) wurde durch 5-std. Einw. der HJ-Lsg. (5 ccm) bei 25° fast vollständig entmethyliert, ohne daß dabei freies J gebildet wurde. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2828—30. 1923. Edinburgh, Univ.)
Bock.

Leonhard Eric Hinkel, William Thomas Collins und Ernest Edward Ayling, *Chlor-o-xylenole*. Teil I. *5-Chlor-o-3-xylenol*, *6-Chlor-o-3-xylenol* und *5-Chlor-o-4-xylenol*. Vf. führten die Synthese dieser Chlor-o-xylenole durch. *5-Chlor-o-3-xylenol* (I.) wurde aus *5-Nitro-o-3-xyloidin* über *5-Nitro-o-3-xylenol* u. *5-Amino-o-3-xylenol* erhalten u. war ident. mit dem *Chlorxylenol* vom F. 80—81°, von HINKEL u. WILLIAMS (Journ. Chem. Soc. London 121. 2498; C. 1923. I. 519). — *6-Chlor-o-3-xylenol* (II.) wurde einerseits aus *o-3-Xylenol* über *6-Benzolazo-o-3-xylenol* (III.) u. *6-Amino-o-3-xylenol* gewonnen, andererseits aus *3,6-Dinitro-o-xyloidin* über die *3-Nitro-6-amino-*, *3-Nitro-6-chlor-* u. *3-Amino-6-chlorverb.* Leichter erhält man (II.) jedoch durch Chlorieren von *Aceto-o-3-xyloidin* in Eg. bei 0° u. nachfolgende Hydrolyse des entstandenen *6-Chloraceto-o-3-xyloidids* mit h. verd. H_2SO_4 . *5-Chlor-o-4-xylenol* (IV.) entstand aus *5-Amino-o-4-xylenol*, das durch Red. von *1,2-Dimethyl-4,5-benzochinon-5-phenylhydrazon* (vgl. DIEPOLDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2498; C. 1911 II. 1330) durch Na-Hyposulfit in h. alkoh. Lsg. gewonnen wurde.

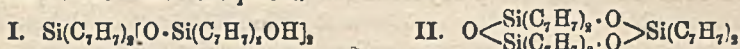


Experimentelles. *5-Nitro-o-3-xylenol*, nach CROSSLEY (Journ. Chem. Soc. London 103. 2180; C. 1914. I. 535), aus W. gelbliche Nadeln, F. 120—121°. — I., aus PAe. Nadeln, ll. außer in PAe. *Benzoylderiv.*, aus A. Prismen, F. 88°. *Trichlor-o-3-xylenol*, aus I (0,5 g) in 10 ccm PAe. u. Cl_2 bis zur Gelbfärbung, aus verd. A. u. PAe. seidartige Nadeln, F. 180—181°. *Benzoylderiv.*, aus A. Platten, F. 128 bis 129°. III., aus $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ u. *o-3-Xylenol* in schwach alkal. Lsg., aus W. gelbe Nadeln, F. 132°. Geht durch Red. nach DIEPOLDER (l. c.) in die *6-Aminoverb.* über,

aus Essigester Nadeln, F. 175°, ll. in A. u. w. W., oxydiert sich an der Luft. II, aus PAe. seidartige Nadeln, F. 84,5°, ll. außer in PAe. Wird durch Einw. von Cl₂ in PAe. völlig zerstört. *Benzoylderiv.*, aus absol. A. Platten u. aus verd. A. Nadeln, F. 102°. *6-Chlor-3-nitro-o-xylol*, aus A. gelbliche, seidartige Nadeln, F. 62°, wl. in PAe. Geht durch SnCl₂ + HCl in h. alkoh. Lsg. über in *6-Chlor-o-3-xylidin*, aus PAe. Rosetten, F. 30–31°, ll. außer in PAe. — *6-Chloraceto-o-3-xylidid*, aus verd. A. Nadeln, F. 150', fast unl. in PAe., l. in h. Bzl. — IV., aus PAe. Nadeln, F. 71,5–72,5°. Gibt bei Einw. von Cl₂ kein Trichlorxylenol. *Benzoylderiv.*, aus A. rhomb. Krystalle, F. 43°, ll. in organ. Lösungsmm. (Journ. Chem. Soc. London 123 2968–73. 1923. Swansea, Univ.)

BOCK.

Herbert Sheppard Pink und Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XXIX. *Darstellung, Eigenschaften und Kondensationsprodukte von Di-p-tolylsilicandiol*. (XXVIII. vgl. KIPPING, S. 304.) Vf. erhielten das Diol durch Hydrolyse des Dichlor-di-p-tolylsilicans, doch machte die Isolierung Schwierigkeiten, da sich das Diol, Si(C₆H₄.CH₂)₂(OH)₂, analog wie Diphenylsilicandiol (vgl. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 101. 2125; C. 1913. I. 701) in Ggw. von Säuren u. Alkalien leicht kondensiert. Die dort befolgte Reinigungsmethode war auch hier anwendbar. An Kondensationsprodd. des Diols wurden bisher dargestellt *Dianhydrotrisdi-p-tolylsilicandiol* (I.), F. 141°, u. *Trianhydrotrisdi-p-tolylsilicandiol* (II.). F. 261°. Ein weiteres, in geringen Mengen erhaltenes, kristallin. Prod. ist wahrscheinlich *Tetraanhydrotetrakisdi-p-tolylsilicandiol* oder ein Gemisch dieser Verb. u. der Trianhydrotrisverb., das demjenigen aus dem Diphenylderiv. vom F. 185–186° entspricht.

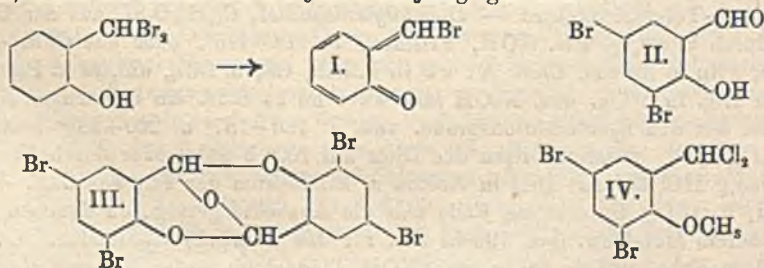


Experimentelles. *Dichlor-di-p-tolylsilican*, (C₆H₄CH₂)₂SiCl₂, durch allmählichen Zusatz einer bei 10° mit Mg (2¹/₄ Atom) umgesetzten äth. Lsg. von p-Bromtoluol (2¹/₄ Mol.) zu Silicotetrachlorid (1 Mol) bei 0°, nach 8 Stdn. 3-std. Erhitzen, Abdest. des Ä. u. 3-std. Erwärmen des Rückstandes auf 100°, war mit 7% Di-p-tolyl verunreinigt, Kp.₆₀ 225–226°, raucht an der Luft wenig. Daneben entstand *Trichlor-p-tolylsilican*, rauchende Fl., Kp. 210–215°, gibt mit W. ein Kondensationsprod. der p-Tolylsiliconsäure. — *Di-p-tolylsilicandiol*, C₁₄H₁₈O₂Si, aus der Dichlorverb. durch k. 5%ig. wss. KOH, Prismen, F. 113–116°, oder aus Chlf. + CCl₄ Nadeln, l. in k. Aceton, Chlf., Ä, wl. in k. Bzl., CS₂, u. CCl₄, unl. in k. Petroleum; aus der Lsg. in 5%ig. wss. NaOH fällt während 24 Stdn. ein leimartiger Nd., der teilweise aus den Kondensationsprodd. vom F. 186–187° u. 260–261° besteht. — I., C₄₂H₄₄O₄Si₃, durch Erhitzen des Diols auf 100° 3 Stdn. oder durch Einw. von sehr wenig HCl auf das Diol in Aceton u. Eindunsten der Fl., aus Chlf. + PAe. Platten, F. 141°. Im ersteren Falle war die Ausbeute gering, da daneben Verb. von höherem Mol.-Gew. (gef. 799 in Bzl. für das Gemisch) entstanden. Ll. außer in k. A. u. PAe, unl. in 5%ig. wss. KOH, l. in alkoh. unter B. der K-Verb. vom Di-p-tolylsilicandiol. Geht bei 150° unter Verlust von W. über in II., C₄₂H₄₂O₃Si₃, aus Essigester Platten, F. 261–262°, ll. in Chlf. u. Essigester, swl. in k. Aceton, Ä., A., PAe. u. 5%ig. wss. KOH; wird durch alkoh. K₂CO₃ in die K-Verb. des Di-p-tolylsilicandiols übergeführt. Die Mol.-Gew.-Bestat. in Bzl. u. Campher ergaben — wie früher auch an der entsprechenden Diphenylverb. beobachtet — tiefere Zahlen, als der Theorie entspricht. — *Verb. oder Gemisch* C₂₈H₃₆O₄Si, F. 186 bis 187°, aus dem Diol in Aceton u. einer Spur Pyridin, aus Essigester Prismen, unl. in PAe., CCl₄ u. A. Wird durch h., wss., 5%ig. KOH nicht verändert. Daneben wurde II. isoliert. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2830–37. 1923. Nottingham, Univ.)

BOCK.

Hans Lindemann und Hans Forth, *Zur Kenntnis der Chinonmethide u. Pseudo-*

phenolhalogenide. 2. Mitteilung. (1. vgl. LINDEMANN, LIEBIGS Ann. 431. 270; C. 1923. III. 837.) Vf. nehmen an, daß *o*-Chinonmethide noch nicht isoliert wurden, da PUMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2975; C. 1912. I. 728) nachgewiesen hat, daß die von FRIES u. HÜBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 435; C. 1906. I. 845) als solche angesprochenen Verb. in Wahrheit nicht zu dieser Körperklasse gehören. Wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit sind sie schwer zu fassen u. unterscheiden sich hierin scharf von den *p*-Verb. Durch Einführen von Halogen in die Methidgruppe sollten stabilere Gebilde erhalten werden; die Darst. sollte durch Abspalten von Halogen aus *o*-Oxybenzaldehydhalogeniden gelingen, u. es wurde auch das Auftreten der Chinonmethide beobachtet, sie waren jedoch wegen ihrer Unbeständigkeit nicht zu isolieren. Die Einw. von SOCl_2 auf *Dibromsalicylaldehyd* (II.) ergab nicht das gesuchte Benzalchlorid, sondern einen Körper von der Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{Br}_4$, vielleicht von der Formel III. Der Methyläther von II. gibt mit SOCl_2 das Benzalchlorid (IV.), aus dem durch Abspalten von Chlormethyl das Chinonmethid nicht erhalten werden konnte. Mit PCl_5 gab II., am besten in Bzl.-Lsg., *3,5-Dibrom-2-oxybenzaldehyd*, als Nebenprod. entsteht ein höher schmelzender, farbloser Körper, anscheinend ein Polymeres des Chinonmethids. Mit PBr_5 entstand das entsprechende Bromid, nebenher die Anhydroverb. (III.). Die beiden Benzalhalogenide gehen schon in der Kälte bei Einw. von A. oder Eg. allmählich, in der Hitze rasch in *Dibromsalicylaldehyd* über. Aus Lsgg. in A. oder Eg. mit W. gefällt, tritt intensive orange Färbung ein, die jedoch bald in Bläßgelb umschlägt. Diese orange Farbe dürfte den Chinonhalogenmethiden eigentümlich sein, sie zeigt sich auch beim Übergang der *p*-Oxybenzalhalogenide in Chinonmethide, nur gehen die *o*-Chinonmethide wegen ihrer größeren Reaktionsfähigkeit u. Unbeständigkeit schon nach Sekunden in den schwach gelben *Dibromsalicylaldehyd* über. — Die Abspaltung von Halogenwasserstoff wurde mit Na-Acetatlg. wie auch mit Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Ammonacetat u. -oxalat u. NH_3 versucht. Es bildet sich die tieferange Verb.; sie geht jedoch sehr rasch in den Aldehyd über. Mit SOCl_2 blieb *2-Oxy-3,5-dibrom-4,6-dimethylbenzaldehyd* unverändert, mit PCl_5 entstand, am besten in Bzl.-Lsg. das Benzalchlorid, daneben scheint sich Verb. III. zu bilden, die glatt entsteht, wenn die Einw. von PCl_5 in POCl_3 -Lsg. geschieht.



Experimenteller Teil. *3,5-Dibromsalicylaldehyd* (II), durch Bromieren von Salicylaldehyd in Ggw. von Na-Acetat in Eg. bei 50° , schwach gelbliche Prismen aus Eg., F. 85° ; zll. in k. Ä. u. Bzl., unl. in h. Bzn. u. A.; bildet mit Alkalien wlgelbe Salze. Na-Salz enthält 1 Mol. H_2O . — *Acetylverb.*, Diacetat des acetylierten Oxyaldehyds, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Br}_2$; zll. Nadeln aus A., F. $99-100^\circ$; geht mit sd. Eg. u. verd. H_2SO_4 über in die Monoacetylverb., weiße Nadeln aus A., F. 71° . — *Anhydrodi-(3,5-dibromsalicylaldehyd)*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{Br}_4$ (III.), F. 243° , aus Bzl., wl. in Ä. u. Bzn., etwas l. in sd. Bzl. — *5-Bromsalicylaldehyd*, Darst. analog der Dibromverb. mit halben Mengen Br u. Na-Acetat, F. 105° (aus Eg.); Alkalisalze, ll. in W. — Gibt mit SOCl_2 *Anhydrodi-(5-bromsalicylaldehyd)*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{Br}_2$, Prismen aus Bzn., F. $167-168^\circ$; ll. in Ä. u. Bzl., wl. in Bzn. — *Anhydrodisalicylaldehyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$,

F. 120° (aus A.). — *2-Methoxy-3,5-dibrombenzaldehyd*, $C_8H_6O_2Br_2$, aus II. mit Methylsulfat; weiche Nadeln aus Eg. oder A., F. 97°, ll. in k. Bzl. u. h. Bzn., A. u. Eg.; gibt in Bzl. mit PCl_5 *3,5-Dibrom-2-methoxybenzalchlorid*, $C_8H_5OCl_2Br_2$ (IV.); Nadeln aus Bzn., F. 76°; ll. in k. Bzl., wl. in Bzn., A. u. Eg. — *2-Oxy-3,5-dibrombenzalchlorid*, $C_7H_4OBr_2Cl_2$, Nadeln (aus Bzn., worin das mitgebildete polymere Chinonmethid wl. ist), F. 97°; ll. in Bzl., Ä., Eg. u. A. — *Polymeres 3,5-Dibrom-1,2-benzochinon-1-chlormethid*, $C_7H_5OBr_2Cl$, aus II. mit PCl_5 ; bleibt beim Ausziehen mit Ä. im Rückstand; F. 220—225°. — *2-Oxy-3,5-dibrombenzalbromid*, $C_7H_4OBr_4$, aus II. mit PBr_5 ; Nadeln aus Bzn., F. 99°. Der beim Ausziehen mit Ä. unl. bleibende Teil ist Anhydrodi-(dibromsalicylaldehyd). — *Acetylverb.*, $C_9H_8O_2Br_4$, Nadeln aus Bzn., F. 113—114°; ll. in k. Ä. u. Bzl. — *2-Oxy-3,5-dibrombenzalanilin*, $C_{12}H_9OBr_2N$, rote Nadeln aus Bzn., F. 105°, ll. in k. Ä. u. Bzl. u. in h. A. u. Eg. — *2-Oxy-3,5-dibrombenzaldimin*, $C_7H_6ONBr_2$; aus Benzalchlorid oder -bromid in k. Bzl. u. NH_3 ; intensiv gelb, wl. in Bzl. u. Bzn. — *4,6-Dimethyl-2-oxybenzaldehyd*; Nadeln aus Bzn., F. 48°, ll. in Eg., A. u. Bzl.; gibt in Eg. mit Na-Acetat u. Br *4,6-Dimethyl-3,5-dibrom-2-oxybenzaldehyd*, $C_9H_8O_2Br_2$; schwach gelbe Nadeln aus Eg., F. 190 bis 191°, l. in h. Bzn., Bzl. u. A. — *4,6-Dimethyl-2-oxy-3,5-dibrombenzalanilin*, $C_{10}H_{11}ONBr_2$; rote Nadeln aus Bzn., F. 180—181°. — *Anhydrodi-(3,5-dibrom-4,6-dimethyl-2-oxybenzaldehyd)*, $C_{12}H_{11}O_2Br_4$ (entspr. III.); Kryställchen aus Bzl., die bei 300° noch nicht schm. — *3,5-Dibrom-4,6-dimethyl-2-oxybenzalchlorid*, $C_9H_6OBr_2Cl_2$; Nadeln aus Bzn., F. 114—115°. — *3,5-Dibrom-4,6-dimethyl-2-oxybenzaldimin*, $C_9H_6ONBr_2$, sintert bei 200°, Zers. bei 220—230°. — *4-Methoxy-2-oxybenzaldehyd*; Darst. mittels der Gattermannschen Rk.; der Eintritt von HCN in Resorcinmonomethyläther führt nicht nur zum 5-Oxy-2-methoxybenzaldehyd, sondern es entsteht in beträchtlicher Menge das genannte Isomere. Die o-Oxyverb. wird mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Rückstand kristallisiert die p-Verb. aus. — *3,5-Dibrom-4-methoxy-2-oxybenzaldehyd*, $C_9H_6O_2Br_2$; schwach gelbe Nadeln aus verd. A., F. 97—98°. — *Acetylverb.*; *Triacetat*, $C_{14}H_{14}O_7Br_2$, F. 98°, aus Bzn.; daraus *Monoacetat*, $C_{10}H_8O_4Br_2$, F. 78° aus PAe. — *Anil*, $C_{14}H_{11}O_2NBr_2$, gelbe Nadeln aus Bzn., F. 105°. — *Benzalchlorid*, $C_8H_5O_2Cl_2Br_2$, Nadelchen, F. 99° aus PAe. — *Aldimin*, $C_8H_7O_2NBr_2$; gelbes, wl. Pulver, Zers.-P. 206°. — *3,5-Dibrom-2-methoxy-4-oxybenzaldehyd*, $C_8H_5O_6Br_2$; F. 170—171°, aus A. oder Eg. — *Triacetat*, $C_{14}H_{14}O_7Br_2$, Nadeln aus Bzn., F. 124°. — *Anil*, $C_{14}H_{11}O_2NBr_2$, hellrote Krystalle aus A., F. 185°. — *Benzalbromid*, farblose Krystalle aus Bzn., F. 111°. Beim Behandeln mit wss. Alkali zuerst Gelb-, dann Blaufärbung, dann rasches Umschlagen in Hellgelb zum Endprod. dem *Aldehyd*, $C_8H_5OBr_4$. — *3,5-Dibrom-2-methoxy-1,4-chinon-1-brommethid*, $C_8H_4O_2Br_3$, aus dem Benzalbromid in Ä. mit 2-n. Na-Acetatlg., mkr. gelbe Nadelchen, F. 78—79° zu braunroter Fl., wl. in h. Bzl., Bzn. u. Ä.; die Lsgg. verändern sich rasch, aus Bzn. erhält man bei 80—90° neben Zers.-Prodd. große gelbe Nadeln. Bei Anwesenheit von W. Übergang in den Aldehyd, ebenso bei Einw. von wss. Alkali oder NH_3 unter B. eines blaugefärbten Zwischenprod. — *Benzalchlorid*, $C_8H_5O_2Br_2Cl_2$, F. 81°, aus Bzn. — *3,5-Dibrom-2-methoxy-1,4-chinon-1-chlormethid*, $C_8H_5O_2Br_2Cl$, unbeständiger als das Brommethid; F. 98—100°. (LIEBIGS Ann. 435. 219—32. 1923. Braunschweig, Techn. Hochschule.)

GEYGER.

E. Fourneau und J. Puyal, *Über die Synthese des Ephedrins*. Vff. besprechen die von SPÄTH u. GÖRING (Monatshefte f. Chemie 41. 319; C. 1921. I. 241) angegebene Synthese u. stellen die Unstimmigkeiten in den Ergebnissen dieser Forscher mit denen von FOURNEAU (Journ. Pharm. et Chim. [6] 20. 481; 25. 593; C. 1905. I. 232; 1907. II. 1086) u. von EBERHARD (Arch. der Pharm. 253. 66; C. 1915. II. 28) fest. Sie vermuten, daß der F. 164° des von SPÄTH nicht umkrystallisierten Chlorhydrats des ψ -Ephedrins beim Umkrystallisieren wohl steigen würde. Der von FOURNEAU früher angegebene F. 178—179° des Ephedrins stieg

nach erneutem Umkrystallisieren nunmehr auf 189—190,5°. Vff. halten die ψ -Ephedrine von SPÄTH u. EBERHARD für ident. Sie wiederholen die Synthese, ausgehend vom Propenylbenzol, das sie nunmehr durch Dehydratisierung des Phenyläthylcarbinols mit Infusorienerde bei möglichst niedriger Temp. mit dem Kp. 180° darstellen. Sie verwandeln es nicht mehr ins Jodhydrin, sondern ins Bromhydrin u. erhalten so den Phenyl-2-bromäthyl-1-carbinol, Kp.₂₅ 145—155°. Mit Methylamin erhalten sie hieraus den Phenylmethylaminoäthylcarbinol, C₈H₉CH(OH)·CH(NHCH₃)·CH₃, Kp.₂₀ 138°. F. 60°. — Chlorhydrat, roh, F. 180°; aus A. konstant F. 190°. — Das Bromhydrin gibt mit Dimethylamin eine Base vom Kp.₁₅ 131°. — Versuch zur Isomerisation des racem. Ephedrins. Die Behandlung des Ephedrinchlorhydrates mit Essigsäureanhydrid nach CALLISS (Diss. Marburg 1912) führte zum Acetyl- ψ -Ephedrin. 5std. Kochen desselben mit der 10fachen Menge 25%ig. HCl führt zu einem krystallin. Prod. vom F. 175°. Cl-Gehalt 17,6%. Hieraus wird mit Soda eine Base vom F. 117° erhalten. Chloroplatinat, F. 124°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 394—99. 1922. Paris, Inst. PASTEUR.) SIE.

W. Dilthey und O. Rauchhaupt, Zur Kenntnis der Metallsalzadditionsprodukte an doppelt ungesättigte aromatische Ketone. Es gelang Vff. ebensowenig wie VORLÄNDER u. EICHWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1150; C. 1923. III. 46), Prodd. zu gewinnen, die auf 1 Mol. Keton 2 oder mehr Mol. Metallhalogenid enthalten, so daß die Frage, ob die Metallsalzaddukte von den Säureaddukten zu trennen sind, noch nicht zu lösen ist. — Di-*p*-anisalacetoneisenchlorid, (C₁₀H₁₈O₂)₂, FeCl₂. Aus gesätt. Lsg. des Ketons in Eg. mit hochkonz. Lsg. von FeCl₃ in Eg. Tiefviolette Nadeln, F. ca. 146° (Zers.). Zerfällt mit verd. A. in die Komponenten. — Mit Dibenzalaceton konnte in gleicher Weise keine Ausscheidung gewonnen werden. — *p*-Anisal-*o*-chlorbenzalacetoneisenchlorid, (C₁₈H₁₅O₂Cl)₂, FeCl₂. [Das *p*-Anisal-*o*-chlorbenzalacetoneisenchlorid, C₁₈H₁₅O₂Cl, wird aus Anisalaceton u. *o*-Chlorbenzaldehyd mit Alkali dargestellt; gelbe Krystalle aus A., F. 109°.] Tiefviolette Nadeln, F. 155—156° (Zers.). — Dibenzalacetoneuranylechlorid, (C₁₇H₁₄O₂)₂, UO₂Cl₂. Goldgelbe Blättchen, F. ca. 264° (Zers.). — Di-*p*-anisalacetoneuranylechlorid, (C₁₉H₁₈O₂)₂, UO₂Cl₂. Violettrote Blättchen, Zers. von 150° ab, F. ca. 258°. — Di-*p*-anisalacetonevanadinchlorid, (C₁₉H₁₈O₂)₂, VCl₂. Braungelbe Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 309—10. Erlangen u. Bonn.) LINDENBAUM.

Raymond Breckpot, Beitrag zum Studium der Reaktion der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Der Cyanessigsäureäthylester. (Vgl. BRUYLANTS, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 7; C. 1923. I. 85.) Die Ansicht von BRUYLANTS wird dadurch bestätigt, daß Benzoesäurenitril, das kein H in Nachbarschaft des CN enthält, keine Spur von Kondensationsprodd. mit Organomagnesiumverb. gibt, ebensowenig das Nitril der Äthylensigsäure, dessen H sich auch sonst sehr stabil zeigt, während andererseits die Nitrile der Essigsäure, Phenylsigsäure u. Monochloressigsäure fast kein oder kein Keton liefern. Bei dem Cyanessigsäurenitril, in dem die H-Atome des zentralen CH₂ sehr beweglich sein müssen, wäre demgemäß auch kaum B. von Keton mit C₂H₅·MgBr zu erwarten, sie trat jedoch, entsprechend dem Befunde von BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 978; C. 1901. I. 1195), zu 10—12% ein, obwohl die vorausgesetzte Beweglichkeit der H-Atome durch Entw. von Gas, annähernd dem Freiwerden von 2H entsprechend, erwiesen wurde. Es bilden sich ca. 80% undestillierbare Teere u. konnten außer dem Keton u. Ketimin nur eine sehr geringe Spitzenfraktion u. wenig zähe Fl. isoliert werden. Es reagieren 4 Mol. C₂H₅·MgBr mit 1 Mol. des Nitrils, wobei ca. 2 synthet. fixiert, 2 unter B. von Äthan zerlegt werden. Fügt man das C₂H₅·MgBr allmählich dem Nitril zu, so findet überhaupt keine Synthese statt.

Ketimin des Propionylsigsäureäthylesters, CH₃·CH₂·C(NH)·CH₂·CO₂C₂H₅, farblose, bei Aufbewahren allmählich dunkelnde Fl. von leichtem Schimmelgeruch,

Kp₁₂ 100—103°, D.²⁰ 1,0169, n_D²⁰ = 1,4938, *Chlorhydrat* nicht krystallisierbar, durch W. sofort zum Ester verseift. Gibt mit Naphthylisocyanat neben *Dinaphthylharnstoff* ein Additionsprod. C₇H₁₂O₂N·C₁₀H₇NCO, Krystalle (aus Aceton), F. 135 bis 136°, l. in Ä., durch sd. verd. NaOH nicht angegriffen, aus der Lsg. in k. konz. H₂SO₄ durch W. unverändert abgeschieden. Mit Phenylisocyanat konnte nur der Harnstoff gewonnen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 386—97. Louvain, Univ.)

SPIEGEL.

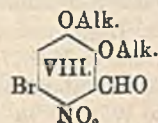
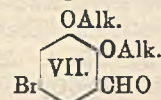
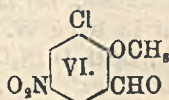
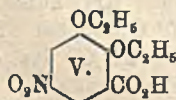
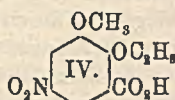
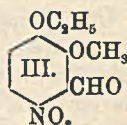
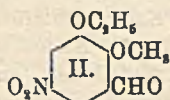
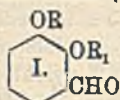
Herbert Davies und William Davies, *6-Chlor-5-nitro-m-toluolsulfonsaures Natrium* — ein neues Reagens auf Kalium. (Vgl. nachst. Ref.) Vf. untersuchten die früher (vgl. DAVIES, Journ. Chem. Soc. London 121. 786; C. 1922. III. 1163) beobachtete Schwerlöslichkeit des *6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonsauren K* in W. quantitativ u. fanden, daß diese größer ist als die der gewöhnlich zur K-Best. verwendeten Salze. In 100 g W. sind l. bei 0° 0,235, bei 12,3° 0,30 (?), bei 20,1° 0,405, bei 30° 0,57 g K-Sulfonat. Das *Na-Salz* ist bei gewöhnlicher Temp. etwa 40-mal löslicher u. ist bei Abwesenheit von NH₄ (das durch sd. NaOH beseitigt werden kann) in neutraler, alkal. oder verd., mineralisaurer Lsg. als Reagens auf K geeignet, von dem 1 g noch in 2:00 g W. nachgewiesen werden kann.

Ausführung: Eine h. Lsg. des K-Salzes in 15—25 ccm W. (1,5 g K auf 100 g W.) wird mit 25—40 ccm einer bei gewöhnlicher Temp. gesätt. Lsg. des Na-Sulfonats behandelt, bis zur Aufleg. des Nd. erhitzt, 24 Stdn. sich selbst überlassen, das K-Sulfonat filtriert, mit der 2—3-fachen Gewichtsmenge W. gewaschen u. bei 110° getrocknet. Ist viel Na oder sind weitere Metalle anwesend, wird der Nd. mit einer k. gesätt. Lsg. des K-Sulfonats gewaschen. — Die Rückgewinnung des Reagens aus dem K-Salz geschieht durch Einw. von PCl₅ (9 g) u. POCl₃ (4 g) auf letzteres (6 g) in der Wärme bei Abwesenheit von W. (1 Stde), Zers. der P-Halogenide durch W. u. Überführung des Sulfonylchlorids durch 3-std. Sieden, Dest. u. Verdünnen mit W. (mehrere Male) in die Sulfosäure u. dieser letzteren in das Na-Salz. Bei direkter Einw. von sd. NaOH-Lsg. auf das Sulfonylchlorid tritt teilweise Austausch des im Kern stehenden Cl-Atoms gegen OH ein. — *NH₄-Salz der Sulfosäure*, ohne Krystallwasser, Blättchen, bei langsamer Krystallisation aus h. Lsgg. manchmal Nadeln. Löslichkeit in 100 g W. bei 0° 0,935, bei 12,3° 1,48, bei 20,1° 1,77, bei 30° 2,58 g. *Mg-Salz*, C₁₄H₁₀O₁₀N₂Cl₂S₂Mg·2H₂O, aus der Säure u. überschüssigem MgCO₃ aus sehr konz. Lsg., derbe Krystalle, sl. in h. W., ll. in h. u. k. A. Das Al-Salz ist ebenfalls ll. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2976—82. 1923. Manchester, Univ. Oxford, Dyson Perrins Lab.)

BOCK.

William Davies und Leon Rubenstein, *Substitution in vicinaltrisubstituierten Benzolderivaten*. Teil II. (I. vgl. DAVIES, Journ. Chem. Soc. London 123. 1575; C. 1923. III. 750.) Die frühere Annahme, B. eines Additionsprod. am O-Atom vor der Substitution u. sterische Hinderung bei der mittelständigen Gruppe in dieser Hinsicht, läßt sich jetzt bei den weiteren Unters. der Vf. an Verbb. vom Typ (I.) (R u. R₁ = CH₃ u. C₂H₅ oder beide = C₂H₅) nicht mehr aufrechterhalten. Die Nitrierung von 2-Methoxy-3-äthoxybenzaldehyd lieferte *Verb.* (II.) u. (III.), erstere wahrscheinlich als Hauptprod., während letztere nicht genügend rein erhalten wurde. Analoges Resultat ergab die Nitrierung von 3-Methoxy-2-äthoxybenzaldehyd, wobei nur die 5-Nitroverb. rein erhalten wurde. Diese wurde zur entsprechenden Carbonsäure (IV.) oxydiert, deren Konst. durch Äthylierung von 5-Nitro-2-oxy-3-methoxybenzaldehyd von bekannter Konst. u. Oxydation zur Säure sichergestellt wurde. Ebenso wenig liegt ein Fall sterischer Hinderung der mittelständigen OC₂H₅-Gruppe bei der Nitrierung des 2,3-Diäthoxybenzaldehyds vor, wobei die 6- u. 5-Nitroverb. gleichzeitig gebildet wurden. Erstere gab sich durch B. eines Indigotinderiv. bei der Einw. von Aceton u. NaOH zu erkennen, letztere

wurde bei Oxydation des Gemisches als Carbonsäure (V.), F. 118°, isoliert; die Konst. dieser Säure wurde durch ihre Überführung in 5-Nitro-2-oxy-3-äthoxybenzoesäure mit 2NaOH-Lsg. bewiesen, die ebenfalls aus 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzoesäure (Carbonsäure von II.) erhalten werden kann. Auch wurde 5-Nitro-2,3-diäthoxybenzaldehyd durch Äthylierung des 5-Nitro-3-äthoxysalicylaldehyds synthetisiert u. durch Oxydation ebenfalls (V.) gebildet. Im Gegensatz zu den angeführten Nitrierungen wurde aus 2,3-Diäthoxybenzoesäure nur (V.) erhalten. — Die einfachste Erklärung für die obigen Substitutionen liegt in der starken, nach der p-Stellung lenkenden Kraft der OCH_3 u. OC_2H_5 -Gruppen. Diese Tatsache zeigt sich auch bei der Nitrierung von 3-Chlor-2-methoxybenzaldehyd, wobei nur Verb. (VI.) entstand, die zur Carbonsäure oxydiert u. als solche durch alkal. Hydrolyse in die bekannte 3-Chlor-5-nitrosalicylsäure übergeführt werden konnte. Vff. nehmen an, daß die zunächst erfolgende Addition an den Enden des konjugierten Systems erfolgt (vgl. MEYER u. SCHOELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1468; C. 1919. III. 950). Der Verlauf der früher untersuchten Nitrierung von o-Veratrumaldehyd bleibt damit unerklärt. Weitere Beispiele von unerwarteten Substitutionen bei aromat. Verbb. mit 2 oder 3 benachbarten Gruppen werden aus der Literatur angeführt. — Die Bromierung von o-Veratrumaldehyd, 2-Methoxy-3-äthoxy-, 3-Methoxy-2-äthoxy- u. 2,3-Diäthoxybenzaldehyd gab in jedem Falle nur ein Bromderiv., das auch durch Methylierung oder Äthylierung von Brom-o-vanillin oder Brom-3-äthoxysalicylaldehyd erhalten wurde. Durch Nitrierung der Bromverb. entstanden Deriv. vom o-Nitrobenzaldehyd (VIII.) (Indigotinderiv !), wodurch bewiesen ist, daß Br nicht in 6-Stellung eingetreten sein konnte. Da außerdem die Substitution in 4-Stellung sehr unwahrscheinlich ist, kann angenommen werden, daß alle Bromprodd. 5-Bromderiv. sind (VII.).



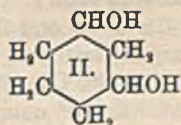
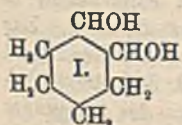
Experimentelles. 3-Methoxy-2-äthoxybenzaldehyd, aus o-Vanillin (17,5 g), A. (120 ccm), $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (12,5 ccm) u. 2 ccm einer 33%ig. wss. NaOH-Lsg. 14 Stdn. in der Siedehitze, indem die Mischung schwach alkal. gehalten wird, lichtbrechende Fl., die bei 0° zu Nadeln erstarrt, von scharfem, zum Niesen reizendem Geruch. Geht bei Dest. unter Wanderung einer Alkylgruppe in den Kern in das entsprechende Phenol über. Phenylhydrason, Prismen, F. 122°. p-Nitrophenylhydrason, orangefarbene Nadeln, die wenige Grade unter dem F. von 192° gelb werden. 5-Nitroverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, durch HNO_3 (D. 1,42) bei 10–20° u. darauf 2 Stdn. bei 0°, aus A. gelbe Platten, F. 137°. Daneben entstand ein unreines Prod., F. 60–100°, das in ein Indigotinderiv. übergeführt werden konnte. Das Nitriergemisch gab mit KMnO_4 in Ggw. von KHCO_3 Verb. IV., F. 169° u. die leichter l. 6-Nitro-3-methoxy-2-äthoxybenzoesäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, aus W. Platten, F. 132°. 5-Brom-3-methoxy-2-äthoxybenzaldehyd, Nadeln, F. 84,5°. Nitroderiv., aus A. Platten, F. 101°, die am Licht grünblau werden. — 2,3-Diäthoxybenzaldehyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, wie bei der 3-Methoxyverb. durch Äthylierung von 3-äthoxysalicylaldehyd, Fl., Kp., 169°, von sehr scharfem Geruch. 5-Nitroverb., $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, gelbe Nadeln, F. 71°. — Carbonsäure (V.), $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, Nadeln. — 6-Nitro-2,3-diäthoxybenzoesäure (?), von ungefährem F. 102°. — 2,3-Diäthoxybenzoesäure, aus dem Aldehyd durch h. KMnO_4

Lsg. in Ggw. von KHCO_3 , Krystalle, F. $55,5^\circ$, mäßig l. in k., ll. in sd. W. — *5-Brom-2,3-diäthoxybenzaldehyd*, aus dem Aldehyd in Eg. u. Br in Essigsäure 3 Tage unter Ausschluß von W., aus A. Nadeln, F. 46° . *Nitroverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NBr}$, gelbe Platten, F. 110° . *p-Nitrophenylhydrason*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$, aus A. orangefarbene Härchen, F. 206° . — *3-Chlor-5-nitro-2-oxybenzaldehyd*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl}$, aus 2 g Chlor-salicylaldehyd in 10 ccm Eg. u. 0,8 ccm HNO_3 (D. 1,42) in 4 ccm Essigsäure bei $40-45^\circ$ $\frac{1}{4}$ Stde., aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 129° . Gibt mit alkoh. FeCl_3 Violettfärbung. *2-Methoxyverb.*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}$ (VI.), aus dem Äther (1 g) u. einem Gemisch von 0,5 ccm HNO_3 (D. 1,50) u. 1 ccm konz. H_2SO_4 bei -10° 4 Stdn., aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 90° , beim Aufbewahren ändert sich der F. *Carbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{NCl}$, Nadeln, F. $155,5^\circ$, mäßig l. in W. — *3-Chlor-2-methoxybenzaldehyd*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$, wohlriechende, durchsichtige Fl. vom Kp. 255° , die bei 0° zu Nadeln erstarrt. Wird schon durch den O der Luft zur *Carbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$, oxydiert, Blättchen, F. 117° , ll. in h., mäßig l. in k. W. — *3-Chlor-5-nitro-2-oxybenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NCl}$, aus der Säure von F. $155,5^\circ$ u. h. 2-n. NaOH (15 Stdn.), aus CH_3OH Nadeln, die oberhalb 250° sintern. Gibt mit alkoh. FeCl_3 eine rötlich violette Färbung, die bald braun wird. Alkali gibt eine tief orangefarbene Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2839–52. 1923. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Bock.

E. Fourné und G. Sandulesco, *Über die Spaltung der p-Nitro- und m-Nitrophenoxypropionsäuren*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 988; C. 1923. III. 842.) Spaltung der p-Nitrophenoxypropionsäure kann erfolgen 1. mit Chinidin. Man erwärmt 4,22 g der Säure mit 7,38 g Chinidin u. 400 ccm 20%ig. A. auf Wasserbadtemp., läßt im Eisschrank erkalten, saugt das Salz nach 3–4 Tagen ab, verreibt es mit 50%ig. A. Sämtliche polarimetr. Messungen wurden mit einer Lsg. von 0,2 g Salz in 25 ccm absol. A. im 20 cm-Rohr bei 21° ausgeführt. Das Rohprod. hatte $[\alpha]_D^{21} = +168,7^\circ$; nach einmaligem Umkrystallisieren aus 35%ig. A. war der Drehungswert bereits konstant: $[\alpha]_D^{21} = 172,5^\circ$. Hieraus mit n. NaOH *d-p-Nitrophenoxypropionsäure*, Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. u. PAe., F. 89 bis 90° . L. in A., Aceton, wl. in W. $[\alpha]_D^{21} = +53,7^\circ$. — 2. Mit Yohimbin. Aus 10,55 g Säure, werden 12,95 g Salz erhalten u. zur Reinigung einmal aus 15%ig. A. umkrystallisiert. $[\alpha]_D^{21} = +20,6^\circ$. Hieraus *l-p-Nitrophenoxypropionsäure*, F. 89 bis 90° . $[\alpha]_D^{21} = -53,7^\circ$. Die Mutterlauge des Ansatzes schied nach 2 tägigem Stehen im Eisschrank ein Salz ab; der Drehungswert der hieraus abgeschiedenen d-p-Nitrophenoxypropionsäure konnte trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Bzl. u. PAe. nicht über $[\alpha]_D^{21} = 51,8^\circ$ gebracht werden. — Die Restmutterlauge enthält inakt. Säure. — Cinchonin u. Cinchonidin fällten nur wenig l-Säure, Strychnin u. Brucin spalteten nicht. — Spaltung der m-Nitrophenoxypropionsäure gelang nur mit Strychnin. Man gewinnt aus 21,1 g der Säure 25 g Salz, das nach dreimaligem Umkrystallisieren — je 10 g aus 160 ccm 10%ig. A. — den konstanten Drehungswert $[\alpha]_D^{21} = -25^\circ$ zeigt. Die hieraus isolierte Säure ist *l-m-Nitrophenoxypropionsäure*, $[\alpha]_D^{21} = -51,87^\circ$. Hellgelbe Nadeln aus W. F. $101-102^\circ$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 459–465. Inst. PASTEUR.) SIELISCH.

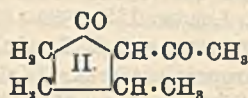
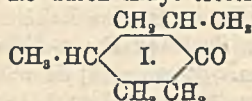
J. B. Senderens, *Katalytische Wasserabspaltung der hydroaromatischen Alkohole*. Das Verf., durch kleine Mengen verd. H_2SO_4 Alkohole der Fettreihe in Äther oder KW-stoffe zu verwandeln (vgl. S. 1351), läßt sich auch auf aromat. u. hydroaromat. Alkohole übertragen. *Cyclohexanol*, das mit konz. H_2SO_4 89% der theoret. Aus-

beute von *Cyclohexen* liefert (vgl. Ann. de Chimie [9] 18. 117; C. 1923. I. 588), gibt bei Dest. mit 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 92%. Von den *Cyclohexandiolen* *Brenzcatechit*, *Resorcit* u. *Chinit* reagiert *Brenzcatechit* (I.) mit dem Hydrat sehr schwer



u. unvollkommen unter B. kondensierter KW-stoffe, konz. H_2SO_4 liefert daneben in kleiner Menge $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien, Kp.₇₆₀ 83–84°, D.₁₀ 0,8454. Resorcin (II.) reagiert dagegen sehr leicht mit dem Hydrat, wobei hauptsächlich wieder $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien u. etwa $\frac{1}{8}$ davon an $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien, Kp. 86–88°, entstehen. Dieselben KW-stoffe, aber mit Überwiegen der $\Delta^{1,4}$ -Verb., wurden ebenso leicht mit dem Hydrat aus Chinit erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1183–86. 1923.) SPIEGEL.

Marcel Godchot, *Über die Oxydation des Dimethylcyclohexanons-1,3,4 und über die Synthese von Cyclopentandiketonen*. Das genannte Keton (I.) gibt mit $KMnO_4$ in k. 3% Lsg. mit 70% Ausbeute γ -Methyl- δ -acetylvaleriansäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot CO_2H$, neben kleinen Mengen der daraus durch weitere Oxydation entstehenden β -Methyladipinsäure. Bei Oxydation des entsprechenden Dimethylcyclohexanols werden von jener nur ca. 40%, von der zweiten dafür mehr gewonnen. Der Äthylester der Methylacetylvaleriansäure kann durch $NaOC_2H_5$ in absol. A. unter Abspaltung von A. zum Ringschluß gebracht werden, aus der entstandenen Na-Verb. wird durch verd. H_2SO_4 bei 0° α -Acetyl- β -methylcyclopentanon (II.) frei, worin das H zwischen beiden CO-Gruppen durch Na u. weiterhin bei Einw. von RJ durch Alkyl ersetzt werden kann.



γ -Methyl- δ -acetylvaleriansäure, $C_9H_{14}O_3$, Fl., Kp.₂₀ 177°, D.₁₇ 1,078, $n_D^{17} = 1,4599$. Semicarbazon, schöne Krystalle, F. 136°. — Äthylester der vorigen, $C_{10}H_{16}O_3$, Kp.₁₈ 130°, D.₁₇ 0,9715, $n_D^{17} = 1,4334$. — α -Acetyl- β -methylcyclopentanon, $C_9H_{14}O_2$ (II.), angenehm riechende Fl., Kp.₁₂ 89–90°, D.₁₆ 1,029, $n_D^{16} = 1,4756$. Färbt $FeCl_3$ -Lsg. intensiv violett, gibt mit Semicarbazid Disemicarbazon, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, F. 240°, wl. in A., u. durch Anhydrierung des Monosemicarbazons entstandenes Carbamylpyrazol, prismat. Krystalle, F. 120°, viel leichter l. in A. — α -Acetyl- α , β -dimethylcyclopentanon, $C_9H_{14}O_2$, Kp.₁₄ 99–100°, D.₁₇ 1,020, $n_D^{17} = 1,4585$, färbt $FeCl_3$ nicht, gibt Monosemicarbazon vom F. ca. 240° (Zers.), mit wss. KOH-Lsg. γ -Methyl- δ -acetylcapronsäure, $CH_3 \cdot CH(COCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot CO_2H$, Kp.₁₀ 164°, D.₁₆ 1,055, $n_D^{16} = 1,4631$. Äthylester, $C_{11}H_{18}O_2$, Kp.₁₂ 134–135°, D.₁₈ 0,9865, $n_D^{18} = 1,4488$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1151–53. 1923.) SPIEGEL.

Julius Berend Cohen, *Eine neue Methode zur Spaltung asymmetrischer Verbindungen*. Eine Antwort. (Vgl. SHIMOMURA u. COHEN, Journ. Chem. Soc. London 119. 1816; C. 1922. I. 684.) Zurückweisung der Kritik von MCKENZIE u. SMITH (Journ. Chem. Soc. London 123. 1967; C. 1923. III. 1563), die ja das experimentelle Ergebnis der zitierten Arbeit bestätigen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2716. 1923. Leeds, Univ.) SPIEGEL.

R. Locquin und Sung Wouseng, *Über die Überführung der tertiären Äthylenalkohole (Typus Linalool) in primäre Äthylenalkohole (Typus Geraniol)*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1551. 176. 516. 682; C. 1923. I. 814 III. 660. 901.) Entsprechend der leichten Isomerisierbarkeit des Linalools zu Geraniol geben die Dialkylvinylcarbinole des Typus $RR'C(OH) \cdot CH=CH_2$ mit sauren Reagenzien (Essigsäureanhydrid bei 120°, sd. Eg., HCl-, HBr-Gas) über in $\beta\beta$ -Dialkylallylalkohole, $RR'C=CH \cdot CH_2OH$. Die Isomerisation geschieht am besten mit der $\frac{1}{4}$ –2fachen Menge Eg. im Ölbad von 110–115° (mindestens 15 Stdn.). Nach Aufarbeiten u. Verseifen der gebildeten Acetate gehen bei der Dest. erst KW-stoffe über. Zur Entfernung der anderen KW-stoffe u. des Ausgangsmaterials wird der Rückstand mit Phthalsäureanhydrid nach STEPHAN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 60. 248 [1899]) behandelt u. der primäre Alkohol, dessen Kp. mindestens 25° unter dem des Ausgangsmaterials liegt, aus dem sauren Phthalsäureester abgeschieden. Die β,β -Dialkyl-

allylalkohole sind viscoser als die Ausgangsalkohole, bilden charakterist. Allophanate, werden bei energ. Oxydation an der Doppelbindung unter B. des Ketons RCOR' gespalten u. geben bei gemäßigter Chromsäureoxydation in die entsprechenden β, β -Dialkylacroleine, $RR'C = CH \cdot CHO$, über.

Versuche. Aus *Methylisohexylvinylcarbinol*, Kp_{15} 89—91°, entstand in 20% Ausbeute der β -Methyl- β -isohexylallylalkohol, $C_{10}H_{20}O$, Kp_{15} 110°. Dessen Oxydation ergab β -Methyl- β -isohexylacrolein, K_{15} 95—105°; Semicarbazon, F. 164°. Bei katalyt. Hydrierung liefert der Alkohol das *Tetrahydrogeraniol*, Allophanat, F. 117°. — Aus *Dipropylvinylcarbinol*, Kp_{13} 75—76°, entstand in 25% Ausbeute β, β -Dipropylallylalkohol, $C_8H_{16}O$, Kp_{13} 99—101°, Allophanat F. 147—148°. Hieraus β, β -Dipropylacrolein mit dem Semicarbazon, F. 171—173°, bezw. mit $H_2 + Pt$ β, β -Dipropylacrolein mit dem Allophanat F. 133—134° u. dem Semicarbazon des Brenztraubensäureesters vom F. 116°. Letzterer A. entsteht auch durch Red. des β, β -Dipropylacrylsäureäthylesters, Kp_{30} 122—128° mit Na u. A. — *Methyl-tert.-butylvinylcarbinol*, Kp_{15} 146—147°, führte in 50% Ausbeute zu β -Methyl- β -tert.-butylallylalkohol, $C_8H_{16}O$, Kp_{15} 84°, Allophanat F. 77°. β -Methyl- β -tert.-butylacrolein, Kp_{15} 75—78°, Semicarbazon, F. 204—205°, woraus β -Methyl- β -tert.-butylacrylsäure, F. 85°, woraus mit H_2SO_4 ein gesätt. Lacton, $C_8H_{14}O_2$, Kp_{14} 110°, F. 98—99°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1711—13. 1922.)

BEHRLE.

R. Locquin und Sung Wouseng, *Über die Bildung von Aldehyden aus tertiären Alkoholen*. Ausführlichere Beschreibung der schon früher (vgl. vorst. Ref.) angegebenen Oxydation der β, β -Dialkylvinylcarbinole mit Chromsäuregemisch nach SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2965. 24. 201) zu den im vorigen Ref. angeführten β, β -Dialkylacroleinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 100—2. 1922.)

BEHRLE.

C. Schall und W. Kirst, *Über die kathodische Reduktion der Ketone, am Beispiele des Menthons*. (Vgl. LAW, Journ. Chem. Soc. London 101. 1016; C. 1912. II. 1100.) Vf. untersucht die Red. von *l*-Menthon in schwach u. stark schwefelsaurer Lsg. an Pb-, Hg-, Cd- (Cu-, Pt-, Pd-) Elektroden bei verschiedenen Stromdichten mit u. ohne Diaphragma. Als erstes Stadium der Red. nimmt Vf. die B. der Radikale —C(—H)—O— oder —C(—...)—OH an. Je nach der Schnelligkeit, mit der sie a) weiter hydriert werden, b) sich mit dem Kathodenmetall oder c) untereinander vereinigen, hängt der weitere Reaktionsverlauf ab. An präparierten Pb-Kathoden entsteht bei Benutzung des Diaphragmas hauptsächlich *l*-Menthol (31,11% Strom-, 79,6% Stoffausbeute), Menthan (7,26%; 9,3%) u. Pinakongemenge in kleiner Ausbeute; an rauhem blanken Pb Menthol (28,0%, 61,6%), Menthan (26,1%, 28,0%); ohne Diaphragma ein Pinakongemenge (6,6%) neben Menthol (11,1%, 44,7%), Menthan (18,2%, 36,6%). An Cd tritt in stark saurer Lsg. als Zwischenprod. eine gelbe organ. Cd-haltige Verb. (Cd-Dimethyl [?]) auf, die leicht weiter zu Menthan (45%); 89,9% bis 77,7%; 84%) reduziert wird.

Bei Verwendung von Hg als Kathode u. größerer Stromdichte übersieht sich die Kathode mit einer grauen, schwärzlichen Haut, die beim Platzen Kügelchen bildet, die sich nach dem Rande bewegen. Bei der Dest. — selbst bei $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ mm Druck — zersetzt sich das Prod. trotz Lichtschutzes, es gehen zunächst hauptsächlich Menthan u. Menthen, später ein anscheinendes Gemenge von Dimethyl u. Dimenthen über. Aus dem zähflüssigen Rückstande wurde durch Lösen in A. u. fraktionierter Fällung bei guter Kühlung ($\text{Ä.} + \text{CO}_2$) eine amorphe, glasige M., Quecksilberdimethyl, $[C_8H_9(CH_3) \cdot C_8H_7]_2Hg$, gewonnen, die bei ca. -45° zähfl. u. -22° dünnfl. wird. Z. rs. sich therm. in Hg u. Dimethyl, im Licht u. durch sd. A., namentlich bei H_2SO_4 -Zusatz, in Menthan, Menthen, Hg. In alkal. Lsg. nimmt Vf. die B. von Menthol über $R \text{—} C(ONa_2)$ als Zwischenprod. an. — Der elektr. Red.-Verlauf ergab keine Depolarisation (außer schwach an Cu), sondern ein An-

steigen bis zu einem Maximum des Kathodenpotentials u. Abfall bei Menthonverarmung. Analog verhält sich der Tafelsche Nutzeffekt. In Kurven u. Tabellen sind die diesbezüglichen Daten zusammengestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 537 bis 546. 1923. Leipzig, Univ.) BEHRENDT.

C. Harries u. Werner Nagel, *Über verschiedene Modifikationen des Schellack-reinharzes*. (Kolloid-Ztschr. 33. 247—48. 1923. — C 1923. III. 1521.) LIESEGANG.

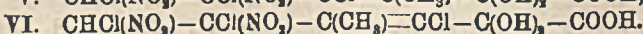
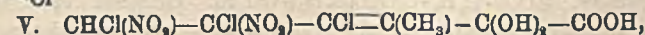
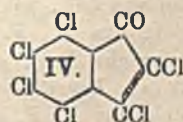
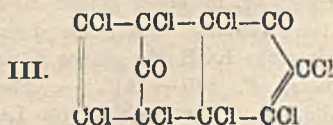
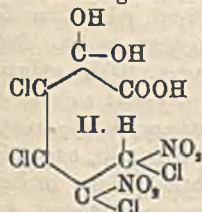
Carl E. Frick, *Einwirkung von Selenoxychlorid auf reinen Kautschuk*. Durch Zugeben von 5%ig. SeOCl_2 in CCl_4 zu einer 5%ig. Kautschuklg. in CCl_4 bei 0° bildete sich mit Kautschukarten verschiedener Herkunft ebenso wie mit *Isoprenkautschuk* ein gelblichweißes amorphes Prod. (tabellar. Zusammenstellung der analyt. Daten vgl. Original), das bzgl. der Zus. (C, H, Cl, Se) geringe Unterschiede je nach Herkunft der betreffenden Art zeigte; diese Differenzen schreibt Vf. der verschiedenen Art der Koagulation der natürlichen Prodd. zu. Durch die Einw. von SeOCl_2 verliert der Kautschuk seine Elastizität u. Quellungsfähigkeit u. wird unl. in Bzl., CCl_4 , Chlf. u. Ä. Die Übereinstimmung der Reaktionsprodd. aus natürlichem u. synthet. Kautschuk deutet darauf hin, daß beide Ausgangsmaterialien bzgl. ihrer Zus. keinen Unterschied zeigen, u. daß nicht, wie kürzlich KIRCHHOF (Kolloidchem. Beihefte 16. 47; C. 1923. I. 69) dargelegt hat, Isoprenkautschuk von C_8H_8 , Parakautschuk aber von $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ herzuleiten ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1800—4. 1923. Madison [Wisconsin], Univ.) HABERLAND.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Salpetersäure und von Stickstofftetroxyd auf Tetrachlor- und Tetrabrombrenzcatechin und die entsprechenden Chinone*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 398. 343. 417. 191; C. 1913. II. 674. 1919. I. 526.) Um festzustellen, ob sich HNO_3 an Halogen-o-chinone anlagern würde, wurden Verss. mit Dichlor- u. Dibrom-o-toluchinon angestellt, die jedoch ebenso wie Verss. mit Tetrachlor- u. Tetrabrom-o-benzochinon u. mit den entsprechenden Hydroverb. Tetrachlor- u. Tetrabrombrenzcatechin nicht zu Verb. ähnlich den Salpetersäurechinitrolen aus den o-Kresolderiv. führten. — Bei Einw. von HNO_3 auf Tetrachlor-o-chinon entstehen je nach Verwendung von Säure mit D. 1,4, 1,45, 1,48 zwei gut charakterisierte Verb. von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_6$ (I.) u. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6$ (II.). Mit HNO_3 (1,4) wurde nur II. erhalten, mit Säure 1,45 u. 1,48 entstehen I. u. II. nebeneinander; mit verd. HNO_3 (1,15) u. k. W. geht II. in Lsg. (durch konz. HCl wieder fällbar); ungel. bleibt I., harte glänzende, farblose Nadeln (aus Bzl. oder Chlf.), F. 95—96°. Bei Anwendung von HNO_3 (D. 1,50—1,51) entstanden nur harzige nicht näher untersuchte Prodd., ebenso wurden bei Einw. von HNO_3 D. 1,4, 1,48, 1,50 auf Tetrabrom-o-chinon I. u. II. nicht erhalten, es entstand ein weißer, amorpher, in W. unl. Körper. Die Verss. mit Tetrachlor- u. Tetrabrombrenzcatechin gaben immer die Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_4\text{N}_2\text{O}_6$, während die Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_4\text{O}_6$ (X = Cl oder Br) nur bei Anwendung hochkonz. HNO_3 bemerkbar entstand. Mit HNO_3 D. 1,4, wandelt sich das entstandene Chinon nur langsam in I. um, mit Säure, D. 1,45 u. 1,48, rasch, das Chinon löst sich vollständig mit tiefvioletter Farbe, unter Hellerwerden tritt Abscheidung weißer Krystalle der N-Verb. ein. Aus den über H_2SO_4 eingeeengten u. mit Eis versetzten Laugen lösten sich die krystallin. Abscheidungen, nur bei der 1,48 Lauge blieb eine geringe Menge I. ungel. zurück, während bei Verwendung von Säure 1,50—1,51, mehr an I. entstand. — Auch mit Tetrabrombrenzcatechin entstand als Hauptprod. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$. Aus den HNO_3 -Laugen schied sich ein harziger Körper, $\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_6$ ab, F. 142—143°, ein Zers.-Prod. der Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_6$, die also in kleinen Mengen entstanden ist. Mit Säure, D. 1,50—1,51, entstand rasch die Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$, weiße Kryställchen, aus der HNO_3 -Lauge konnte $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_6$ isoliert werden.

Tetrachlorbrenzcatechin reagiert mit fl. NO_2 unter B. von II., ebenso Tetrabrombrenzcatechin, beide Male entstanden die N-freien Verb. nicht. Aus Tetra-

chlor- u. Tetrabrom-o-chinon waren keine charakteristischen Verb. erhältlich. — Vers. mit Trichlorderiv. des 3,4- u. 2,3-Homobrenzcatechins verliefen wie beim Tetrachlorbrenzcatechin, es wurde nur die Stickstoffverb. entsprechend der Formel $C_6H_4Cl_3(CH_3)N_2O_8$ erhalten. Die Verb. $C_6H_4X_4O_6$ haben sich ihrer Konst. nach nachträglich aufklären lassen (von WEISHAUPT); sie sind wasserhaltige Triketohalogenide der Formel $C_6H_4O_6 \cdot 2H_2O$. Beim Erhitzen lassen sie sich in Trichlor- u. Tribromoxy-p-chinon, durch Red. in Trichlor- u. Tribromoxyhydrochinon überführen. Bei den Verb. $C_6H_4X_4N_2O_8$ sprechen die Wasserlöslichkeit u. der Umstand, daß diese weder in die Brenzcatechinderiv., noch überhaupt in Bzl.-Deriv. zurückgeführt werden können, dafür, daß diese keine cycl. Verb. sind, bei ihrer B. ist also Ringsprengung eingetreten. Die Br-Verb. zersetzt sich leicht unter Gasentw. u. B. schmieriger stechend riechender Prodd. Die Cl-Verb. ist beständig, in wss. Lsg. jedoch Zers., sie verhält sich wie einbas. Säuren u. kann bei 0° mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali titriert werden. Salze u. Ester waren nicht darzustellen, l. in Soda unveränd. in der Kälte, beim Erwärmen Zers. unter B. von CO_2 , Bräunung der Lsg. u. Geruch nach NH_3 . Die Lsg. enthält neben Oxalsäure reichlich HNO_3 , u. HCl , aus angesäuertem KJ-Lsg. machte sie J frei, mit H_2SO_4 gab sie nitrose Gase u. wirkt diazotierend. Mit 1-n. oder 2-n. Alkali zersetzte sich die Verb. unter B. von HCl , Oxalsäure, CO_2 , HNO_3 u. freiem N, HNO_3 u. NH_3 waren auch nachweisbar. Aus der B. von Oxalsäure ist auf ein Vorhandensein der Gruppe $-CO-COOH$ zu schließen. Zu niedrige Werte bei der Mol.-Gew.-Best. in Eg. deuten auf Wassergehalt der Verb. hin, was der Formel $C_6H_4Cl_4N_7, H_2O$ entsprechen würde. Demnach findet also eine Addition von N_2O_4 u. W. an Tetrachlor-o-chinon statt. Es wird sich zunächst also auch beim Tetrachlor-o-chinon wie bei den Phenolen um eine Addition von $2NO_2$ an eine Doppelbindung handeln. Das entstehende Dinitrür, $C_6Cl_4(NO_2)_2O_6$ ist unbeständig u. geht durch Ringspaltung durch das vorhandene W. in die Verb. $C_6H_2Cl_4N_2O_7$ über, die an der CO-Gruppe noch ein Mol. W. aufnimmt. II. enthält fraglos eine offene Kohlenstoffkette.

Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf II. bildet sich unter Abspaltung von W., Stickoxyden u. CO_2 die Verb. $C_{10}Cl_6O_8$ (III.) (vgl. ZINCKE u. MEYER, LIEBIGS ANN. 387. 1; C. 1909. II. 533), die beim Erwärmen mit W. Perchlorindon, C_6Cl_8O (IV.) gibt. Die Br-Verb. $C_6H_4Br_2N_2O_8$ verhält sich der Cl-Verb. vollständig gleich. Die aus den beiden Trichlorhomobrenzcatechinen dargestellten N-Deriv. V. u. VI. verhalten sich genau wie II., in Soda unverändert l., beim Erwärmen Zers., in Lsg. in 2-n. $NaOH$ scheidet sich unter B. von CO_2 u. HNO_3Na -Oxalat ab. Beim Schmelzen u. beim Erhitzen mit W. oder mit konz. H_2SO_4 entstehen die im Gegensatz zu III. sehr beständigen Verb. $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_8$.



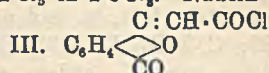
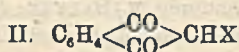
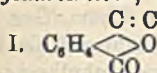
Experimenteller Teil. Verb. II., $C_6H_4O_8N_2Cl_4$. Nadeln aus h. Chlf., F. 114—115° unter Zers. u. B. von IV. Ll. in W., A., Aceton, Eg., Ä. u. h. Bzl.; die wss. Lsg. ist stark sauer u. reagiert mit KJ u. Diphenylamin nach längerem Stehen oder kurzem Erwärmen. Beim Kochen Trübung, Abscheiden von IV. in gelben Flocken u. Entw. von CO_2 u. stechend riechenden Gasen; gibt mit Anilin

einen roten Körper, mit Phenylendiamin eine dunkle Verb., mit Reduktionsmitteln Zers. — Verb. $C_6H_4O_2N_2Br_4 = C_6H_4O_7N_2Br_4, H_2O$, Nadeln aus Chlf.-Bzn., F. 113 bis 114° (Zers.), F. 126—127° nach Trocknen auf dem Wasserbad; ll. in W., A. u. Eg., aus HNO_3 dicke Nadeln oft sogleich vom höheren F. Beim Liegen Zers. unter Entw. stechender Gase u. B. einer schmierigen M., aus der Verb. $C_{10}Br_3O_2$ isoliert wurde; verhält sich wie die Cl-Verb., beim Kochen Abscheiden von *Perbromindon*, C_9Br_3O , in gelben Flocken, beim Lösen in 2-n. NaOH aber keine Abscheidung von Na-Oxalat.

Verbb. $C_7H_7O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl_2(CH_3)N_2O_2$, aus den Trichloridrivv. des 3,4 u. 2,3-*Homobromenzatechins*. Die 3,4-Verb. Nadeln aus Chlf. oder Bzl., F. 116—117° (Zers.), F. 126—127° nach Trocknen auf dem Wasserbad; ll. in W., A., Ä., Eg., h. Chlf. u. h. Bzl., aus der wss. Lsg. leichtes Abscheiden durch HNO_3 oder HCl. Beim Schmelzen oder Kochen mit W. Zers. unter Entw. stechender Verb. u. Abscheiden einer Verb. $C_{10}Cl_2(CH_3)_2O_2$, F. 182°, die leichter mit sd. Eg. oder Erhitzen mit konz. H_2SO_4 erhalten wird. Die isomere 2,3-Verb. Nadeln, F. 115—116°, F. 125 bis 126° nach Erhitzen auf dem Wasserbade. Beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 , sowie beim Kochen der wss. u. der essigsäuren Lsg. bildet sich die Verb. $C_{10}Cl_2CH_3O_2$, F. 175°. — III., $C_{10}Cl_2O_2$ aus II. mit w. konz. H_2SO_4 oder direkt aus Tetrachlorbromenzatechin durch Eintragen in ein Gemisch von Eg. u. N_2O_4 (Eiskühlung) u. Eingießen in konz. H_2SO_4 . Beim Kochen mit CH_3OH entsteht ein *Methylderiv.* $C_{10}Cl_2(OCH_3)O_2$, F. 136—137°. — Verb. $C_{10}Br_3O_2$, Darst. aus dem Salpetersäurespaltungsprod. des Tetrabromkresols oder aus der Verb. $C_6H_4Br_4N_2O_2$ durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 ; schwere Prismen oder harte Nadeln aus Eg. oder Bzl., bei 190° Gelbfärbung, F. 207—208° (Zers.); sl. in Bzl. u. Eg., wl. in Ä. u. Bzn. Mit sd. CH_3OH u. A. wie bei höherem Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln Zers. unter B. von *Perbromindon*. Mit wss. Aceton B. einer Verb. $C_{10}Br_3O_2, H_2$. — *Perbromindon* C_9Br_3O , gelbglänzende Nadelchen aus Eg. oder Bzl.-Bzn., F. 195—196°, fast unl. in Ä. — *Anilid*, $C_6Br_2(NHC_2H_5)O = C_{15}H_8Br_2NO$, rote Nadeln (aus Eg.), scharlachrote rhomb. Täfelchen (aus Bzl.), F. 224° (Zers.) (LIEBIGS Ann. 435. 145—73. 1923. Marburg, Chem. Inst.) GEYGER.

S. Gabriel, Leo Kornfeld und Carl Grunert, *Zur Kenntnis ungesättigter Lactone*. Vff. haben die seit langem bekannte Umlagerung von ungesätt. Lactonen (I.) in Diketohydrindenderivv. (II.) (vgl. GABRIEL u. NEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 951 [1893]) an einigen in der Seitenkette bromierten Lactonen untersucht. — α -*Brombenzalphthalid*, $C_{15}H_9O_2Br$ (vgl. I., X = C_2H_5). Aus Benzal-phthalidibromid bei 145—150° im CO_2 -Strom. Blättchen aus Chlf., F. 193°. — *Phenyloxydiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(OH) \cdot C_6H_5$ (vgl. II.). Aus der vorigen Verb. oder besser direkt aus Benzal-phthalidibromid durch halbst. Schütteln mit CH_3ONa -Lsg., Verd. mit W. u. Einleiten von CO_2 , bis die rote Lsg. in einen gelben Brei übergegangen ist. Gelbe Nadeln aus A., F. 192° im Vakuum. Die gelbe Lsg. in verd. KOH reduziert Fehlingsche Lsg., gibt mit mehr KOH ein gelbes K-Salz u. oxydiert sich an der Luft zu *Benzil-o-carbonsäure*, F. 140—141°. — *Phenylmethoxydiketohydrinden*, Nadeln aus A., F. 114°, bildet sich, wenn obige rote Lsg. mit $(CH_3)_2SO_4$ oder CH_3I erwärmt wird. — Mit sd. 20%ig wss. KOH geht Brombenzalphthalid über in *Benzhyldicarbonsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Offenbar erfolgt erst Aufspaltung zu Benzoincarbonsäure, dann Oxydation zu Benzilcarbonsäure, schließlich Umlagerung letzterer. — α -*Brom-p-xyalphthalid* (vgl. I., X = $C_6H_4 \cdot CH_3$) entsteht analog aus p-Xylalphthalidibromid (F. 150°), wurde nicht rein isoliert. Es liefert mit CH_3ONa p'-*Methylbenzil-o-carbonsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadelchen aus A., F. 143°. — Wird Äthylidenphthalid (I., X = CH_2) mit Alkali zu Propiophenon-o-carbonsäure aufgespalten u. diese in Eg. bromiert, so bildet sich α -*Brompropiophenon-o-carbonsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. Nadeln aus Bzl., F. 110°;

ll. in A., Eg., wl. in PAe. Wird deren gelbe alkal. Lsg. unter Luftabschluß mit CO_2 gefällt, so erhält man *Methyloxydiketohydrinden*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ (vgl. II.). Nadeln aus 50%ig. A., sehr oxydabel u. zersetzlich. — α, α -*Dibrompropiophenon-o-carbonsäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CH}_3$. Wie oben mit der doppelten Menge Br. Nadeln aus Eg., F. 140° , ll. in CH_3OH , zl. in Bzl., A., wl. in PAe. Die wss. Lsg. reduziert nach längerem Kochen Fehlingsche Lsg. u. gibt ein *Phenylhydrazon*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ oder $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$. Platten aus Eg., F. 219° , ll. in CH_3OH , wl. in Bzl. u. PAe. — *Äthylidenphthalididibromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$. Aus α -Brompropiophenon-o-carbonsäure u. Eg.-HBr im Rohr (5 Min. auf 50° , 15 Min. auf 80°). Rhomb. Krystalle aus A., F. 97 – 99° . — Anhang: *Phthalidencisigsäurechlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}$ (III.). Aus der Säure mit PCl_5 in POCl_3 . Nadeln aus

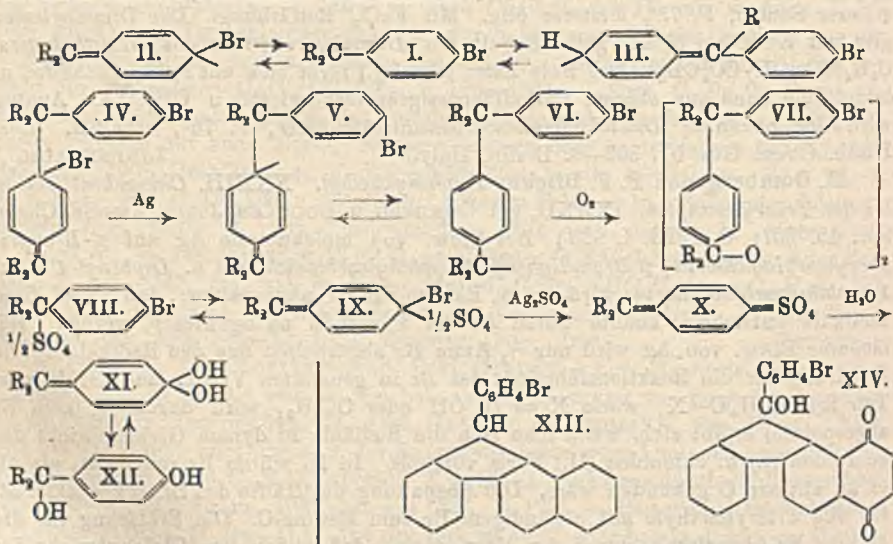


Bzl., F. 158° . — Die entsprechenden *Methyl-* u. *Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$ u. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, schm. bei 168° u. 132 – 134° . — Mit sd. CH_3OH bezw. A. im Überschuß liefert III. die *Benzoylessig-o-carbonsäuredimethyl-* bezw. *-diäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ bezw. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$, ersterer Säulen, F. 73° , letzterer ölig. Mit FeCl_3 Rotfärbung. Der Dimethylester gibt mit KOH bei 0° das gelbe K.-Salz des *Diketohydrindencarbonsäuremethylesters*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$. Der freie Ester (aus Lg.) färbt sich mit FeCl_3 dunkelrot u. bildet sich auch aus obigem Phthalidencisigsäuremethylester u. CH_3ONa . Analog wird der bekannte *Diketohydrindencarbonsäureäthylester*, F. 76° , erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 302–6. Berlin, Univ.)

LINDENBAUM.

M. Gomberg und F. F. Blicke, *Triphenylmethyl*. XXXIII. *Chinonkonstitution bei den Triarylmethylen*. (XXXII. vgl. GOMBERG u. BUCHLER, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 207; C. 1923. I. 923) Bei Einw. von molekularem Ag auf *p*-*Bromtriphenylcarbinolchlorid*, *p*-*Bromdiphenyl-1-naphthylcarbinolchlorid* u. *Diphenyl-4-brom-1-naphthylcarbinolchlorid* wird in n. Bk. zuerst Cl abgespalten; daß dabei freie Radikale entstehen, konnte durch B. der Peroxyde nachgewiesen werden. Bei längerer Einw. von Ag wird nur $\frac{1}{2}$ Atom Br abgespalten aus den Radikalen. Die Erklärung für die Reaktionsfähigkeit des Br in genannten Verbb. (aus Verbb. vom Typ $\text{R}_3(\text{BrC}_6\text{H}_4)\text{C}-\text{X}$, worin $\text{X} = \text{H}$, OH oder OC_2H_5 , wird durch Ag kein Br abgespalten) ergibt sich, wenn man sich die Radikale in dynam. Gleichgewicht der benzoiden (I.) u. chinoiden (II.) Form vorstellt. In II. würde Br reagieren, als ob es an aliph. C gebunden wäre. Die Abspaltung der Hälfte des Br ist charakteristisch für alle Triarylmethyle mit p-ständigem Br zum Methan-C. Die Erklärung für die geringe Br-Abspaltung durch Ag liegt darin, daß außer dem Gleichgewicht der monomolekularen Formen I.–III. auch ein solches zwischen diesen u. verschiedenen dimolekularen Formen existiert, von welch letzteren 6 verschiedene Verbb. R_6C_2 denkbar sind. Dimolekulare Verbb. aus I. u. I., u. III u. III. oder I u. III. enthalten kein labiles Br, die Kombination von II. u. II. würde beide Br absplittbar machen. Nur aus I. u. II. oder II. u. III., bei denen eins der beiden Br-Atome an einen chinoiden Kern u. daher labil gebunden ist, ist dieses Br absplittbar. Aus der dimolekularen Verb. aus I. + II. würde der Bk.-Verlauf sich nach den Formeln IV.–VI. gestalten; ebenso wie freies I. u. II. im Gleichgewicht sich befinden, müssen auch V. (mit 3-wertigem C) u. VI. es sein. Vff. bezeichnen VI. als freies Radikal zweiter Ordnung, $\text{R}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CR}_2$, während I. als freies Radikal erster Ordnung, R_3C , bezeichnet wird. Beide Radikale unterscheiden sich auch bezüglich der O_2 -Aufnahme. I. gibt mit 1 Mol. O_2 ein Peroxyd, bei VI wird nur $\frac{1}{2}$ Mol. O_2 aufgenommen (VII.). Die Peroxyde beider Radikaltypen sind isolierbar. Der Übergang des freien Radikals 1. Ordnung in das 2. Ordnung beim Abspalten von Br macht sich auch durch Farbänderung bemerkbar, was ebenfalls

für B. einer chinoiden Verb. spricht. — Aus den farblosen salzartigen Verb. der Triarylcarbinole (z. B. mit HCl u. HBr) läßt sich das Kernhalogen durch Ag-Salze nicht entfernen. Bei den farbigen Salzen (z. B. mit H_2SO_4 , H_2SO_3 , HNO_3 , $HClO_4$ u. H_3PO_4) ist dagegen das Kernhalogen in p-substituierten Derivv. durch Ag_2SO_4 vollständig abspaltbar. Der Rk.-Mechanismus ergibt sich aus den Formeln VIII. bis X.: nach Eliminierung des Carbinol-Cl entsteht das farblose Carbinolsulfat (VIII.), das sofort in das tautomere farbige Sulfat (IX.) übergeht, in dem Br reaktionsfähig ist, u. das durch Ag_2SO_4 in das farbige p-chinoide Sulfat (X.) überführbar ist. Durch Hydrolyse läßt sich X. in *p*-Oxytriarylcarbinol umwandeln, von dem sowohl die benzoide (XII.) als auch die chinoid (XI.) Form identifiziert werden konnte, woraus folgt, daß die Entfernung des p-ständigen Br den Triaryl-kern intakt läßt, u. daß die Vermutung v. BAEYERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3085; C. 1907. II. 813), daß die B. von AgBr bei dieser Rk. nicht auf die Entstehung von X., sondern ebensogut auf eine Spaltung des Triarylmethylkerns zurückgeführt werden könnte, hinfällig ist. Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß die farbigen Triarylcarbinolsulfate, auch wenn sie nicht halogensubstituiert sind, ebenfalls chinoid konstituiert sein müssen.



Versuche. *p*-Bromtriphenylcarbinol, Darst. nach GOMBERG u. CONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3279; C. 1906. II. 1609) oder nach CONE u. LONG (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 519; C. 1906. I. 1827) führt zu öligem Verb. Gereinigt durch Überführen in das Chlorid. Hiervon werden 3 g in 8 ccm Aceton, 1,2 ccm Dimethylanilin u. 2 ccm W. $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach Entfernung des Acetons wird das gewaschene Reaktionsprod. mit CS_2 verrieben u. aus Eg. umkristallisiert, F. 102 bis 103°, ll. in Bzl., Ä., Aceton u. CS_2 ; mit konz. H_2SO_4 orangefarbene Lsg.; Chlorid, F. 112–114°. — *p*-Bromdiphenyl-1-naphthylcarbinol, $C_{23}H_{17}OBr$, aus 1-Naphthyl-MgBr in Ä. + *p*-Brombenzophenon in Bzl., aus CS_2 F. 132–133°, ll. in Ä., Bzl. u. w. A., Lsgg. in konz. H_2SO_4 oder $HClO_4$ intensiv grün. Chlorid, $C_{23}H_{16}ClBr$, F. 182–183°, gibt mit den Chloriden von Zn, Sn, Fe, Hg u. Al grüne Additionsprodd. — *p*-Bromphenylchrysofluoren, $C_{22}H_{16}Br$ (XIII), durch Abspaltung von W. oder HCl mittels sd. Eg. aus vorigem Carbinol bezw. Chlorid, aus Xylol F. 233 bis 235°, wl. in organ. Lösungsm., keine Färbung mit konz. H_2SO_4 . — Verb. $C_{33}H_{19}O_2Br$ (XIV.), aus XIII. durch $Na_2Cr_2O_7$ + Eg., aus Eg. gelbe Kristalle,

F. 172—173°, l. in Bzl., Aceton, CS_2 ; Lsg. in konz. H_2SO_4 blutrot. Aus der Mutterlauge dieses Oxydationsprod. scheidet sich infolge weiterer Oxydation von XIV. nach längerem Stehen 4'-Brombenzoyl-2-benzoesäure, F. 167—168°, ab. — 4-Brom-1-cyannaphthalin: durch Acetylieren u. Bromieren von 1-Aminonaphthalin wurde 4-Brom-1-acetylaminonaphthalin dargestellt, das bei der Hydrolyse mit alkoh. HCl 4-Brom-1-aminonaphthalin gab, aus Gasolin farblose Krystalle, F. 102°; aus seinem HCl-Salz wurde mittels Amylnitrit das Diazoniumchlorid erhalten, aus Eg. + Ä. hellgelb, krystallin. Mittels CuCN wurde seine wss. Lsg. zur Cyanverb. umgesetzt; aus Eg. + W. braune Krystalle, F. 102—103°, l. in Bzl. u. w. A. — 4-Brom-1-naphthalincarbonensäure, $C_{11}H_7O_2Br$, aus dem Cyanid durch Verseifen mit gleichen Teilen W., Eg. + konz. H_2SO_4 . Aus alkal. Lsg. mittels HCl gefällt farblose Krystalle, F. 217—220°, l. in A. u. CH_3COOH . Äthylester, F. 42—43°, ll. in organ. Lösungsm. — Diphenyl-4-brom-1-naphthylcarbinol, $C_{20}H_{17}OBr$, aus C_6H_5MgBr + vorigem Ester in Toluol, über Chlorid gereinigt, aus A. + PAe., F. 130°; Chlorid, aus Bzl. + PAe., F. 160—161°, Lsg. in konz. H_2SO_4 tief grün. — p-Bromtriphenylmethylperoxyd, aus dem Carbinolchlorid (1 g) + 3 g molekularem Ag in Ä. durch Schütteln an Luft, F. 167°. Carbinoljodid bildet sich z. T., wenn in Lsg. des Chlorids + Ag geschüttelt u. das Filtrat mit benzol. J-Lsg. versetzt wurde.

p-Bromdiphenyl-1-naphthylmethylperoxyd, $C_{16}H_{13}O_2Br$, (Peroxyd eines Radikals erster Ordnung). Die tiefviolette Lsg. des Radikals, erhalten aus 1 g Carbinolchlorid + 3 g Ag + Ä. (20 Min. geschüttelt), entfärbt sich unter B. des Peroxyds beim Stehen an der Luft, krystallin., F. 146° (Zers.), wl. in organ. Lösungsm., wird durch konz. H_2SO_4 tief grün. — Peroxyd des Radikals zweiter Ordnung, Verb. $C_9H_4O_2Br_2$, die indigofarbene Lsg., erhalten durch 60-std. Schütteln von 1 g Carbinolchlorid + 1 g Ag + CS_2 , färbt sich beim Stehen an Luft schließlich orange; aus CS_2 + PAe. cremefarbige Flocken, nicht krystallisierend, l. in CCl_4 u. Bzl., unl. in A., Aceton u. $CH_3COOC_2H_5$, beim Erhitzen allmähliche Zers., beginnend bei 120°. — Peroxyde der Radikale aus Diphenyl-4-brom-1-naphthylcarbinolchlorid. Verb. $C_{16}H_{13}O_2Br$, (Peroxyd des Radikals erster Ordnung), aus der braunroten äth. Lsg. des Radikals durch Luftoxydation; F. 153 bis 154° (Zers.), bei 148° Dunkelfärbung, unl. in Bzl. — Verb. $C_9H_4O_2Br_2$, (Peroxyd des Radikals 2. Ordnung), äth. Lsg. des durch 48-std. Schütteln erhaltenen Radikals wird der Luft ausgesetzt; aus Ä. + PAe. cremefarbenes, amorphes Prod., wird durch konz. H_2SO_4 tief grün, beim Erhitzen Dunkelfärbung bei 135° u. allmähliches Schmelzen unter Zers. — p-Bromtriphenylcarbinolchlorid + Ag_2SO_4 : 1 g Chlorid + 3 g Ag_2SO_4 + 25 ccm $C_6H_5NO_2$, einige Tage bei 50° geschüttelt. Rote Lsg. danach mit 3% ig. NaOH geschüttelt wird farblos, beim Ansäuern Abscheidung von p-Oxytriphenylcarbinol, aus Eg. chinoider Form (XI.), gelb, läßt sich in die farblose benzoide Form (XII.), F. 158—159°, überführen. — Phenyl-1-naphthochinonmethan, $(C_6H_5)(C_{10}H_7):C:C_6H_4:O$, aus dem Carbinolchlorid + Ag_2SO_4 + $C_6H_5NO_2$, durch 3 tägiges Schütteln (50°), aus A. gelbe Krystalle, F. 168 bis 170°. — p-Naphthofuchson, $(C_6H_5)_3:C:C_{10}H_7:O$, aus Diphenylbromnaphthylcarbinolchlorid + Ag_2SO_4 + $C_6H_5NO_2$, 65 Stdn. bei 50° geschüttelt, Filtrat nach Entfernen des Lösungsm. 12 Stdn. mit alkoh. NaOH schütteln, ansäuern, Nd. aus Eg. orangegelbe Krystalle, F. 178—179°. — Schütteln von p-Bromtriphenylcarbinolchlorid in $C_6H_5NO_2$ + Ag_2SO_4 oder $AgNO_3$ führte ebenfalls zu stark gefärbten Lsgg., ein Zeichen dafür, daß auch diese Salze chinoid gebaut sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1765—79. 1923. Ann Arbor [Mich.], Univ.) HABERLAND.

W. S. Hoffmann und E. Emmet Reid, Anthrachinonderivate. Reaktionen von Anthrachinonsulfosäuren mit Mercaptanen. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. REID, MACKALL u. MILLER, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2104; C. 1922. I. 1073) wurde α -Anthrachinonsulfosäure umgesetzt mit verschiedenen Mercaptanen. Mit

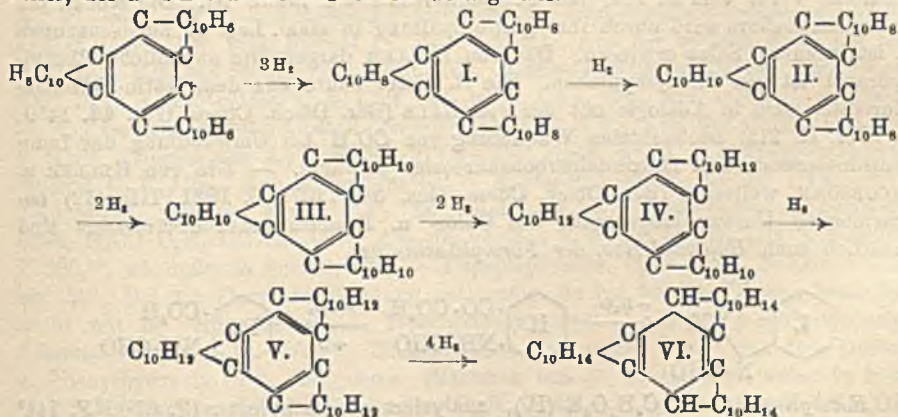
Isopropylmercaptan bildeten sich die charakterist. Verb. (l. c.); die Thioäther ließen sich jedoch schwer zu den entsprechenden Sulfonen oxydieren, da meistens gleich Sulfosäuren gebildet wurden. Bei gemischten Thioäthern, die eine Isopropylgruppe enthielten, wird diese zur Sulfosäure, die andere Gruppe nur zum Sulfon oxydiert: $RS \cdot C_{14}H_6O_2SCH(CH_3)_2 \rightarrow RSO_2 \cdot C_{14}H_6O_2SO_3H$. 1,5-Anthrachinonbutylsulfonsulfosaures Na reagiert mit Mercaptanen unter B. von *Sulfonthioäthern*: $1,5-C_4H_8SO_3 \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot SR$, die sich zur Identifizierung von Mercaptanen gut eignen.

Versuche. Rk-Geschwindigkeit bei der Umsetzung der Verb. hängt von der Konz. des Alkalis ab; sie nimmt mit steigender Konz. zu. Um ein Aussalzen des Na-Salzes der Anthrachinonsulfosäure zu verhüten, arbeitet man am besten mit 4 Äquivalenten Alkali. *Benzylanthrachinonthioäther*, aus $C_6H_5CH_2SH + 1$ - bzw. 1,5- oder 1,8-anthrachinondisulfosaurem Na. *1-Benzylthioäther*, $C_{14}H_{10}O_2 \cdot S \cdot C_7H_7$, goldgelb, F. 242°. — *1,5-Dibenzylverb.*, $C_{14}H_8O_2(SC_6H_5)_2$, dunkelorange, F. 176°. — *1,8-Dibenzylverb.*, $C_{14}H_8O_2(SC_6H_5)_2$, orangeroth, F. 189°. — *1,5- bzw. 1,8-benzylthioätheranthrachinonsulfosaures Na*, $C_7H_7SC_{14}H_6O_2SO_3Na \cdot 2H_2O$ bzw. bei 1,8 $3H_2O$. — *Alkylbenzylanthrachinondithioäther*, $RS \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot SC_6H_5$, Verb. der 1,5-Reihe: R = *Methyl*, goldfarben, F. 276°, *Äthyl* = R, orange, F. 208°. — R = *Propyl*, orange, F. 210°. — R = *Butyl*, orangegelb, F. 235°. — R = *Isopropyl*, orange, F. 239°. — R = *Isoamyl*, orange, F. 211°. — Verb. der 1,8-Reihe: R = *Methyl*, dunkelrot, F. 262°. — R = *Äthyl*, orange, F. 164°; *Propyl*, orange, F. 181°; *Butyl*, orangeroth, F. 185°; *Isoamyl*, F. 189°; *iso-Propyl*, F. 229°. — *1,8-Dibenzylsulfonanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2(SO_2C_6H_5)_2$, [Druckfehler im Original], aus Eg. wie die folgenden Sulfone weißgelbe Krystalle, F. 202°. — *Alkylbenzylanthrachinondisulfone*, $RSO_2 \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot SO_2C_6H_5$, aus den Dithioäthern in Eg. + CrO_3 . Verb. der 1,5-Reihe: R = *Methyl*, F. 280°; *Äthyl*, F. 210°; *Propyl*, F. 215°; *Butyl*, F. 228°; *Isopropyl*, F. 229°; *Isoamyl*, F. 202°. — Verb. der 1,8-Reihe: *Methyl*, F. 255°; *Äthyl*, F. 242,5°; *Propyl*, F. 227°; *Butyl*, F. 210°; *Isoamyl*, F. 201°. — *1-Isopropylanthrachinonthioäther*, $C_{14}H_6O_2SCH(CH_3)_2$, goldgelb, F. 134°. — *1,5-Diisopropylverb.*, $C_{14}H_8O_2[SCH(CH_3)_2]_2$, orange, F. 148°. — *1,8-Verb.*, $C_{14}H_6O_2[SCH(CH_3)_2]_2$, orangeroth, F. 181°. — *1,5- bzw. 1,8-isopropylthioätheranthrachinonsulfosaures Na*, $(CH_3)_2CHS \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot SO_3Na \cdot 2H_2O$ bzw. $3H_2O$. — *Alkylisopropylanthrachinondithioäther*, $RSC_{14}H_6O_2S \cdot CH(CH_3)_2$. Verb. der 1,5-Reihe: R = *Methyl*, orange, F. 184°; *Äthyl*, goldgelb, F. 163°; *Propyl*, goldgelb, F. 133°; *Butyl*, orangegelb, 114°; *Isoamyl*, bräunlich, F. 97°. — Verb. der 1,8-Reihe: R = *Methyl*, dunkelrot, F. 189°; *Äthyl*, dunkelrot, F. 176; *Propyl*, orangeroth, F. 135°; *Butyl*, F. 131°; *Isoamyl*, F. 109°. — α -*Isopropylanthrachinonsulfon*, $C_{17}H_{21}O_4S$, entsteht in geringer Menge durch Oxydation des entsprechenden Thioäthers, F. 182°; zum größten Teil (81%) entsteht α -*Anthrachinonsulfosäure*.

1,5-Alkylisopropylanthrachinondisulfone, $RSO_2 \cdot C_{14}H_6O_2SO_2CH(CH_3)_2$; R = *CH_3*, F. 235°; R = *C_2H_5*, F. 213°; R = *C_3H_7*, F. 203°; R = *C_4H_9*, F. 186°; R = *Isopropyl*, F. 222°; R = *Isoamyl*, F. 272. Die Sulfone aus den entsprechenden 1,8-Dithioäthern konnten nicht erhalten werden. — *Alkylsulfonbutylthioäther*, $RSO_2 \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot SC_4H_9$, durch Kochen vorher aufgeführter 1,5- u. 1,8 Sulfonsulfosäuren mit C_4H_9SH , alle gelb, wl. in W. Verb. der 1,5-Reihe: R = *CH_3*, F. 256°; R = *C_2H_5*, F. 210°; R = *C_3H_7*, F. 204°; R = *C_4H_9*, F. 162°; R = *Isoamyl*, F. 189°. Verb. der 1,8-Reihe: R = *CH_3*, F. 162°; R = *C_2H_5*, F. 140°; R = *C_3H_7*, F. 132°; R = *C_4H_9*, F. 126°; R = *Isoamyl*, F. 121°. — *Mono- und Dithioäther aus Monothioäthylenglykol*. Verb.: *Anthrachinon-1-SCH_2 \cdot CH_2OH*, orange, F. 178°; Acetat gelb, F. 146°. — *Verb. 1,5-(SCH_2CH_2OH)_2*, orange, F. 224°; Acetat gelb, F. 199°; *Verb. 1,8-(SCH_2CH_2OH)_2*, rot, F. 206°, Acetat gelb, F. 159°. — Aus Äthylenmercaptan entstanden mit den Mono- u. Di-Na-Salzen der Anthrachinonsulfosäuren gelbe, unscharf schmelzende Verb. Das Prod. aus der Monosulfosäure

war bis 250° nicht geschmolzen, die Analyse deutet auf die Verb. $C_{14}H_7O_2SCH_2 \cdot CH_2S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2S \cdot C_4H_7O_2$ als Oxydationsprod. der zuerst gebildeten Verb. $C_{14}H_7O_2S \cdot CH_2 \cdot CH_2SH$. — 1,5-butylanthrachinonsulfonsulfosaures Na, aus entsprechendem Thioäther des sulfosauren Na + rauchender HNO_3 , aus h. W. mit 0,5 H_2O , aus k. W. Krystalle mit $1H_2O$. — Butylthioätheranthrachinonbutylsulfon, $C_4H_9S \cdot C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2C_4H_9$, aus vorigem in W. + $NaOH$ + C_4H_9SH , gibt mit rauchender HNO_3 1,5-Dibutylanthrachinondisulfon, F. 184,5°. — Alkylthioätheranthrachinonbutylsulfone: CH_3 , F. 228°, C_2H_5 , F. 214°, C_4H_7 , F. 201°, C_6H_5 , F. 162°; Isoamyl, F. 152°. — Disulfone: CH_3 , F. 264°; C_2H_5 , F. 194°; C_3H_7 , F. 220°; C_4H_9 , F. 189,5°; Isoamyl, F. 203,5°. — Verb. $C_8H_8SC_{14}H_7O_2SO_2C_4H_9$ [Druckfehler im Original], B. analog vorigen Sulfonäthern aus C_4H_9SH , aus Eg. Krystalle, bei 350° noch nicht geschmolzen. Verb. aus p Nitrothiophenol F. ca. 300°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1831—38. 1923. Baltimore, JOHN HOPKINS UNIV.) HABERLAND.

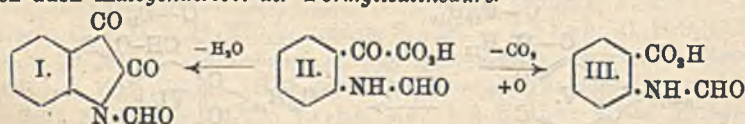
K. Dziewoński und J. Suszko, Studien über Dekacyclen. I. Über die Reduktion von Dekacyclen und über einige neue Kohlenwasserstoffe, seine Hydroderivate. Durch Red. von Dekacyclen (Trinaphthylbenzol) mit HJ u. ausreichender Menge rotem P entstehen die KW-stoffe $C_{86}H_{24}$ (I.), $C_{86}H_{18}$ (II.), $C_{86}H_{12}$ (III.), $C_{86}H_6$ (IV.), $C_{86}H_6$ (V.) u. $C_{86}H_{14}$ (VI.). Mit zunehmendem H-Gehalt wird die Farbe der Verbb. heller, der F. sinkt u. die Löslichkeit wird größer.



Versuche: Durch Red. von Dekacyclen (2 g) mit 2 ccm HJ (D. 1,7) + 1 g rotem P im Rohr bei 280—285° (2—3 Stdn) erhält man eine bronzegelbe, grün fluoreszierende M., die nach Waschen mit W. nacheinander mit sd. A., Bzl. u. Lg. extrahiert wird. Aus dem Alkoholextrakt nach Entfernung der freiwillig kristallisierenden Verbb. wird durch Dest. bei Kp_{10-12} 330—340° des Mutterlaugenrückstandes erhalten: Hexaeikosihydrodekacyclen, $C_{86}H_{44}$ (VI.), farbloses oder schwach gelbliches, dickfl. Öl, grün fluoreszierend, an Luft leicht braun werdend, bei längerem Stehen teilweise vaselinartig erstarrend; ll. in A., Lg., Bzl. u. k. konz. H_2SO_4 , Lsgg. in H_2SO_4 gelb mit olivgrüner Fluorescenz. — Oktodekahydrodekacyclen, $C_{86}H_{38}$ (V.), aus dem A.-Extrakt kristallisiert ein Gemisch, trennbar durch fraktionierte Krystallisation aus A., worin (V.) leichter l. als (IV.); citronengelb, mikrokrystallin., F. 124—128°, lebhaft grün fluoreszierend, ll. in A., Lg., Bzl., wl. in konz. H_2SO_4 . — Hexadekahydrodekacyclen, $C_{86}H_{34}$ (IV.), orangegelb, mikrokrystallin., F. 150—160°, wl. in sd. A., ll. in Lg., Bzl., wl. in konz. H_2SO_4 . — Dodekahydrodekacyclen, $C_{86}H_{30}$ (III.), aus dem Lg.-Extrakt, dunkelrot, mikrokrystallin., F. 255 bis 265°, fast unl. in A., wl. in Lg., ll. in Bzl. u. aromat. KW-stoffen, aus den blutroten, olivengrün fluoreszierenden Lsgg. durch A. als ziegelrotes Pulver gefällt. — Oktohydrodekacyclen, $C_{86}H_{26}$ (II.), aus dem Bzl.-Extrakt + doppeltem Vol.

A. fällt zunächst (I) aus, bei weiterem Zusatz von A. (II.), mehrmals aus Bzl. mit A. gefällt amorphe, rotbraune M., F. 300–310°, fast unl. in A. u. Lg., ll. in Bzl. mit braunroter Farbe, olivgrün fluoreszierend. — *Hexahydrodekacyclen*, $C_{16}H_{14}$ (I.), braune, amorphe M., F. 355–365°, wl. in Bzl. (Bulletin de l'Acad. Polon. des Sc. et des Lettres, Serie A. 1923. 17–24. Krakau, Univ., Sep. v. Vff.) HABERLAND.

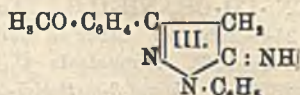
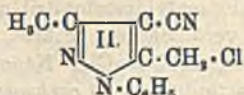
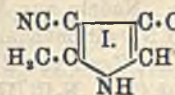
A. Hantzsch, *Über die angeblichen Synthesen vermittelt Isatin-N-kohlensäure-ester*. Nachdem die Nichtexistenz der von HELLER beschriebenen Isomerien in der Isatinreihe erwiesen war (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2110; C. 1923. III. 1412), wurden auch die von demselben beschriebenen „Synthesen in der Isatinreihe“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 424; C. 1918. I. 831) nachgeprüft u. ebenfalls unrichtig befunden. Die bei den angegebenen Rkk. entstehenden Verb. enthalten weder einen reduzierten Indol- noch einen synthetisierten Chinolinring, sind vielmehr durch Aufspaltung bzw. Oxydation des Isatinringes gebildete einfache Derivv. der Isatin- bzw. Anthranilsäure. Die angebliche α,β -Dioxydihydroindol- α -carbonsäure ist *Formylisatinsäure* (II.), das durch Erhitzen daraus entstehende „lactonartige“ Anhydrid *N-Formylisatin* (I.), die durch Erhitzen mit Chromsäuregemisch daraus entstehende angebliche *Oxyhydrochinolinoxycarbonsäure* tatsächlich *Formylanthranilsäure* (III.), da die durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat daraus erhaltene Verb. vom F. 184° mit *Acetylanthranilsäure* ident. ist. Die Konst. der Formylisatinsäure wird durch ihre glatte Spaltung in alkal. Lsg. zu Ameisensäurem u. isatinsaurem Salze erwiesen. Das von HELLER dargestellte angebliche Phenylhydrazid ist ein Phenylhydraxon. Die B. dieser Säure aus dem Isatin-N-kohlensäureester wird in Analogie mit der von KALB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1459; C. 1911. II. 215) beobachteten Wanderung von CO_2H bei Umwandlung des Indoxanthinsäureesters in Dioxindolcarbonsäureester gebracht. — Die von HELLER u. JACOBSON weiterhin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1107; C. 1921. III. 412) beschriebenen Umwandlungsprodd. des Chlor- u. Bromisatincarbonsäureesters sind natürlich auch *Halogenderivv. der Formylisatinsäure*.



Formylisatinsäure, $C_8H_6O_4N$ (II.), analysiert als Äthylester (F. 67°), F. 144° (nicht ganz scharf). Der bei ihrer Darst. nebenbei entstehende $CH_3 \cdot CHO$ wurde als Trimercuriverb. nachgewiesen. — *Formylisatin*, $C_8H_5O_3N$ (I.), F. 108°, opt. nahezu ident. mit Acetylisatin. — *Formylanthranilsäure*, $C_8H_7O_3N$ (III.). Die nach HELLES Vorschrift erhaltene „ α,γ -Dioxytetrahydrochinolin- α -carbonsäure“ hatte entgegen dessen Angaben den für vorst. Formel berechneten N-Gehalt. — *Acetylanthranilsäure*, F. 184°, der auch bei der nach E. v. MEYER u. BELLMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 33. 31 [1886]) dargestellten Säure u. bei der Mischprobe gefunden wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 195–99.) SPIEGEL.

Erich Benary und Günther Schwoch, *Über Oxypyrrolderivate (IV.) und einige Reaktionen von Chloracetyldinitrilen*. (III. vgl. BENARY u. LAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 591; C. 1923. I. 1171). Die schon in der 3. Mitt. erwähnte Verb. I. aus Chloracetyldiacetonitril konnte auch jetzt noch nicht in Substanz isoliert werden, doch wurde ihre B. durch Darst. einiger Derivv. mit Sicherheit erwiesen. — Ebenso wie aus Chloracetylbenzoacetodinitril (3. Mitt.) entstehen aus dessen Kernsubstitutionsprodd. mit NH_2 Farbstoffe (vgl. Formel IV. der 3. Mitt.), während bei Chloracetyl-N-aryldiacetonitrilen n. Oxypyrrrolbildung eintritt. Farbstoffe scheinen sich nur aus Halogenacylverb. aromat. substituierter Dinitrile mit freier NH -Gruppe zu bilden. — Die Chloracetyldinitrile geben mit Anilin keine Oxy-

pyrrole, sondern es werden lediglich Cl u. NH_2 gegen NHC_6H_5 ausgetauscht. Mit Anilinacetat tritt außerdem noch ein Acetylrest ein, u. das CN wird in CONH_2 umgewandelt. — Phenylhydrazin wirkt auf Chloracetyldiacetonitril, ohne das Cl anzugreifen, unter B. des Pyrazolderiv. II. ein, das auch aus Cyanacetonphenylhydrazon u. Chloracetylchlorid erhältlich ist.



Versuche. *3-Oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäurenitril* (I.). Aus Chloracetyldiacetonitril u. methylalkoh. NH_3 bei Zimmertemp. (1 Tag), möglichst unter Luftabschluß. Der beim Verdunsten im Vakuum verbleibende gelbe Rückstand ist II. in W. u. gibt eine kirschrote Fichtenspanrk. — *2-Benzolazo-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäurenitril*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_4$. Aus der Lsg. von I. mit Diazolsg. Orangefarbene Nadeln, Zers. bei 240° , meist wl., l. in verd. NaOH . — *Methylenbis-[3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäurenitril]*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$. Aus der Lsg. von I. mit CH_2O -Lsg. u. HCl . Orangefarbener Nd., Zers. gegen 250° , meist wl., l. in Alkali. — *C-Chloracetyl-p-toluacetodinitril*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$. Aus Toluacetodinitril, Chloracetylchlorid u. Pyridin in Ä. Nadeln aus A., F. $166-168^\circ$, ll. in Essigester, Chlf., Aceton, zl. in A., wl. in Ä., W. — *Anhydro-2,3'-bis-[3-keto-5-p-tolylpyrrolin-4-carbonsäurenitril]-hydrat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$ (vgl. Formel IV. der 3. Mitt.). Aus der vorigen Verb. mit methylalkoh. NH_3 (48 Stdn.), Fälln mit HCl . Dunkelviolettrot Pulver, Zers. gegen 200° , ll. in A., Essigester, zl. in Cblf., wl. in Ä., PAe., Bzl., unl. in W., l. in Alkali. — β -*Thiobis-[α -acetyl-p-toluacetodinitril]*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$. Aus der Chloracetylverb. u. KHS. Prismen aus A., Zers. bei $218,5-220^\circ$, meist wl. — *p-Methoxybenzoacetodinitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Aus Anissäurenitril u. Acetonitril mit Na in Bzl. (Wasserbad, 3-4 Stdn.). Prismen aus A., F. 118° , meist wl. — *p-Methoxyphenylcyanmethylketon*, $\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$. Aus der vorigen Verb. mit h. alkoh. HCl . Prismen, F. $130,5^\circ$, wl. außer in Aceton, Chlf. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_2$. Nadeln, F. 135 bis 136° . Bei der Darst. ist Kühlung notwendig, da bei höherer Temp., besonders leicht mit h. verd. Essigsäure, Isomerisierung zum *1-Phenyl-3-p-methoxyphenyl-5-iminopyrazolon* (III.) erfolgt. Dieses bildet sich daher direkt aus dem Dinitril u. Phenylhydrazin in h. Essigsäure. Blättchen aus A., F. 188° , wl. außer in h. A. — *3-p-Methoxyphenyl-5-iminoisoxazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus dem Dinitril mit NH_2OH , HCl in h. verd. A. Prismen, F. $136-137^\circ$, meist ll. — *C-Chloracetyl-p-methoxybenzoacetodinitril*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Nadeln aus A., F. 164° , ll. in Aceton, Chlf., zl. in A., swl. in Ä., PAe., W. — *Anhydro-2,3'-bis-[3-keto-5-p-methoxyphenylpyrrolin-4-carbonsäurenitril]*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$. Dunkelviolettrot. Zers. von $185-200^\circ$. Wl. bis unl. außer in Aceton. NaOH -Lsg. rotviolett. — β -*Thiobis-[α -acetyl-p-methoxybenzoacetodinitril]*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$. Krystallin. Pulver aus A., F. $196-197^\circ$ (Zers.), meist wl. — *C-Chloracetyl-N-p-methoxyphenyldiacetonitril*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus dem bekannten N-p-Methoxyphenyldiacetonitril. Nadeln aus A., F. $80-81,5^\circ$, ll. außer in PAe., W. Mit FeCl_3 in A. weinrot, dann tiefviolett, wahrscheinlich infolge Spaltung durch gebildete HCl , da die Färbung in Ggw. von Na-Acetat ausbleibt. — *1-p-Methoxyphenyl-3-oxy-5-methylpyrrol-4-carbinsäurenitril*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus der vorigen Verb. mit k. methylalkoh. KOH . Nadeln aus A., F. $190-192^\circ$ (Zers.), wl. in A., Ä., PAe., ll. in Chlf., Aceton, verd. NaOH , unl. in W. Fichtenspanrk. blutrot. Mit FeCl_3 in A. rot.

N-Phenyl- α -anilinoacetylbenzoacetodinitril, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5):(\text{CN})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus Chloracetylbenzoacetodinitril u. Anilin (Wasserbad, 10 Min.). Aus Pyridin oder Nitrobenzol krystallisierbar, sonst swl. außer in verd. Säuren. Zers. gegen $258-260^\circ$. Doppelsalz $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ON}_2$, HCl , HgCl_2 , gelbliche Nadeln aus A.,

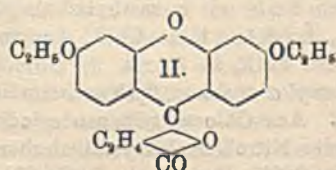
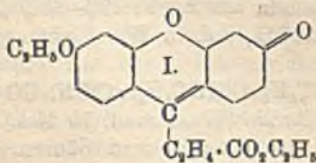
F. 172°. — β -Phenyl- β -anilino- α -acetanilinoacetylacrylsäureamid, $C_6H_5 \cdot C(NHC_6H_5) : C(CONH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_5$. Aus der vorigen Verb. mit sd. Eg. oder direkt aus Chloracetylbenzoacetodinitril mit Anilin u. Eg. im Rohr (115–120°, 8 Stdn.) Prismen aus Nitrobenzol, Eg., Anilin oder Pyridin, Zers. bei 296–298°, swl., unl. in Säuren u. Alkalien. — *N*-Phenyl- α -anilinoacetylacetonitril, $CH_3 \cdot C(NHC_6H_5) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Chloracetylacetonitril u. Anilin. Nadeln aus A., F. 214–216°, wl. außer in Chlf. u. verd. Säuren. Pikrat, $C_{24}H_{30}O_8N_6$, citronengelb, F. 165–166°. Doppelsalz $C_{18}H_{21}ON_3$, HCl, HgCl₂, Nadeln aus A., Zers. von 215 bis 230°. — *1*-Phenyl-3-methyl-5-chlormethylpyrazol-4-carbonsäurenitril, $C_{13}H_{10}N_3Cl$ (II.). Aus Chloracetylacetonitril, Phenylhydrazin u. Eg. in sd. A. (1/2 Stde). Nadeln aus A., F. 130,5°, ll. außer in W. Nach 2-std. Kochen mit 2-n. NaOH fällt Säure aus der Lsg. die bekannte *1*-Phenyl-3-methyl-5-oxymethylpyrazol-4-carbonsäure, die von $KMnO_4$ zur *1*-Phenyl-3-methylpyrazol-4-5-dicarbonensäure, F. 201–202°, oxydiert wird. — *1*-Phenyl-3-methyl-5-äthoxymethylpyrazol-4-carbonsäurenitril, $C_{14}H_{16}ON_3$. Aus II. mit alkoh. KOH. Nadeln aus verd. A., F. 68,5°, ll. — *1*-Phenyl-3-methyl-5-aminomethylpyrazol-4-carbonsäurenitril, $C_{13}H_{12}N_4$. Aus II. mit methylalkoh. NH_3 im Rohr (50–60°, 3 Stdn). Nadeln aus PAe., F. 58–59°, ll. außer in PAe. Pikrat, hellgelbe Blättchen aus A., F. ca. 250–251° (Zers.). — *1*-Phenyl-3-methyl-5-oxymethylpyrazol-4-carbonsäurenitril, $C_{13}H_{11}ON_3$. Aus der vorigen Verb. mit $NaNO_2$ u. verd. H_2SO_4 . Nadeln aus A., F. 114–116°, ll. außer in W., PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 332–39. Berlin, Univ.)

LINDENBAUM.

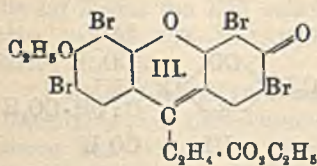
F. Krollpfeiffer und H. Schultze, *Über Ringschlüsse von β -Phenoxypropionsäuren zu Chromanonen*. Die Übertragung der zu Thiochromanonen führenden Kondensation von β -Arylmercaptopropionsäuren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1819; C. 1923. III. 1226) auf β -Phenoxypropionsäuren liefert den bisher unbekanntesten Stammkörper, das Chromanon, selbst. Mit konz. H_2SO_4 (10–20-fache Menge, 1/2 Stde. bei Zimmertemp.) sind die Ausbeuten schlecht. Besser ist es, mit der 1 1/2-fachen Menge P_2O_5 in Bzl. 3 Stdn. zu kochen. Am besten hat sich Vakuumdest. mit der gleichen Menge P_2O_5 aus einem Sichelkolben bewährt. — Darst. der Phenoxypropionsäuren aus β -Brompropionsäure u. Phenolen. β -*p*-Kresoxypropionsäure, $C_{10}H_{10}O_6$. Nadeln aus W., F. 147–148°. — Chromanon, $C_9H_8O_2$. Aus β -Phenoxypropionsäure. Die Rk. mit P_2O_5 beginnt unter 14 mm bei 115°, bei 124° geht das Prod. über. Ausbeute 55%. Blättchen aus PAe., F. 39–40°. *Semcarbazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, Nadelchen aus A., F. 227°. — *6*-Methylchromanon. Aus obiger Kresoxypropionsäure, F. 34–36° (vgl. v. AUWERS u. KROLLPFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2587; C. 1914. II. 1158). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 206 bis 207. Marburg, Chem. Inst.)

LINDENBAUM.

Sidney Biggs und Frank Geo. Pope, *Succinylfluorescein und seine Derivate*. Vff. haben eine eingehende Unters. des zuerst von NENCKI u. SIEBER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 23. 154) dargestellten Succinylfluoresceins vorgenommen u. gefunden, daß dieses sich im allgemeinen wie Fluorescein verhält. Ein Unterschied besteht jedoch in dem Verh. gegen PCl_5 , wodurch letzteres in ein kristallin. Chlorid, $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$ (vgl. BAEYER, LIEBIGS Ann. 183. 18), die Succinylverb. jedoch in eine grüne, sowohl Cl wie P enthaltende M. übergeführt wurde. Bei Anwendung von $SOCl_2$ entstand ein braunes, S-haltiges Prod.



Experimentelles. *Succinylfluorescein*, $C_{16}H_{12}O_6$, aus 11 g Succinanhidrid, 25 g Resorcin u. 53 cem 23%ig. H_2SO_4 durch 6-std. Erhitzen, aus 5%ig. HCl karmoisinrote Nadeln von blauem Schein, F. 234° (Zers.), wl. in A. u. Essigsäure (Lsgg. gelb mit grüner Fluoreszenz), ll. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, in letzteren unter Entw. von CO_2 . Geht durch Red. in das farblose Succinylfluorescein über, das leicht wieder oxydiert wird. *Salz*, $C_{16}H_{11}O_6Na$, durch zur völligen Aufslg. unzureichende Menge Na_2CO_3 , rotbraunes Krystallpulver, das etwas hygroskop. ist. Pb-Salz, orangefarbene Nadeln, Sn-Salz, gelbe Krystalle, Co-Salz, gelbbraune Nadeln, Cd-Salz, braune Nadeln, Hg-, Sb-, Ca-, Sr-, Ba Salz gelbe, Cu-, Al-, Ni-, Mn-Salz lederfarbene, amorphe Ndd. *Diacetat*, $C_{30}H_{18}O_7$, durch 4-fache Menge h. Acetanhydrid ($\frac{1}{4}$ Stde.), aus verd. A. Krystallpulver, F. 157°, ll. in Essigsäure, A., Chlf., Tetrachloräthan u. Essigester, wl. in Bzl. u. Xylol, fast unl. in Ä. *Dibenzoat*, $C_{30}H_{20}O_7$, aus A. Krystallpulver, F. 250°, ll. in Bzl., Xylol, Chlf., wl. in A. u. Essigsäure. *Anilid*, $C_{21}H_{17}O_4N$, aus A. Krystallpulver, F. 260° (Zers.). *Diäthyläther*, $C_{20}H_{20}O_6$, chinoide Form (I.), in h. alkoh. Lsg. durch KOH u. C_2H_5J 16 Stdo., aus Chlf. + PAe. gelbbraunes Krystallpulver, F. 170°, ll. in A., Essigsäure, Chlf. u. Bzl., unl. in k., verd. Alkali. *Lactonform* (II.), durch Umlösen der chinoiden Form nacheinander aus Xylol u. A., farblose Nadeln, F. 196—197°, ll. in Essigsäure, A. u. Chlf., wl. in Bzl. u. PAe., wird durch h., verd. Alkali weder gel. noch angegriffen. *Monoäthylester*, $C_{18}H_{14}O_6$ (Carboxylester, chinoid), aus dem Fluorescein mit h. A. u. H_2SO_4 (8 Stdn.), aus A. braunes Pulver, F. 186—187°, ll. in A., Chlf., Essigester u. Bzl., wl. in Essigsäure, unverändert l. in h. verd. NaOH. — *Säure*, $C_{10}H_{10}O_6$, wahrscheinlich *ß-2,4-Dioxybenzoylpropionsäure*, $C_8H_5(OH)_2(CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H)$, durch Kalischmelze (80 g KOH u. 50 cem W.) des Succinylfluoresceins (20 g) 2 Stdn., aus W. Nadeln, F. 205°, ll. in h. W. u. Ä., wl. in A., Essigsäure u. Bzl. Gibt mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung. *Salz* $C_{10}H_9O_6Ag$, aus W. Nadeln. — *Succinyl-eosin*, $C_{18}H_9O_6Br_4$, aus der Succinylverb. in NaOH + Br in NaOH, aus Benzoesäureester + Bzl. ziegelrote Krystalle, Zers. bei 250°, ll. in Benzoesäureäthylester u. Phenol, mäßig l. in Nitrobenz., sonst fast unl., ll. unter Entw. von CO_2 in Alkalicarbonaten u. Bicarbonaten. Metallsalze meist karmoisinrot, Fe- u. Cu-Salz braunrot. *Diacetat*, $C_{20}H_{11}O_7Br_4$, aus A. Blättchen, F. 189° (Zers., ab 185° Rötung), l. in Essigsäure, A., Chlf., mäßig l. Bzl. *Dibenzoat*, $C_{30}H_{16}O_7Br_4$, aus Epichlorhydrin + A. Pulver, F. 275° (Zers., wird bei 220° weich), ll. in Epichlorhydrin, Benzoesäureäthylester u. Tetrachloräthan, wl. in Amylalkohol, fast unl. in A. *Diäthyläther*, $C_{20}H_{16}O_6Br_4$, chinoide Form (III.), aus dem Ag-Salz u. C_2H_5J in A. bei 100° (7 Stdn.), aus verd. Essigsäure rote

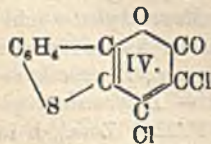
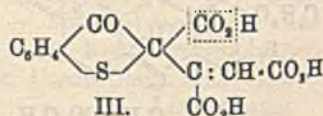
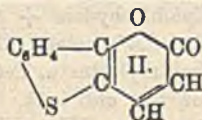
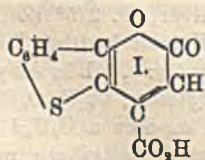


Nadeln, F. 210° (Zers.), ll. in Essigsäure, A., Ä., wl. in Bzl. *Monoäthylester* (chinoider Carboxylester), $C_{18}H_{13}O_6Br_4$, wie oben, aus Tetrachloräthan karmoisinrotes Krystallpulver, ll. in Aceton, A. u. Epichlorhydrin, l. in Essigester, Benzoesäureäthylester, Tetrachloräthan, fast unl. in Essigsäure, Bzl. u. Xylol. — *Dibromsuccinylfluorescein*, $C_{18}H_{10}O_6Br_2$, aus Phenol + Bzl. dunkelrotes Pulver, F. 237° (Zers.), l. in Phenol, Benzoesäureäthylester u. Nitrobenzol. — *Dinitrosuccinylfluoresceinhydrat*, $C_{16}H_{13}O_{10}N_2$, aus 5 g der Succinylverb. in 100 g konz. HNO_3 u. 10 g rauchende HNO_3 bei 0° bis -10°, aus viel W. gelbliche Prismen, die sich oberhalb 300° heftig zersetzen, ll. in A. u. Essigsäure, mäßig l. in h. W., unl. in Bzl. u. Chlf. *Diacetat*, $C_{20}H_{14}O_{11}N_2$, aus verd. A. braunes Krystallpulver, das sich bei etwa 200° heftig zers., ll. in A., Aceton u. Essigsäure, unl. in Bzl. u. Chlf. — *Tetranitrosuccinylfluorescein*, $C_{16}H_9O_{13}N_4$, aus der Succinylverb. u. h. rauchender HNO_3 ($\frac{1}{2}$ Stde.), aus verd. A. citronengelbe Krystalle, F. 203°, explodiert bei höherem Erhitzen, ll. in A., l. in h. W., Essigsäure u. Chlf., wl. in Bzl. Alkalicarbonate werden zers. unter

Entw. von CO_2 . *Salz* $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_{13}\text{N}_4\text{Na}_7$, citronengelbe Krystalle, ll. in W., explodiert beim Erhitzen. *Diacetylverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_{15}\text{N}_4$, ohne F., explodiert über 350° , l. in h. Aceton, wl. in A., Eg. u. Essigester, unl. in Bzl., Chlf., Ä. u. Xylol, ll. in sd. Pyridin unter Übergang in die Tetranitroverb. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2934—43. 1923. London, Univ.)

BOCK.

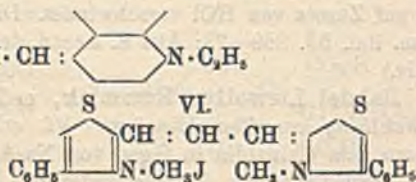
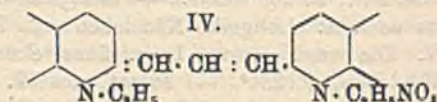
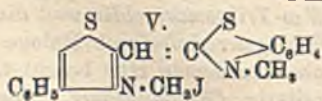
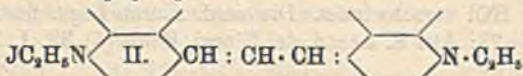
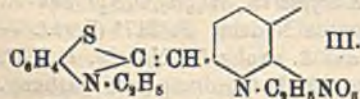
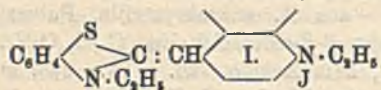
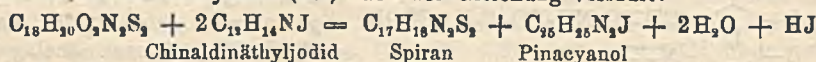
Samuel Smiles und Leslie Ralph Hart, *Derivate vom Thionaphthocumarin*. (Vgl. SMILES u. MC CLELLAND, Journ. Chem. Soc. London 119. 1810; C. 1922. I. 689.) Vf. erhielten durch Kondensation von 2-Thiolbenzoesäure mit Aconitssäure 4-Carboxy- (I), mit β -Chlorglutaconsäure 4-Chlorthionaphthocumarin in guter Ausbeute (65—70%), während mit Glutaconsäure das Cumarin (II) wegen der Unbeständigkeit der Methylenform dieser Säure nur in geringer Menge gebildet wurde. Die Konst. von (I) wurde durch die Synthese dieser Verb. aus Oxymaleinsäure u. 3-Oxy-1-thionaphthen sichergestellt. Außerdem zeigte die Titrierung von (I) mit NaOH, daß 2 der Carboxylgruppen der Aconitssäure nicht mehr vorhanden sein können, die eine (in 2 Stellung) tritt als CO_2 aus, die andere geht in die Lactongruppe über, welche letztere durch überschüssige NaOH wieder regeneriert wird. Mit alkal., oxydierenden Agenzien gibt (I) „Thioindigo“, was darauf hindeutet, daß die Kondensation der 2-Thiobenzoylgruppe mit dem Endatom des 3 Kohlenstoffsystems stattgefunden hat, wobei zunächst (III.) entsteht. — Da das 4-Chlorderiv. aus PCl_5 u. 4-Oxythionaphthocumarin gebildet wird, dessen Konst. bekannt ist (l. c.), u. auch beide Verb. identische Anilinderiv. geben, so ist die Struktur der Chlorverb. bewiesen. Die Cumarinnatur von (II) ergibt sich aus der Möglichkeit der Überführung des Ag-Salzes von (I) in (II) durch Erhitzen im Vakuum (vgl. PECHMANN u. KRAFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 422) auch wird (II) durch gelinde Red. der 4-Chlorverb. erhalten. — Vf. bestätigen die Angaben von INGOLD u. NICKOLLS (Journ. Chem. Soc. London 121. 1642; C. 1923. I. 896), daß die nach PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 145) gewonnene β -Chlorglutaconsäure mehr oder weniger verunreinigt ist, u. erhielten bei Kondensation solcher Proben mit der 2-Thiolsäure neben der 4-Chlorverb. ein Dichlorcumarin (IV.). Die Einw. von Anilin auf diese Verb. bei 260° 1 Stde. liefert ein Chloranilinderiv., weshalb Vf. die angegebene Stellung der Cl-Atome annehmen. — m-Thiolbenzoesäure geht mit Säuren der Glutaconreihe keine Kondensation ein.



Experimentelles. *Thionaphthocumarin-4-carbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ (I), in Ggw. von konz. H_2SO_4 bei 25° $\frac{1}{2}$ Stde., oder aus Oxythionaphthen u. Oxymaleinsäure in Ggw. von 73% ig. H_2SO_4 bei 50 – 60° $\frac{1}{2}$ Stde., aus Essigsäure hellgelbe Nadeln, F. 285° , sublimiert beim Erhitzen im Vakuum, wl. in k., organ. Lösungsm., diese Lsgg. (besonders

die äth.) zeigen grüne Fluorescenz. — *Thionaphthocumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ (II), bei 40° $\frac{3}{4}$ Stde., oder aus der 4-Chlorverb. in A. u. Zn-Staub + wenig HCl 12 Stdn., aus A. oder Essigsäure gelbliche Nadeln, F. 176° , sublimiert beim Erhitzen im Vakuum, mäßig l. in organ. Lösungsmitteln mit violetter Fluorescenz. — *4-Chlorverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{ClS}$, bei 40° $\frac{3}{4}$ Stde. oder aus der 4-Oxyverb. in POCl_3 u. überschüssigem PCl_5 bei 75° $\frac{1}{2}$ Stde., aus A. oder durch Sublimation im Vakuum gelbliche Prismen, F. 173° . Die Lsg. in Chlf. zeigt grüne Fluorescenz. — *4-Anilinderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$, aus der Chlorverb. bei 150° ($\frac{1}{4}$ Stde.) oder der Oxyverb. bei

cyanin auch durch Kondensation von 1-Methylbenzothiazoläthyljodid u. Di-o-formyläthylaminodiphenyldisulfid, $S_2(C_6H_4 \cdot NC_2H_5 \cdot CHO)_2$, in Pyridin gebildet wird. Ebenfalls verläuft die Rk. zwischen Lepidin-, bezw. Chinaldinäthylnitrat u. dem Disulfid analog in 2 verschiedenen Richtungen. Hierbei entstanden einerseits das schon früher dargestellte *Thioisocyanin* (I.) u. ein in alkoh. Lsg. blauer Farbstoff, das 4,4'-*Carbocyanin* (II.), andererseits das orangebraun gefärbte *Thiopseudocyanin* (III.) u. das *Pynacyanol* (IV.) Durch diese Bildungsweisen ist die Konst. der Thioisocyanine festgelegt u. die Analogie in der Konst. der Carbocyanine u. Carbothiocyanine bewiesen. Die Ursache für die B. aller dieser Verbb. liegt in der großen Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe der heterocycl. Basen. — Vff. nehmen an, daß ein von ADAMS u. HALLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2661; C. 1921. I. 574) dargestellter grünblauer Farbstoff, genannt „*Kryptocyanin*“, in seinem Hauptbestandteil identisch ist mit der *Verb.* (II.) wie aus den opt. u. photosensiblen Eigenschaften der letzteren hervorgeht. — Vff. untersuchten außerdem zusammen mit I. L. B. Smith die Kondensation von 2-Methyl-4-phenylthiazolmethyljodid mit dem Dimethyldisulfid in Pyridin, wobei ebenfalls den obigen Rkk. entsprechend das *Cyanin* (V.) u. das *Carbocyanin* (VI.) entstanden. Daneben wurde die von MILLS, CLARK u. AESCHLIMANN (Journ. Chem. Soc. London 123. 2362; C. 1923. III. 1618) beschriebene spirocycl. Verb., *Bis 2-äthylbenzothiazolin-1,1-spiran*, erhalten, die sich von dem entsprechenden Disulfid, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$, nur durch das Fehlen der Elemente der Ameisensäure, CH_2O_2 , unterscheidet. Vff. folgern hieraus, daß beispielsweise die B. des Pinacyanols (IV.) nach der Gleichung verläuft:



Experimentelles. 1',2-Diäthylthiopseudocyaninijodid, $C_{31}H_{31}N_2SJ$ (III.), aus 3,5 g Chinaldinäthylnitrat u. 2,8 g Disulfid in 30 g Pyridin bei 100° 7 Std., aus CH_3OH orangebraune Nadeln, F. 285°, photosensibel, Sensibilität bis etwa λ 5500, Maximum bei 5280, das Absorptionsspektrum zeigt 2 übereinandergreifende Banden mit Maxima bei λ 4930 u. 4610, wovon ersteres intensiver ist. — *Pinacyanol*, $C_{25}H_{26}N_2J$, CH_3OH (IV.), dunkelgrüne Krystalle, F. 286–287°. Verliert bei 100° u. 12 mm CH_3OH . — 1,1'-Diäthyl-4,4'-carbocyaninijodid, $C_{25}H_{26}N_2J$ (II.), aus 7,1 g Disulfid u. 8,6 g Lepidinäthylnitrat in 40 g Pyridin, aus CH_3OH goldgrünlänzende Prismen, F. 253–254°, hat im Absorptionsspektrum ein starkes, doppeltes Band mit Maximum bei λ 6900 u. ein schwächeres mit Maximum bei etwa λ 6400, Sensibilität auf Br-Gelatineplatte von λ 6500–6900, Maximum ungefähr bei λ 7430. — 6-Äthozylepidinäthyljodid, $C_{14}H_{18}ONJ$, gelbe Prismen, F. 187°. — 1,2'-Diäthylthiopseudopyridocyaninijodid, $C_{17}H_{19}N_2JS$, analog wie oben, aus CH_3OH goldgelbe Nadeln, F. 265° (Zers.), zeigt im Blau 2 wenig begrenzte Banden zwischen λ 4000 u.

4600. Das tiefrote Filtrat zeigte ein schwaches Band bei ungefähr λ 6000, wahrscheinlich vom Pyridocarbocyanin herrührend. — *4-Phenyl-2-methylbenzothiazol-enylmethylthiazolmethyljodid*, $C_{19}H_{17}N_2JS_2$ (V.), aus CH_2OH gelbe Nadeln, F. 270° (Zers.). — *4,4'-Diphenyl-3,3'-dimethylthiazolcarbocyaninjodid*, $C_{28}H_{21}N_2JS_2$ (VI.), aus CH_2OH rote Nadeln, F. 244° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2804—13. 1923. Cambridge, Univ.)

BOCK.

A. Regenbogen und N. Schoorl, *Molekularverbindungen von Coffein und Salicylsäure*. Nach KREMANN'S Verf. der therm. Analyse wurde gefunden, daß eine äquimolekulare Verb. der Komponenten mit E. 135° besteht. Im Capillarröhrchen hat sie F. 137°, unverändert bei Umkrystallisieren aus W. u. Chlf. (recht auslöschende, stark polarisierende Nadeln), gespalten bei Krystallisation aus starkem A. Die bekannte, in W. II. Kombination von Coffein u. Na-Salicylat erscheint danach als Na-Salz der Coffeinsalicylsäure. (Pharm. Weekblad 61. 34—36. Utrecht, Univ.)

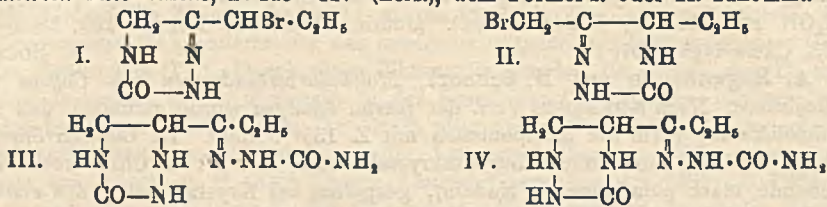
SPIEGEL

Albert Eric Cashmore und Hamilton Mc Combie, *Die Umsetzung von β, β' -Dichloräthylsulfid, Sulfoxyd und Sulfon mit Glycinester und mit Kaliumphthalimid*. (Vgl. CASHMORE, Journ. Chem. Soc. London 123. 1738; C. 1923. III. 1326.) Vf. erhielten unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie CLARKE (Journ. Chem. Soc. London 101. 1583; C. 1912. II. 2105) in h. alkoh. Lsg. in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat aus dem Sulfid u. durch Na_2CO_3 neutralisiertem, salzsaurem Glycinester in 40%ig. Ausbeute den Äthylester des β, β' -Diglycinodiäthylsulfids, $S[(CH_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5]_2$, Fl. vom Kp. 159—160°, von an 1,4-Thiazan erinnerndem Geruch, l. außer in W. Bildet ein gelbes, amorphes Chlorplatinat, $C_{12}H_{24}O_4N_8S$, $2H_2PtCl_6$, wl. in W. Der Ester geht bei 4-std. Einw. von sd., wss. n-NaOH-Lsg. über in die freie Säure, $C_8H_{16}O_4N_2S$, aus A. Platten, F. 132° (ab 107° Schrumpfen), wl. in k. A., ll. in W. Gibt ein blaues, krystallin. Cu-Salz, das schnell hydrolysiert, n. ein Sulfimin, $C_{15}H_{28}O_6N_8S_2$, Platten, F. 172°, fast unl. in k., l. in h. W. — Das Sulfon reagierte mit Glycinester unter B. von 1,4-Sulfonazan-4-essigsäureäthylester, $C_8H_{16}O_4NS$, aus A. Krystalle, F. 68,5°, unl. in Ä., l. in W., CH_2OH u. A. Pikrat, $C_{14}H_{21}O_{11}N_4S$, aus A. gelbe Krystalle, F. 178°. Der Ester liefert bei $\frac{1}{2}$ -std. Einw. von sd., wss. n-NaOH-Lsg. die freie Säure, $C_8H_{11}O_4NS$, aus A. Platten, F. 177°. Salz, $C_{12}H_{20}O_8N_2S_2Cu$, aus W. oder 5%ig. wss. NH_3 blaue Krystalle. — Das Sulfoxyd reagierte auf diese Weise nicht mit dem Glycinester. — Durch Einw. von K-Phthalimid auf das Sulfid bei 170° (6 Stdn.) wurde das Kondensationsprod. $S[(CH_2)_2 \cdot N[CO]_2C_6H_4]_2$ gebildet, dessen Hydrolyse mit verd. Alkali oder mit konz. HCl in geschlossenem Gefäß bei 200° nicht das erwartete β, β' -Diaminodiäthylsulfid, sondern 1,4-Thiazan lieferte, das als Chlorplatinat isoliert wurde, unl. gelbes Pulver. — Das Sulfoxyd u. das Sulfon reagieren unter den angeführten Bedingungen nicht mit K-Phthalimid. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2884—90. 1923. Cambridge, Chem. Lab.)

BOCK.

Raymond Delaby, *Wirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf das Epibromhydrin des Äthylglycerins*. Die Verb. verhält sich analog dem Epichlorhydrin des Glycerins. Unter Einw. von C_2H_5MgBr entsteht 1,3-Dibrompentanol-2, $CH_2Br \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot C_2H_5$, Kp. 119—119,5°, wie eingehender Vergleich mit dem 1,2-Dibrompentanol-3 (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 589; C. 1923. III. 924) zeigt. Die aus beiden mit $(CH_2)_2NH$ entstehenden Tetramethyldiaminopentanole haben ziemlich gleichen Kp, ihre Pikrate aber eine Differenz im F. von 16°. Mit $(C_2H_5)_2NH$ reagiert die 1,3-Dibromverb. ganz regelrecht, während die 1,2-Verb. ein durch Fraktionieren nicht trennbares Gemenge des erwarteten Tetraäthyldiaminopentanol's mit Diäthylaminobrompentanol u. einer ungesätt. Verb. liefert. Bei Oxidation mit CrO_3 gibt die 1,2-Verb. das entsprechende Dibrompentanon (vgl. MAIRE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 281; C. 1908. I. 1615), weiterhin Essig-

u. Proplonsäure, die 1,3-Verb. das 1,3-Dibrompentanon-2, Kp.₁₀ 85—100°, dann neben bromierten Säuren lediglich Essigsäure. Semicarbazid reagiert mit 1,3-Dibrompentanon-2 zu je 1 Mol. unter gleichzeitiger Abspaltung von HBr u. B. eines bromierten Ketotriazins, F. 115—117° (Zers.), dem Formel I. oder II. zukommt. Mit



1,2-Dibrompentanon-3 reagiert 1 Mol. Semicarbazid in n. Weise, ein zweites unter Ausscheidung beider Br-Atome, so daß ein Semicarbazonketotriazin (III. oder IV.), F. 229—230° (Zers.), resultiert. — Mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ entsteht aus dem Epibromhydrin ebenfalls 1,3-Dibrompentanol-2, verunreinigt mit Spuren einer ungesätt. Verb., u. das erwartete Phenylmonobromhydrin, nach Analogie des Vorganges beim gewöhnlichen Epichlorhydrin wahrscheinlich das 1-Brom-3 phenylpentanol-2, verunreinigt mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aber durch Überführung in ein Diäthylaminophenylpentanol, Kp.₁₉ 150—155°, charakterisiert. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1326; C. 1923. III. 1019.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1153—56. 1923.) SPIEGEL.

Henri Hérissey, *Die Glucoside*. Zusammenfassender Vortrag über den Stand der Kenntnisse. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 349—413. 1923.) SIELSCH.

W. M. Bayliss, *Adsorption und Hämoglobin*. (Vgl. ADAM, Nature 111. 496; C. 193. III. 562.) Bei der Adsorption von O_2 an Hämoglobin spielen nach Vf. Oberflächenvorgänge eine wichtige Rolle. Es handelt sich um mehr als eine Massenwrkg. in einem homogenen System. (Nature 111. 666—667. 1923.) LEWIN.

A. V. Hill, *Adsorption und Hämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält gegenüber HILL an der Auffassung fest, daß die Mischung von O_2 und CO_2 an Hämoglobin nach dem Massenwirkungsgesetz erfolge. Die Betrachtung des Hämoglobins als besondere Phase ist eine nicht genügend fundierte Hypothese. (Nature 111. 843—44. 1923. Manchester.) LEWIN.

J. Barcroft, *Adsorption und Hämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stimmt mit ADAM darin überein, daß die Ostwaldsche Adsorptionstheorie zur Erklärung des Vorgangs nicht ausreicht. (Nature 111. 844. 1923. Cambridge.) LEWIN.

N. K. Adam, *Adsorption und Hämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. betont, daß er das Hämoglobin in Lsg. als heterogenes System auffasse, dessen Oberfläche viel zu groß sei, um durch die Menge des wirklich aufgenommenen O_2 gesätt. zu werden. (Nature 111. 844—45. 1923. Sheffield.) LEWIN.

W. E. L. Brown, *Adsorption und Hämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erblickt in der Bindung einen rein chem. Vorgang und hält die Adsorptionstheorie gegenwärtig nicht für ausreichend gestützt. (Nature 111. 881—82. 1923. Manchester.) LE.

Ryoichi Koganei, *Studien über die säurefeste Färbbarkeit des Kephalins*. Kephalin nimmt, auch wenn die ungesätt. Säuren durch H_2 katalyt. reduziert wurden, in äth. Lsg., selbst aus sehr verd. Lsgg. von Fuchsin, Methylenblau, Gentianaviolett u. Bismarckbraun Farbstoff auf, u. diese Färbungen werden durch Säure nicht verändert. Nach Verseifung mit Na-Äthylat geht die Färbbarkeit der Prodd. ihrem N-Gehalt parallel. — Nur 62% des Amino-N konnte nach dem van Slykeschen Verf. gefunden werden, vermutlich weil der Aminoäthylalkohol mit Fettsäuren eine durch Essigsäure nicht spaltbare Verb. bildet. Dieser löst sich zu wenig in Ä, bildet aber mit höheren Fettsäuren in Ä. l. Salze, von denen das

stabilere Oleat sich stärker färbt als das Stearat. Äth. Legg. von Alkaliseifen verlieren ihr Farbaufnahmevermögen beim Schütteln mit W., Salze des Cholamins in viel geringerem Grade, Lecithin behält es, wenn nicht mit Legg. saurer Puffer-substanzen geschüttelt. (Journ. of biochem. 2. 495—503. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 21—22. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

R. de Izaguirre, *Über den Einfluß der Zeit auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gelatinelösungen.* (Kolloid-Ztschr. 33. 337—47. 1923. — C. 1924. I. 206.) LIESEGANG.

W. S. Ssadikow, *Über die Kohlensäurebildung bei Spaltung der Eiweißstoffe im Autoklaven.* (Vgl. ZELINSKY u. SSADIKOW, Biochem. Ztschr. 138. 156; C. 1923. III. 1087.) Bei Spaltungen von *Gelatine* mit verd. HCl betrug das abgespaltene CO₂, mit der Höhe des Druckes steigend, nicht mehr als 2% des Gewichtes. Der O₂ verschwindet schnell aus dem Autoklavengasraume, so daß die Hydrolyse sich hauptsächlich in CO₂-Atm. vollzieht. (Biochem. Ztschr. 143. 492—95. 1923. Moskau, Univ.) SPIEGEL.

W. S. Ssadikow, *Über Autoklavenspaltungen in einer Stickstoffatmosphäre.* (Vgl. vorst. Ref.) Läßt man die Spaltung in einer N₂-Atm. vor sich gehen, so verschwindet eine bedeutende Menge N₂ aus dem Gasgemenge. Bei gleicher Behandlung von schon hydrolysierten *Gelatine* ist dies nicht der Fall, ebensowenig wenn statt *Gelatine* *Glucose* der Behandlung mit verd. HCl unterworfen wird, bei *Glycin* nur in geringem Grade, bei *Asparaginsäure* in stärkerem, aber bei mehrmaliger Behandlung geringer werdendem u. schließlich ganz verschwindendem. Es wurde angenommen, daß die Bindung von N₂ in erster Linie durch ungesätt. Verb. bewirkt wird; da *Fumarsäure* unter den Spaltprodd. der *Gelatine* auftritt, wurde sie untersucht. Sie gibt bei kurzem Erhitzen keine Bindung, bei längerem sehr starke, also offenbar durch die Prodd. ihrer Zers. Als letztes Glied einer solchen könnte Acetylen, bezw. CH≡-Gruppen auftreten, die mit N₂, HCN bilden. Nach Abdampfen von im Autoklaven verbliebener, stark phenolartiger Fl. (nicht sauer) blieb sehr wenig Trockensubstanz, l. in W., unl. in A., N-frei. Ähnliche Verhältnisse fanden sich bei Zers. von *Bernsteinsäure* mit W. im Autoklaven. (Biochem. Ztschr. 143. 496—503. 1923. Moskau, Univ.) SPIEGEL.

O. Adler, *Darstellung stickstoffhaltiger Melanine.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 137. 201; C. 1923. III. 835.) *p*-Aminobenzoesäuremelaninsäure durch Oxydation von *p*-Aminobenzoesäure mit H₂O₂ in Ggw. von FeCl₃ bei 85°. Zus.: 0,96—1,29% Asche; 59,05—59,71% C, 4,28—4,21% H, 8,16% N, ber. auf aschefreie Substanz. Schwarzes Pulver, ll. in wss. Alkalien, zl. in 96%ig. A., unl. in verd. Säuren, Ä., PAe. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in Ggw. von NaOH in der Wärme. — *p*-Aminobenzoesäuremelanin, durch Erhitzen vorst. Verb. auf 270°; schwarzes Pulver, unl. in verd. Alkalien u. Säuren, sowie organ. Lösungsm. Zus.: 0,73—0,8% Asche; 67,58—67,73% C, 3,57—3,87% H, 9,76—9,95% N, ber. auf aschefreie Substanz. — *Tyrosinmelaninsäure*, analog dargestellt, schwarzes Pulver, in feuchtem Zustand in W. kolloidal l., l. in wss. Alkalien, konz. H₂SO₄, HNO₃, rauchender HCl, unl. in verd. Säuren. Mit h. konz. HNO₃ Oxydation zu weniger gefärbten bis farblosen Prodd.; wl. in Pyridin, sonst unl. Zus.: 2,91—2,95% Asche; 54,53 bis 54,40% C, 3,46—3,87% H, 6,54% N, ber. auf aschefreie Substanz. — *Tyrosinmelanin*, schwarzes Pulver, unl. in k. verd. Säuren, Alkalien u. organ. Lösungsm. Wird durch längeres Kochen mit konz. NaOH oder vorsichtiges Schmelzen auf NaOH zu Tyrosinmelaninsäure aufgespalten. Zus.: 1,04—1,11% Asche; 60,30 bis 60,33% C, 2,77—2,98% H, 12,45—12,60% N, ber. auf aschefreie Substanz. Die N-Best. nach DUMAS (Mikro) lieferten keine brauchbaren Resultate. Daher nach FREGL (Mikro KJELDAHL) bestimmt. (Biochem. Ztschr. 141. 304—9. 1923. Karlsbad.) O.

E. Biochemie.

R. Brinkman und A. v. Szent-Györgyi, *Studien über die physikalisch-chemischen Grundlagen der vitalen Permeabilität*. IV. Mitteilung. *Die Capillaraktivität des Sauerstoffs und der Kohlensäure an der Grenze Petroläther-Wasser*. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 139. 274; C. 1923. III. 1090.) O₂, CO₂ u. NH₃ weisen an einer bestimmten Grenzfläche fl.-fl., nämlich an der Grenze PAe.-W., eine spezif. spannungserniedrigende Wrkg. auf. (Biochem. Ztschr. 144. 47—51. Groningen, Univ.)
WOLFF.

E₁. Pflanzenchemie.

O. A. Oesterle, *Zur Kenntnis der Henna*. (Vgl. auch TOMMASI, Gazz. chim. ital. 50. I. 263; C. 1920. III. 842.) Vf. isolierte aus dem h. alkoh. Auszuge von Henna Mannit (F. 164—165°; Tribenzacetal, F. 203—210°) u. wirft die Frage auf, ob Mannit vielleicht einen nicht regelmäßig vorkommenden Bestandteil der Henna dargestellt, da er bisher im Schrifttum nirgends erwähnt wurde. (Schw. Apoth.-Ztg. 61. 541—43. 1923. Bern, Lab. der Dr. A. Wander A.-G.)
DIETZE.

W. Lawrence Balls, *Die die Cellulosestruktur in der Zellwand von Baumwollhaaren bestimmenden Faktoren*. Die Baumwollzellwand hat schwammige Struktur, ihre D. liegt näher bei 1,0 als bei dem für Baumwollcellulose angenommenen Wert 1,55. Angaben über Beobachtungen im elliptisch polarisierten Licht, über Längsschnitte u. über die Freilegung der Primärwand durch Kochen mit KOH. (Proc. Royal Soc. London [Serie B] 95. 72—89. 1923.)
SÜVERN.

Eric Everard Walker, *Abscheidung der Capryl- und Caprinsäuren aus dem Kokosnußöl*. Vf. isolierte diese Säuren aus dem Öl durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck u. führte das erhaltene Säuregemisch in die Li-Salze über, die aus W. fraktioniert krystallisiert wurden, wobei zunächst das Salz der Caprinsäure sich abscheidet. Aus den erhaltenen Ausbeuten schließt Vf., daß etwa 6% Caprylsäure, F. 16,5°, u. höchstens 1—2% Caprinsäure, F. 31°, in dem Öl vorhanden sind, was im Widerspruch zu den Angaben von ELSDON (Analyst 38. 8; C. 1913. I. 713) steht. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2837—39. 1923.)
BOCK.

Edmund O. von Lippmann, *Stickstoffhaltige Bestandteile von Rüben und Rübenprodukten*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2945 [1896].) Vf. bringt einige vor langen Jahren gesammelte Beobachtungen zur Kenntnis, zu deren weiterer Erforschung er nicht in der Lage gewesen ist. — Aus Entzuckerungslaugen wurden gewonnen: *d*-Arginin, C₆H₁₄O₂N₄, Tafeln, F. 207°. — *d*-Lysin, C₆H₁₄O₂N₂, krystallin. M. — *l*-Histidin, C₆H₉O₂N₃, Blätter, F. oberhalb 280° (Zers.). — *Pyrrolidin-α-carbonsäure* (*Prolin*), C₅H₉O₂N, Nadeln, F. 203° (wasserfrei). — *Skatolcarbonsäure*, C₁₀H₉O₂N, Nadeln, F. 162,5° (Zers.). — *l*-Cystin, C₆H₁₂O₄N₂S₂, Täfelchen, F. ca. 260° (Zers.). Letzteres wurde in einer ammoniakal. Lauge des Weinrichschen Elutionsverf. vorgefunden. — Aus den Säften in den Mieten ausgewachsener sowie noch unreifer Rüben wurden in geringen Mengen gewonnen: *l*-Phenylalanin, C₉H₁₁O₂N, F. 263°. — Verb. C₁₈H₂₀O₅N₂, sehr harte Kryställchen, F. 275°, wl. außer in h. W., Säuren u. Alkalien. α_D²¹ = +94,15° (c = 0,5) in HCl-Lsg, jedoch nur +38,65° in alkal. Lsg. Gab bei der Hydrolyse Tyrosin u. war vermutlich dessen Anhydrid. — Verb. C₆H₇O₄N, Prismen, F. 125°, ll. in W. u. A., wl. in Ä., opt. inakt. Gab bei der Hydrolyse NH₃ u. Tricarballysäure u. war wahrscheinlich deren Imid.
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 256—58.)
LINDENBAUM.

K. Myrbäck, *Über Eigenschaften eines hochaktiven Saccharasepräparates*. Das Präparat war aus Hefeautolysat durch Alkohol-fällung, Tonerdeadsorption, Dialyse in Kollodiumschläuchen, Kaolinadsorption aus stark verd. 0,04-n. essigsaurer Lsg., Tonerdeadsorption aus stark verd. neutraler Lsg. hergestellt. Die letzte Elution

hatte nach 10-tägiger Dialyse ein Trockengewicht von 0,305 mg/cm u. eine Aktivität von $I_f = 240$. — Die $0,03\%$ ig. Lsg. zeigte deutliche Rk. nach MOLISCH. — Drehung im 5 cm-Rohr $\alpha = (+0,02 \pm 0,02^\circ)$, während eine gleich konz. dialysierte Lsg. von Eialbumin + Eierglobulin $\alpha = (-0,23 \pm 0,01^\circ)$ hatte (vgl. EULER u. JOSEPHSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1097; C. 1923. III. 73). — Vergleichende Bestst. des Bindungsvermögens für Säuren u. Basen, die mit der Enzym- u. der Eiweißlg. angestellt wurden, ergaben ein gleiches Bindungsvermögen für Säure, während die B. positiver Ionen beim Hühnereiweiß doppelt so groß ist wie bei der Saccharase. — Die Dissoziationskonstante als Base k_b wird zu $3 \cdot 10^{-10}$ berechnet, während JOSEPHSON später an einem salzärmeren Präparat $k_b = 5 \cdot 10^{-11}$ fand. — Das „Saccharaseäquivalent“ berechnet sich zu etwa 6000. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 2. 1–6. 1923. Stockholm, Univ.)

A. R. F. HESSE.

E. Ehrich, *Diastase eine Mischung von zwei Enzymen?* In einem Sammelreferat werden die Arbeiten von NÄGELI u. von MAQUENNE angeführt u. die Unters. von BIEDERMANN (Biochem. Ztschr. 137. 35; C. 1923. III. 834) mitgeteilt, der auf Amylosg. sehr stark verd. Lsgg. von Speicheldiastase bis zum Verschwinden der Jodfärbung (achrom. Punkt) einwirken ließ u. beobachtete, daß mit steigender Verd. der Enzym- u. der Stärke Lsgg. die gebildete Zuckermenge immer mehr abnahm. Schließlich findet sich in jenem Augenblicke (achrom. Punkt) unter den Stärkeumwandlungsprodd. entweder gar kein Zucker oder doch nur geringe Spuren. B. von Zucker beginnt unter diesen Verhältnissen erst, nachdem der achrom. Punkt erreicht bzw. überschritten ist. Es handelt sich also um eine Stufenrk., die nach BIEDERMANN für die Annahme zweier Fermente in der Diastase spricht. Gleichfalls zugunsten dieser Annahme sprechen ältere Arbeiten von WIJSMANN (Der Bierbrauer 1891. Nr. 6), der die Diastase als eine Mischung von Maltase u. Dextrinase betrachtete: Die Maltase verwandelt Stärke in Maltose u. Erythrogranulose (violette Jodrk.), während die Dextrinase aus der Stärke Maltodextrin (keine Jodrk.) erzeugt, welches letzteres durch die Maltase in Maltose übergeführt wird, während die Dextrinase die Erythrogranulose in Leukodextrin (keine Jodrk.) umwandelt. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1923. 795. Worms, Brauerakademie.)

RAMMSTEDT.

Richard Willstätter, *Über Isolierung von Enzymen.* (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 367–78. 1922. — C. 1923. I. 1092.)

A. R. F. HESSE.

Hugo Haehn und Hans Schweigart, *Zur Kenntnis der Kartoffelamylase.* (Zerlegung in eine organische Komponente und Neutralsalze.) Kartoffelpreßsaft erfuhr Verstärkung seiner amylolyt. Wirksamkeit durch NaF, NaCl, CaCl₂, KCl, BaCl₂ u. MgCl₂, Hemmung durch Salze von Schwermetallen (Zn, Cd, Pb, Cu) in $\frac{1}{10}$ -molarer Lsgg. Von Aminosäuren wirkten Glykokoll, Alanin, Leucin in dieser Reihenfolge fördernd, Asparaginsäure u. Glutaminsäure hemmend. Kartoffelamylase konnte weder durch Dialyse noch durch Ultrafiltration ganz salzfrei erhalten werden, annähernd salzfrei, dann auch nahezu unwirksam, aber durch Neutralsalze wieder aktivierbar durch Kombination beider Verff. Es besteht hiernach kein Grund zur Unterscheidung der tier. u. pflanzlichen Amylasen. Bei beiden spielen die Neutralsalze (vgl. HAEHN, Biochem. Ztschr. 135. 587; C. 1923. III. 565) die Hauptrolle. (Biochem. Ztschr. 143. 516–26. 1923. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) SPIEGEL.

G. Klein und K. Pirschle, *Nachweis und Verbreitung der Phytosterine im Milchsaft.* Ausgangspunkt der Unters. bildet das Euphorbon, dessen Zugehörigkeit zu den Sterinen durch die B. einer gut krystallisierenden Verb. mit Digitonin in alkoh. Lsg. erwiesen wird. Zur Reinigung des nach Verseifen des PAe.-Extraktes mit alkoh. NaOH hinterbliebenen Sterins zeigte es sich vorteilhaft, die aus Acetonlg. bei Verdunsten ausgeschiedene M., mit h. PAe. aufgenommen, längere Zeit (12 Stdn.) unter öfterem Schütteln mit 50% ig. wss. NaOH in Berührung zu lassen. Zum

mikrochem. Nachweis eignet sich die Digitoninrk. in der Wärme. — Es wurden Euphorbon u. andere Phytosterine aus 18 Arten verschiedener Milchsaff führender Pflanzenfamilien dargestellt, in allen untersuchten Milchsäften (von ca. 60 Arten) mikrochem. nachgewiesen, während der Nachweis in nicht Milchsaff führenden Pflanzen vielfach mißlang. Man kann daher das V. von Phytosterin in relativ großen Mengen als für Milchsaff charakterist. bezeichnen. — Von Derivv. des Euphorbons wurden erhalten: *Bromid* bei längerer Einw. von Br₂ auf die feste Substanz, gelbbraune, u. Mk. krystallin. M. (aus A.), P. 83° (ähnlich mit Guayule). — *Nitroverb.*, durch Lösen in rauchender HNO₃, goldgelb, unl. in W., PAe., CS₂, HCl, l. in Ä., Aceton, h. 96%ig. A., NaOH- u. Na₂CO₃-Lsg. (ähnlich mit Guayule, Elemi, Maclura, Asclepias). — Euphorbon kann nach längerem Kochen mit 30%ig. Lauge nicht mehr krystallisiert zurückhalten werden. Mit HCl entstand eine weiße Fällung, die aus A. nur als harzartige M. hinterblieb. (Biochem. Ztschr. 143. 457—72. 1923. Wien, Univ.)

SPIEGEL.

E₂. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

W. Biedermann, *Fermentwirkungen durch Nichtfermente*. Zusammenfassung der Ergebnisse des Vfs. (vgl. Biochem. Ztschr. 137. 35; C. 1923. III. 834; vgl. dagegen ROTHLIN, Fermentforschung 6. 103; C. 1922. III. 562). (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 71—73. Jena.)

A. R. F. HESSE.

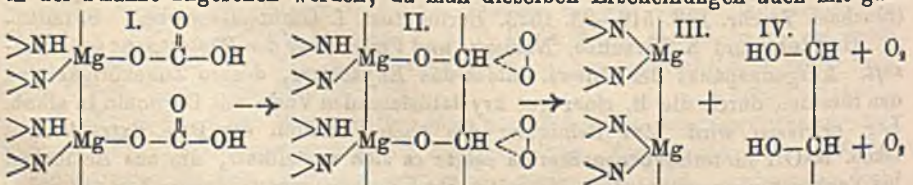
B. Baule, *Wirkungsgesetz und Wachstumsgesetz*. Auf Grund rein mathemat. Beweise u. Schlußfolgerungen wird der Nachweis erbracht, daß die Unterss. von PFEIFFER u. RIPPEL (vgl. Journ. f. Landw. 70. 9; C. 1923. III. 73) weder eine Widerlegung des Wirkungsgesetzes von MITSCHERLICH noch eine Widerlegung des Wachstumsgesetzes geben. Die Versuchsergebnisse von PFEIFFER u. RIPPEL lassen sich ohne jeden Zwang aus den Mitscherlich'schen Gesetzen erklären. (Landw. Jahrb. 59. 341—54. 1923. Graz.)

BERJU.

E. van Aistine, *Die Wechselbeziehung zwischen Pflanzenwachstum und Acidität der Nährlösung*. Verss. über die Einw. wachsender Pflanzen auf die Rk. der Nährlsgg. u. den Einfluß der Rk. auf das Pflanzenwachstum ergaben, daß die Acidität der Nährlsg., ohne Rücksicht auf die Acidität der Lsg., in der die Pflanzen vorher gewachsen waren, bei einigen Pflanzen zunahm u. bei anderen Pflanzen abnahm. Sojabohnen wurden bei p_H = 4 geschädigt. Durch Verss. mit FePO₄ wurde festgestellt, daß die Chlorose hauptsächlich auf die Unfähigkeit der Pflanzen, aus Lsgg. mit geringer Acidität hinreichende Mengen Fe aufzunehmen, zurückzuführen ist. Bei den angewandten Wachstumsbedingungen konnten bei etwa p_H 3,7—4,1 die Pflanzen noch hinreichend der Acidität widerstehen u. gleichzeitig genügende Mengen Fe aufnehmen. (New Jersey Stat. Rept. 1920. 395; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 101—2. 1923. Ref. PABST.)

BERJU.

L. Maquenne, *Über die Theorie der Synthese durch Chlorophyll*. Weder die Synthese von Zucker aus Formaldehyd durch E. FISCHER, noch die Tatsache, daß Algen u. auch höhere Pflanzen CH₂O bezw. dessen Derivv. unmittelbar aufnehmen können, dürfen als Stütze der Hypothese von v. BAEYER über die Zuckerbildung in der Pflanze angesehen werden, da man dieselben Erscheinungen auch mit ganz



anderen chem. Körpern erhalten kann. Vf. stellt sich nach eingehender Besprechung

der Arbeiten von v. BAEYER u. von WILLSTÄTTER die Zuckersynthese in der Pflanze folgendermaßen vor. Unter der Annahme von vierwertigem Mg kann man das kolloidale Chlorophyll durch Formel III. darstellen. An dieses lagert sich nun H_2CO_3 , an im Sinne der Verb. I., deren Existenz durch WILLSTÄTTERS Beobachtungen gestützt scheint. Unter Umlagerung entsteht die nicht existenzfähige Form II., die dann in III. u. in Zucker IV. + O_2 zerfällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 853—57. 1923.)

A. R. F. HESSE.

Wo. Ostwald, *Zur Theorie der Kohlensäureassimilation*. Das erste ist die autooxydative Entstehung einer nicht oder wenig diffusiblen Lipoid-Peroxydase (Öl, Fett, Harz, Lecithin, Terpene u. s. w.), entsprechend einer Moloxydbildung: $Lip + O_2 \rightarrow LipO_2$. Das zweite ist die B. einer vermutlich additiven Eiweiß- CO_2 -Verb. Drittens wirkt das Lipoidperoxyd auf das CO_2 -Eiweiß + W. unter Abgabe bezw. Übertragung eines O-Atoms, wobei entweder nach der Willstätter-Rk. (Red. von Carbonaten durch H_2O_2) oder durch B. einer Eiweiß-Kohlenstoffperoxyd-Verb. die Red. über Ameisensäure zu CH_2O erfolgt. Viertens erfolgt Wiedervereinigung des (neben dem gasförmigen O_2 übriggelassenen) „zirkulierenden“ O-Atoms mit dem Lipoidoxyd zum Peroxyd. Diese Vereinigung geht bei chlorophyllführenden Zellen bei Lichtzufuhr vor sich u. bringt das System bei steter CO_2 -Zufuhr wieder in den Anfangszustand. Danach ist also die photochem. Rk. bei der Assimilation keine Photoreduktion, sondern eine Photoautoxydation. Alle diese Teilvorgänge erfolgen in der Grenzfläche Eiweiß-Lipoid. Sie wirken sämtlich differenzierend u. erhaltend auf diese Grenzflächen. Bei der Photoautoxydation von Lipoiden tritt B. von Häutchen oder Polymerisation ein. Die CO_2 -Bindung bewirkt Flockung von Globuline. CH_2O wirkt gerbend. (Kolloid-Ztschr. 33. 356—68. 1923.)

LIESEGANG.

Lorand Loss Woodruff und Wilbur W. Swingle, *Die Wirkung von Schilddrüsen-substanzen auf Paramaecium*. In Bestätigung einer Angabe von RIDDLE u. TORREY bzgl. *Thyroxin* fanden Vf. weder bei diesem noch bei dem handelsüblichen Trockenpräparat der Schilddrüse oder frischem Schilddrüsen-gewebe der Schildkröte eine teilungsbeschleunigende Wrkg. auf Paramaecien. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 386. 1923. New Haven [Conn.], Yale Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 91. Ref. ERDMANN.)

SPIEGEL.

W. J. Penfold, *Die Wirkung des Pneumococcus auf aromatische Aminokörper. Ein Differentialnährboden*. Auf Pferdeblutagar mit Zusatz von Anilin, Toluidin, Benzidin u. a. bildeten von zahlreichen untersuchten Bakterien nur Pneumo- u. Streptokokken ein Pigment, wahrscheinlich durch Oxydation der Aminoverbb. Am brauchbarsten zeigte sich *Benzidin*, von dem 0,5 ccm der 1%ig. Lsg. der Mischung von 18 ccm Nähragar u. 1 ccm Pferdecitratblut zugesetzt werden. (Med. Journ. of Australia 2. 120—28. 1922; Ber. ges. Physiol. 21. 130. 1923. Ref. SCHNABEL.)

SPIEGEL.

E. Barta, *Über eine leichte Methode der Gewebezüchtung. Die Blutsaft-, Blutserum- oder Plasmaserummethode*. Die bisherigen Methoden zur Herst. des Nährbodens leiden an dem Übelstande, daß das Blutplasma leicht zu früh gerinnt. Zur Vermeidung desselben fängt Vf. gleiche Mengen Blut einmal in Lsg. von Natrium-Oxalat, das andere Mal in Lsg. der äquivalenten Menge $CaCl_2$ auf, zentrifugiert beides u. mischt im Kulturgefäß mit dem Material gleiche Mengen des ungerinnbaren Plasmas u. des $CaCl_2$ -Serums, worauf schnell Gerinnung eintritt. (Ztschr. f. Mikroskopie 40. 178—86. Budapest, Anatom. Inst. Nr. 2.)

SPIEGEL.

Onari Nakamura, *Über Lysozymwirkungen*. Die Beobachtungen von FLEMING (Proc. Royal Soc. London Serie B. 93. 306. 94. 142; C. 1922. III. 455. 1923. I. 776), die übrigens mit älteren von WEIL u. SUZUKI übereinstimmen (vgl. BAIL, Wien. klin. Wchschr. 36. 107; C. 1923. I. 1040), werden durch eigene Verss., haupt-

sächlich mit Tränen u. Hühnereiweiß, im allgemeinen bestätigt, wobei als genügend empfindliches Objekt ein Coccus aus Luft diente, der auf Agarplatten in Sarcinenform wuchs, sich nach GRAM färbte u. orangeroten Farbstoff bildete. Das Auflösungsvermögen des Lysozyms wird zwar durch den Auflösungsvorgang nicht geschwächt, doch konnte auch eine von FLEMING angegebene Verstärkung nicht sichergestellt werden. Die Lsg. erfolgt am besten in 0,5—1%ig. NaCl-Lsg., höhere Konz. hemmt. Die Lysozyme sind filtrierbar. Ihre Wrkg. hängt sehr von der Rk. ab, sie findet sich in niederen Grenzen bei jeder Konz., wird dann durch einen gewissen Zusatz von Säure (HCl) beschleunigt, durch stärkeren gehemmt. Alkal. Rk. wirkt immer verzögernd; setzt man aber zu einer durch Säure gehemmt Lysozymmischung nach einiger Zeit überschüssiges Alkali, so erfolgt sofort Leg., auch wenn Säure u. Tränenfl. durch Zentrifugieren entfernt wurden. Die Bakterien werden also durch Säure + Lysozym, nicht aber durch jeden dieser Faktoren für sich, alkalieüberempfindlich. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 38. 425—47. 1923. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

M. Lisbonne und L. Carrère, *Einfluß der Elektrolyten auf die übertragbare Mikrobenlyse*. Auf Grund der Mitteilung von DA COSTA CRUZ (S. 209) teilen Vff. die Ergebnisse eigener Unters. mit, die jene vollständig bestätigen. (C. r. soc. de biologie 89. 865—66. 1923.) SPIEGEL.

André Gratia, *Heterogenität des lytischen Prinzips des Colibacillus*. (Vgl. GRATIA u. DE KRUIF, C. r. soc. de biologie 88. 629; C. 1923. III. 1093.) Außer den beiden vorher beschriebenen Arten wurde ein ferneres Prinzip, wie es BAIL für den Shiga- u. ASHESHOW für den Flexnerbacillus gefunden hat, jetzt auch für den Colibacillus beobachtet; es bildet lediglich hoffreie Flecken. Mit dem früheren schwachen (großfleckigen) Prinzip vereinigt es sich zu starkem. Es ist noch bei 70° beständig, wird teilweise durch das Antiprinzip des schwachen neutralisiert, wie auch sein eigenes Antiprinzip das schwache Prinzip teilweise neutralisiert. (C. r. soc. de biologie 89. 821—23. 1923. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

André Gratia, *Beziehungen zwischen der Variabilität des Colibacillus und der Heterogenität des entsprechenden lytischen Prinzips*. (Vgl. vorst. Ref.) Beobachtungen mit dem großfleckigen u. dem kleinfleckigen Bakteriophagen bestätigen die früher (C. r. soc. de biologie 84. 750; C. 1921. III. 116) ausgesprochene Ansicht, daß die Widerstandsfähigkeit der Mikroben nicht erst durch den Einfluß der Bakteriophagen entsteht, sondern einzelnen von vornherein innewohnt. Die Begriffe „starkes“ u. „schwaches“ Prinzip sind demnach nur relativ, je nach dem Stamme, auf den sie einwirken. Möglicherweise entspricht jeder Bakterienvariante ein besonderes lyt. Prinzip. (C. r. soc. de biologie 89. 824—26. 1923. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Arthur Isaac Kendall und Shigeya Yoshida, *Die Bestimmung geringer Mengen von Kohlenhydraten durch bakterielle Prozesse. Untersuchungen über Bakterienstoffwechsel*. 66. (65. vgl. KENDALL, CHEETHAM u. HAMILTON, Journ. of infect. dis. 30. 251; C. 1922. III. 389.) Es werden bestimmte Mengen abgestufter Zuckersgg. zu konstanten Mengen einer Bakterienkultur in gepufferter Peptonlsg., $pH = 6,8$, gegeben u. stündlich die Änderung von pH untersucht. Die Kohlenhydrate werden zuerst unter Säuerung angegriffen, nach ihrem Verbrauch wird die Rk. durch B. bas. Abbauprod. aus dem Pepton wieder mehr alkal. 0,01 mg Lävulose ist die geringste Menge, die unter den gegebenen Bedingungen noch meßbare Änderung von pH hervorbringt. (Journ. of infect. dis. 32. 355—61. 1923. Chicago [Ill.], Northwestern Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 128. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Arthur Isaac Kendall, *Identifizierung von Kohlenhydraten durch bakterielle Prozesse. Untersuchungen über Bakterienstoffwechsel*. 67. (66. vgl. vorst. Ref.) Durch die Änderung der Rk. in sterilen, dann mit Reinkulturen geeigneter Bakterien versetzten Zuckersgg. in Ggw. von geeigneten Nährstoffen (zuckerfreiem Fleischextrakt

u. Pepton) u. von Andrade-Indicator läßt sich die Charakterisierung der einzelnen Zucker durchführen. Wegen der gegenseitigen Umwandlung der Zucker in schwach alkal. Lsgg. müssen die zur Identifizierung benutzten Medien $pH = 6,8$ oder darunter haben. Die Zuckerlsgg. werden zur Sterilisation durch Steinfilter filtriert, um Einw. von Hitze zu vermeiden. In einer Tabelle wird die Differenzierbarkeit von *Glucose*, *Fructose*, *Mannose*, *Galaktose*, *Lactose* u. *Saccharose* mittels *B. proteus*, *M. tetragenus*, *V. cholerae*, *V. Finkler-Prior*, *B. typhi*, *B. coli* I u. II demonstriert. Es sind auf diesem Wege bis zu 0,03 mg eines Zuckers in 1 ccm erkennbar. (Journ. of infect. dis. 32. 362—68 1923. Chicago [Ill.], Northwestern Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 128—29. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Arthur Isaac Kendall und Shigeya Yoshida, *Die Messung von Kohlenhydratgemischen durch bakterielle Prozesse. Untersuchungen über Bakterienstoffwechsel*. 68. (67. vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung der oben geschilderten Methode zur quantitativen Best. der in einem Gemisch vorliegenden Kohlenhydrate wird demonstriert. (Journ. of infect. dis. 32. 369—76. 1923. Chicago [Ill.], Northwestern Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 129. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Arthur Isaac Kendall, Robert Bly und Reba Cordelia Haner, *Konfiguration der Kohlenhydrate und bakterielle Ausnutzbarkeit. Untersuchungen über Bakterienstoffwechsel*. 69. (68. vgl. vorst. Ref.) Aus den Verss. über die Fermentierbarkeit von Hexosen u. verwandten Verbb. durch verschiedene Bakterienarten ergibt sich, daß die *Hexosen*, sowohl Aldosen wie Ketosen, von der großen Mehrzahl der Bakterien leicht angegriffen werden, die entsprechenden Alkohole in der Reihenfolge *Mannit*, *Sorbit* u. *Dulcitol* schwerer. *Gluconsäure*, *Galaktonsäure* u. *Mannonsäure* sind mit Ausnahme einzelner Bakterienarten ebenso vergärbar wie die zugehörigen Aldehyde; niemals ist die Säure angreifbar, wenn der Aldehyd refraktär ist. Ähnliches gilt für die anderen Derivv. (Journ. of infect. dis. 32. 377—83. 1923. Chicago [Ill.], Northwestern Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 129. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Lloyd D. Felton, *Oxydasereaktion verschiedener Bakteriengruppen*. Als Indicator wurde *p-Aminoleukomalachitgrün* benutzt. Pneumokokken produzieren unter aeroben Bedingungen eine Oxydase; als Nährboden nimmt man am besten Serum von Ratte, Meerschweinchen, Kaninchen, Pferd, Mensch, Katze oder Huhn; der Grad der Oxydation ist je nach der einzelnen Tierart verschieden. Die Oxydation wird begünstigt durch Ggw. von etwas Hämoglobin, Dextrose, saurer $[H^+]$ u. Erhitzen des frischen Serums auf 56° für 30 Min. Sie wird gehemmt durch sterilisierte Fleischinfusion, 1%ig. Peptonlg., einfache Fleischbrühe, hohe Hämoglobinkonz., Fehlen von O_2 . Von 23 untersuchten Stämmen gaben auf 10%ig. Pferdeserum mit oder ohne Zusatz von Glucose, auf 10%ig. Meerschweinchenserum oder auf Brot nur drei eine positive Rk., nämlich *Pneumococcus*, *Streptococcus viridans* u. *haemolyticus* (in absteigender Intensität). (Journ. Exp. Med. 38. 291—307. 1923. ROCKEFELLER-Inst.)

WOLFF.

W. C. Muenscher, *Proteinsynthese bei Chlorella*. Bei Verss. an Reinkulturen von *Chlorella* mit $Ca(NO_3)_2$ oder $(NH_4)_2SO_4$ als N-Quelle wurde die Angabe bestätigt, daß Eiweißsynthese bei Ggw. einer organ. C-Quelle (Glucose) auch im Dunkeln stattfindet. Der N von $Ca(NO_3)_2$ wurde fast vollständig, der von $(NH_4)_2SO_4$ nur in geringem Maße (vielleicht wegen Sauerwerdens der Lsg.) ausgenutzt, freier N, nicht assimiliert. (Botan. gaz. 75. 249—67. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 47. Ref. WALTER.)

SPIEGEL.

O. Fernández und T. Garmendia, *Die Endosche Reaktion. Beitrag zum Studium der Biologie des Bacillus coli*. Um zu prüfen, ob tatsächlich die Färbung des Endoschen Nährbodens (Agar mit Lactose, Fuchsin u. Na_2SO_3) beim Wachstum von *Bact. coli* durch Acetaldehyd bedingt sei, wie von mehreren Forschern an-

genommen wird, haben Vf. die Empfindlichkeit dieser Rk. untersucht. Es ergab sich in den Kulturen meist weniger Aldehyd, als zur Färbung des durch Na_2SO_4 entfärbten Fuchsin erforderlich ist; da auch die Färbung nicht der durch Aldehyde, sondern der durch Säuren der Essigsäurereihe eintretenden entspricht, nehmen Vf. an, daß die B. von Säuren bei der Vergärung der Lactose für sie verantwortlich sei. Die Ausbeute an Aldehyd wurde weder durch Vermehrung des Sulfit noch durch Vermehrung der Lactose gesteigert. Bei Ersatz der Lactose durch andere Kohlenhydrate gaben Glucose u. Saccharose keine bessere Ausbeute, Mannit etwas bessere. Ersatz des Sulfit durch Phosphat verschlechterte sie. Bei Zusatz von Aminosäuren (Alanin, Asparagin, Glykokoll) wurden durch *Bac. coli* in Peptonw. nur sehr geringe Mengen Aldehyd gebildet, etwas mehr bei Ggw. von Lactose, beträchtlich mehr, wenn ferner noch Sulfit zugefügt wurde. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 19. 313—19. 1921.) SPIEGEL.

Allister Maclean Wright, Pilze auf gefrorenem Fleisch. Viele Pilzarten erzeugen, wenn sie auf Fleisch wachsen, das nach Beginn der Entw. der Pilze eingefroren wird, dunkle Flecken von braun bis schwarz. Dauernde Aufbewahrung im Kühlraum allein begünstigt nicht die Pilzentw. auf Fleisch. Um in den Kühlräumen die Entw. von Pilzen auf Fleisch zu verhüten, muß die Temp. unter -9° gehalten werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 488—90. 1923.) ARON.

A. Osterwalder, Neue aus Obst- und Traubensäften gewonnene Saccharomycesarten. Ein Teil schon früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 35 [1906].) beschriebener Hefen u. einige andere werden nach Vergleich mit Hansen'schen Stämmen u. eingehender Unters. des biolog.-chem. Verh., besonders gegenüber verschiedenen Zuckerarten, organ. Säuren usw., systematisiert u. unter folgenden neuen Bezeichnungen eingehend beschrieben: *Sacch. oviformis, tubiformis, Valesiacus, intermedius Hansen var. Valdensis, heterogenicus, globosus, microellipsoides, torulosus*. Der Vergleich neu beobachteter Hefearten mit schon bekannten wird wesentlich erschwert durch die verschiedenen Grundsubstanzen der Nährböden an den einzelnen Untersuchungsstellen, z. B. Bierwürze o. dgl. einerseits, Obst- oder Traubensaft andererseits, wodurch erhebliche Abweichungen im Aussehen der Kolonien bedingt sein können. Es wird eine Einigung auf einen bestimmten Nährboden empfohlen, etwa Hefeauszug oder Hefewasser bestimmter Konz., vielleicht sogar von einer bestimmten Hefe, dem noch ca. 3% Dextrose als Nährstoff u. ca. 2% Äpfel- oder Weinsäure als Schutz gegen fremde, säureempfindliche Organismen zuzusetzen wären. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt. 60. 481 bis 528. 2 Tafeln. Wädenswil, Versuchsanst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) SP.

Th. Bokorny, Beitrag zur Kenntnis und Messung chemischer Einwirkungen auf Pilze, speziell Hefe. Es wurde durch Verss. festgestellt, daß zu einer bestimmten Menge lebender Pilzsubstanz eine bestimmte Menge eines Giftes nötig ist, daß das Gift von der lebenden Substanz in entsprechender Menge chem. gebunden wird. Fälle, in denen eine Bindung von Gift durch Pilzzellen nicht stattfindet, wurden vom Vf. nicht beobachtet. Um ein Maß für die Wrkg. chem. Stoffe auf Pilzkeime zu erhalten, ist es nötig, die Wrkg. auf ein- u. dieselbe Pilzart zu studieren, da die Bindung des Giftes je nach der Bakterien- oder Hefenart usw. in Quantität u. namentlich auch hinsichtlich der wirksamen Konz. ziemlich stark variiert. Vf. hat zu seinen Verss. Brauereipreßhefe von etwa 25% Trockensubstanz verwendet. In der Praxis empfiehlt es sich, den Wert eines Desinfektionsmittels sowohl nach tödlicher Dosis, als auch nach wirksamem Verdünnungsgrad anzugeben, z. B. Formalin: Tödliche Dosis für 10 g Preßhefe von 25% Trockensubstanz x g; wirksame Verdünnung von y % aufwärts. Die Geschwindigkeit der Wrkg. variiert mit dem Grade der Verdünnung. Erhöhte Temp. steigert die Giftwrkg. (Allg. Brauer- u. Hopfentz. 1924. 7—9.) RAMMSTEDT.

Harry Lundin, *Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die assimilatorische und dissimilatorische Tätigkeit der Hefe*. I. Teil. Verhalten der Dextrose. II. Teil. Weitere Untersuchungen über das Verhalten von Monosacchariden. (Vgl. LIEBEN, Biochem. Ztschr. 135. 240; C. 1923. III. 866.) Vf. studiert die Vergärung von Glucose, Lävulose und Galaktose unter n. Bedingungen u. unter Schütteln in einer O₂-Atm. ohne Zufuhr N-haltiger Nahrung. Glucose u. Fructose verhalten sich gleich, Galaktose wird nur sehr langsam angegriffen. Eine Vermehrung der Hefe tritt dabei nicht oder in nur ganz geringem Ausmaß (ca. 6%) ein. Nebenprodd. der Gärung (flüchtige Säuren) konnten nur in geringer Menge nachgewiesen werden. Die Hefe gibt nur sehr wenig Substanz an die Lsg. ab. Fett u. Acetaldehyd werden nicht gebildet. Die O₂-Behandlung bewirkt keine direkte Verbrennung des Zuckers u. des aus ihm gebildeten A. zu CO₂ u. W. Dagegen wird ein Teil des Zuckers von der Hefe assimiliert, aber nicht direkt, sondern erst nachdem er bis zu A. abgebaut worden ist. Unterbricht man die Verss. in dem Stadium, wo gerade aller Zucker verschwunden ist, so ist die durch die Assimilation bedingte Trockensubstanzzunahme der Hefe stets größer als die durch Veratmung der Reservekohlehydrate verursachte Abnahme. Unter diesen Bedingungen erwies sich die Summe aus dem C-Gehalt der durch Assimilation neugebildeten Kohlehydrate (als C₆H₁₀O₅ angenommen) u. aus dem des gefundenen A. gleich dem C-Gehalt der nach der Gärungsformel berechneten A.-Menge. Die entwickelte CO₂-Menge entspricht der Theorie.

Bei der Assimilation wird $\frac{1}{3}$ des totalen Energiegehaltes des (über A.) assimilierten Zuckers frei, das von der Hefe zum Teil oder völlig ausgenutzt werden kann. Die restlichen $\frac{2}{3}$ werden bei der Veratmung der neugebildeten leicht hydrolysierten Kohlenhydrate der Hefe zum Teil zur Verfügung gestellt. Die Assimilation erscheint also als Atmungsstufe u. die Gärung als eine Vorstufe der Atmung, denn sie liefert die einfachsten Bausteine der Atmungskohlenhydrate. Wenn Zucker die einzige C-Quelle für die Hefe ist, stellt also die Gärung einen notwendigen Lebensvorgang dar. Die Assimilationsprodd. bestehen lediglich aus Kohlenhydraten u. zwar aus leicht hydrolysierten: solchen die durch 3%ig. HCl gespalten werden u. dabei reduzierende Zucker liefern, u. schwer hydrolysierten, die entweder von 3%ig. HCl zu nicht reduzierenden Verbb. abgebaut oder überhaupt nicht angegriffen werden. Das Verhältnis dieser beiden Gruppen zueinander ist nahezu konstant, solange Zucker in der Lsg. vorhanden ist. Vergoren u. veratmet werden nur die leicht hydrolysierten Kohlenhydrate, was durch O₂-Behandlung befördert wird. Bei der Selbstgärung oder Atmung der Hefe ohne C-Zufuhr verschiebt sich daher das obige Verhältnis. Von den schwer hydrolysierten Kohlenhydraten erfahren die durch HCl zu l. Verbb. aufspaltbaren Anteile bei der Assimilation eine stärkere Zunahme als der Rest.

Die Assimilation des gebildeten A. ist von der Gärungsgeschwindigkeit unabhängig. Die abs. Assimilation (= theoret. Menge A. — wirklich gefundene Menge) ist der Zuckerkonz. proportional, unabhängig von der Hefemenge oder der Zeit, die bis zur Erreichung des betreffenden Gärungsstadiums erforderlich ist. Die prozentuale Assimilation (= assimilierter A.: berechnete A.-Menge in %) beträgt ca. 25%, solange noch Zucker vorhanden ist, u. ist dann unabhängig von seiner Konz., der Hefemenge u. der Versuchszeit. Wird O₂ zugeführt u. die CO₂ schnell entfernt, so wird die absol. wie die prozentuale Assimilation zwischen 0 u. 4—6 g Zucker auf 100 cem Lsg. erheblich gesteigert. Die Assimilation wird um so vollständiger, je geringer die ursprüngliche Zuckerkonz. Dehnt man in diesem Konz.-Bereich die Versuchsdauer genügend lange aus, so wird aller A. assimiliert u. die entwickelte CO₂-Menge steigt weit über die nach der Gärungsformel berechnete. — Die Vermehrung der Trockensubstanz der Hefe in dem

Gärungsstadium, in dem der Zucker gerade aufgebraucht ist erreicht, über 60% der ursprünglichen Hefemenge. — Die Eiweißsubstanzen der Hefe erfahren unter den Versuchsbedingungen des Vf. keine merklichen Veränderungen. — Solange noch Zucker in der Versuchsfl. vorhanden, verursachen die während des Vers. in der Hefe aufgespeicherten Reservestoffe keine vermehrte Atmung gegenüber Parallelproben mit Hefe ohne Zuckerzusatz. Nachdem der Zucker verschwunden ist, wird aber die Atmung im 1. Falle stärker als die der letztgenannten. Bei konstanter Zellenzahl der Hefe besteht kein Zusammenhang zwischen der Atmung u. der Gärung einerseits, der O₂-Zufuhr u. der Gärung andererseits. (Biochem. Ztschr. 141. 310—69. 1923. Wien, Univ.) OHLE.

C. Neuberg und E. Reinfurth, *Eine neue Form der Umwandlung des Acetaldehyds durch gärende Hefe*. VI. Mitteilung über Carboligase. (V. vgl. HIRSCH, Biochem. Ztschr. 131. 178; C. 1923. I. 1041.) Acyloin entsteht nicht bei Vergärung von reinem Zucker durch Hefe, wohl aber, wenn der gärenden Zuckerlsg. Acetaldehyd zugesetzt wird. Es entsteht das Acetoin, CH₃·CH(OH)·CO·CH₃, u. zwar in linksdrehender Form, ein Beweis, daß der Vorgang von biolog. Natur ist. Diese B. erfolgt bei Vergärung von Rohrzucker, Lävulose oder Glucose, bis zu 100% des verwendeten Aldehyds bei Verwendung von Unterhefe oder reiner Oberhefe, in geringerer Ausbeute mit käuflicher Bäckerhefe. Sie kann auch in zellfreien Gäransätzen (Macerationssaft) mit Acetaldehydzusatz erfolgen. (Biochem. Ztschr. 143. 553—65. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therap.) SPIEGEL.

J. M. Sherman und E. H. Shaw, *Die Propionsäuregärung der Lactose*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 657; C. 1921. III. 490.) Es wird weiterhin der fördernde Einfluß von Streptococcus lactis, Lactobacillus u. Proteus vulgaris auf die Propionsäurebakterien dargetan. Die fördernde Wrkg. beruht nicht auf der Umwandlung der Lactose in eine leichter zugängliche Form. Die Darst. der Propionsäure in größeren Mengen wird vielleicht bei geeigneter Auswahl fördernder Mikroorganismen gelingen. (Journ. Biol. Chem. 56. 695—700. 1923. Washington.) LEWIN.

Charles Richet, *Regelmäßige und unregelmäßige Antiseptica*. (Vgl. RICHET u. CARDOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 491; C. 1918. I. 216.) Gegenüber der Kritik von LUMIÈRE (vgl. S. 1050) berichtet Vf. über neue Verss., welche die unregelmäßige Wrkg. von HgCl₂ auf die Milchsäuregärung einwandfrei dartun. Sie ist um so größer, je größer die Menge der tox. Subst. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1262—65. 1923.) SPIEGEL.

Auguste Lumière, *Über die Unregelmäßigkeit der Milchsäuregärung in Gegenwart gewisser Antiseptica*. (Vgl. vorst. Ref.). Erwiderung an RICHET. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 258—60.) SPIEGEL.

Lemoigne, *Erzeugung von β-Oxybuttersäure durch Mikrowirkung*. (Vgl. S. 680.) Die besonders als Oxybuttersäurebildner hervortretende Bakterienart, als Bac. M bezeichnet, bildet die Säure unter physiol. Bedingungen auf Zuckerpeptonagar. Beobachtungen über den Einfluß der Temp. weisen darauf hin, daß die B. im Laufe der Maceration mit W., die wahrscheinlich diastat. Natur ist, auf Kosten einer nichtsauren Muttersubstanz erfolgt, die in den Zellen enthalten sein muß, da die Menge der gebildeten Säure nicht von der Endacidität, sondern lediglich durch die Menge der vorhandenen Mikroben bedingt wird u. zentrifugierte Bacillen bei Maceration in dest. W. an β-Oxybuttersäure das mehrfache von der Trockensubstanz liefern, die in der ihnen noch anhaftenden Fl. enthalten war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 253—56.) SPIEGEL.

E₂. Tierchemie.

P. Krische, *Die Kalisalze im Tier- und Pflanzenkörper, die Grundlage ihrer weltwirtschaftlichen Bedeutung*. Übersicht über die einschlägigen Arbeiten. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 423—27. 1922. Berlin-Lichterfelde.) LEWIN.

A. Gascard und G. Damoy, Über die Säuren des Bienenwachses. (Vgl. GASCARD, Ann. de Chimie [9] 15. 332; C. 1921. III. 1405.) Der Name *Cerotinsäure* muß der von BRODIE beschriebenen Säure $C_{37}H_{74}O_2$ verbleiben. Durch Verseifung des Gesamtwachses, Überführung der Säuren in Ca-Salze, Erschöpfung derselben mit sd. A. u. Trennung der freigemachten Säuren durch fraktionierte Krystallisationen aus A. verschiedener Konz. bei bestimmten, auch während der Filtration eingehaltenen Temp. haben Vf. außer jener u. *Melissinsäure* noch 2 Säuren isoliert, *Neocerotinsäure*, $C_{25}H_{50}O_2$, F. 77,8°, u. *Montansäure*, $C_{30}H_{60}O_2$, F. 86,8° (vgl. TROPSCH u. KREUTZER, Brennstoffchemie 3. 49. 177 ff.; C. 1922. II. 762. IV. 561). Neocerotinsäure u. Melissinsäure bilden bei weitem die Hauptmenge. Erstere ist ident. mit der von MARIE (Bull. Soc. Chim. de France 15. 510 [1896]) als „Cerotinsäure“ beschriebenen. Säuren mit gerader C-Atomzahl waren nicht aufzufinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1222–24. 1923.) SPIEGEL.

Filip Popescu, Beitrag zum Studium der Lipide des menschlichen Gehirns. Zum Trocknen des Gehirns bringt Vf. es zunächst zum Gefrieren, hält es dann $\frac{1}{2}$ Stde. bei 40°, wobei die Hauptmenge des W. abfließt, u. schließlich im Vakuum bei 35–40° (ca. 6 Stdn). Die Extraktion der Lipide erfolgte nacheinander mit Aceton, PAe. u. A. *Cholesterin* wurde lediglich in freiem Zustande gefunden. Der Rest der in Aceton l. Lipide löste sich in Chlf. bis auf 2% einer öligen Substanz, die auch in Ä. u. Bzl. unl., in k. Aceton u. A. l., im übrigen sehr veränderlich ist (Schwärzung bei Erhitzen). Aus der Chlf.-Lsg. wurde eine weiße Substanz durch Behandlung mit k. Ä. u. Reinigung mit absol. A. gewonnen, die sich z. T. in Bzl. löst; der darin unl. Teil, F. nach Krystallisation aus absol. A. 165°, hat C 67,02, H 9,93, N 2,50 u. P 0,534% u. die Eigenschaften der Phosphatide. Weiterhin wurden im Acetonextrakt *Lecithin* u. kleine Mengen *Kephalin* gefunden, die Hauptmenge desselben neben *Lecithin* im PAe.-Extrakt, im A.-Extrakt Substanzen, die unter dem Namen *Protagon* zusammengefaßt werden. — Es wurden dann quantitative Bestst. der verschiedenen Lipide an n. u. tuberkulösem Menschenhirn nach dem Verf. von GRIMBERT u. LAUDAT (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 97; C. 1914. I. 1020) ausgeführt, nach denen bei Tuberkulose das Cholesterin auf Kosten der anderen Lipide vermehrt erscheint. (Bulet. Soc. de Chimie din România 5. 83 bis 92. 1923. Bukarest, Univ.) SPIEGEL.

W. S. Ssadikow, Über einige Produkte der katalytischen Spaltung des Roßhaares. Spaltung mit 1%_{ig}. HCl bei 180° in 6 Stdn. Die von wenig ungel. Rückstand abfiltrierte Fl. wurde nacheinander mit Ä., Essigester, Chlf. u. Amylalkohol erschöpfend extrahiert. Die äth. Lsg. enthielt gut krystallisierende MM. von Natur der *Peptid-anhydride*. Nach Beseitigung von S-haltigen Verb. durch k. NH_3 -Lsg. blieben Krystalle von der Zus. $C_{21}H_{38}O_4N_4$ oder $C_{21}H_{36}O_4N_4$, F. 258°, die bei Kochen mit konz. HCl *Leucin* u. *Propionsäure* (wahrscheinlich aus *Alanin*) gaben. Der neben den Krystallm. aus der äth. Lsg. gewonnene Sirup enthielt eine größere Anzahl von Verb.: 1. $C_{11}H_{20}O_2N_2$ (*Valylleucin-anhydrid* oder *Leucylvalin-anhydrid*), F. 246°, wl. in CH_3OH . — 2. Verb. $C_{15}H_{30}N$, krystallin., aus CH_3OH -Lsg. durch KOH, wahrscheinlich cycl. Base. — 3. Verb. $C_6H_9O_2N$ (*Methylidiketopiperidin*?), stark pyridinähnlich riechend, F. 196°. — 4. Verb. $C_{10}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{10}H_{18}O_4N_2$, F. 224°. — 5. Verb. $C_{20}H_{34}O_6N_4$, F. 206°. — 6. Weitere cycl. Verb., die bisher nur in zur Unters. unzureichenden Mengen erhalten wurden. — Chlf.-Auszug. A. In W. l. Teil enthielt: 1. Verb. $C_{11}H_{20}O_2N_2$ (*Valylleucin-anhydrid*?), F. 261°. — 2. Verb. $C_9H_{16}O_3N_2$ (*Alanylleucin-anhydrid*?), F. 260°. — 3. Verb. $C_{13}H_{20}O_5N_2$, F. 170°. — B. In W. unl. Teil enthielt eine Verb. vom F. 222°, anscheinend unreines *Alanylleucin-anhydrid* u. ebenso wie A eine größere Menge anhydridartigen Sirups, aus dem nach Bromierung in 80%_{ig}. Essigsäure eine *Tetracarbonsäure* $C_{16}H_{30}O_{16}N_8Br_2$

als Cu-Salz isoliert wurde. Mutmaßungen über die Konst. dieser u. anderer Verbb. vgl. im Original. (Biochem. Ztschr. 143. 504—11. 1923. Moskau, Univ.) SPIEGEL.

Herman Sharlit und Max Scheer, *Die Wasserstoffionenkonzentration der Oberfläche der gesunden unverletzten Haut*. Der Wert von p_H wurde durch Bestimmen der vorher mit A. gewaschenen Haut an nebeneinander liegenden Stellen mit Bromphenolblau, Methylrot u. Bromkresolpurpur ermittelt u. meist zu ca. 5,5 gefunden. Die Rk. wird Salzen der Haut zugeschrieben, die zugleich beträchtliche Pufferwrkg., stärker gegen Säuren als gegen Laugen, ausüben. Dies ist wichtig, da der isoelekt. Punkt des Keratins bei 5 liegt. (Arch. of dermatol. and syphilol. 7. 592—98. 1923. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 3. Ref. GYEMANT.) SPIEGEL.

E₄. Tierphysiologie.

B. Fabre und H. Pénaud, *Untersuchungen über die amylolytischen Fermente*. I. *Herstellung einer Normalstärke*. Während Alter u. Sorte der Kartoffeln von geringem Einfluß auf die Verwendbarkeit der aus ihnen in üblicher Weise hergestellten Stärke ist, finden Vf. einen Einfluß der Acidität des verwendeten W., welcher für Pankreatin u. Malsamylase verschieden ist. Am besten verwendet man bei der ganzen Herst. möglichst neutrales dest. W. — Man kann Pankreasamylase als solche daran erkennen, daß das Präparat bei Einw. auf mit schwach saurem W. hergestellte Stärke oder auf Lintnerstärke geringe Wrkg. zeigt, während es eine unter Verwendung von dest. W. hergestellte Stärke gut spaltet. — Zur Unters. ließ man 0,1 g Fermentpräparat auf 10—12 g getrocknete Stärke ohne Puffer bei 55° (Sandbad) einwirken. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 289—304. 1923.) A. R. F. HESSE.

G. Zotta, *Günstige Wirkung der Katalase aus Kalbsleber auf die Entwicklung von Leptomonas pyrrocoris-Kulturen*. Der fördernde Einfluß der Katalase war bedeutend stärker als die ähnliche Wrkg. von Blut. (C. r. soc. de biologie 88. 1350—52. 1923. Bukarest.) LEWIN.

J. A. Smorodinzew und N. P. Riabouschinsky, *Zur Frage nach dem Einfluß von Arsen- und Antimonverbindungen auf die fermentativen Funktionen des Organismus*. II. Mitteilung. *Der Einfluß einiger Arsen- und Antimonpräparate auf das Pepsin*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 141. 297; C. 1924. I. 354.) *Brechweinstein, Na-K-Arsenite, Na-Arseniate* verzögern die Verdauung des Caseins durch Pepsin. Die geringste verzögernde Mol.-Konz. für Brechweinstein ist $\frac{1}{80}$ -n. mit einem Gehalt von 0,0101% Sb, für Na_2HAsO_3 , K_2HAsO_4 u. $Na_2HAsO_4 = \frac{1}{40}$ -n. mit 0,0052% As. Dosen von $\frac{1}{80}$ - bis $\frac{1}{10340}$ -n. (0,0025—0,000021%) sind ohne Wrkg. Die Wrkg. hängt nur von den Anionen ab, Arseniate u. Arsenite wirken auf gleiche Weise. Zum Unterschied von der Amylase (l. c.) wirkt Brechweinstein auf Pepsin etwas schwächer als die As-Präparate. $\frac{1}{35}$ - bis $\frac{1}{2240}$ -n. (0,016—0,00015%) $SbCl_3$ sind auf die fermentative Tätigkeit des Pepsins ohne Einw. $\frac{1}{40}$ - bis $\frac{1}{1000}$ -n. (0,0076 bis 0,0002%) HCl wirkt auf die Pepsinaktivität weder beschleunigend noch verzögernd, ebenso $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{1180}$ -n. (0,0625—0,0003%) *Weinsäure*. (Biochem. Ztschr. 144. 26—30. Moskau, Tropeninst.) WOLFF.

H. v. Euler, *Biochemischer Zuckerabbau und G. Embdens Arbeiten über den Einfluß von Salzen auf den enzymatischen Lactacidogenstoffwechsel*. Nach den Vers. von MEYERHOF (Ztschr. f. physiol. Ch. 102. 185; C. 1918. II. 548) besteht ein naher Zusammenhang zwischen der *Co-Zymase* der Hefe u. der *Co-Zymase* des Muskels. Auch die übrigen Reaktionsbedingungen stimmen weitgehend überein. Die *Phosphatase* der Hefe wie die *Gärung* mit getrockneter Hefe haben das Optimum ihrer Wrkg. bei einer Acidität ($p_H = 6,5$), die nahe der des Muskelsaftes ($p_H =$ etwa 7) ist. Man kann daher kaum mit NEUBERG (Biochem. Ztschr. 83. 224; C. 1918. I. 123) die Teilnahme des Phosphates an der alkoh. Gärung als patholog. Vorgang

ansehen; NEUBERGS Schema kann nicht als endgültige Lösung betrachtet werden. Vf. sieht eine Möglichkeit zur Klärung dieser Fragen darin, daß unter bestimmten Oxydationsbedingungen Milchsäure auch durch Hefe abgebaut wird. Diese von v. FÜRTH u. LIEBEN (Biochem. Ztschr. 128. 144; C. 1922. III. 172) beobachtete Erscheinung wird auch durch neuere Verss. bestätigt. Milchsäure entsteht nach EMBDEN u. LAQUER (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 94; C. 1915. II. 282) aus dem Lactacidogen des Muskels, welches dem Zymophosphat der Hefe nahe verwandt ist. — Vf. berichtet dann über die neuen Arbeiten von EMBDEN. (Svensk. Kem. Tidskr. 39. 229—35. 1923. Stockholm, Univ.) A. R. F. HESSE.

J. B. Collip, *Glucokinin*. 2. Mitteilung. (Vgl. Nature 111. 571; C. 1923. III. 328. 3. Mitt. vgl. S. 928.) Bei Fortsetzung der früheren Verss. ergaben sich vielfach anscheinend negative Befunde, indem Kaninchen, die subcutan mit Pflanzenextrakten behandelt waren, auch bei Verfolgung der Blutzuckerkurve für eine Dauer von bis 5 Tagen keine deutliche Hypoglykämie aufwiesen. Andererseits zeigten sich bei Verwendung größerer Extraktmengen mehrfach tox. Wirkg. mit Tod nach wenig Stdn. Schließlich ergaben sich auch erhebliche Differenzen in der Art, wie verschiedene Kaninchen auf denselben Extrakt reagierten. Es ergab sich nun, daß die Hypoglykämie zuweilen erst nach längerer Zeit eintritt. Wird etwas von dem Blute eines reagierenden Tieres vor dem Tode oder einige Stdn. nach diesem einem anderen Tiere injiziert, so tritt hier stets intensive Hypoglykämie auf (innerhalb 1—3 Tagen), ebenso bei einem 3. Tiere, das Blut vom 2. empfing (diese Übertragbarkeit zeigte sich auch bei durch andere Ursachen bedingter Hypoglykämie). Die injizierten Tiere erfahren trotz reichlicher Ernährung ständige Gewichtsabnahme, müssen also stark gesteigerten Stoffwechsel, besonders bzgl. des Eiweißes haben. Tiere, die in den ersten 3 Tagen nach der Injektion keine oder nur sehr geringe Hypoglykämie aufwiesen, einige Tage später tot, meist in abgezehrtm Zustande gefunden wurden, zeigten dann stets geringen Zuckergehalt im Blute, u. durch dieses konnte dann die Hypoglykämie weiter übertragen werden. Bei einem 66 Tage am Leben gebliebenen pankreaslosen Hunde, der 3 Injektionen von Glucokinin (aus Zwiebeln) erhalten hatte, war der Harn dauernd zuckerfrei. Wirksames Glucokinin wurde auch aus Wiesengras gewonnen. — Die Wirkungsweise der Pflanzenextrakte u. des Passageserums ähnelt durchaus derjenigen von *Guanidinsulfat*. Vf. ist überzeugt, daß *Insulin* eine ziemlich einfache Verb., vielleicht eine Guanidinverb., ist.

Wirksame Extrakte wurden anfangs aus Hefe bezw. Pflanzen in der Weise gewonnen, daß das frische Gewebe durch CO₂-Schnee gefroren, in diesem Zustande gepulvert u. in sd. W. mit solcher Schnelligkeit eingetragen wurde, daß die Temp. 70—80° blieb, die noch 3 Min. erhalten wurde; dann wurde die Mischung abgekühlt u. auf einmal zu 5 Voll. 95%ig. A. (mit Aceton denaturiert) gegeben, die filtrierte grüne Lsg. eingedampft u. vom ausgeschiedenen Chlorophyll abfiltriert. Später wurde gefunden, daß wirksame Extrakte durch k. Extraktion mit A. oder durch Kochen der gepulverten Gewebe mit 5 Voll. davon unter Rückfluß erhalten werden. Das Gewebe wird jetzt durchlässig gemacht durch Erhitzen im Autoklaven bei nicht mehr als 5 Pfund Druck bis zu 20 Min. Am geeignetsten erscheint es, das frische Gewebe plötzlich mit strömendem Dampf zu behandeln. Dies wird erreicht, indem man den Autoklaven heizt, bis er ganz voll Dampf ist, dann schnell öffnet u. das Pflanzengewebe einwirft, schnell wieder verschließt u. nach Austreibung aller Luft den Druck auf 5 Pfund steigen läßt. Er wird dann plötzlich aufgehoben u. das Gewebe in eine Presse gebracht. Der ausgepreßte Saft kann mit 2 Voll. Aceton gefällt, das Filtrat zur gewünschten Stärke konz. werden. Das akt. Prinzip kann auch aus dem frischen Saft durch (NH₄)₂SO₄ ge-

fällt werden. (Journ. Biol. Chem. 57. 65—78. 1923. Edmonton [Canada], Univ. of Alberta.) SPIEGEL.

T. F. Zucker und Margaret Gutman, *Die verschiedenen Formen von Phosphorsäure im Blut. Befunde bei Rachitis.* (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 133; C. 1923. III. 1040.) Bei Rachitis ist die Gesamtmenge in Säure l. Phosphate nicht verringert, ebensowenig die Menge organ. hydrolysierbarer, wohl aber die Menge anorgan. Phosphate unter Steigerung der nicht hydrolysierbaren. In anäm. Blute kann die Gesamtmenge in Säure l. Phosphate herabgesetzt sein ohne Änderung der anorgan. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 372 bis 375. 1923. New York City, Bellevue Hosp.; Ber. ges. Physiol. 21. 56. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Erwin Pulay, *Quellungs- und Entquellungserscheinungen in ihrer Bedeutung für die Pathologie der Haut.* II. Mitteilung. *Quellung und Entquellung der roten Blutkörperchen. Cholesterin.* Cholesterin führt nicht zu Quellung der roten Blutkörperchen. (Dermatol. Wochenschr. 76. 333—35. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 79. Ref. PULAY.) SPIEGEL.

N. M. Schustroff, *Über die die Erythrocytenresistenz erhöhenden und herabsetzenden Gifte.* Die Einteilung der hämolyt. Gifte in resistenzerhöhende u. -herabsetzende ist unrichtig, da die Wrkg. in einem oder dem anderen Sinne wesentlich von der Höhe der Gabe abhängt. (Fol. haematol. 28. 281—86. 1923. Moskau, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 76. Ref. GRÖLL.) SPIEGEL.

E. G. Green und E. D. Evans, *Die Hinfälligkeit von mit Seife und Saponin behandelten Erythrocyten.* Nach Vorbehandlung mit Konz., die in einigen Stdn. keine Hämolyse mehr bewirken, war die Hämolyse durch hypoton. Salzsgg. bei Seife verzögert, bei Saponin beschleunigt. Es wird daraus geschlossen, daß Seife u. Saponin an die Erythrocytenoberfläche gebunden werden u. die Art der Hämolyse hierbei ein Adsorptionsphänomen ist, dessen Mechanismus aber bei beiden Stoffen verschieden sein muß. — Es zeigten sich große Unterschiede in der Empfindlichkeit gegenüber Seife u. Saponin bei Menschen-, Schaf- u. Rindererythrocyten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 290—91. 1923. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 21. 77. Ref. GRÖLL.) SPIEGEL.

Rudolf Stern, *Über den Mechanismus der serologischen Luesreaktionen. Zugleich ein Beitrag zur besseren Kennzeichnung der Eiweißfraktionen des menschlichen Bluteserums.* Bei Nachprüfung der verschiedenen Theorien sowie aus eigenen neuen Verss. ergab sich, daß kein physikal.-chem. Unterschied zwischen luet. u. nicht luet. Seren besteht, wohl infolge des zahlenmäßigen Überwiegens der unspezif. Albumine. Bei Zerlegung luet. u. nicht luet. Seren in ihre Eiweißfraktionen wurde festgestellt, daß die meist als *Euglobuline* bezeichnete Fraktion nur einen Bruchteil der in W. unl. *Globuline* darstellt („Labilglobuline“), der bei den Luesrkk. keine ausschlaggebende Rolle spielt. Die nach einem ausführlich beschriebenen elektrolyt. Verf. ausgefällten *eigentlichen Euglobuline* konnten durch Normosallsgg. so peptisiert werden, daß sie anscheinend ihren n. Dispersitätsgrad wieder erreichen. Diese Euglobuline geben bei der Wa.Rk. sowie der Rk. nach SACHS-GEORGI immer eine positive Rk., wenn das ursprüngliche Serum positiv reagierte, ebenso peptisierte Euglobuline aus negativen Seren eine einwandfrei negative Rk. Das Restserum aus luet. wie aus nicht luet. Seren gibt immer eine einwandfrei negative Rk., gleichgültig ob in ihm die Albumine von den Pseudoglobulinen getrennt sind oder nicht. Die so als Träger der Wa.Rk. erwiesene Euglobulinfraktion zeigt bzgl. ihrer elektr. Ladung keinerlei Unterschiede entsprechend ihrem serolog. Verh.; die serolog. Luesrkk. beruhen also nicht auf dem Ladungsausgleich entgegengesetzt geladener Teilchen. Tanninlsgg. geeigneter Konz. verwandeln negative Seren in positive u. können auch ohne jeden Serumzusatz die Rolle des positiven

Serums bei der Wa.Rk. wie der Rk. nach SACHS-GEORGI spielen. Die spezif. Wrkg. des Euglobulins kann daher ebenso als Dehydrationswrkg. erklärt werden wie die sensibilisierende Wrkg. des Tannins. (Biochem. Ztschr. 144. 115—37. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chem.) WOLFF.

H. Dold, *Weitere Mitteilungen über die Entfärbung von Nilblau und Brillantreinblau durch Sera, andere Körperflüssigkeiten und Gewebe.* (Vgl. Klin. Wchschr. 1. 1210; C. 1922. IV. 739.) Die Entfärbung von Nilblau- u. Brillantreinblau-Serumgemischen stellt wahrscheinlich einen Reduktionsvorgang dar, bewirkt durch im Serum vorhandene Reduktasen. Er ist sehr abhängig von der Temp. u. wird durch höhere Temp. (56°) stark beschleunigt. Gelagerte Sera verhalten sich im allgemeinen wie frische; vorheriges längeres Erwärmen auf 56° u. mehr bewirkt keine besondere Schädigung der Reduktionswrkg. Exsudate, Transsudate u. Organ- gewebe enthalten ebenfalls derartige reduzierende Stoffe in verschiedenen Mengen. (Klin. Wchschr. 2. 2040. 1923. Marburg, Inst. f. experim. Therapie.) FRANK.

V. B. Wigglesworth und C. E. Woodrow, *Die Beziehung zwischen dem Phosphat im Blut und im Urin.* (Vgl. Vf., SMITH u. WINTER, Journ. of Physiol. 57 447; C. 1923. III. 1190.) Nach Zufuhr von 1,5—2 g P in saurem oder alkal. Na-Phosphat war das Phosphat im Menschenblut um 50—60% gesteigert. Die Kurve der Ausscheidung durch den Harn ging im allgemeinen damit parallel, aber mit stärkeren Abweichungen, ungefähr entsprechend dem jeweiligen Überschuß über einen gewissen Wert im Blute, dabei unabhängig von der Menge des ausgeschiedenen Wassers. — Die Konz. an anorgan. Phosphat sind in Plasma u. Blutkörperchen meist übereinstimmend, nur wenn die Konz. im Plasma weit über der Norm liegt, ist sie in den Körperchen niedriger. — Der organ. Anteil des in Säure l. P des Blutes wird durch Zufuhr von Phosphat, Glucose oder beiden zusammen nicht verändert. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 95. 558—70. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

V. M. Buscaino, *Mit der Silbernitratreaktion in der Hitze entdeckte basische Substanzen im menschlichen Harn unter normalen und pathologischen Bedingungen.* Bei Zusatz von 0,5 Vol. Reagens erhält man bei n. Harnen niemals völlig schwarze Rk., vielmehr erst bei Zusatz von 1 Vol. Doch sind auch die grauen oder gelben Rkk. n. Harnen durch bas. Substanzen verursacht. Typ. Schwärzungen finden sich bei Kranken mit Blödsinn, Dementia praecox, Encephalitis lethargica usw. Durch H₂O, verschwindet die Rk., durch KMnO₄ wird das Prinzip der hellfarbigen Rkk. leichter verändert als das der schwarzen. Vf. glaubt, daß jedem Farbenton ein besonderes Substrat entspricht, u. nimmt mindestens 5 bas., mit AgNO₃ reagierende Stoffe an. (Note e riv. di psichiatria 11. 131—53. 1923. Firenze, R. Ist. di studi sup.; Ber. ges. Physiol. 21. 89. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Marcel Labbé, *Die Rolle der Eiweißkörper bei der Erzeugung von Glykosurie bei Diabetikern.* (Vgl. LABBÉ u. NEPVEUX, C. r. soc. de biologie 87. 346; C. 1923. II. 691.) Von den verschiedenen Eiweißarten hat Casein die stärkste hyperglykäm. Wrkg. (Journ. de méd. de Paris 41. 687—88. 1922; Ber. ges. Physiol. 20. 298. 1923. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

Ludvig Hektoen und Leonard S. Manly, *Spezifische Präcipitinreaktion von Samen.* Nach wiederholten intramuskulären Einspritzungen von menschlichem oder tier. Samen bilden Kaninchen ein für menschlichen bzw. tier. Samen spezif. Antiserum, dessen gegen Menschenserum wirksame Präcipitine durch spezif. Absättigung entfernt werden können, so daß es nur noch für Samen wirksam ist. (Journ. of infect. dis. 32. 167—71. 1923. Chicago, JOHN MC CORMICK Inst. f. inf. dis.; Ber. ges. Physiol. 21. 121—22. Ref. STRASSMANN.) SPIEGEL.

Fritz Müller, *Über das Pufferungsvermögen der Kuhmilch.* Molken zeigen bei p_H = 9—3 eine ziemlich linear verlaufende Titrationskurve (elektrometr.), also

gleichmäßige Pufferung, erklärt durch Wrkg. der Phosphor- u. Citronensäure, deren verschiedene Dissoziationskonstanten jeweils um den Faktor 10 differieren. Die Pufferwrkg. des Molkeneiweißes ist sehr gering. Säuremolke ist etwas besser gepuffert auf Grund ihres größeren Salzgehaltes (relativ am größten bei im isoelekt. Punkt des Caseins gewonnener Molke). Für das Pufferungsvermögen der Milch ist die Wrkg. des Caseins wesentlich, das besonders bei $p_H = 6 - 4$ die Pufferung erhöht. Die Kurven von Vollmilch wie von Molken verlaufen abwärts von $p_H 3$ u. aufwärts von $p_H 10$ zunehmend flacher, was durch Eigenpufferung der zugesetzten Säure oder Lauge erklärt wird. Messung des Basenbindungsvermögens der Milch durch Titration wird durch die sehr allmählich verlaufende Bindung von Basen an das Eiweiß erschwert. Als Indicator empfiehlt sich Bromkresolpurpur. Die verschiedene Lage der $[H^+]$ im Magen bei Milchernährung ($p_H = 5,5 - 4$) oder Fleisch-Brotkost ($p_H = 2,5 - 1,8$) erklärt sich aus dem verschiedenen Pufferungsvermögen des bei diesen Nahrungen entstehenden Magensaftes. (Ztschr. f. Kinderheilk. 35. 285—97. 1923. Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 21. 24—25. Ref. MÜLLER.) SPIEGEL.

Antonio Piras, *Infusion von Milchsäure und beiderseitige Vagotomie: Beitrag zur Frage der peripherischen chemischen Regulierung der Atmung.* Die von SUNER gefundene schlechtere Rk. von Tieren mit durchschnittenen Vagi auf Vermehrung der CO_2 im Blute kann nicht, wie von jenem geschehen, auf Sensibilität der Vagusendigungen in der Lunge für H^+ zurückgeführt werden. Denn nach der Infusion von Milchsäure ist beim Kaninchen die Atmung gleich stark erregt, ob beide Vagi intakt oder durchschnitten sind. (Arch. di fisiol. 20. 359—67. 1922. Sassari, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 306—7. 1923. Ref. WACHHOLDER.) SPIEGEL.

Kojiro Kusano, *Der Einfluß überphysiologischer Mengen verschiedener Nahrungsstoffe auf das Lebergewebe.* Bei Kaninchen rief Übermaß von Rohrzucker, Traubenzucker, Casein oder Pepton, auch von allen zusammen, cirrhot. Leberveränderungen hervor, nach den Kohlenhydraten später als nach den Eiweißstoffen. (Japan med. world 3. 26—27. 1923. Tokyo, Keio Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 71. Ref. NEUBAUER.) SPIEGEL.

Pietro di Mattei, *Über die Ergänzungsfaktoren der Nahrung.* Pilze (funghi di Genova, hauptsächlich Boletusarten enthaltend) haben ein Vitamin, das die Erkrankung mit geschliffenem Reis ernährter Tauben beträchtlich zu verzögern, aber nicht auf die Dauer zu verhindern vermag. Es ist in wss. A. nur zum Teil l., thermostabil, gegen Meerschweinchenskorbut unwirksam, steht in Beziehung zum Gehalt der Pilze an Purinbasen. Isländ. Moos hat keinen Einfluß auf die Taubenpolyneuritis. (Policlinico, sez. med. 30. 221—38. 1923. Rom, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 54. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Franz Groebels, *Studien über das Vitaminproblem.* II. Mitteilung. *Untersuchungen über den Einfluß der Vitaminzufuhr und des Hungerns auf Gasstoffwechsel, Gewicht und Lebensdauer vitaminfrei ernährter weißer Mäuse.* (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 104; C. 1923. I. 114.) Werden weiße Mäuse im I. Avitaminosestadium, in dem der Verbrauch u. der Gaswechsel gesteigert sind, mit Hafer oder Hefereismehlmischung gefüttert, so sinken Verbrauch u. Gewicht auf die Norm zurück, bei Haferfütterung in der Weise, daß Verbrauch u. Gewicht zunächst untern. Werte erreichen, um nach einigen Tagen auf die Norm anzusteigen. Nach Haferdarreichung mit Hefereismehlmischung gefütterte Mäuse weisen gesteigerten Verbrauch im Sinne eines verlängerten I. Avitaminosestadiums auf. Hafer u. Hefe müssen gleichsinnig wirkende Faktoren enthalten, es müssen aber in dem Hafer weitere Faktoren vorhanden sein, welche der Hefe fehlen. Im II. Avitaminosestadium, das durch Absinken des Gaswechsels u. des Verbrauchs gekennzeichnet ist, steigern Hafer u. Hefe Verbrauch u. Gewicht bis auf die Norm, ebenso wie

Zufuhr qualitativ zureichender Nahrung nach vorausgehendem Hunger. Es wird durch eine Reihe weiterer Beobachtungen begründet, daß das II. Avitaminosestadium als Effekt einer protrahierten Hungerwrkg. auf Verbrauch, Gewicht u. Lebensdauer der Tiere aufzufassen ist. Das Wesen der Avitaminosestörung kann auf 2 Momenten beruhen, der Mobilisierung der im Körper gespeicherten Vitamine bei Entziehung der Vitaminfaktoren in der Nahrungszufuhr u. bzw. oder dem Einfluß der Vitaminentziehung auf die innersekretor. Drüsen, in erster Linie auf die Nebennieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 214—40. 1923. Hamburg, Univ.) ARON.

Herbert McLean Evans und Katharine Scott Bishop, *Erzeugung von Sterilität mit für das Wachstum geeigneten Kostsätzen und ihre Heilung durch andere Futterstoffe*. Die für Unterss. über Wachstum übliche Grundkost aus Casein, Speck u. Maisstärke vermochte bei vielen weiblichen Ratten nicht die n. Fruchtbarkeit, die von Vff. in einer vorhergehenden Abhandlung (Journ. Med. Res. 3. 233) untersucht wurde, zu erzeugen. Die so hervorgebrachte Sterilität betrifft nicht die Frühstufen der Empfängnis, die n. verlaufen. Sie kann durch Zusatz gewisser natürlicher Futterstoffe zur Grundkost verhindert oder geheilt werden. Solche sind Lattich, Fleisch, Vollweizen, Weizenkeim, gerollter Hafer, trockene Luzerne u. große Mengen Milchfett, nicht aber Vollmilch (frisch oder trocken), Lebertran, Orangensaft oder Hefe. Gewisse Änderungen in der Qualität oder Quantität des Eiweißes sowie im Verhältnis von Kohlenhydrat u. Fett in der Grundkost blieben erfolglos, auch auf Mangel an Salzen scheint das Versagen der Grundkost nicht zu beruhen. Der unbekannte Faktor (X) in den wirksamen Zusätzen läßt sich nicht mit den bekannten Vitaminen A, B, C oder D identifizieren. Er widersteht gewöhnlicher Kochtemp., scheint im tier. Organismus nicht lange gespeichert zu werden. Mit den pflanzlichen oder tier. Farbstoffen scheint er auch nicht in Verb. zu stehen. (Journ. Metabol. Res. 3. 233—316.) SPIEGEL.

T. F. Zucker und Marion Barnett, *Beobachtungen über die Verteilung der antirachitischen Substanzen*. Aus Butter, Cocosnußöl, Spinat, Karotten, Schweineleber oder Hammelnebnieren konnten nach dem bei verseiftem Lebertran mit Erfolg angewandten Verf. nicht stärker als das Ausgangsmaterial antirachit. wirksame Substanzen gewonnen werden. Die Heilwrkg. der erstgenannten Substanzen ist vielleicht mehr auf die Fettsäuren als auf ein Vitamin zurückzuführen. Auch wird die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß die antirachit. Stoffe in Lebertran u. Eigelb therapeut. Agentien vielleicht innersekretor. Herkunft seien. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 375—78. 1923. New York City, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 56—57. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Saburo Hara, *Über den Vitamingehalt des Brotes*. Im deutschen „Markenbrot“, einem stark ausgemahlener Roggenbrot mit Zusatz von Gerste u. Weizen, sind Vitamine enthalten, die das Wachstum befördern u. Beriberi verhüten. Antirachit. Stoffe konnten mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 144. 52—59. Würzburg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Allister Maclean Wright, *Die Anwesenheit von Vitamin A in gefrorenem Schweinefleisch*. Selbst nach 9 Jahre langer Aufbewahrung im Kühlraum enthielt Schweinefleisch mit 25% Fett bei Prüfung an Hühnern ausreichende Mengen wirksamen Vitamins A. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 509. 1923.) ARON.

Fritz Eichholtz, *Über die Anwesenheit von Vitamin A in Handelslecithin*. Nach Verss. an weißen Mäusen enthält Lecithin WITTE Vitamin A. (Biochem. Ztschr. 144. 70—71. Freiburg i. Br., Univ.) WOLFF.

Helen L. Mignon, *Biologische Nahrungsmittelproben. IV. Der Eiweiß- und der Vitamin A-Gehalt der englischen Walnuß*. Die Gesamt-Eiweißkörper der Walnuß, die nach Entfernen des Öls mit Ä. erhalten wurden, genügten in Mengen von

18% u. 12% der Nahrung für ein n. Wachstum von Ratten, bis herab zu 9% auch von Mäusen. Das isolierte Globulin allein mußte weißen Mäusen in Mengen von mindestens 12% der Nahrung gegeben werden, 9% waren nicht mehr ausreichend. Der nach der Extraktion der Globuline verbleibende Eiweißrückstand war für längere Zeiträume ausreichend, bei langdauernder Verfütterung traten Störungen auf. — Der Gehalt der engl. Walnuß an Vitamin A ist so gering, daß die Mengen, welche Ratten davon mit anderen Nährstoffen zusammen aufzunehmen vermögen, für n. Wachstum nicht ausreichen. In dem aus den Nüssen durch Druck oder Ä. ausziehbaren Öl ist kaum Vitamin A vorhanden, dagegen läßt sich durch Extraktion der gemahlenden Nüsse mit h. A. ein Extrakt gewinnen, der in Mengen von 20% der übrigen Nahrung zugesetzt als einzige Quelle von Fett u. Vitamin A für n. Wachstum von Ratten auf mindestens 150 Tage ausreicht. (Amer. Journ. Physiol. 66. 215—31. 1923. Berkeley, California Univ.) ARON.

F. Verzář und A. v. Beznák, *Die Funktion der Nebennieren bei Mangel an Vitamin B*. Bei latenter u. mehr noch bei schwerer Avitaminose tritt Hypertrophie der Nebennieren ein, während ihr Gehalt an Adrenalin entgegen Angaben von McCARRISON eher abnimmt. Vf. nimmt an, daß Vitamin B durch die Rinde der Nebenniere den Cholesterinstoffwechsel beeinflußt. (Arb. der II. Abt. d. wiss. St. Tisza-Ges. in Debreczen 1. 75—76. 1923. Debreczen, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 95. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

A. Frank, *Über die Folgen einseitiger Vitaminüberfütterung (Faktor A) und ihre Korrektur durch Herstellung einer bestimmten Korrelation der Vitamine A: B + C*. Mit sehr fettreicher Kost (gleiche Teile Butter, Sahne u. Quark) ernährte Ratten nahmen zwar an Körpergewicht mehr zu als Kontrolltiere, zeigten aber eigenartige Hauterkrankungen, durch Zufütterung von Möhrensaft gemildert, durch Vitamin B (alkoh. Auszug von Bierhefe) deutlich, durch Vitamin C (Preßsaft aus rohen Kartoffeln) kaum beeinflußt, durch Gemisch beider rasch beseitigt. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 25. 147—57. 1923. Leipzig, Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 21. 54. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Kurt Scheer und Fritz Müller, *Zur Physiologie und Pathologie der Verdauung*. II. Mitteilung. *Über den Gärungsverlauf im Darm*. (Vgl. Monatsschr. f. Kinderheilk. 24. 479; C. 1924. I. 793.) Ist reichlich Kohlenhydrat im Verhältnis zu puffernden Substanzen im Dickdarm, so steigt die Acidität rasch, die Eiweißspaltung tritt ganz in den Hintergrund, es wird saurer Stuhl entleert, ohne daß die Menge verbrauchten Kohlenhydrats (Gärumfang) groß zu sein braucht. Umgekehrt steigt bei im Verhältnis zur Menge Gärsubstrat großem Pufferungsvermögen die Acidität nur langsam, setzt die Eiweißspaltung rascher ein u. wird mehr oder weniger alkal. Stuhl entleert. Dessen Acidität sagt also nichts über den Gärumfang aus. Die Acidität, mit der Chymus in den Dickdarm eintritt, beeinflußt einerseits die Dickdarmflora, andererseits auch die Peristaltik, damit die Gärdauer. Ist diese lang, so werden alle Kohlenhydrate aufgebraucht u. tritt die Eiweißspaltung immer mehr in den Vordergrund, bei kurzem Darmaufenthalt bleibt die Gärung vorherrschend. (Jahrb. f. Kinderheilk. 102. 93—111. 1923. Frankfurt a M., Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 20. 437—38. Ref. MÜLLER.) SPIEGEL.

Emil Stransky, *Untersuchungen über Physiologie und Pharmakologie des Purinhaushalts*. VII. Mitteilung. *Beeinflussung des Purinhaushalts durch Sulfate*. (VI. vgl. Biochem. Ztschr. 133. 446; C. 1923. I. 697.) Nach den vorliegenden Verss. ist die einschränkende Wrkg. des Karlsbader W. auf den Purinstoffwechsel (l. c.) wesentlich den Sulfaten zuzuschreiben. Diesen fehlt hingegen die bei dem Mineralwasser ebenfalls festgestellte Ausscheidungswrkg. (Biochem. Ztschr. 143. 433—37. 1923. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Simon van Creveld, *Versuche und Beobachtungen über die mögliche Umwandlung von d-Glucose im Darm und über die Natur des Blutzuckers.* (Vgl. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. 2542; C. 1923. III. 796.) Bei Wiederholung der Verss. von HEWITT u. PRYDE (Biochemical Journ. 14. 395; C. 1920. III. 563) über die Umwandlung von d-Glucose im Darm konnten keine Anzeichen für B. von γ -Glucose gefunden werden. Die Blutzuckerunterss. wurden an Kammerw. u. Serumultrafiltrat ausgeführt. N. Kammerw. verursacht direkt nach der Punktion eine kräftige Entfärbung von $KMnO_4$, die in 20–25 Min. sehr stark nachläßt; Mutarotation konnte bei n. Konz. des Kammerw. nicht sicher festgestellt werden; Red. u. opt. Aktivität stimmen gut miteinander überein. Nach subkonjunktivaler *Adrenalin*injektion steigt die Intensität der Entfärbung von $KMnO_4$; Mutarotation dürfte hier nicht vorliegen; Red. u. opt. Verb. entsprechen sich. In n. u. konz. Serumultrafiltrat, sowie n. u. konz. Kammerw. entsprechen sich bei dauerndem Vergleich während 4–5 Tagen ständig Red. u. opt. Aktivität. Bei dem Glucoseverbrauch des durchströmten Herzens kann ebenfalls keine Mutarotation beobachtet werden, die auf die B. eines besonders „reaktiven“ Zuckers schließen lassen könnte. (Biochemical Journ. 17. 860–71. 1923. Groningen, Physiol. Inst.) WOLFF.

Fritz Eichholtz, *Über die Resorption von Lecithin.* Nach Verss. mit Lecithin-WITTE an jungen Hunden findet die naheliegende Synthese der aus dem Lecithinmol. herausgebrochenen Fettsäuren zu Neutralfett nur in geringem Umfange statt. Ein weitaus größerer Teil des verfütterten Lecithins findet sich als Ä.-A.-l., P-haltige Substanz im Blute wieder, aber nur minimale Bruchteile der verfütterten Lecithinmengen. (Biochem. Ztschr. 144. 66–69. Freiburg i. Br., Univ.) WOLFF.

Wilhelm Röckemann, *Die Beeinflussung der Chlorausscheidung durch Phosphorsäurezufuhr.* (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 695; C. 1923. III. 400.) Nach Einnahme von NaH_2PO_4 (Recresal) steigt im Harn die PO_4 -Menge, während die Cl-Menge entsprechend sinkt, um bei nach Abbrechen der Einnahme von Recresal fallender PO_4 -Ausscheidung wieder anzusteigen. Im Stuhl ist Cl an den Recresaltagen ebenfalls ein wenig vermindert, u. besondere Schweißausscheidung wurde nicht beobachtet. Es handelt sich also um wahre Cl-Retention. (Arch. f. Kinderheilk. 72. 161–71. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 109–10. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Felix Klewitz, *Über Alkoholverbrauch durch das überlebende Warmblüterherz.* Es konnte refraktometr. nachgewiesen werden, daß vom überlebenden Warmblüterherzen der Nährlg. zugesetzter A. in meßbarer Menge verbraucht wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 250–52. 1923. Königsberg, Med. Klin.) FRANK.

Suganuma, *Die Wirkung der Kollargolblockade der Leber auf den intermediären Stoffwechsel.* An Gallenfistelhunden wird nach Kollargolinjektion die Gallenabscheidung in der 3.–5. halben Std. geringer u. steigt dann zu überr. Werten an; es liegt allem Anschein nach keine motor., sondern eine sekretor. Störung vor. Aus der nach Injektion auftretenden Hyperglykämie ist auf *Glykogenmobilisation* durch Reizung zu schließen. Ebenso tritt eine starke Erhöhung im *Aminosäuregehalt* des Blutes auf, die sich nach einiger Zeit wieder ausgleicht. Der *Harnstoffgehalt* des Blutes sinkt beträchtlich. (Biochem. Ztschr. 144. 141–46. Berlin, Univ.) WOLFF.

Camillo Artom, *Über den Zusammenhang zwischen Funktion der Nebenschilddrüsen und Darmsekretion.* Nach Exstirpation des gesamten thyreo-parathyreoiden App. trat bei Hunden fortschreitende starke Verringerung in der Menge des abgeschiedenen Darmsaftes u. in seinem Gehalte an invertierenden, in geringerem Grade auch an eiweißverdauendem Ferment ein; wurde nur die Schilddrüse extirpiert, so trat nach einiger Zeit Erholung ein. Verabreichung von l. Ca-Salzen scheint die Abscheidung von Darmsaft günstig zu beeinflussen. (Arch. di fisiol. 20.

369—404. 1922. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 194—95. 1923. Ref. GREVEN-STUK.) SPIEGEL.

Alister B. Matheson und Sidney E. Ammon, *Beobachtungen über die Wirkung von Histamin auf die menschliche Magensekretion*. Nach 0,5 mg subcutan trat bedeutende Magensaftabsonderung ein, Maximum nach ca. 35—50 Min., während die %ig. HCl- u. Pepsinwerte schon früher einen Höhepunkt erreichen. Keine unangenehmen Nebenwrkgg. (Lancet 204. 482—83. 1923. Edinburgh, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 436. Ref. VAN EWYK.) SPIEGEL.

Paul Frank, *Über die Beeinflussung der Säuresekretion des Magens durch Fettsubstanzen*. Vf. schließt aus seinen Verss. mit verschiedenen Fetten, daß mit der Mahlzeit gereichtes Fett die Säurerk. unbeeinflußt läßt oder sie, wenn das Fett in zers. Zustande gereicht wird, steigert, vor der Mahlzeit gegebenes die Acidität in geringem Maße herabsetzt. Dauerwrkg. von Ölkuren mit kleinen Mengen Öl konnte nicht beobachtet werden. (Wien. Arch. f. inn. Med. 5. 591—604. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 435. Ref. KRZYWANEK.) SPIEGEL.

B. Finkelstein, *Zur Frage der Farbstoffausscheidung durch den Magen*. Von verschiedenen subcutan injizierten Farbstoffen erschien nur Neutralrot nach 25 Min. im Magensaft. Auf dem Wege eines Magenwandtranssudats wurde kein Farbstoff ausgeschieden. Von der Leber wurden ausgeschieden Neutralrot, Eosin, Indigokarmin, Phenolsulfonphthalein, Acridinrot, Phenoltetrachlorphthalein, auch von der Leber nicht Kongorot u. Rhodamin. (Arch. f. Verdauungskrankh. 30. 299—301. 1923. Berlin, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 435—36. Ref. SCHLIPPE.) SPIEGEL.

Max Einhorn, *Über die Wirkung verschiedener Substanzen auf die Leber*. Weitere Angaben zur Stütze der Ansicht des Vfs. bzgl. der Unspezifität des $MgSO_4$ (vgl. New York Med. Journ. 114. 262; C. 1922. I. 711). Die Entleerung dunkler Galle ist nach Vf. die Antwort der Leber auf das Erscheinen der eingeführten Stoffe im Blutstrom. Da die erkrankte Leber die Rk. nicht gibt, hielt Vf. die intraduodenale Einführung von Pepton, Glucose oder $MgSO_4$ für brauchbar zur Prüfung der Leberfunktion. Es zeigte sich aber, daß oft derselbe Patient auf die verschiedenen Mittel ganz verschieden reagiert. (Arch. f. Verdauungskrankh. 31. 1—12. 1923. New York, LENOX HILL Hosp.; Ber. ges. Physiol. 21. 70—71. Ref. LEPEHNE.) SPIEGEL.

Gilchiro, *Zur Frage der Farbstoffausscheidung durch das Pankreas*. Von den subcutan injizierten Farbstoffen Indigokarmin, Neutralrot, Tetrachlorphenolphthalein, Acridinrot, Kongorot, Rhodamin, Eosin, Trypanblau u. Methylenblau war nur das letzte 40—150 Min. nachher im Pankreassaft in geringen Spuren nachweisbar. (Arch. f. Verdauungskrankh. 30. 302—5. 1923. Berlin, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 441. Ref. SCHLIPPE.) SPIEGEL.

E. Gley, *Die Physiologie der Nebennieren und die Adrenalinsekretion*. Geschichtliche u. krit. Zusammenfassung der einschlägigen Forschungen. (Rev. de méd. 40. 193—221. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 94—95. Ref. FLASCHENTRÄGER.) SP.

Selig Hecht, *Die Photochemie der Lichtempfindlichkeit der Tiere*. (Vgl. HECHT u. WILLIAMS, Journ. Gen. Physiol. 5. 1; C. 1923. I. 557.) Die Theorie des Vfs. wird folgendermaßen wiedergegeben: Die Reaktionszeit, d. h. die Zeit vom Beginn des Reizes bis zum Beginn des Reizerfolges, wird bei Cyona u. Mya so sehr durch die Dauer der rein sensor. Vorgänge in den Photoreceptoren bestimmt, daß dagegen der ganze Rest des Reflexbogens vernachlässigt werden kann. Unter dieser Annahme führen die experimentellen Daten dazu, die Zeit des Receptorprozesses in die Sensibilisierungszeit (Darbietungszeit) u. die Latenzzeit zu teilen. Während der ersten, deren Länge von der Intensität abhängt, muß belichtet werden; ob dies auch während der zweiten stattfindet, ist für den Reaktionserfolg gleichgültig; deren Länge ist von der Reizintensität unabhängig. — Für die Dauer der Sensi-

bilisierungszeit gilt das Bunsen-Roscoesche Gesetz, u. der Temperaturkoeffizient des Sensibilisierungsprozesses ist für 10° nahezu $= 1$. Vermutlich handelt es sich um einen reversiblen Prozeß, indem eine lichtempfindliche Substanz S im Lichte in ihre Vorläufer P u. A zerfällt, im Dunkeln aus beiden wieder aufgebaut wird. Der Temp.-Koeffizient des Aufbauprozesses (Dunkeladaptation) ist für $10^\circ = 2,4$, er ist vermutlich ein einfacher chem. Prozeß. Während der Latenzzeit wird eine träge Substanz, L, in eine aktive, T, übergeführt, die ihrerseits den sensiblen Nerven erregt; dieser Prozeß, ebenfalls ein einfacher chem., wird durch P u. A katalysiert. Seine Geschwindigkeit hängt von der absol. Temp. ab, seine Konstante u ist $= 19,680$. (Journ. of the opt. soc. of America 5. 227—31. 1921; Ber. ges. Physiol. 21. 44—45. 1923. Ref. KOEHLER.) SPIEGEL.

Walter M. Boothby und Irene Sandiford, *Die wärmebildende Wirkung von Adrenalinchlorid*. Bei gut dressierten, völlig ruhig liegenden Hunden bewirken 0,1—0,2 mg Adrenalin, intravenös in Verd. 1:50000 injiziert, Zunahme der Wärmebildung. Gleichzeitig steigt der respirator. Quotient u. der Blutzucker. — Da die injizierten Mengen den von den Nebennieren gebildeten entsprechen, ist damit der steigernde Einfluß der Nebennieren auf die Wärmebildung als erwiesen anzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 66 93—123. 1923. Rochester.) MÜLLER.

Charles Packard, *Die Empfindlichkeit von Zellen gegenüber Radiumstrahlungen*. Bei Paramäcien u. anderen Protozoen nimmt die Wirkg der Ra-Strahlung mit der Temp. zu. Sie ist ferner abhängig von der Permeabilität der Zellwand. Diese wird durch die Strahlung selbst erhöht, so daß schließlich völlige Cytolyse eintritt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 226—27. 1923. Peking, Peking Union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 21. 28. Ref. GUTHERZ.) SPIEGEL.

Emil Bürgli, *Über die pharmakologische Bedeutung der Arzneigemische*. Vf. erörtert das Für u. Wider bzgl. der von ihm früher aufgestellten Regel, der er jetzt folgende Form gibt: „Arzneien der gleichen Hauptgruppe addieren ihre pharmakolog. Effekte, wenn sie zu der gleichen Untergruppe gehören bzw. denselben Angriffspunkt, d. h. die gleiche Wirkungsweise haben; differieren sie in ihren Angriffspunkten bzw. ihrer Wirkungsweise, dann kann durch ihre gleichzeitige Verwendung eine Potenzierung der Gesamtwirkg. eintreten.“ (Ergebn. d. inn. Med. u. Kinderheilk. 23. 566—70. 1923. Ber. ges. Physiol. 21. 142. Ref. HEUBNER.) SPIEGEL.

Alexander Belák, *Über Säurequellung des Froschmuskels*. (Beiträge zu einer Kritik der M. H. Fischerschen Ödemtheorie.) (Vgl. Biochem. Ztschr. 90. 96; C. 1918. II. 907.) Die Verss. ergeben, daß die Quellbarkeit des Froschmuskels durch physiol. in Betracht kommende Säurekonz. nicht gefördert, sondern gehemmt wird, u. daß die Gewichtszunahme eines in W. eingehängten abgebundenen Froschbeines auch stattfindet, wenn Knochen u. Muskeln entfernt sind, es sich hierbei also nur um die Durchlässigkeit der Haut handelt. Die Fischersche Ödemtheorie ist danach kaum aufrecht zu halten. (Biochem. Ztschr. 143. 512—15. 1923. Debreczen, St. TISZA-Univ.) SPIEGEL.

D. Adlersberg, *Acetonurie und Acidose*. Die durch perorale Zufuhr von $(NH_4)_2H_2PO_4$ erzeugte Acidose wirkte sowohl bei n. Personen nach Entziehung der Kohlenhydrate als bei mittelschweren Diabetikern antiketourisch. (Biochem. Ztschr. 143. 527—32. 1923. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Ugo Daretti, *Die Cuprojdase bei der Lungentuberkulose*. Bericht über die Behandlung in 21 Fällen mit guten Erfolgen im Anfangsstadium, befriedigenden in mittelschweren Fällen, keinerlei Schädigung auch in den schweren Fällen, wo Erfolge nicht festzustellen waren. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 22. 248—64. 1923. Roma.) SPIEGEL.

Sven Zandrén, *Über kolloidale Metalltherapie*. Gemische kolloidaler Metalle aus dem Institut für Kolloidforschung in Frankfurt a. M., Ag + Cu (Nr. 324), Ag + Au (Nr. 411) u. Ag + Pt (Nr. 412) schienen im ganzen bei Behandlung von Infektionen alten deutschen Mitteln ähnlicher Beschaffenheit nicht überlegen zu sein. (Hygiea 85. 121—29. 147—64. 1923. Stockholm, Sabbatsbergkrankenb.; Ber. ges. Physiol. 21. 142. Ref. SCHOLZ.) SPIEGEL.

Walter Jacobj, *Untersuchungen über Formaldehydangrän*. I. Teil: *Der Vorgang der Stasen- und Thrombosenbildung bei Einwirkung von Formaldehyd nach Beobachtungen an der Froschschwimmhaut intra vitam*. Die geschilderten Beobachtungen lassen als primäre Ursache der eintretenden Zirkulationsstörung eine Schädigung der innersten Gefäßwand u. eine solche der Zellelemente des Blutes, vornehmlich der Erythrocyten durch Formaldehyd annehmen, die zunächst zur Erweiterung der Blutgefäße, dann zu größerer Durchlässigkeit ihrer Wand u. zu Serumaustritt in die Gewebe, andererseits durch die steigende Veränderung der Blutkörper zu Agglutination u. leichterem Haften an der Gefäßwand zur B. von Thromben führt. Für diese Wrkg. wird die Ansicht zur Erklärung herangezogen, daß Formaldehyd in den was. Lsgg. als CH₂(OH)₂ vorliege (vgl. AUERBACH u. BARSCHALL, Arb. Kais. Gesundh.-Amt 27. 183; C. 1907. II. 1734). Es zeigte sich weiter, daß der B. der Thromben eine Gefäßerweiterung, nicht Verengerung vorangeht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 55—74. 1923. Tübingen, Pharmakol. Inst.) SPIEGEL.

A. Kellermann, *Wirkung der Ameisensäure auf die menschliche Haut*. (Experimenteller Beitrag zur Urticariafrage.) Durch 2%ig. Lsg. von Ameisensäure intracutan oder 5 ccm 1%ig. Lsg. intravenös wurde keine Urticaria erzeugt. (Dermatol. Ztschr. 36. 345—50. 1922. Bonn, Univ.-Hautklin; Ber. ges. Physiol. 21. 149—50. 1923. Ref. PULAY.) SPIEGEL.

A. Chauffard, P. Brodin, P. Zizine und A. Grigant, *Die Diffusion der Glucose im Organismus*. Glucose ist gegenüber Harnstoff, NaCl u. Na-Urat durch semipermeable Membranen nur wenig diffusionsfähig; z. B. besitzt bei Pergamentmembranen Harnstoff einen Dialysekoeffizienten von 93, NaCl 92, Na-Urat 74, Glucose nur 59. In vivo zeigt sich das gleiche Verh., wobei die mehr oder weniger große Verschiedenheit der einzelnen serösen Häute vernachlässigt werden kann. Namentlich die Konz. des Harnstoffs u. des NaCl ist in Plasma, im Liquor cerebrospinalis, in Pleura- u. Ascitesfl. gleich hoch, ebenso der für Na-Urat in diesen Fl. außer im Liquor, da die Meningen für Urate nur sehr schwer durchlässig sind. Der Gehalt an der schwerer diffundierenden Glucose in der Ascitesfl. entspricht etwa dem des Plasmas, er ist in der Pleurafl. um etwa 10—50% niedriger u. noch geringer im Liquor. Bei Vergleich der Difusionsfähigkeit mit weiteren Substanzen ergibt sich folgendes Schema (= bedeutet: so hoch wie im Plasma, — bedeutet niedriger als in diesem):

	Plasma	Ascitesfl.	Pleurafl.	Liquor
Harnsäure, NaCl	=	=	=	=
Na-Urat	=	=	=	—
Glucose	=	=	—	—
Cholesterin, Fette, Lipoid, Albumine	=	—	—	—

Die Glucose nimmt demnach eine Mittelstellung zwischen Krystalloiden u. Kolloiden ein. Die Durchlässigkeit jeder serösen Haut ist für jede gel. Substanz individuell. (C. r. soc. de biologie 88. 1022—24. 1923.) WOLFF.

J. P. Simonds und S. W. Ranson, *Die Wirkung von Pepton auf die periphere Zirkulation*. (Vgl. SIMONDS, Amer. Journ. Physiol. 65. 512; C. 1923 III. 1178.) Die intraarterielle Injektion einer Peptonlg. in die Beinarterie eines Hundes verursacht eine sofortige Zunahme des Vol. der Extremität, die nach < 1/2 Min. von einer Abnahme im Vergleich zu dem ursprünglichen Vol. gefolgt ist. Diese Ver-

änderungen verlaufen entsprechend denen des Blutdrucks. Daraus folgt, daß die lange Zeit anhaltende Blutdruckerniedrigung beim Peptonshock u. vielleicht beim anaphylakt. Shock durch periphere Dilatation wohl unterstützt, aber nicht aufrecht erhalten wird. Diese Gefäßerweiterung dürfte auf Ggw. von etwas *Histamin* als Verunreinigung beruhen. (Journ. Exp. Med. 38. 275—81. 1923. Chicago, Northwestern Univ. Med. School.)

WOLFF.

B. K. Boom, *Über Insulin*. Kasuistik über Behandlung mit niederländischem Präparat. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 2208—13. 1923. Amsterdam.) LEW.

W. Storm van Leeuwen, *Über Insulin*. Bericht über 4 günstig beeinflusste Fälle unter Benutzung eines Präparats niederländ. Provenienz. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 2207. 1923. Leiden.) LEWIN.

C. Serono, E. Trocello und A. Cruto, *Untersuchungen über die Darstellung und die physiologische Wirkung des Insulins*. Vff. konnten nach dem von den kanad. Forschern veröffentlichten Verf. nicht zu einem wirksamen Präparat gelangen, wohl aber, wenn sie die Pankreasapüpe zunächst durch Einw. auf Stärkekleister ihr diastat. Ferment erschöpfen ließen. Da aber der danach gewonnene Extrakt große Mengen Isomaltose enthielt, von denen er nicht befreit werden konnte, gingen sie zu folgendem Verf. über: 500 g fein zerriebenes Pankreas von großen Pflanzenfressern wird mit 1½ l 95%ig. A. nebst 1 ccm H₂SO₄ vermischt, die filtrierte Fl. 1 Stde. auf 60° erwärmt, wieder filtriert, im Vakuum bei nicht mehr als 60° vom A. befreit, dann in der Kälte durch Luftstrom konz., durch Ä. von Lipoiden befreit, zur Sirupkonsistenz eingedunstet, das Insulin daraus durch fraktionierte Fällungen extrahiert. Man löst die wirksame Substanz in wenig W. mit 1% Phenol. Als Einheitsdosis gilt die Menge, die notwendig ist, um den Blutzucker eines Kaninchens von 2 kg nach 24 std. Hungern bis auf 0,50% zu senken; sie entspricht ca. 25 g Pankreas.

Verss. mit amerikan. Insulin zeigten, daß verschiedene Präparate recht verschiedene Giftwrkg. auf Kaninchen hatten u. daß auch gegen dasselbe Präparat einzelne Tiere erhebliche Empfindlichkeitsunterschiede aufweisen. Die Krampfperiode begann stets erst nach Erniedrigung des Blutzuckers auf 0,5—0,4%. Stets zeigte sich Hypothermie, Methämoglobin im Blute, von Erniedrigung des Zuckers um 60% an Leukopenie, beträchtliche Vermehrung der Pseudoeosinophilen auf Kosten der Lymphocyten. Was die Art der Insulinwrkg. anlangt, so konnten keine Veränderungen bei Einw. auf Glucose, Maltose oder Isomaltose in vitro bei 37° in W. oder defibriniertem Blute festgestellt werden. An Stelle des Insulins dürfte ein Glycerinextrakt aus Gesamtpankreas (vgl. SERONO u. CRUTO, Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 22. 139; C. 1924. I. 62) dienen. — Die Zuckerbest. wurden nach einem von CRUTO ausgearbeiteten, noch zu veröffentlichenden Verf. ausgeführt, das die Rk. der Feblingschen Lsg. auf jodometr. Wege feststellt. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 22. 243—47. 1923. Roma, Ist. naz. med.-farmacol.) SP.

C. B. F. Gibbs und C. C. Sutter, *Klinische Beobachtungen über die Anwendung der antidiabetischen Substanz*. Saure wss. Pankreasextrakte u. saure Pankreasperfusate enthalten die antidiabet. Substanz, die nach Reinigung subcutan u. intravenös ohne tox. Erscheinungen gegeben werden konnte, Hyperglykämie verminderte, Glykosurie u. Acetonurie zum Stehen brachte, auch Coma diabeticum heilte. Zur Trockne gebrachte Extrakte waren per os wirkungslos. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 419—20. 1923. Rochester [N. Y.], Univ. of Rochester; Ber. ges. Physiol. 21. 59—60. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Irvine H. Page, *Der Einfluß der Ernährung auf die Alkalireserve und die Insulinhypoglykämie von Kaninchen*. Mit Hafer u. Brot, also s. ernährte Kaninchen zeigen nach Insulin ein Absinken des Blutzuckers bis nur 54 mg % innerhalb 2 Stdn., während bei Ernährung mit Kohl, Möhren u. Heu, also alkal. der Abfall

bis 27 mg % geht. Im ersten Fall wird mehr Glykogen mobilisiert u. so die Wrkg. des Insulin antagonist. beeinflußt. (Amer. Journ. Physiol. 66. 1—4. Lilly Res. Labb.; Indianapolis.) MÜLLER.

M. E. Collett, *Narkose und Temperatur*. Nach der Lipoidtheorie u. den Änderungen der Verteilungskoeffizienten mit der Temp. muß die nar. kot. Wrkg. von *Chloralhydrat* mit steigender Temp. steigen, diejenige von *Benzoylamid* u. *Salicylamid* fallen. Prüfungen an vielseitigem Material bestätigten dies in den allermeisten Fällen, aber doch nicht ausnahmslos. Die Lipoidtheorie besteht danach wenigstens für verdünntere Lsgg. zu Recht. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and med. 20. 259. 1923. Buffalo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 151. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

E. Bardier und A. Stillmunkès, *Synkope nach Adrenalin und Chloroform*. Zusammenfassung früherer Einzelmitteilungen (vgl. C. r. soc. de biologie 88. 593; C. 1923. III. 1244). (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 27. 375—414. 1923. Toulouse, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 150—51. Ref. WACHHOLDER.) SP.

Albrecht Renner, *Über Schlafmittel und ihre Wirkungen (einschließlich Nebenwirkungen und Vergiftungen)*. Zusammenfassende Übersicht mit reichhaltigem Literaturverzeichnis, auch bzgl. experimenteller Unters. (Ergebn. d. inn. Med. u. Kinderheilk. 23. 234—336. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 152. Ref. FLURY.) SP.

Karl Spiro, *Phosphatwirkung und Narkose*. Die Mg-Ionenwrkg. kann funktionell durch das Phosphation prompt aufgehoben werden, u. zwar nicht nur durch alkal. oder neutrale Lsgg., sondern auch durch Lsgg. von saurem Phosphat. Vf. fand Aufhebung der Mg-Narkose durch Phosphatinjektion auch bei gleichbleibendem u. sogar bei abnehmendem absol. Ca-Gehalt; eine Abnahme aber zeigte der Quotient Mg:Ca. Umgekehrt kann Mg-Injektion den Phosphatspiegel stärker ändern als den Ca-Spiegel. (Klin. Wchschr. 2. 2039. 1923. Basel, Univ.) FRANK.

Jean Régnier, *Versuch der Messung der auf die Nervenendigungen (Cornea, Zungenschleimhaut) durch die Lokalanästhetica hervorgebrachten Anästhesie. Vergleich des Anästhesievermögens*. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 580—91. 646—59. 1923. Paris. — C. 1923. III. 1583.) SPIEGEL.

W. Heubner, *Über pharmakologische Hautreaktionen*. Vf. prüfte die Frage, ob sich die verschiedenen Teilerscheinungen isoliert voneinander erzeugen lassen u. ob die verschiedenen Reizstoffe nach ihrem jeweiligen Anteil hieran gruppiert oder abgestuft werden können. Bei Verss. an der eigenen Haut wurden 3 Wrkgg. unterschieden: Auf die sensiblen Nerven, subjektiv erkennbar; auf die Gefäße, erkennbar an Rötung u. Quaddelbildung; auf die Epidermiszellen, Infiltration, Blasenbildung, nachträgliche Schuppung. Am stärksten wirkte *Histamin*, es rief Rötung u. Quaddeln hervor u. zeigte sich als ein elektives Capillargift. Ähnlich, aber quantitativ geringer, wirkte *Dionin*, erheblich schwächer *Coffein*. Wiederholte Applikation von Histamin führte nicht zu entzündlicher Infiltration oder Blasenbildung, sondern eher zur Abschwächung der Wrkg. Zu den reinen Nervengiften rechnet Vf. den wirksamen Reizstoff des span. Pfeffers, das *Uncleynsäurevanillylamid*, welches heftige Reizentzündungen, aber keine Quaddeln u. Infiltrationen erzeugt, ferner das *Veratrin*. Die Blasenb. durch *Cantharidin*, ohne sensible Reizung u. capillare Rötung, ist als Zellwrkg. anzusehen. (Klin. Wchschr. 2. 2037—38. 1923. Göttingen.) FRANK.

Emil Stransky, *Über die Wirkung von Salzen auf die Gallensekretion*. Chologoge Wrkg. macht sich beim Kaninchen wie beim Hunde nicht nur durch Zunahme des Vol., sondern auch durch Zunahme des %ig. Trockengehaltes geltend. Karlsbader Mineralw. hat zweifellos gallentreibende Wrkg. bei Kaninchen, Meerschweinchen u. Hund. Von den verschiedenen Anionen u. Kationen desselben erwies sich nur SO_4 wirksam, aber erst bei 10 mal größerer Konz. als im Mineralw., dessen

Wrkg. daher durch das besondere Mischungsverhältnis modifiziert erscheint. (Biochem. Ztschr. 143. 438—56. 1923. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

David J. Macht und Justina H. Hill, *Über die antiseptische Wirkung einiger Benzylverbindungen*. Keime von *Staphylococcus aureus* wurden abgetötet durch Benzylalkohol 1:10 in 1 Min., 1:100 in 5 Stdn., Benzaldehyd 1:10 in 1 Min., 1:100 in 1 Stde. Auch Benzylacetat u. -benzoat zeigten sich wirksam, Benzoe-tinktur 1:100 in 1 Stde. Die Mittel wurden in Öl gel. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 34. 154—57. 1923. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 21. 149. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

E. Laqueur, A. Snyters und L. K. Wolff, *Mitteilungen über das neue chemotherapeutische Antiseptikum Rivanol*. In vitro erwies sich Rivanol als stark bacterioid, besonders gegenüber *Staphylokokken* u. *Colibacillen*. In Blut u. Eiter ist jedoch die desinfizierende Wrkg. stark herabgesetzt. Bei stärkerer Konz. (etwa 1:1000) wirkt Rivanol agglutinierend auf Menschenblut, bei noch höheren Konz. hämolyt. Auf die Leukocytose hat es nur geringe Wrkg. Für das Gewebe ist Rivanol nicht ganz harmlos; es kann die Hornhaut, z. B. in therapeut. Dosen beträchtlich reizen. Bei alkal. Rk. ist die antisept. Wrkg. des Mittels erhöht. In mancher Hinsicht steht es dem *Trypaflavin* nach. *Staphylokokken* gewöhnen sich nicht so schnell an verd. Konz. von Rivanol wie an solche von *Trypaflavin*. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1006—15. 1923. Amsterdam.) LEWIN.

Hermann Sternberg, *Über die sensibilisierende Wirkung des Cocains, Novocains und Alypins auf Adrenalin und Adrenalon*. (Vgl. FRÖHLICH u. LOEWI, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 159; C. 1910. I. 941.) Blutdruckverss. an Katzen u. Kaninchen nach Schleimhautpinselung oder intravenöser Injektion. Wie Cocain wirken auch Novocain u. Alypin sensibilisierend auf Adrenalin u. Adrenalon. Cocain u. Alypin wirken nicht nur nach intravenöser Injektion, sondern auch durch Resorption von der Schleimhautoberfläche derart, u. zwar schon nach kurzer Zeit. Die Einw. auf Adrenalon ist nicht so konstant wie die auf Adrenalin u. meist bedeutend schwächer. Deshalb u. wegen seiner geringeren Giftigkeit ist Adrenalon dem Adrenalin an den oberen Luftwegen vorzuziehen. Häufigeres Pinseln mit Cocain hebt den Unterschied zwischen Adrenalin- u. Adrenalonwrkg. vor u. nach Cocainisierung auf, entweder durch vermehrte Resistenz oder langanhaltende Sensibilisierung, so daß eine weitere Steigerung des Blutdruckes nicht mehr eintritt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 112—16. 1923. Wien, Univ.) WOLFF.

Agnes Tappolet, *Zur Herzwirkung der Gallensäuren*. Bei Zusatz von *Na-Desoxycholat* zu sauren Gemischen von prim. u. sekund. Phosphaten bildet sich ein Gel, um so schneller, je größer die $[H^+]$ des Gemisches ist. Vf. bringt diesen Befund in Verbindung mit dem V. von Desoxycholsäure in Gallensteinen, ferner mit ihrer Herzwrkg., die durch Na-Phosphat abgeschwächt, durch Ca unterstützt wird, genau wie diejenige der Digitalis. (Schweiz. med. Wchschr. 52. 1210—11. 1922. Basel, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 85. 1923. Ref. KOCHMANN.) SPIEGEL.

Tomosabura Ogata, Matsuzo Ishibashi, Shintaro Kawakita und Yuji Shibata, *Experimentelle Untersuchungen über die Chemotherapie von Sarkom*. I. Mitteilung. Bei verschiedenen komplexen Co-Salzen zeigten sich bei Ratten- u. Kaninchensarkom am wirksamsten die *Oxalatodinitrodiaminokobaltiate*, $Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4$, u. ihre Isomeren, ferner *Purpureokobaltchlorid*, $[Co(NH_3)_2Cl]Cl_2$, die meisten übrigen wirkten schwach oder gar nicht. Die Wrkgg. traten nur nach subcutaner, nicht nach intravenöser Zufuhr ein. (Transact. of the Japanese pathol. soc. 11. 170—79. 1921. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 144. 1923. Ref. SCHNITZER.) SPIEGEL.

Hans Hummel, *Studien über Acidose und Alkalose*. Beim Kaltblüter wirken Ca entziehende, bezw. verdrängende Gifte (*Oxalsäure*, *Guanidincarbonat*) im acidot.

Zustände weniger giftig als im alkalot., was einer „reversiblen physiolog.-chem. Änderung der Körperzellen“ zugeschrieben wird. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 24. 553—62; Ber. ges. Physiol. 20. 301. 1923 Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

A. Korff-Petersen und G. Joachimoglu, *Kohlenoxyd und seine Gefahren*. Zusammenfassende Übersicht über die Frage der CO-Vergiftungen. (Gesundheitsingenieur 46. 369—70. 1923. Berlin.) SPLITTGERBER.

George R. Minot und Lawrence W. Smith, *Das Blut bei der Tetrachloräthanvergiftung*. Als erste Anzeichen der Vergiftungen, die bei Arbeitern in Kunstseidefabriken beobachtet wurden, zeigten sich im Blute Vermehrung der großen einkernigen Zellen, Auftreten von unreifen Zellen dieser Art, leichte Steigerung der Gesamtleukocytenzahl, fortschreitende leichte Anämie u. Vermehrung der Blutplättchen. Die Vermehrung der großen Einkernigen um ca. 12% kann schon vor Auftreten klin. Symptome bestehen. (Transact. of the assoc. of American physicians 36. 341—60. 1921. Boston, Massachusetts Gen. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 21. 148 bis 149. 1923. Ref. STRASSMANN.) SPIEGEL.

Heinrich Herfarth, *Tierexperimentelle Versuche mit Schlangengiften*. Zugleich ein Beitrag zur Virulenzsteigerung von Mäusetumoren. Impfungen mit Kreuzottergift waren bei Mäusen u. Ratten auf den Verlauf von akuten u. chron. Infektionen ohne Einfluß. Verss., Tumoren bei diesen Tierarten durch Impfung mit Schlangengift nach der Transplantation oder vorher zu bekämpfen, verliefen negativ. In einem Falle mit Kreuzottergift u. mit Kobragift entwickelten sich die Tumoren bei den vorbehandelten Mäusen sogar etwas schneller, wohl infolge Herabsetzung der Widerstandsfähigkeit. (BRUNS' Beitr. z. klin. Chirurgie 120. 397—402. Breslau, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 160. 1923. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. Baldrianpräparate. I. (Vgl. Pharm. Zentralhalle 64. 353; C. 1923. IV. 514.) Die Anwendung, Wrkg. u. Ersatzprodd. des Baldrians werden besprochen. II. Extractum Valerianae fluidum (Baldrianwurzelfluidextrakt). I. Verdrängungsf. 3 Teile A., 7 Teile W., D.¹⁰ 1,044—1,070, Extrakt 20,25—20,90%, Asche 1,40%. Klar, dunkelbraun, Geruch mild, Geschmack arom., würzig, später bitterlich; klar mischbar mit W., mit A. Trübung, mit FeCl₃ braungrün, tintig, Nd.; mit Gerbsäure Nd. — II. Verdrängungsf. 7 Teile A., 3 Teile W., D.¹⁰ 0,972—1,044, Extrakt 19,00—20,25%, Asche 1,30%. Baldriansäuregeruch stärker, Geschmack brennend, scharf, campherartig. III. Extractum Valerianae aquosum (wss. Baldrianfluidextrakt). D.¹⁰ 1,06, Extrakt 20,5%. Geschmack besser wie I. u. II. Zur Konservierung sind je 5% A. u. Glycerin zuzusetzen. Erhöhung des A.-Gehaltes beeinflusst die Extraktsubstanz nicht wesentlich. — Die Frage der zweckmäßigen Darst. der Baldriantinktur wird erörtert; der Extraktgehalt soll ca. 1/8 von dem des Fluidextrakts betragen. (Pharm. Zentralhalle 64. 447—52. München-Schwabing) DR.

John C. Krantz jr., *Adsorption von Alkaloiden aus den Elixieren des National Formulary*. Die Verss. ergaben, daß weder Kieselsäuregel, noch Talk Alkaloidsalze aus dem Eisen-Chinin-Strychninelixier oder aus dem Chinaalkaloidelixier adsorbieren. Außerdem ist die Anwendung von Filtrierhilfestoffen überhaupt unnötig, da die Elixiere außerordentlich klar bei einmaligem Filtrieren durch Papier erhalten werden können. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 864—65. 1923. Univ. of Maryland.) DIETZE.

P. Casparis, *Über einen im Handel befindlichen falschen Aconit*. Die in Amerika beanstandete Droge war anatom. u. u. M. der offizinellen Droge von Aconitum Napellus äußerst ähnlich. Es konnte nicht sicher ermittelt werden,

durch welche Rk. dieser falsche Akonit vom offizinellen unterschieden werden kann, u. ob er ident. mit dem von MAKOSHI untersuchten kleinen japan. Akonit, den Bushiknollen, ist. Das daraus isolierte Alkaloid war aber krystallin., also mit dem Jesaconitin MAKOSHIS nicht ident.; es zeigte ziemlich denselben F. wie Napellus-Aconitin (197°), ein Gemisch schmolz aber stets 3—5° tiefer. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 3—6. 15—17. Basel.)

DIETZE.

John Grönberg, *Studien über die Wertabnahme der Digitalis*. Vf. bestätigt frühere Angaben, daß eine mehr als 1,5% W. enthaltende Droge in kurzer Zeit fast wertlos wird; Aufbewahrung in vor Luft, Licht u. Feuchtigkeit geschützten Behältern ist unbedingt vorzuschreiben. Als Testpräparat wurde nicht das sehr wechselnde Digitalisinfus nach FOCKE angewendet, sondern Erythrophleinsulfat MERCK. (Pharm. Zentralhalle 64. 403—6. 1923. Helsingfors [Finnl.] Univ.)

C. P. Kimball, R. S. Allen und H. A. Piper, *Fällungsreaktionen des Insulins*. In gebrauchsfertigen wss. Insulinlsg. gaben CH_3O u. Essigester keinen Nd.; Ä , PAe., Toluol, Xylol, Chlf., CdCl_2 , Phosphorwolfram- u. molybdänsäure, Gerbsäure, MgSO_4 u. Na_2SO_4 zerstörten die Wrkg. sowohl von Nd. als von Filtrat. Absol. A. gab nahezu insulinfreien Nd., fast alles Insulin im Filtrat. Fällung des Insulins gaben $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\frac{1}{2}$ -Sättigung), Aceton, CCl_4 , CO_2H , Methyl-, Isopropyl-, n. Propyl-, n. Butyl-, n. Capryl- u. Amylalkohol. Der Acetonnd., bei $\text{pH} = 5,8$ erzeugt, ist am wirksamsten u. am ärmsten an N. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 414—16. 1923. Rochester [N. Y.], Univ. of Rochester; Ber. ges. Physiol. 21. 59. Ref. LESSER.)

SPIEGEL.

Donald T. Fraser, *Weiße Mäuse und die Auswertung des Insulins*. Vorläufige Mitteilung. Es werden die Bedingungen mitgeteilt, unter denen weiße Mäuse zur Best. der Wertigkeit von Insulinpräparaten benutzt werden können. (Journ. of laborat. and clin. med. 8. 425—28. 1923. Toronto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 58. Ref. LESSER.)

SPIEGEL.

H. A. Piper, H. A. Mattill und John R. Murlin, *Weitere Beobachtungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Insulin*. Als beste Extraktionsmethode fanden Vf. diejenige mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl u. Neutralisation des Extraktes mit NaOH bis $\text{pH} = 5,0$ bis 5,7. Zur Konservierung am geeignetsten ist Lsg. von $\text{pH} = 5,7$ mit Trikesol. Der eiweißfreie letzte Extrakt kann pasteurisiert werden. Erhitzen auf $80^\circ \frac{1}{2}$ Stde. steigert die Wirksamkeit des Extraktes bei $\text{pH} 6,2—7$, verringert sie bei $\text{pH} 4,4—5,7$, besonders, falls dabei Koagulation stattfindet. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 413—14. 1923. Rochester [N. Y.], Univ. of Rochester; Ber. ges. Physiol. 21. 58—59. Ref. LESSER.)

SPIEGEL.

N. C. Panlesco, *Einige chemische und physikalische Reaktionen, um den wässerigen Extrakt des Pankreas von überschüssigen Eiweißstoffen zu befreien*. Ohne Beeinträchtigung des gegen Hyperglykämie wirksamen Prinzips können wss. Pankreasextrakte durch Fällung mit A. oder durch Ansäuern mit 10%ig. HCl u. nachfolgenden Zusatz von NaOH bis zu beinahe neutraler Rk. enteiweißt werden. Im zweiten Falle enthält das Filtrat noch Eiweiß. Erhitzen auf $70—100^\circ$ zerstörte das als „Pancreine“ bezeichnete wirksame Prinzip. (Arch. internat. de physiol. 21. 71—85. 1923; Ber. ges. Physiol. 21. 57—58. Ref. LESSER.)

SPIEGEL.

H. D. Clough und J. R. Murlin, *Verhältnismäßige Mengen von Insulin bei Extraktion und bei Perfusion des Pankreas*. Die dreifache Menge Insulin wie bei Extraktion, dabei in ziemlich konz. u. eiweißarmer Lsg. erhält man bei Durchströmung von Pankreas mit 0,2%ig. HCl bei $37—45^\circ$ unter 125 mm Druck während 1 Stde. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 417—18. Rochester [N. Y.], Univ. of Rochester; Ber. ges. Physiol. 21. 58. Ref. LESSER.)

SPIEGEL.

Bernard E. Read, *Fette Öle der Chaulmoograsäurereihe. Vergleichung der Vorsüße des Chaulmoograöles B. P. und des Hydnocarpusöles J. P.* Das Öl der

Samen von *Taraktogenos Kurzii* King. heißt im Handel Chaulmoograöl, in der Pharmakopöe *Oleum Chaulmoograe* B. P., das Öl von *Hydnocarpus anthelmintica* im Handel Lukraboöl, in der Pharmakopöe *Oleum Hydnocarpace* J. P., das Öl von *Hydnocarpus Wightiana* im Handel *Hydnocarpusöl*; es ist nicht officinell. Chaulmoograöl hat: F. 22°, D²⁴ 0,951, $\alpha + 52^\circ$, Jodzahl 103,2; *Hydnocarpusöl* (J. P.) vom chines. Markt: F. 23–24°, D²⁵ 0,946, $\alpha + 51,4^\circ$, nach dem Filtrieren + 54,5°, Jodzahl 85,8; vom ind. Markt: F. 24°, D²⁵ 0,953, $\alpha + 52,5^\circ$, Jodzahl 86,4; nach J. P.: F. 22–23°, D¹⁵ 0,95–0,96, Jodzahl 80–90; das Öl von *Hydnocarpus Wightiana*: F. 22°, D¹⁵ 0,958, $\alpha + 57,7^\circ$, Jodzahl 101,3. *Hydnocarpusöl* J. P. hat zweifellos einen höheren Gehalt an therapeut. akt. Säuren u. einen geringeren Gehalt an unerwünschten Fettsäuren; auch ist die Ausbeute an wirksamen Äthylestern etwas größer. Drehung u. Jodzahl begünstigen ebenfalls die Anwendung von *Hydnocarpusöl*. (*Pharmaceutical Journ.* 111. 412–14. 1923. Peking, Union Med. Coll.)

DIETZE.

Conrad Stich, *Aus der pharmazeutischen Werkstätte. Lipoidlösliche Alkaloide in Ampullen.* Alkaloidcarbonate, deren allmählich abgespaltene freie Base lipoidl. wird, sind wirksamer als die Salzsgg. Es werden Beobachtungen bei der Sterilisation von Alkaloidsagg. unter Zugabe von NaHCO₃ mitgeteilt. 1. *Atropin.* Atropin. sulfur. 0,1, NaHCO₃ 0,03, NaCl 0,04, Aqu. dest. ad 10,0; vor dem Einfüllen nicht gekocht oder gekocht: haltbar beim Sterilisieren (20 Min. bei 100°). 2. *Morphium.* Morph. hydrochl. 0,1, NaHCO₃ 0,03, NaCl 0,04, Aqu. dest. ad 10,0; vor dem Einfüllen nicht gekocht: schwacher, gekocht: starker Nd., beim Sterilisieren bestehen bleibend. 3. *Strophanthin.* Strophanthin. 0,1 (0,01), NaHCO₃, NaCl u. W. wie bei 1 u. 2; nicht gekocht oder gekocht: haltbar beim Sterilisieren. — 4. *Novocain.* Novocain 1,0, NaHCO₃ 0,25, NaCl 0,35, Aqu. dest. ad 10,0; nicht gekocht: haltbar, gekocht: Nd. 5. *Cocain.* Cocain hydrochl. 0,1, NaHCO₃, NaCl u. Aqu. dest. wie bei 1 u. 2; nicht gekocht: haltbar; gekocht: starke Trübung, geht beim Erkalten in Lsg. Nach 1 Stde. Nd. von Krystallen, geht beim Erhitzen der geschlossenen Ampulle nicht in Lsg., nach 1–2 Tagen Lsg. 5%ig. Cocainlsgg. (u. stärkere) geben Nd., der beim Erhitzen der Ampulle in Lsg. geht. Zers. wird vermutet. (*Pharm. Zentralhalle* 65. 1–2. Leipzig.)

DIETZE.

Sudhamoy Ghosh, *Ein neues Verfahren zur Erzielung wasserlöslicher Glucoside aus Pflanzen in reinem Zustande.* An Stelle des Verf. mit Pb-Acetat usw., bei dem häufig Zerss. vorkommen, wendete Vf. zum Abscheiden des Glucosids aus der Rinde von *Terminalia Arjuna*, einem ind. Herzmittel, folgendes Verf. an: Gepulverte Mischung von PbCl₂ (10% der Rinde) u. PbO (1/3 des PbCl₂) schüttet man in das wss. Extrakt der Rinde u. leitet 5–10 Min. unter kräftigem Rühren Dampf durch; die Lsg. neutralisiert man mit 10%ig. Lsg. von Na₂CO₃ u. filtriert nach dem Abkühlen an der Wasserpumpe. Das meiste Pb fällt als Carbonat aus, das wenige zurückbleibende kann mit H₂S leicht entfernt werden. Die Ggw. von PbO erniedrigt die Säurewrkg. des PbCl₂ u. vermindert die Möglichkeit der Hydrolyse des Glucosids. Die Lsg. gibt beim Verdampfen ein weit reineres Prod. als mit Pb-Acetat, u. die Ggw. von NaCl stört die pharmakol. Wrkg. nicht. NaCl kann auch leicht durch Umkrystallisieren aus A. entfernt werden. (*Journ. Amer. Pharm. Assoc.* 12. 1080–81. 1923. Calcutta, School of trop. Med. and Hyg.)

DIETZE.

W. Pfeiler, *Sedimentierflasche zur Aufbewahrung von präzipitierenden Seren bezw. anderen klaren Flüssigkeiten.* In den Hals einer Flasche ohne Boden ist ein 5 cm fassender Einsatz eingeschmolzen, dessen Wände glatt nach unten verlaufen, ca. 1/3 cm vor dem Bogen leicht abgetragen nach innen abbrechen u. in einer halbkugligen Vertiefung enden. In dieser sammeln sich alle Sedimente aus Extrakten, Seren usw., u. man kann mit gewöhnlichen Pipetten die klare Fl. ent-

nehmen, ohne Aufwirbeln des Sediments befürchten zu müssen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 143—44. 1923. Jena.)

SPIEGEL.

Wh., *Neue Arzneimittel, Spezialitäten usw.* *Anticon-Sauerstofftabletten*, im wesentlichen NaHCO_3 , HBO_3 , unl. Silicat, organ. Säure, Gummi arabic. u. etwas Saponin; akt. O_2 nicht nachweisbar. — *Dolomo-Cachets*, Chinin, Pyramidon, Coffein, Phenacetin. — *Fingerspitzenverband*, Dermatopolster mit Klebstreifen. — *Frauentee*, Werners, Ehrenpreiskraut. — *Jodograph*, feste Jodtinktur, 5—10% Jod in Menthol. — *Menagol*, Dr. Scheffers, gegen Menstruationsbeschwerden, Petersilienwurzelpulver. — *Nefi*, Chinosol, Glycerin u. Geraniumöl enthaltende Gallerte, Prophylacticum. — *Voicetablets* (PARKE, DAVIS & Co.), 150 mg KClO_3 , 150 mg Borax u. 0,65 mg Cocain. hydrochloric. — 1882, 10%ig. Lsg. eines Arsenobenzolderiv., zu Einspritzungen (12—15 ccm) bei Rückfall- u. Malariafieber. — *Dulmin*, Enthaarungsmittel, SrS , ZnO , CaS u. Bolus. — *Pinguin*, Schwarzwälder Hustentropfen, nach KRAFFT wss.-alkoh. Auszug aus Flor. Arnicae, Fruct. Anisi stell., Fruct. Anisi u. Rad. Pimpin. — *Rodon*, Hühneraugenmittel, Lsg. von Salicylsäure in Kollodium. — *Sabotin*, früher *Arsenoferrin* (Pharmakon A.-G., Frankfurt a. M.) As-Fe-Zubereitung für Pferde. — *Vermithan*, CCl_4 u. Isobornylacetat in Gelatine kapseln, gegen Würmer der Haustiere. (Pharm. Monatsh. 4. 175—82. 197—98. 1923.)

DIETZE.

Leonard A. Seltzer, *Gelbes Wachs als wertvolles Hilfsmittel in der Pharmazie*. Ein mit gelbem Wachs bereitetes Unguentum simplex gibt mit AgNO_3 u. Perubalsam ein viel gleichmäßigeres u. besseres Prod. als ein mit weißem Wachs dargestelltes. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 869. 1923.)

DIETZE.

K. G. Dernby, *Über die Desinfektionswirkung der Chinaalkaloide*. Nach Vf. erklärt sich die im Vergleich zur Desinfektionswrkg. in vitro geringe Wirksamkeit von *Optochin*, *Eucupin* u. *Vusin* in vivo durch deren geringe Löslichkeit u. geringe Giftigkeit bei der $[\text{H}^+]$ des Körpers, da nicht die Alkaloidionen, sondern die undissoziierten Basen giftig wirken. (Hygiea 85. 1—5. 1923. Stockholm, Staatl. bakteriolog. Lab.; Ber. ges. Physiol. 20. 229. Ref. ZDANSKY.)

SPIEGEL.

Thomann, *Neuere chlorhaltige Antiseptica*. Besprechung der zur Wundbehandlung empfohlenen Mittel *Caporit* (Roh- u. Fein-Caporit, Caporit-Streupulver u. -Wundsalbe; Fein-Caporit wird trotz sorgfältigster Packung feucht u. geht im Cl_2 -Gehalt zurück), *Magnocid* u. *Pantosept*. Letzteres wirkt zuverlässig, ist leicht anwendbar, l. in W., gut haltbar, fast völlig geruchlos u. besitzt geringe Giftigkeit. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 569—73. 1923.)

DIETZE.

Johann A. Wülfing, *Chemische Fabrik, Berlin, Herstellung wasserlöslicher, haltbarer, Acetylsalicylsäure enthaltender Präparate*, dad. gek., daß Acetylsalicylsäure mit Carbonaten, Hydroxyden oder Oxyden der nicht giftigen Erdalkalien in etwa äquivalentem Verhältnisse gemischt u. nötigenfalls zu Tabletten gepreßt werden. — Z. B. zeigen Tabletten aus einem Gemisch von Acetylsalicylsäure mit MgCO_3 , auch in feuchtwarmem (trop) Klima aufbewahrt, keine Zers. In W. sind sie in kurzer Zeit klar l. Die entsprechenden Mischungen mit CaCO_3 oder MgO lösen sich etwas langsamer, schneller bei Körpertemp. (D. R. P. 375181 Kl. 30h vom 21/10. 1921, ausg. 8/5. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von Streupulvern*, dad. gek., daß als Grundlage *Carbamid* Verwendung findet. — Harnstoff ist, staubfein gepulvert, osmot. indifferent, l., gegenüber dem Gewebe harmlos u. als körpereigener Stoff ungiftig u. ohne Reizwrkg., so daß er als Grundlage für Streupulver zur Behandlung selbst größerer nässender Wunden dienen kann. Man mischt das für die Behandlung vorgesehene Arzneimittel, wie Isoktylhydrocuprein, H_3BO_3 , p-Aminobenzoessäureäthylester, für sich oder zusammen mit Wismutsubgallat, o-Dioxyphenyläthanolmethylamin, m-Amino-p-oxybenzoessäure-

methylester zusammen mit H_2BO_3 , Isoamylhydrocuprein oder 2 Äthoxy-6,9-diamino-acridin, mit dem Harnstoff in staubfeiner Form. (D. R. P. 381292 Kl. 30h vom 18/11. 1921, ausg. 18/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Hans Passow, Glückstadt, *Herstellung von Zahnwurzelfüllungen*, 1. darin bestehend, daß man Eiweißstoffe in neutraler, alkal. oder saurer Lsg. mit CH_2O Lsg. versetzt. — 2. darin bestehend, daß man Casein in Lsg. mit CH_2O -Lsg. versetzt, zu dem Gemisch eine wss. Albuminlg. hinzufügt u. innig mischt. — Z. B. wird eine Suspension von gepulvertem Casein in Milchsäure bis zur klaren Lsg. erwärmt, mit ca. 40%ig. CH_2O -Lsg. versetzt, gut durchgeschüttelt u. eine wss. Albuminlg. dazugegeben. Nach Durchmischung wird die Fl. in die engen Wurzelkanäle eingeführt, woselbst die Härtung erfolgt. Die M. läßt sich leicht aus der Wurzel wieder entfernen, ruft keine Verfärbung des Zahnes hervor, ist gegen Bakterien u. Körpersäfte widerstandsfähig, hat antisept. Wrkg. u. bewirkt einen guten Randverschluß an die Kanalwänden der Wurzeln. (D. R. P. 373988 Kl. 30h vom 23/4. 1922, ausg. 18/4. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

—, *Apparatur für Mikro-Ultrafiltration unter Druck, nach Thiessen*. Beschreibung u. Abbildung des von der Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten G. m. b. H. in den Handel gebrachten App., der zur Ultrafiltration kleiner Mengen geeignet ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 76.)

A. R. F. HESSE.

Carl J. Cori, *Luftwasserpumpe mit Filter*. Die Vorr. dient zur Beseitigung von Tribungen in Aquarien. Das Auslaufrohr der Luftleitung wird am unteren Ende U-förmig gebogen u. mit einem Luftverteiler versehen. Über diesen kommt die glockenförmige Erweiterung eines Trichterrohres (Steigrohres), dessen oberes Ende gleichfalls U-förmig umgebogen ist u. das durch den Luftstrom mitgerissene W. auf ein Filter (mit 2 Stück feinwebiger Leinwand oder Baumwollstoff überzogenen Rahmen) fallen läßt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 163—65. Prag, Dtsch. Univ.)

SPIEGEL.

G. Landesen, *Ein zweckmäßiger Ersatz für Schliffe in der Vakuumtechnik*. Gasdichte Verbindungen von Röhren, wie sie von ANTROPOFF (vgl. S. 363) beschrieben worden sind, sind vom Vf. mehrfach mit Siegelack oder Mendelejew-Kitt als Sperrstoff (vgl. Schriften der Naturforscher-Ges. bei der Univ. Dorpat 14. 41) hergestellt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 183. Dorpat, Univ.)

JOSEPHY.

—, *Sartorius-Mikrowage*. Beschreibung u. Abbildung der Neukonstruktion mit besonders leichtem durch Al-Kasten geschütztem Wagebalken, Einrichtung zur Korrektur der Nullpunktsverlagerungen, Beleuchtung mit diffusum Licht (Wärmestrahlen werden abgefangen). Wägungen sind auf $\pm 3 \times 10^{-8}$ mg mit Sicherheit reproduzierbar. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 77—78. Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten.)

A. R. F. HESSE.

Alexander Lowy und Alfred R. Ebberts, *Eine elektrolytische Zelle mit Kugeln und Rührwerk*. Beschrieben wird eine Zelle, enthaltend einen Flügelrührer u. Glaskugeln, die durch die gerührte Fl. in Bewegung versetzt werden. Vorteil dieser Anordnung ist, daß ein Zusammenballen suspendierter fester Körper verhindert wird. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1021. 1923 Pittsburgh.)

PIECK.

G. C. Heringa und B. S. ten Berge, *Eine Gelatinegefrierschnittmethode für die Anfertigung mikroskopischer Präparate*. Ausführliche Beschreibung des schon früher (HERINGA, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 1952; C. 1923. II. 216) erwähnten Verf. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 166—77. Utrecht.)

SPIEGEL.

E. Barta, *Über die Ausschaltung des absoluten Alkohols bei der Einbettung*. Einbettung mittels Carbol-Alkohol. Während sonst nicht ganz wasserfreier A. mit

Xylol oder Bzl. Trübung gibt u. somit zur Einbettung nicht zu brauchen ist, fällt der Übelstand bei 95% A. fort, wenn dieser sowohl als das Xylol (eventuell auch nur dieses) bezw. das Bzl. 3% Carbonsäure enthält. Es werden Vorschriften für Ausführung des Verf. gegeben. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 142—47. Budapest, Anatom. Inst. Nr. 2.)

SPIEGEL.

Josef Kissler, *Über die Brauchbarkeit Bechers neuer Kernfärbungen nach Beobachtungen an pflanzlichen Objekten*. BECHER („Untersuchungen über Echtfärbung der Zellkerne mit künstlichen Beizenfarbstoffen u. die Theorie des histologischen Färbeprozesses mit gelösten Lacken“, Berlin 1921) hat die Verwendung von Farbstoffen in Kombination mit lackbildenden Metallsalzen empfohlen. Vf. prüfte eine Reihe der betreffenden Kombinationen an verschiedenen pflanzlichen Objekten nach verschiedenartiger Vorbehandlung. Er gelangt zu folgender Einteilung: I. Vollwertige Färbungen, durch Schärfe u. Reinheit ausgezeichnet: *Säurealizarinblau-Al-Sulfat*, *Gallaminblau-Borax-Borsäure*, *Gallocyanin-Eisenalaun* oder *Chromalaun*, *Naphthopurpurin-Eisenalaun* oder $AlCl_3$, *Naphthazarin- $AlCl_3$* , *Alizarinbordeaux- $AlCl_3$* , *Alizarincyanin R.R- $AlCl_3$* oder $Fe_2(SO_4)_3$ oder Borax-Borsäure, *Alizarincyanin G extra- $AlCl_3$* , *Gallein-Kalialaun*. — II. Genügend kräftige Kernfärbung, aber starke Mitfärbung des Plasmas, geeignet für plasmaärmere Zellen: *Alizarinbordeaux-Borax-Borsäure*, *Anthracenblau-Chromalaun* oder *Al-Sulfat* oder *Borax-Borsäure*, *Alizarindunkelgrün-Borax-Borsäure* oder $AlCl_3$, *Cölestinblau-Chromalaun*. — III. Reine, aber noch zu schwache Kernfärbungen: *Gallaminblau-Chromalaun* oder *Kalialaun*, *Alizarincyanin-Chromalaun*, *Alizarincyanin G extra- $Fe_2(SO_4)_3$* , *Purpurin- $Al_2(SO_4)_3$* oder $AlCl_3$, *Naphthopurpurin-Cbromalaun*, *Naphthazarin- $Al_2(SO_4)_3$* oder *Eisenalaun*, *Alizarinbordeaux-Chromalaun*, *Alizaringranat-Eisenalaun*, *Gallein- $AlCl_3$* . — IV. Unbrauchbar wegen zu starker Mitfärbung des Plasmas oder zu schwacher Tönung: *Resoflavin-Chromalaun*, *Naphthopurpurin*, *Naphthazarin* u. *Gallein* + *Borax-Borsäure*, *Alizarincyanin G extra-Chromalaun*, *Cölestinblau- $AlCl_3$* oder *W.* — Die in Borax-Borsäure gefärbten Objekte haben Tendenz zu Aufkräuselung u. Loslösung. — Mitfärbung von Cuticula u. Cuticularschichten wurde nie beobachtet. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 115—41. Wien, Univ.)

SPIEGEL.

W. P. Semenow, *Über ein neues Färbungsverfahren der Tuberkelbacillen im Sputum*. Das fixierte Präparat wird mit 1% ig. wss. Lsg. von Dahlia oder Carboldahlia (Mischung von 10 ccm 10% ig. filtrierter Lsg. von Dahlia u. 100 ccm 2% ig. Carbonsäurelsg.) zum Sieden erwärmt, nach Abkühlen u. Abgießen der Farblsg. mit *W.* gespült, in 10% ig. alkoh. Lsg. von H_2SO_4 entfärbt u. 10 Sek. mit 0,5% ig. filtrierter Aurantialsg. gegengefärbt. Das Verf. soll mehr Tuberkelbacillen zur Anschauung bringen als andere, läßt auch eine an die Muehschen Körner erinnernde Körnung erkennen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 140—43. 1923. St. Petersburg, Klin. Inst. f. ärztl. Fortb.)

SPIEGEL.

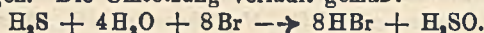
Stefan Rusznyák, *Bemerkungen über die Nephelometrie von Eiweißlösungen*. Polemik gegen die an der Methode (Biochem. Ztschr. 141. 479; C. 1924. I. 367) von RONA u. KLEINMANN geübten Kritik (Biochem. Ztschr. 140. 461; C. 1924. I. 79.) Die Methode ist brauchbar. (Biochem. Ztschr. 144. 147—48. Budapest, Univ.)

WOLFF.

K. Bürker, *Ein neuer Colorimeter mit symmetrischem Strahlengang*. Der von E. LEITZ (Wetzlar) hergestellte Apparat wurde auf einem Mikroskopstativ montiert; die von einer gleichmäßigen Lichtquelle kommenden Strahlen werden durch einen am Fuße des Stativs angebrachten Planspiegel in 2 Bündel geschieden, die nebeneinander 2 Eintauchbecher, 2 Eintauchröhren, 2 Glasgefäße u. den gemeinsamen s. Albrecht-Hüfnerschen Glaskörper durchlaufen, der die Lichtbündel so einander nähert, daß sie nur durch eine feine Linie getrennt im Gesichtsfelde erscheinen. Die Betrachtung geschieht mit einem Ramsdenschen Okular. Die Best.

wird ausführlich geschildert. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 427—29. 1923. Gießen, Univ.) DIETZE.

W. Manohot und F. Oberhauser, *Bromometrische Bestimmung von Ammoniak, schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff und Chromaten*. (Vgl. S. 938. 942.) Vff. ersetzen die früher beschriebenen jodometr. Bestst. durch bromometrische. — $\text{NH}_4\text{-Salze}$. 0,1—0,2-n. Br-Lsg. in 1-n. KBr wird mit dem Doppelten der theoret. erforderlichen Menge 0,5 n. NaOH-Lsg. versetzt u. das $\text{NH}_4\text{-Salz}$ zugefügt. Nach dem Umschwenken bis zur beendeten $\text{N}_2\text{-Entwicklung}$ wird mit HCl ausgesäuert, $\text{As}_2\text{O}_3\text{-Lsg.}$ im Überschuß zugefügt u. der Überschuß unter Verwendung von Indigo-carmin als Indicator zurücktitriert. — SO_3 , *Sulfite und Bisulfite*. Die Lsgg. bzw. die festen Salze werden unter die Oberfläche der Br-Salzsäure eingetragen u. das überschüssige Br zurücktitriert. Eine Konz.-Einschränkung wie bei der jodometr. Methode besteht nicht. — H_2S . Die Lsgg. werden wie bei der $\text{SO}_3\text{-Best.}$ in Br-Salzsäure eingetragen. Die Umsetzung verläuft gemäß:



Chromate werden in salzsaurer Lsg in Ggw. von HBr mit As_2O_3 im Überschuß behandelt u. dieser mit Br zurücktitriert. — *Pb-Salze* sowie andere Metalle, die unl. Chromate bilden, werden mit eingestellter $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Lsg.}$ umgesetzt, der Nd. filtriert, gewaschen u. das unverbrauchte Chromat bromometr. titriert. Auch kann PbCrO_4 filtriert in HCl gel. u. direkt titriert werden. — Organ. Substanzen wie *Phenol* lassen sich ebenfalls quantitativ bestimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 29—32. München, Techn. Hochschule.) K. LINDNER.

Leonor Michaelis und Kosaku Kakinuma, *Einige elektrometrische Eschungen mit Berücksichtigung der Ionenaktivität*. Auf Grund von Potentialmessungen mit Hilfe einer Standardacetatelektrode an reinen HCl- u. NaOH-Lsgg. gelangen Vff. zu dem Schluß, daß die Ionenaktivität (Bjerrum) von H^+ u. OH^- von Konz. $< n/30$ prakt. = 1 ist. Für Konz. $< n/100$ würden allerdings die Abweichungen von den theoret. Werten ziemlich merklich, was jedoch auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Der Wert von p_{k_w} bedarf daher keiner Korrektur. Er beträgt für 17° 14,13, für 18° 14,10°. Die Stellen der 2. Dezimalen sind unsicher, jedoch höchstens zu niedrig bestimmt. Im obigen Konz.-Bereich bewirkt Salzzusatz zu reinen HCl Lsgg. Zunahme von p_{H} u. zwar im Sinne der Ionenreihe $\text{Rb} > \text{K} > \text{Li}$, NaCl bewirkt in Konz. $> 0,5$ n. zugefügt eine Abnahme von p_{H} , d. h. die Ionenaktivität der H^+ wird > 1 , was dadurch erklärt wird, daß konz. NaCl-Lsgg. eine größere DE. haben als Wasser. Daher sind die elektrol. Lösungsdrucke der beiden Elektroden nicht mehr genau gleich. In sauren Pufferlsgg. von Na-Acetat u. -Phosphat verschwindet diese Sonderstellung des NaCl, in Lactatpuffern scheint die NaCl-Kurve die des RbCl u. KCl im Bereich niedriger Salzkonz. zu überkreuzen. — Der Einfluß von NaCl auf die H^+ -Aktivität in NaOH ist beträchtlich größer als der in HCl. (Biochem. Ztschr. 141. 394—409. 1923. Berlin, Vereinigte Fabr. f. Laboratoriumsbedarf.) OHLE.

F. Foerster und E. Grünert, *Über das Walter Hempelsche Verfahren zur Bestimmung des Heizwertes der Gase*. Mit diesem App. ist man in der Lage, kleine Gasmengen, wie man sie besonders bei Laboratoriumsarbeiten erhält, zu verbrennen. Der App. hat auch den Vorteil im Gegensatz zu dem Union-Calorimeter, daß Gase von hohem Heizwert in größeren Quantitäten verbrannt werden können, wodurch Fehler ausgeschaltet werden. (Brennstoffchemie 5. 1—5. 1924. Techn. Hochschule Dresden.) FRANCKENSTEIN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

J. H. Coste und E. R. Andrews, *Ein Fall, in dem Wincklers Mangano-verfahren der Bestimmung gelösten Sauerstoffs unzuverlässig ist*. In Lsgg. von

NH_4Cl der Konz. $M/2$ u. darüber erleidet das Verf. eine sehr beträchtliche Verzögerung. Gasometr. Bestst. gel. Gase nach WINCKLERS HCl -Calcitverf. zeigen, daß NH_4Cl ebenso wie NaCl die Löslichkeit der Gase der Luft in W. vermindern. Die von MAC ARTHUR (Journ. Physical Chem. 20. 495; C. 1921. III. 1223) bestimmten Löslichkeiten von O sind daher unrichtig. (Analyt 48. 543. 1923. Teddington.) RÜHLE.

A. Lassieur, *Elektrolytische Bestimmung des Antimons.* (Vgl. S. 501.) Bei Verss. über die elektroanalyt. Abscheidung des Sb aus der titrierten Lsg. von SbCl_3 in den Lsg. von Na_2S u. KCN wurde gefunden, daß bei Anwendung einer Pt-Kathode das Gewicht des Sb -Nd. regelmäßig zu groß ist. Dies wird auf die B. eines Sb -Hydrids zurückgeführt. Verhindert man die kathod. Abscheidung des H dadurch, daß man die Pt-Netzkathode elektrolyt. mit Hg überzieht u. das Kathodenpotential unterhalb eines bestimmten Wertes (bei dem benutzten App. etwa 1,3 V) hält, so scheidet sich das Sb aus einem Elektrolyten, welcher in 100 ccm 80 ccm der Lsg. von Na_2S von der D. 1,14 u. 5 g KCN enthält, quantitativ als schön grauer, festhaftender Nd. aus, der bei 100° getrocknet werden kann, ohne daß Hg entweicht. Bei Verwendung der titrierten Lsg. von Brechweinstein als Elektrolyt ergab sich, daß diese Verb. nachweisbare Mengen Pb enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 263—65. 1923.) BÖTTGER.

I. M. Kolthoff und E. I. A. Verzyl, *Die Genauigkeit der potentiometrischen Zinktitration mit Ferrocyanid.* (Vgl. KOLTHOFF, Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 425; C. 1922. IV. 1094.) Nochmalige Prüfung wegen des Einspruches von F. MÜLLER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 125; C. 1923. IV. 975). Es wurde großer Wert auf peinlichste Sauberkeit der verwandten Substanzen, wie K_4FeCy_6 , ZnSO_4 usw., gelegt, u. die Reinheit durch sorgfältige Analysen kontrolliert. Die Vf. zeigen, daß bei Best. des Zn in neutraler Lsg. bei Zimmertemp. u. ebenso bei 65° etwa 1% zu wenig Reagens gebunden wird. In schwefelsaurer Lsg. beträgt die Differenz nur noch 0,7%, bei Zugabe von K_2SO_4 sinkt sie bis auf 0,5%. Immerhin besteht ein zu früher Potentialsprung u. demgemäß wird zu wenig Reagens verbraucht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 132. 318—20. 1923. Utrecht, Univ.) REINICKE.

Raphael Ed. Liesegang, *Nachweis geringer Eisen- und Kupfermengen in Leinen, Papier oder tierischen Geweben.* Der lokalisierte Nachweis dieser Metalle ist erwünscht bei Unterss. über Bleichschäden, Flecken in photograph. Papieren usw. Vor den Blutlaugesalzproben muß das Metall oft durch Säuren erst aktiviert werden. Um hierbei nicht von der Eisenfreiheit der Säure abhängig zu sein, wird der vorher mit Ferro- oder Ferricyankalium getränkte Stoff Dämpfen von Essig- oder Salzsäure ausgesetzt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 14—15. Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

L. Cuny und G. Poirot, *Über die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Wismut.* Unter Anlehnung an das Verf. von AUBRY (Journ. Pharm. et Chim. [7] 25. 15; C. 1922. IV. 112) wird folgendes Verf. empfohlen: Man mißt in einem trockenen Reagensglase ab: 5 ccm Bi-Lsg. (25 ccm Mutterlösung [aus 2,23 g Bi_2O_3 in HNO_3 , 10% gel. zu 1 Liter], 175 ccm HNO_3 , 10% u. W. bis zu 1 Liter; 5 ccm = 0,25 mg Bi), 3 ccm 10% ig. Lsg. von Gummi arabicum, 1 ccm Chininlsg. (1 g Chininhydrat, 5 ccm HNO_3 , 10%, W. bis 100 ccm) u. 1 ccm KJ Lsg. 5%, u. schüttelt nach jedem Zusatz um. In einem anderen Reagensglase mißt man 5 ccm der zu prüfenden Lsg. ab, gibt Gummi, Chinin u. KJ zu, wie vorher, u. vergleicht die Färbungen. Störend sind: freie HCl , H_2SO_4 , Eg. , Nitrite, Salze von Ag , Hg , Pb , Sn , Sb , Cu , Cd u. Ferrisalze. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 215—23. 1923. Paris, Fac. de Pharm.) DIETZE.

Octavins Francis Lubatti, *Bestimmung von Zinn in Wolfram.* Eine Abänderung der Methode von Powell. Die vom Vf. angegebene Methode zur Best.

von Sn in Wolframerzen unterscheidet sich von der von POWELL (Journ. Soc. Chem. Ind. 37. T. 285; C. 1919. IV. 253) im wesentlichen dadurch, daß zur Zers. der Sn-Rückstände Zn-Dampf an Stelle von Na_2O_2 gebraucht wird. — Prinzip der Methode. Die W-Erze werden mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ unter B. von Kaliumwolframat geschmolzen. Die Schmelze wird mit Weinsäure behandelt, die W-Salze auflöst, aber keine Si- oder Sn-Verbb. Der Rückstand wird auf einem Filter gesammelt u. nach dem Veraschen desselben mit Zn u. ZnO gemischt u. in einem geeigneten Ofen zersetzt. Das zusammen mit Zn u. ZnO in metall. Zustand erhaltene Sn wird in mit Cl gesätt. HCl gelöst u. diese Lsg., nach Red. mit metall. Sb, mit Jod titriert. — Jeder kleine Schmelzofen, der Temp. bis 1000° widersteht, ist geeignet. — Die Jodlsg. wird gegen eine Sn-Lsg. wie folgt eingestellt: 0,2 g reines Sn werden in 50 ccm konz. HCl durch vorsichtiges Erwärmen gelöst u. die Lsg. nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm dieser Lsgg. (0,02 g Sn) werden mit 30 ccm konz. HCl behandelt, u. nach Verdünnung auf etwa 150 ccm mit 1 g KMnO_4 oxydiert; diese Lsg. wird mit der etwa $\frac{1}{100}$ -n. J-Lsg. nach Zugabe von 2 ccm Stärke titriert. — Arbeitsweise. Man schmilzt etwa 2 g des fein gepulverten u. gesiebten W-Erzes mit 7 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ im Quarztiegel, behandelt die abgekühlte Schmelze mit 5%ig. Weinsäure u. bringt die Lsg. auf etwa 200 ccm. Etwa in Lsg. gegangenes Sn wird mit H_2S gefällt u. Nd. u. Rückstand auf einem asche-freien Filter gesammelt, mit h. Weinsäure ausgewaschen, getrocknet u. gegläht. Der Glührückstand wird mit ZnO (etwa 0,5 g) u. 2 g Zinkfeile im gedeckten Porzellantiegel in einem geeigneten Öfchen 10 Min. lang auf etwa 1000° erhitzt, hierauf mit 50 ccm konz. HCl, der man 1 g KMnO_4 u. 10 g NaCl hinzufügt, vorsichtig erwärmt u. nach dem Auffüllen auf 150–200 ccm mit 10 g Sb-Pulver reduziert. Man erhitzt etwa 20 Min., fügt ein kleines Stückchen Marmor hinzu u. titriert nach dem Abkühlen rasch mit $\frac{1}{100}$ -n. J-Lsg. — Die Ergebnisse stimmen sehr nahe mit den nach POWELL'S Methode erhaltenen überein. Die Methode des Vfs. hat folgende Vorteile: 1. wird der Gebrauch des in warmem Klima schlecht haltbaren Na_2O_2 vermieden, 2. sind Zn u. ZnO billigere Reagenzien, 3. wird das Schmelzen in Fe-Tiegeln vermieden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1409–11. 1923. Hongkong, The Government Lab.)

MUGDAN.

Organische Substanzen.

Charles Herbert La Wall, *Die Ermittlung von Methanol in Gegenwart von Athanol*. Das Verf. der U. S. P. IX. ist genügend, wenn man die Fl. vor Zusatz der Fuchsin- SO_2 -Lsg. abkühlt. Vorzuziehen ist folgende Verbesserung: Man verd. den A. mit W., so daß die Fl. ca. 5 Vol.-% A. enthält, setzt zu 5 ccm dieses verd. A. in graduiertem Reagensglas von 20 ccm 5–6 Tropfen H_3PO_4 u. 2 ccm 3%ig. wss. KMnO_4 -Lsg., läßt 10 Min. stehen, setzt 1 ccm wss. 10%ig. Oxalsäurelsg. zu u. läßt stehen, bis die Fl. durchsichtig braun ist. Nun gibt man 5 ccm vorher verd., abgekühlte H_2SO_4 (aus 3 Vol. W. u. 1 Vol. H_2SO_4) u. darauf 5 ccm Fuchsin- SO_2 -Lsg. zu, mischt u. läßt 10 Min. stehen. Nach dieser Zeit darf die Fl. beim Betrachten gegen einen weißen Hintergrund keine ausgesprochen blaue oder violette Färbung zeigen (CH_3OH). Die Färbung kann man auf weißen Wollfäden, nach dem Verf. für Kohlenteerfarben, festlegen. Die Probe weist 1 Teil CH_3OH in 500 Tln. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ nach; bei kleineren Mengen muß man fraktionieren, so daß 1 ccm Fraktion 10 ccm Muster entspricht. Alsdann gelingt der Nachweis von 1 Teil CH_3OH in 10000 Teilen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. (Amer. Journ. Pharm. 95. 812–20. 1923.) DIETZE.

S. B. Phillips, *Bestimmung der Reinheit von Vanillin*. Es handelt sich hier um kristallisiertes Vanillin, nicht um Vanillin in Vanilleextrakt. Vf. erörtert die verschiedenen hierfür empfohlenen Verf. u. empfiehlt die maßanalyt. Best. (1), die gewichtsanalyt. Best. (2) u. die Best. der Methoxygruppe nach ZEISEL; die Best.

zu 1. beruht darauf, daß man das Anhydroderivat mit p-Toluidin bildet, dieses in kannter Menge NaOH löst u. den Überschuß an Alkali zurücktitriert, bis das Anhydroderivat beginnt auszufallen. Bei der Best. zu 2. fällt man das Vanillin als Semicarbazon u. wägt dieses. Die Verf. werden eingehend besprochen. In der anschließenden Besprechung bemerkt Burgess, daß die Best. von F. völlig genüge, um jede Verfälschung des Vanillins zu erkennen. (Analyst 48. 367—73. 1923.)

RÜHLE.

I. Bongault und R. Gros, *Neue analytische Anwendungen von Neflers Reagens*. — *Charakteristik der Ketone, Bestimmung der Aldehyde*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 5—11. 1922. — C. 1923. IV. 702.)

BEHLE.

Ergeron Charles Grey, *Die Auswertung der Reinheit verschiedener organischer Verbindungen mittels der Dichromatmethode*. Die früher vom Vf. angegebene Methode (Journ. Chem. Soc. London 105. 2204; C. 1914. II. 1470) leistet namentlich in Verb. mit der von MARTIN (Rev. intern. des falsific. 17. 48) gute Dienste, besonders zur Feststellung von Verunreinigungen. Bei *Bernsteinsäure* sind die Resultate aber ungenau. Unter Umständen ist diese Methode auch zur Best. zweier Alkohole im Gemisch oder zweier Säuren anwendbar. (Biochemical Journ. 17. 768—71. 1923 Cairo, Government Med. School.)

WOLFF.

Leslie J. Harris, *Die Titrierung von Amino- und Carboxylgruppen in Aminosäuren, Polypeptiden usw.* Teil IV.—VI. *Bestimmungen in Gegenwart von Formol und Alkohol*. (I.—III. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B. 95. 440; C. 1924. I. 435.) IV. Die Methoden von SÖRENSEN (Biochem. Ztschr. 7. 45; C. 1908. I. 143) u. von FOREMAN (Biochemical Journ. 14. 451; C. 1920. IV. 458), bei denen das Carboxyl nach Zusatz von CH_2O bezw. A. titriert wird, werden vom Standpunkte der Titrationstheorie erörtert. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß sie auf einer Erhöhung des Wertes von K_a um das ca. 1000-fache gegenüber dem Werte in rein wss. Lsg. beruhen. — V. Das Verf. von FOREMAN kann verbessert werden, indem man nur 80% des Gesamtvolumens an A. u. außerdem 5% neutralisiertes Formol der Aminosäurelösung zusetzt, die dann mit wss. $\frac{1}{10}$ -n. oder n. NaOH-Lsg. gegen Phenolphthalein titriert werden kann. Noch besser u. auch ohne Formolzusatz ausführbar ist das Verf., wenn mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lsg. unter Verwendung von Thymolphthalein bis zur Blaufärbung titriert wird. Hierbei reagieren sämtliche Säuregruppen mit Einschluß der gegen Phenolphthalein zu niedrige Werte ergebenden Aminosäuren u. von 24% der schwach sauren OH-Gruppe des Tyrosins. — VI. Nachdem die Lsg. so gegen Thymolphthalein neutralisiert ist, kann man Methylrot zufügen u. mit n. HCl bis zur Orangefärbung titrieren, wobei der Verbrauch annähernd äquivalent der Gesamtmenge der Aminogruppen ist. Dies beruht auf der Neutralität des Methylrots selbst in alkoh. Lsg. gegen Monoaminocarbonsäuren, die Mononatriumsalze von Glutamin- u. Asparaginsäure u. die Monochlorhydrate von Arginin u. Lysin. Im Arginin lassen sich ein NH_2 u. das CO_2H infolge niedriger K_1 u. K_2 -Werte nicht titrieren. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 95. 500—22. Cambridge, Biochem. Lab.)

SPIEGEL.

George E. Holm und Geo. R. Greenbank, *Quantitative Bestimmung von Tryptophan*. Als beste Methode zur quantitativen Best. von Tryptophan haben Vff. die colorimetr. Best. mittels *p-Dimethylaminobenzaldehyd* gefunden. Sie arbeiten mit kleinen Änderungen nach den Angaben, die HERZBERG (Biochem. Ztschr. 56. 256 [1915]) früher gemacht hat. Reines Tryptophan zur Herst. von Vergleichslsgg. wird am besten bei 25 oder 37° bei Ggw. von 20%ig. HCl mit einer Lsg. versetzt, die auf 1 Mol. Tryptophan 2 Mol. des Aldehyds enthält. Sobald das Maximum der Färbung erreicht ist, wird die Lsg. bei 25° oder niedrigeren Temp. aufbewahrt u. hält sich dann mehrere Tage konstant. Der Tryptophangehalt von Proteinen wird am besten bestimmt, wenn die Hydrolyse durch Enzyme bewirkt

wird. Die beste Reaktionstemp. ist 37°. Hydrolyse von Casein mittels 20%ig. HCl ergab einen Tryptophangehalt von 2,24%, Blutfibrin 5% u. Wittepepton 5,40%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1788—92. 1923. Washington, Agrikulturdepartement.) HABERLAND.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Caille und E. Viel, *Über ein neues Alkaloidreagens und die Darstellung der Jodstibinate dieser Körper in kristallisiertem Zustande*. Sb-Salze in leicht HCl-saurer Lsg. geben in Ggw. von KJ-Lsg. mit Chininsalzen einen amorphen gelben Nd., der noch bei Verd. des Sb 1 : 20000 merkbar ist, ebenso mit *Hordeinin, Cinchonin, Strychnin, Emetin, Spartein, Pilocarpin, Morphin, Veratrin, Atropin, Cocain, Koffein, Theobromin, Pyridin, Chinolin*. Umgekehrt kann man mit Hilfe eines entsprechend hergestellten Reagenses (Sb₂O₃ oder SbCl₃, 5 g, HCl [D. 1,123] 20 ccm, KJ 40 g in 100 ccm), indem man zu 4 ccm davon 1 ccm Lsg. des Alkaloids in HCl 1 : 5, dann einige Tropfen frisch hergestellter Lsg. von Na₂SO₃ bringt, die Alkaloide noch in großer Verd. (*Chinin* bis ca. 1 : 100000) nachweisen. Das Reagens fällt auch *aromat. Amine*, doch erhöht sich die Löslichkeit des Nd. mit der Vereinfachung des Mol., was sich bei den Fettaminen fortsetzt. *Antipyrin, Pyramidon, Hexamethylen-tetramin* fallen nur aus relativ konz. Lsgg. Bei Konz. unter 1 : 500 fallen prakt. nur noch Alkaloide aus. Die Ndd. sind dann durch Alkali zerlegbar, wobei die Alkaloide unverändert zurückgewonnen werden. Sie enthalten noch J u. Sb. Nach ähnlichen Methoden, wie sie FRANÇOIS u. BLANC (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1208. 33. 333; C. 1923. III. 231. 1167) für die Jodmercurate u. Jodbismutate benutzt haben, können auch die neuen Jodstibinate kristallin. gewonnen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1156—59. 1923.) SPIEGEL.

Caille und E. Viel, *Nachweis kleiner Mengen Antimon und Wismut in den biologischen Flüssigkeiten*. Die Herst. von Jodstibinaten (vgl. vorst. Ref.) der Alkaloide oder von Stoffen wie Antipyrin ermöglicht einen sehr empfindlichen Nachweis von Sb in Harn u. anderen biol. Fl., die blutfrei sein müssen. Nach Eindampfen u. Veraschen wird die Zerstörung der organ. Substanz durch Zusatz von einigen Tropfen rauchender HNO₃ vollendet, die Asche in verd. HCl gel. u. nach Filtration mit dem Reagens versetzt. Als solches dient, da Salze von Chinin usw. in Lsg. mit KJ nicht beständig sind, am besten ein Antipyrinreagens (1 g Antipyrin u. 2 g KJ in 30 ccm). Die Rk. kann auch mit Tropfen der Lsgg. zur mkr. Unters. angestellt werden. Beweisend für Sb ist nur goldgelber Nd. Mit Bi entsteht unter gleichen Bedingungen ziegelroter Nd., mit Hg gelblichweißer, mit Fe rostfarbener. Das Verf. ist für den Nachw. von Bi gleichfalls sehr empfindlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1759—61. 1923.) SPIEGEL.

K. Vestlén, *Über Blut als Saponinreagens*. Blut ist das beste der bekannten Saponinreagentien. Pferdeblut ist für die Hämolyse empfindlicher als die einander etwa gleichstehenden Rinder- u. Hammelblut, außerdem weist es einen geringeren Grad spontaner Hämolyse auf. Günstigste Temp. 37° für Hammel- u. Rinderblut, 37—42° für Pferdeblut. Die untere Grenze der hämolyt. Wirksamkeit von Gypsophilasaponin bei vollständiger (100%ig.) Hämolyse ist 1 : 50000, bei totaler (50%ig.) 1 : 125000, bei Spuren von Hämolyse, aber jedenfalls stärker als in den Kontrollen, 1 : 1000000. (Biochem. Ztschr. 144. 9—25. Vasa [Finnland].) WOLFF.

Hsien Wu, *Studien über Hämoglobin*. I. *Der Vorteil alkalischer Lösungen bei der colorimetrischen Bestimmung von Hämoglobin*. II. *Der Peroxydasegehalt des Blutes*. III. *Eine Ultramikromethode zur Bestimmung von Hämoglobin als einer Peroxydase*. IV. *Die Katalasewirkung von Hämoglobin und seiner Derivate*. I. Bei Ggw. von Methämoglobin ist Best. des Gesamthämoglobins nach PALMER nicht möglich, da jenes durch CO nicht angegriffen wird. Die Hämatinmethoden sind

auch verschiedenen Fehlern unterworfen, diese lassen sich beseitigen dadurch, daß man in alkal. Lsg. arbeitet, u. zwar durch Alkalisieren saurer Lsgg. Man schüttelt 1 ccm Blut mit 90 ccm W. u. 1 ccm konz. HCl, fügt nach 30—40 Min. 10 ccm 10%ig. NaOH-Lsg. zu u. füllt auf 100 ccm auf. Methämoglobinlsgg. stellt man her, indem man 1 ccm Blut mit 20 ccm 4%ig. NH_3 -Lsg. u. 0,25 ccm 4%ig. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. versetzt u. nach 30 Min. auf 100 ccm auffüllt. Durch Zusatz von 2,5 ccm 0,1%ig. KCN-Lsg. vor dem Auffüllen erhält man klare Lsgg. von Cyanmethämoglobin. Alle 3 Lsgg. sind für colorimetr. Zwecke gut geeignet.

II. Hämoglobinslg. besitzt genau die gleiche Peroxydasewrkg. wie Blut mit der gleichen Hämoglobinnmenge. Das auch vom Vf. bestätigte Nachlassen der Wrkg. bei Kochen des Blutes zwingt nicht, ein Ferment anzunehmen, da Hämoglobin in alkal. oder saurer Lsg. schnell in Globin u. Hämatin zers. wird, letzteres aber nur 70% der Peroxydasewrkg. des Hämoglobins besitzt.

III. Auf die Peroxydasewrkg. wird ein Verf. zur Best. des Hämoglobins begründet, das noch bei $\frac{1}{10.000}$ ccm Blut genaue Werte liefert. Es besteht in der colorimetr. Auswertung der Benzidinprobe. In 2 Röhren werden je 2 ccm mit Tierkohle entfärbter 2,5% Lsg. von Benzidin in Essigsäure 1:4, 1 ccm der zu untersuchenden Blutlsg. u. der Vergleichslsg. (10%ig. Blutlsg. 1:500 verd.) u. 1 ccm 3%ig. H_2O_2 -Lsg. gebracht, nach 15 Min. auf 25 ccm aufgefüllt u. verglichen.

IV. Alle Fe-haltigen Hämoglobinderiv. zers. H_2O_2 , das Fe-freie Hämostoporpyrin nicht. Die Katalasewrkg. des Hämatins ist in saurer oder neutraler Lsg. ziemlich schwach, wächst mit steigender Alkalinität bis zu einem Maximum in $\frac{1}{5}$ -n. Lauge, fällt dann wieder. 1 mg Hämatin kann in 5 Min. höchstens 57 ccm O_2 liefern, 1 ccm Blut 314 ccm. Bei Hämin in alkal. Lsg. kommt die Rk. innerhalb 15 Min. zum Stehen. CO-Hämoglobin wirkt so stark wie Oxyhämoglobin, Methämoglobin noch stärker. (Journ. of biochem. 2. 173—80. 181—87. 189—94. 195 bis 205. 1923. Peking, Union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 20. 448—49. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

Russell L. Haden, *Eine Modifikation der Folin-Wu Methode zur Herstellung von proteinfreien Blutfiltraten*. Man verd. 1 Vol. Blut mit 8 Voll. $\frac{1}{11}$ n. H_2SO_4 . Nach vollständigem Lackfarbigwerden wird 1 Vol. 10% Na-Wolframat-Lsg. hinzugefügt u. geschüttelt. Bei dieser Modifikation sind nur zwei Lsgg. erforderlich, die Filtration erfolgt schneller u. ist um 15% ergiebiger, u. endlich ist das Filtrat der neutralen Rk. näher. Die Resultate entsprechen denen der Originalmethode. (Journ. Biol. Chem. 56. 469—71. 1923. Kansas City.)

LEWIN.

B. K. Boom und M. M. G. Woensdregt, *Über eine praktische Mikrobestimmung von Glucose in Körperflüssigkeiten*. (Vgl. COHEN TERVAERT, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 65. II. 857; C. 1921. IV. 772.) Es handelt sich um eine Modifikation der von PONDER u. HOWIE angegebenen Methode zur Zuckerbest. in sehr kleinen Mengen Blut. Als n. Blutzuckerwert finden Vf. im ca. 1% im nüchternen Zustande, nach Probemahlzeit nicht mehr als 1,5% Glykosurie tritt nicht ein, wenn der Wert unter 1,65% blieb; stieg aber der Blutzuckergehalt über 1,7%, so fehlte die Glykosurie nie. Bei der chron. Nephritis können höhere Blutzuckerwerte ohne Glykosurie vorkommen, weil hier die Zuckerausscheidung erschwert ist. Der mittlere Zuckergehalt der Cerebrospinalfl. betrug 0,7%. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 867—71. 1923. Amsterdam.)

LEWIN.

J. Holló und St. Weiss, *Einfache Methode zur direkten Bestimmung der Wasserstoffzahl des Blutes mittels Indicatoren*. Die mittels der schon beschriebenen, jetzt ausführlich angegebenen Methode (vgl. Klin. Wchschr. 2. 2210; C. 1924. I. 436) erhaltenen Werte stimmen mit den elektrometr. erhaltenen bestens überein. (Biochem. Ztschr. 144. 87—103. Budapest, PAZMÁNY PÉTER-Univ.)

WOLFF.

Fernando Fonseca, *Über die Bestimmung des inkoagulablen Stickstoffs (Reststickstoffs)*. Bei Anwendung verschiedener Enteiweißungsverf. im Serum sind die Ausbeuten an Rest-N am niedrigsten bei Anwendung des kolloidalen Fe, höher nach der Wolframsäuremethode von FOLIN u. WU, am höchsten nach Trichloroessigsäure sowie nach einem noch unveröffentlichten Verf. von PINCUSSEN. — Kohlenhydrat u. Fett als Nahrung sind auf den Rest-N von außerordentlich geringem Einfluß; bisweilen trat sogar Abnahme ein. Eiweißnahrung verursacht bei Best. nach einer der drei zuletzt genannten Verf. eine deutliche Erhöhung. (Biochem. Ztschr. 144 175—178. Berlin, Urbankrkhs.) WOLFF.

J. H. Cascão de Anciães, *Über die Rolle der Adsorption bei der Bestimmung des Reststickstoffs*. Die Ungleichmäßigkeit der Werte für Rest-N bei Anwendung verschiedener Verf. beruht teilweise auf Adsorptionsercheinungen. Diese Schwierigkeiten wachsen, wenn in der Eiweißlg. noch ein zweiter Körper suspendiert ist wie z. B. bei der Aberhaldenschen Rk. mit Organstückchen oder bei Anwendung von Organpulvern nach PREGL. Fibrin u. Organpulver aus Placenta nach PREGL adsorbieren von den untersuchten krystalloiden Substanzen Harnstoff am wenigsten; er konnte vollkommen wiedergewonnen werden. Die Verluste für Kreatinin, Glykokoll u. Harnsäure liegen zwischen 5—8%, für Pepton-WITTE bei 37%. Säurezugabe ($\frac{1}{1000}$ -n. H_2SO_4) zum Medium ergibt keine Abänderung der Adsorption, $\frac{1}{1000}$ -n. NaOH steigert die Adsorption von 17 auf 27,5%. Nachträglicher Phosphatzusatz ändert nichts; nur in einem Falle sank bei saurer Rk. die Adsorption. Dagegen drückt Zusatz von NaCl-Lsg. die Peptonadsorption an Organsubstrat bis auf einen sehr geringen Teil herab. Zur Unters. des Verh. der verschiedenen Bestandteile des Rest-N bei der Koagulation durch eiweißfällende Substanzen vergl. Adsorption u. deren Grad wurde wieder die betreffende Lsg. mit dem Organ versetzt, gemischt u. dann eine Fällung vorgenommen. Hierbei ist die Adsorption durch den Eiweißnd. erheblich größer als die durch das Organ, bei Aminosäuren bis $> 20\%$ Verlust, bei Pepton sogar Adsorption von 86%. Bei Anwendung der verschiedenen, im vorst. Ref. genannten Fällungsmittel war die Adsorptionsquote bei dem neuen Verf. von PINCUSSEN am niedrigsten, wenn auch hoch. Durch Auswaschen, am besten mit NaCl-Lsg. kann ein weiterer Anteil N der analyt. Best. zugeführt werden. (Biochem. Ztschr. 144. 179—89. Berlin, Urbankrkhs.) WOLFF.

M. van Riemsdyk, *Über eine verbesserte Optik der Ausflockungsreaktionen und die Technik der serologischen Reaktionen im allgemeinen*. Die Beobachtung ist sehr viel schärfer in Röhren von mindestens $1\frac{1}{2}$ mm Wanddicke mit erheblich verstärktem Fuße (Abb. im Original), die in Gestelle aus Naturkork gestellt werden. Sie lassen nicht nur die Flocken leichter erkennen, sondern auch die Farbtöne. — Die Flüssigkeitsmengen sollen nicht zu klein sein, pro Röhre mindestens $\frac{1}{4}$ ccm, wovon $\frac{1}{10}$ Serum, also $\frac{1}{40}$ ccm. Eine geeignete serolog. Pipette, ihre Herst. u. Handhabung wird eingehend beschrieben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 128—39. 1923. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Sophie Krastelewsky, *Zur Methodik der colorimetrischen quantitativen Bestimmung des Cholesterins im Blutserum*. Auf Grund von Unterss. über die besten Mittel zur Extraktion des Cholesterins u. über den Einfluß verschiedener Plasmabestandteile auf die Liebermann-Burchardtsche u. die Salkowskische Rk. sowie über den Einfluß von Licht, Temp., Reaktionsdauer auf den Farbton gelangte Vf. zu der Feststellung, daß nur die Salkowskische Rk. mit dem reinen Grundton orangegelb für den vorliegenden Zweck verwendbar ist. Dieser Grundton wird durch andere Plasmabestandteile nicht beeinflusst, wohl aber durch W. Die Rk. muß im Dunkeln u. bei niedriger Temp. (nicht über $+4^\circ$) stattfinden. 1 ccm Serum wird in eine breithalsige Flasche, die 5 ccm absol. A. enthält, getropft, nach leichtem Umschütteln im Thermostaten bei 55—60° gehalten, bis die M. ganz

trocken ist (12–24 Stdn.), nach Zerreiben des Rückstandes 5 ccm Chlf. u. 15 bis 20 Min. später 5 ccm reine H_2SO_4 zugefügt, nach Schütteln 6–12 Stdn. in dunklen Eiskasten gestellt. Abgießen der Chlf.-Lsg. in gut verkorkte Röhre u. Vergleich mit einem Colorimeter aus Farblassg., die dem Cholesteringehalt in Lsgg. von 1 dmg bis 1 dg entsprechen. Für diese eignet sich Bayerische Benzobraunfarbe in 40–50% ig. Spiritus, bei sehr starkem Cholesteringehalt mit Zusatz von kleinen Mengen wss. Lsg. von Benzoazurin BAYER. (Biochem. Ztschr. 143. 403–7. 1923. Petersburg, Med. Inst.) SPIEGEL.

Leonor Michaelis und Takaichi Nakashima, *Eine weitere Methode zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Eiweißkörpern und ihre Anwendung auf die Serumalbumine verschiedener Tiere*. Das neue Verf. besteht darin, den Grenzwert von p_H für das Flockungsoptimum zu suchen, dem ein Gemisch des zu untersuchenden Kolloids mit einem geeigneten zweiten Kolloid zustrebt (vgl. MICHAELIS u. DAVIDSOHN, Biochem. Ztschr. 54. 316; C. 1913. II. 1014), wenn die relative Menge des ersten mehr u. mehr gesteigert wird. Als geeignetes zweites Kolloid erwies sich Mastix. Der isoelekt. Punkt von *Gelatine* wurde übereinstimmend mit Bestst. auf anderen Wegen bei $p_H = 4,7$ gefunden. Der gleiche Punkt ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend für die gemeinen Serumalbumine verschiedenster Tierarten (Kaninchen, Meerschweinchen, Schildkröte, Hund, Rind, Mensch). (Biochem. Ztschr. 143. 484–91. 1923. Nagoya [Japan], Aichi-Medizin. Univ.) SPIEGEL.

Giuseppe Sabatini, *Die quantitative Bestimmung des Gallenfarbstoffes im Harn*. Als Reagens benutzt Vf. Lsgg. von HCl u. $NaNO_2$, als Vergleichslsg. für das Colorimeter Lsgg. von Chromalaun u. $K_2Cr_2O_7$. Verwendet wird ferner die Eigenschaft reinen Amylalkohols, in saurem Milieu das *Biliverdin* aus seinen Lsgg. vollkommen zu extrahieren, während er das alkal. *Bilirubin* nicht extrahiert. Einzelheiten der Methode sind im Original einzusehen. (Klin. Wchschr. 2. 2031 bis 2033. 1923. Rom, Univ.) FRANK.

Marcel Labbé, H. Bith und F. Nèpveux, *Die Titration der organischen Säuren nach dem Verfahren von van Slyke und Palmer*. Wenn man an Stelle des von VAN SLYKE empfohlenen Orange IV Dimethylaminoazobenzol bei der Titration verwendet, erhält man Werte, die nur 60% der eigentlichen wiedergeben. Höchste Zahlen ergibt eiweißreiche Kost, stärkste Erhöhungen beobachtet man in der diabet. Acidose. Die Kurve geht dann derjenigen der Acetonkörper parallel, doch kamen auch Abweichungen vor, die vielleicht so zu erklären, daß ein Teil der β -Oxybuttersäure in einer Form vorliegt, die durch Oxydation, nicht aber durch Titration erfaßt wird. Auch die Kurven der Harnacidität, der Aminosäureausscheidung, des NH_3 gehen derjenigen der organ. Säuren parallel. Bei Hungeracidose treten nur kleine Mengen organ. Säuren u. lediglich Ketosäuren auf, was Unterscheidung von diabet. Acidose ermöglicht. (Presse méd. 31. 505–6. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 431. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

A. Adler, *Über fluoreszierende Oxydationsprodukte des Bilirubins und deren Bedeutung als Fehlerquelle bei dem üblichen Urobilinnachweis*. (Bemerkungen zu der Arbeit von Barrenscheen und Weltmann). (Vgl. BARRENSCHEEN u. WELTMANN, Biochem. Ztschr. 140. 373; C. 1923. IV. 867.) Die Einwendungen der Autoren beruhen auf irrigen Annahmen. Die Resultate des Vf. bleiben zu Recht bestehen. (Biochem. Ztschr. 144. 64–65. Leipzig, Univ.) WOLFF.

I. Khouri, *Über die Bestimmung geringer Mengen Oxalsäure und Anwendung der Methode bei der Harnuntersuchung*. Die Methode beruht auf der B. eines Harnstoffoxalats, wobei als Lösungsm. A. oder Amylalkohol gewählt wird, weil Harnstoffoxalat ein wenig in W. l. ist. Eine Lsg. von 1,4% Oxalsäure wird eingedampft

zur Gewinnung von 2 cg Oxalsäureanhydrid. Dieses wird mit 2 ccm einer 5%ig. A-Harnstofflg. versetzt u. bei einer Temp. unterhalb 100° zur Trockne eingedampft, worauf noch dreimal in der Wärme mit 10 ccm Amylalkohol gewaschen wird. Die vereinigten Fll. werden dann zur Trockne eingedampft. Gleichzeitig wird auch 1 ccm der titrierten Harnstofflg. eingedampft, so daß man 5 cg Harnstoff erhält. Letztere Menge, sowie der Trockenrückstand der Alkoholspülungen werden mit je 5 ccm dest. W. aufgenommen u. zur ureometr. Best. des Harnstoffs verwandt. Für die Harnunters. extrahiert man die Oxalsäure nach bekannten Methoden u. versetzt den Rückstand an Oxalsäure mit 1—3 ccm der 5%ig. alkob. Lsg. von Harnstoff. Die gefundene Menge Harnstoff mit $\frac{9}{11}$ multipliziert ergibt die Menge der vorhandenen Oxalsäure. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 205—7. 1923.) LEWIN.

Wm. O. Moor, *Über die quantitative Darstellung des Harnstoffs aus menschlichem Harn*. Die Fällung des Harnstoffs durch Oxalsäure aus Lsg. in Amylalkohol (vgl. LIPPICH, Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 170; C. 1906. II. 230) kann zur quantitativen Best. benutzt werden, wenn man den Verdampfungsrückstand des Harns nicht mit A., sondern mit $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ auszieht, der sich auch viel leichter durch Dest. vom Amylalkohol entfernen läßt. 20—30 ccm (je nach D.) Harn, bei saurer Rk. zunächst mit Na_2CO_3 deutlich alkal. gemacht, werden im Vakuum bei etwa 50° dest., bis der Rückstand unbeweglich ist. Dieser wird dann mit einem in stumpfem Winkel gebogenen Glasstabe umgerührt, das Ganze $\frac{1}{2}$ Stde. im Vakuum-exsiccator über H_2SO_4 belassen, dann der Harnstoff mit 10 ccm $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ in Lsg. gebracht, diese mit 30 ccm Amylalkohol vermischt u. der Kolben in einem Wasserbade von 40—42° $\frac{1}{2}$ Stde. an der Wasserstrahlpumpe belassen. Übergießen des Kolbeninhalts in Meßzylinder von 50 ccm, 2maliges Nachwaschen mit je einigen ccm Amylalkohol, Auffüllen damit auf 40 ccm. Nach gutem Umschütteln 20 ccm abfiltriert, mit 1 g wasserfreier Oxalsäure gut durchgeschüttelt, mit 20 ccm Lsg. von 3 g Oxalsäure in 100 ccm Ä. versetzt, nach einigen Stdn. Nd. auf Filter gesammelt, mit 30 ccm äth. Oxalsäurelg. gewaschen, N darin nach KJELDAHL bestimmt. Man kann auch erst durch Zerlegung des Oxalats mit 1,5 g CaCO_3 u. 25 ccm W. das Oxalat zerlegen, nach Auffüllen mit starkem A. auf 100 ccm u. gutem Schütteln einen Teil abfiltrieren u. darin die N-Best. vornehmen. — Vergleich des nach diesem Verf. gefundenen Harnstoffgehaltes mit dem nach MÖRNER-SJÖQVIST gefundenen an mehreren Harnen zeigte, daß die indirekte Methode vielfach wesentlich höhere Werte liefert. Der Grad dieser Abweichung steht im Zusammenhange mit dem Reduktionsvermögen des alkoh. Harnextraktes gegenüber KMnO_4 . (Biochem. Ztschr. 143. 423—32. 1923. Petrograd, Akad. der Wissensch) SP.

F. Utz, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Pepsin im Mageninhalt*. Ein neues einfaches Verfahren zur Bestimmung von Pepsin im Mageninhalt. Verminderung des Pepsins wird vielfach durch Herabsetzung der Acidität nicht angezeigt; es können aber auch Fälle mit abnormer Acidität einen guten Pepsinwert ergeben. Zur Best. des Pepsins ist für wissenschaftliche Unterss. das Verf. von SCHORER (Dissert. Bern) mit dem Refraktometer zu empfehlen. Vf. hat das Verf. für klin. Massenunterss. vereinfacht. In kleinen Erlermeyerkölbchen mißt man 10 ccm Mageninhalt, gibt dazu 2 Tropfen HCl (2%), schüttelt um u. bestimmt die Refraktion bei 17,5°; darauf schüttet man das Gemisch in das Kölbchen zurück, fügt 0,05 g unl. Hühnereiweiß (Darst. wird genau beschrieben) zu, verschließt Kölbchen mit Wattepfropfen u. stellt 1 Stde. in den Brutschrank (38°). Nach dem Abkühlen ermittelt man wieder die Refraktion, nötigenfalls nach dem Filtrieren. Aus der Differenz der beiden Werte zieht man den Schluß auf die vorhandene Pepsinmenge. Ist gar kein Pepsin vorhanden oder nur geringe Spur, so hat die Refraktion gar nicht oder höchstens um 0,1 Skalenteil zugenommen. Im n. Mageninhalt beträgt die Zunahme der Refraktion 0,6—0,7 Skalenteile, bei großen Mengen

Pepsin 1,0 Skalenteil u. darüber. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 63. 400—1. 404—5. 1923. München.)

DIETZE.

Emil Reib, *Die refraktometrische Pepsinbestimmung im Mageninhalt*. Grundlage des für klin. Zwecke bestimmten Verf. ist refraktometr. Best. des Magensaftes vor u. nach Zusammenbringen mit Rinderfibrin oder Tiereiweiß, für menschlichen Magensaft dient bei 38° getrocknetes koaguliertes Eiereiweiß Für exakte Vers. wird auf $p_H = 1,77$ eingestellt, wobei als Indicator Thymolphthalein oder Krystallviolett dient. (Schweiz. med. Wochenschr. 53. 335—41. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 436 Ref. JACOBY.)

SPIEGEL.

Gianni Petragiani, *Die hypotonischen Lösungen in der morphologischen Untersuchungstechnik für Mikroorganismen und die Färbung der Spirochaete pallida Schaudinn*. Kombination von hypoton. Lsgg, besonders dest. W. + 1 Tropfen H_2O_2 pro ccm, mit der vom Vf. (Policlinico, sez. med. 29. 30; C. 1922. IV. 210) angegebenen Beizfl. Das dest. W. macht die Zellen für Farbstoff durchlässiger u. entfernt gel. Eiweißsubstanzen usw., die Beize macht sonst nicht färbbare Mikroorganismen der Färbung zugänglich. Bei Benutzung von Farbstoffen mit Benzidinern können Beizung u. Färbung zugleich ausgeführt werden. Für empfindliche Zellstrukturen dient an Stelle des dest. W. folgende Reihe isoton. Lsgg, die man bei 37° einwirken läßt: 0,6%ig. NaCl-Lsg., 0,3%ig. NaCl-Lsg., dest. W. + 1 Tropfen H_2O_2 auf 10 ccm. — Auf diesem Wege läßt sich auch die Spirochaete pallida mit Carbolfuchsin ausgezeichnet färben. (Policlinico, sez. med. 29. 434—45. 1922. Florenz, Ist. di studi sup.; Ber. ges. Physiol. 20. 65. 1923. Ref. SELGMANN.) SP.

Bartolo Maymone, *Ein neuer einfacher und sicherer Apparat für Anaerobiose*. Die anaerobe Kammer wird von einem starkwandigen Becherglas gebildet, dessen Verschluß innerhalb eines weiten Trichters gelegen ist. Nachdem die Kammer auf irgendeinem Wege O_2 -frei gemacht ist, kann dauernder Abschluß durch Anfüllen des Trichters mit einer Fl. gesichert werden. Eine etwas kompliziertere Ausführungsform der Firma C. MANGINI, Pavia, ist beschrieben. (Boll. dell' Ist. sieroterap. Milanese 2. 375—78. 1922. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 21. 128. 1923. Ref. BECKH.)

SPIEGEL.

F. Richard, *Notiz über die Prüfungen des officinellen Vaselins, des Vaselineöls, des Paraffins und des Petroläthers; Wirkung der kalten konzentrierten Schwefelsäure*. Der Codex verlangt, daß Vaseline beim Erwärmen im Wasserbade mit gleichen Teilen H_2SO_4 (D. 150) keine Färbung geben soll. Die Zeitangabe fehlt. Nach den Vorschriften der Charges de l'Assistance publique à Paris sollen PAE., Paraffin, Vaselineöl u. weißes Vaseline beim Verreiben mit der doppelten Gewichtsmenge H_2SO_4 (D. 184) in der Kälte nach 1 Side. höchstens eine schwache Gelbfärbung geben. Vf. empfiehlt diese Vorschrift zur Aufnahme in den Codex. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 209—14. 1923.)

DIETZE.

Wilbur L. Scoville, *Die Darstellung von isotonischen Lösungen*. Nach der Formel von NICOLA (Giorn. Farm. Chim. 70. 57; C. 1921. IV. 390) erhält man recht gute Resultate. Der isoton. Faktor ist konstant für jede Type der Lsgg. Für hypodermat. Lsgg. wird er, auf der Stärke der physiol. NaCl-Lsg. beruhend, wie folgt erhalten:

$$\frac{0,85 \text{ (g NaCl in 100 ccm)}}{58,5 \text{ (Mol.-Gew. NaCl)}} = 0,01453; \text{ folglich } 0,01453 \times 1,86 \text{ (K.)} = 0,027026.$$

Alle Lsgg. zur Einspritzung in den Blutstrom beruhen auf diesem serumisoton. Faktor 0,027026. — Der Collyriumfaktor ist ähnlich zu berechnen:

$$\frac{1,4 \text{ (g NaCl in 100 ccm)}}{58,5 \text{ (Mol.-Gew. NaCl)}} = 0,02393; \text{ folglich } 0,02393 \times 1,80 \text{ (K.)} = 0,04307.$$

Alle Lsgg. zur Anwendung auf die Augen beruhen auf diesem tränenisoton.

Faktor 0,04307. — K. variiert bei verschiedenen Salzen u. auch in verschiedenen Verdd.; für prakt. Zwecke werden für die verschiedensten Substanzen die Konstanten mitgeteilt. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 865—68. 1923. Detroit, Mich., Labor. PARKE, DAVIS & Co.)

DIETZE.

Frederick J. Austin, *Verfahren zur schnellen Bestimmung des gesamten Phosphors in Phosphorpasten*. Das Verf. bezieht sich auf Pasten, in denen das Vehikel aus organ. Stoffen u. W. besteht. Die Proben werden in zusammendrückbare Tuben gefüllt. Zur Unters. wird davon eine etwa 0,045 g P entsprechende Menge in eine Kjeldahlflasche mit 10 g NaNO_2 eingewogen. Hinzugabe von 5 g NaNO_2 u. 25 ccm konz. H_2SO_4 . Erst gelindes, dann stärkeres Erwärmen bis zur Entw. von NO_2 . Nach dem Abkühlen allmähliches Verdünnen unter Umschütteln mit ca. 40 ccm dest. W., alsdann kochen, bis die Fl. fast farblos ist, man verd. mit W., macht schwach alkal. mit NH_3 , schwach sauer mit HCl , setzt Mg-Mixtur, ca. 10 ccm auf je 0,15 g P_2O_5 , sowie NH_3 (10%) zu, läßt 1 Stde. unter Umrühren, ohne Berührung der Wandung des Becherglases stehen, setzt NH_3 (28%) zu, läßt ca. 2 Stdn. stehen, bringt das MgNH_4PO_4 auf Goochfilter, wäscht mit NH_3 chlorfrei, trocknet, glüht u. wägt als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Den P-Gehalt berechnet man mit dem Faktor 0,27873. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 857—58. 1923. New York, Labor. WILL. R. WARNER & Co., Inc.)

DIETZE.

H. V. Army und Abraham Taub, *Genormte Farbenflüssigkeiten und einige officinelle colorimetrische Prüfungen*. Die von ARNY schon früher erwähnten (Amer. Perfumer 15. 73; Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 950; C. 1920. IV. 229. 688) Farbenstandards sind verbessert worden. Die Co-Fe-Cu-Lsg. besteht aus 1% HCl enthaltenden Lsgg. von 59,4965 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, von 45,054 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. von 62,43 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf je 1 l W. Die Co-Cr-Cu-Lsg. aus $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von Rosekobaltchlorid, von $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ u. von CuSO_4 in 2,8%ig. NH_3 . — Zur Prüfung von Paraffin auf carbonisierbare Verunreinigungen wird folgende colorimetr. Probe vorgeschlagen: Man bringt in einen vorher mit konz. H_2SO_4 ausgespülten Glasstopfenzylinder 5 ccm fl. Paraffin u. 5 ccm farblose konz. H_2SO_4 , erwärmt im Wasserbade 10 Min. u. schüttelt dabei alle 30 Sekunden um; das Öl soll unverändert bleiben, u. die Säure darf sich nicht dunkler färben als eine Standardfarbe, die durch Mischen in einem gleichen Zylinder von 2,1 ccm FeCl_3 -Lsg., 0,75 ccm CoCl_2 -Lsg., 0,15 ccm CuSO_4 -Lsg., 2 ccm dest. W. u. Überschichten mit 5 ccm fl. Paraffin hergestellt wurde. — Zur Prüfung von trockenen Nebennieren wird das nachstehende Verf. empfohlen. Man gibt 0,005 g feingepulvertes MnO_2 u. 10 ccm dest. W. zu 0,1 g trockenen Nebennieren, schüttelt die Mischung während 1 Stde. mehrmals durch, filtriert u. vergleicht die Farbe des Filtrates im Reagensglas mit der Farbe von Mischungen aus colorimetr. CoCl_2 -Lsg. u. colorimetr. FeCl_3 -Lsg.; mischt man 6,4 ccm CoCl_2 -Lsg. u. 0,9 ccm FeCl_3 -Lsg. mit 2,7 ccm dest. W., so entspricht die Färbung 0,4% Epinephrin, mischt man 9,15 ccm CoCl_2 -Lsg. u. 0,85 ccm FeCl_3 -Lsg., so entspricht die Färbung der Mischung 0,6% Epinephrin in dem erhaltenen Filtrat. Enthält das Muster mehr als 6% Epinephrin, so nimmt man nur 0,05 g Nebennieren u. verdoppelt die gefundenen Werte. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 839—49. 1923. Columbia, Univ., Coll. of Pharm.) DIETZE.

A. Goris und M. Mascré, *Über die Wichtigkeit der Bestimmung einiger gale-nischer Medikamente*. Es wird die Notwendigkeit der Festsetzung einheitlicher Gehaltsbest für Präparate von Aconitum, Belladonna u. Filix mas erörtert (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 667—69. 1923.)

SPIEGEL.

William James Mo Gill und Leonard Ransom Wagener, *Elektrometrische Prüfungsmethoden für rohe Drogen*. II. (I. vgl. Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 1003; C. 1923. IV. 132.) Die elektrometr. Prüfungsmethoden für *Nux Vomica* u. *Belladonna* werden beschrieben; die gefundenen Werte werden mit denen nach

dem Verf. der U. S. P. verglichen; sie sind bei beiden Drogen fast durchweg, mit einer Ausnahme, etwas höher u. erfordern weniger Zeit. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 853—55. 1923. Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan.) DIETZE.

E. Hailer, *Prüfung und Wertbestimmung der Desinfektionsmittel*. Das Wesen u. die Aussichten der „Normung“ der Desinfektionsmittel, die Auffindung eines einwandfreien Verf. zur Feststellung der Desinfektionswrkg. u. die Ausarbeitung einer Darstellungsweise für den relativen Desinfektionswert, die eigentliche Standardisierung oder Normalisierung, werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 423—27. 1923. Berlin-Dahlem.) DIETZE.

Arthur D. Holmes, *Untersuchungen über die Vitaminwirksamkeit von Lebertranen*. IV. *Bis zu welchem Grade ist eine quantitative Bestimmung von Vitamin A möglich?* (III. Journ. Metabol. Res. 2. 361; C. 1923. III. 82.) Junge Ratten werden mit einer geeigneten Vitamin A-freien Kost so lange gefüttert, bis ihr Körpervorrat an Vitamin A erschöpft ist, also das Gewicht steil abnimmt u. Xerophthalmie auftritt, dann werden genau bestimmte Mengen Lebertran täglich verabreicht u. die Mindestmengen bestimmt, die zur Erzielung n. Gedeihens erforderlich sind. Die verschiedenen Lebertranarten sind durchaus verschieden wirksam. Es gelingt mit Hilfe dieser Methode innerhalb recht enger Grenzen zahlenmäßige Vergleichswerte für den Gehalt an Vitamin A in verschiedenen Lebertranarten zu ermitteln. (Journ. Metabol. Res. 3. 583—88. 1923. Boston.) ARON.

J. Koopman, *Über Vitamine C*. Die von BEZSSONOFF angegebene Farbrk. (Biochemical Journ. 17. 420; C. 1923. IV. 566 u. S. 930) liefert, verglichen mit der Prüfung auf antiskorbut. Wrkg. im Tiervers. recht gut übereinstimmende Resultate. Die Milch macht eine Ausnahme. Im allgemeinen ist die chem. Methode weniger empfindlich als der Tiervers. Die Methode erlaubte nachzuweisen, daß wohl Erdbeeren u. Kirschen, dagegen nicht Stachelbeeren, Ananas u. Aprikosen Vitamin C enthalten. (Wien. klin. Wchschr. 37. 68—69. Haag.) ARON.

M. Tiffeneau, *Über die biologische Standardisierung der Mutterkornpräparate*. Die Standardisierung der Präparate ist erforderlich, da sie von recht verschiedener Zus. sind, teils reich an den spezif. Alkaloiden, Ergotin, Ergotoxin, Ergotamin, teils an proteinogenen Aminen, Tyramin, Histamin usw. Die bisher bekannten physiol. Methoden sind den chem. vorzuziehen, befriedigen aber auch nicht völlig. Als Anforderungen für Feststellung einer Einheitmethode hebt Vf. folgende Punkte hervor: 1. Annahme eines amtlichen Typus von Präparaten. — 2. Verbesserung des Untersuchungsverf. am Uterus, so daß man eins oder das andere der wirksamen Prinzipien bestimmen u. die durch Ggw. von K-Salzen gegebene Fehlerquelle ausschalten kann. — 3. Feststellung von Art u. Gehalt des Normalmusters; man sollte die spezif. Alkaloide zu einem mittleren Gehalte, etwa wie bei typ. Präparaten aus guten Qualitäten Mutterkorn, benutzen. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 660—66. 1923. Paris.) SPIEGEL.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Markus Brntzkus, Zürich, *Ausführung von chemischen Reaktionen in Kompressoren*. (D. R. P. 389 294 Kl. 12g vom 23/12. 1919, ausg. 29/1. 1924. — C 1923. II. 310.) KAUSCH.

Gustav ter Meer, Hannover-Linden, *Trennschleuder mit vollwandigem, in der Richtung der Achse verschieblichem Trommelmantel*, gek. durch senkrechte Teilwände u. durch Kegerringeinsätze, durch deren Innenkreisfläche das Gemisch zum Überlauf geführt wird u. deren Erweiterung in der Richtung des Stromes liegt. — Es

wird durch diese Einrichtung der Nachteil vermieden, daß mit der zunehmenden Ansammlung von festen Stoffen in der Schleuder das Fassungsvermögen für das neu hinzutretende Gut ständig kleiner u. damit auch der Weg u. die Zeitdauer zur Ausscheidung der festen Stoffe immer kürzer wird, so daß bei gleichbleibendem Zulauf das neu hinzutretende Gut immer weniger geklärt durch die Schleuder tritt. (D. R. P. 388019 Kl. 82b vom 29/4. 1921, ausg. 7/1. 1924.) OELKER.

Felix Nathanson, Berlin-Lichterfelde, *Reinigen von organischen Flüssigkeiten*, durch Absorption der färbenden u. verunreinigenden Stoffe, dad. gek., daß man die Fll. mit Knochen, die nicht nur entleimt, sondern auch entfettet sind, in Berührung bringt. — Wiederbeleben der benutzten Knochen, dad. gek., daß man sie bis zur Zerstörung der aufgenommenen färbenden Stoffe in an sich bekannter Weise erhitzt. (D. R. P. 389697 Kl. 12d vom 5/5. 1922, ausg. 5/2. 1924.) KAUSCH.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: Otto T Post, Charlottenburg), *Vorrichtung zum Abscheiden von festen oder flüssigen Bestandteilen aus Gasen oder Flüssigkeiten durch Fliehkraftwirkung*, dad. gek., daß in dem einen mehrmaligen Richtungswechsel des zu reinigenden Stoffes bewirkenden Kanal zwischen den Abführungsstellen u. den darauf folgenden Umkehrstellen bogenförmig verlaufende Scheidewände vorgesehen sind, die ein Mischen des völlig oder teilweise gereinigten Teils des Stoffes mit dem noch Schwebeteilchen enthaltenden Teil verhindern. (D. R. P. 389004 Kl. 12e vom 16/9. 1922, ausg. 30/1. 1924.) KA.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Siemensstadt b. Berlin (Erfinder: Carl Hahn, Siemensstadt), *Elektrische Gasreinigungsanlage, insbesondere zur Abscheidung heißer Teile*, bei der die abzuscheidenden Teilchen in Sammeltrichtern aufgefangen werden, 1. dad. gek., daß der untere Teil des Sammeltrichters als Kühlorgan ausgebildet ist. — 2. dad. gek., daß an dem unteren Teil des Sammeltrichters ein Rohrstutzen mit äußeren zur Kühlung dienenden Rippen angebracht ist. (D. R. P. 389060 Kl. 12e vom 28/4. 1922, ausg. 2/2. 1924.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G m b H., Siemensstadt b. Berlin, *Elektrofilter mit Wechselstromspeisung der Elektroden*, 1. dad. gek., daß Wechselströme von einer Frequenz von über 1000 Perioden zur Speisung benutzt werden. — 2. dad. gek., daß Wechselströme hoher Frequenz durch B. von Schwingungskreisen im Sekundärstromkreis des Transformators in der Weise hergestellt werden, daß Transformator u. Abscheidevorr. in besonderen gekuppelten Schwingungskreisen liegen. (D. R. P. 389228 Kl. 12c vom 13/2. 1921, ausg. 28/1. 1924.) KAUSCH.

Wilhelm North und Hermann Loosli, Hannover, *Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von Gasen und Dämpfen mittels eines elektrischen Drehfeldes* nach D. R. P. 314014, 1. dad. gek., daß den einzeln oder in Vielzahl benutzten Drehfeldern das Rohgas durch in der Mitte der einzelnen Drehfelder angeordnete, mit Löchern oder Schlitz versehenen Rohre zugeführt wird. — Einrichtung dad. gek., daß als Zuführungsrohr für das Rohgas der Nulleiter des Drehfeldes ausgebildet ist. (D. R. P. 389402 Kl. 12e vom 23/2. 1921, ausg. 31/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 314014; C. 1919 IV. 491.) KAUSCH.

Permutit-Akt.-Ges., Berlin, und Paul Schüler, Rathenow, *Vorrichtung zum Trocknen fester Stoffe* sowie zur Einw. von Gasen u. Dämpfen auf feste Stoffe, dad. gek., daß in einem geschlossenen, turmartigen Aufbau senkrecht übereinanderliegende, zwangsläufig verbundene, abwechselnd links- u. rechtsläufig drehbare Radkörper angeordnet sind, welche von senkrecht in der gemeinsamen Achse sich schneidenden, ebenen, geriffelten oder gewellten, aus für feste Stoffe undurchlässigem Stoff bestehenden u. in den einzelnen Radkörpern abwechselnd um 45° versetzten Schaufelflächen gebildet sind. — Dicht seitlich unterhalb jedes Radkörpers ist eine zu ihm tangential gerichtete Prallfläche angeordnet, welche mit den Flächen der zugehörigen Radkörper einen Auffang- u. Sturzraum bildet. — Die aufgegebenen,

zu trocknenden Stoffe werden unter dem Einfluß der Drehbewegung der sie befördernden Flächen in Verb. mit der Schwerkraft dauernd gleichmäßig dünn ausgestreut, gewendet u. durcheinander gestürzt u. dabei gleichzeitig der Einw. der zwangsläufig entgegengeführten, sich bald stauenden, bald weiter streichenden Gase, Heißluft oder Dämpfe unter Darbietung größter Oberfläche ausgesetzt. (D. R. P. 387 438 Kl. 82a vom 19/12. 1922, ausg. 28/12. 1923.) OELKER.

Natural Air Dryers Inc., New York, V. St. A., *Sich senkrecht drehende Trockentrommel* mit segmentförmigen Trockenkammern u. Luftfangschaufeln, 1. dad. gek., daß die Luftfangschaufeln im gleichen Sinne gekrümmt sind, so daß der in die eine Kammer eintretende Luftstrom senkrecht zu dem aus der anderen Kammer austretenden Luftstrom gerichtet ist. — 2. dad. gek., daß die die Kammern trennende Zwischenwand am Lufteinlassende mit den geradlinigen Seitenwandteilen der Trommelwandung eine Vorkammer bildet, in der Druck- u. Strömungsrichtung der Luft vor Eintritt in die Trockenstapel ausgeglichen wird. (D. R. P. 387 878 Kl. 82a vom 29/7. 1921, ausg. 4/1. 1924.) OELKER.

R. Evers, Grevenbrück, Westf., *Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung chemischer Reaktionen*, z. B. Denitrieren, Konzentrieren, Kondensieren usw., unter Benutzung abgeschlossener Kühl- u. Heizmittelwege, dad. gek., daß die zu behandelnden Gase oder Fl. zwischen den Kühl- oder Heizwandungen in ständigem Gefälle aufwärts oder abwärts geführt u. in bestimmten Abständen in senkrechten Vereinigungsräumen aus den einzelnen Reaktionskanälen zusammengeführt u. gemischt werden. — Reaktionsturm mit spiralförmig abwechselnd von der Mitte nach außen u. umgekehrt wieder nach der Mitte geführten Reaktionskanälen, dad. gek., daß die Reaktionskanäle samt den dazwischen liegenden Heiz- oder Kühlkanälen je in einem Paar aufeinander gedeckter Platten derart eingeschlossen sind, daß die Reaktionskanäle innerhalb ihrer Spiralförmigkeit mit Gefälle verlaufen. (D. R. P. 377 663 Kl. 12g vom 25/9. 1919, ausg. 24/1. 1924.) KAUSCH.

Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Wilmersdorf, *Gewinnung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe aus sie enthaltenden Gasen* durch künstliche Kühlung des Gasstroms ohne Kompression, dad. gek., daß das im Gegenstrom vorgekühlte Gas mit seinem Kondensat oder einer chemisch gleichartigen Verb. erst ein- oder mehrmals gewaschen u. dann gekühlt wird, wobei zwischen der Kältemaschine u. dem die Gaskühlung bewirkenden Oberflächenkühler das eigene Kondensat oder eine chem. gleichartige Verb. als Zwischenträger für die Kälte zwischengeschaltet wird. (D. R. P. 384 106 Kl. 12o vom 8/10. 1918, ausg. 30/10. 1923. Oe. P. 91 372 vom 28/11. 1918, ausg. 26/2. 1923. D. Prior. 7/10. 1918.) FRANZ.

III. Elektrotechnik.

P. E. Landolt, *Elektrische Fällung in der Chemischen Industrie*. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1018—20. 1922. — C. 1923. IV. 848.) RÜHLE.

Emilio Cerbaro, *Unregelmäßigkeiten in elektrolytischen Kupferniederschlägen in Gegenwart von Teer*. Elektrolysen in Bleibottichen, die mit Ebonol, einem Teerprod. gestrichen waren, gaben blasige Cu-Überzüge. Exakte Verss. bewiesen, daß die Blasigkeit auf den Anstrich zurückzuführen war. Sie ließ sich vermeiden, wenn die Bottiche zunächst nebst dem Elektrolyten mit geringen Mengen Al(OH)₃ 3 Tage stehen gelassen waren. (Giron. di Chim. ind. ed appl. 5. 496. 1923. Porto Alegre [Brasilien].) GRIMME.

D. Mc Farlan Moore, *Die erste Gasfadenlampe für niedrige Spannung*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die neuere Entw. der Vakuumlampen u. teilt mit, daß es ihm gelungen ist, eine Lampe zu konstruieren, bei der die positive Lichtsäule im Ne durch niedrige Spannungen (110 oder 220 V.) erzeugt werden kann.

Die positive Lichtsäule ersetzt den Faden anderer Vakuumlampen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 339—47. 1923. Harrison [N. Y.], Edison Lamps Works. Sep.) BÖ.

O. A. Hougén und B. L. Miller, Silicaschutzröhren als Ursache der Verunreinigung von Thermoelementen. Bei Temp. über 900° zeigte sich in einer reduzierenden Atm. eine deutliche Verminderung des Potentials infolge Verkieselung, bei Pt-Rh-Elementen um $\frac{3}{4}\%$, bei Cr-Al-Elementen um 4%. In oxydierender Atm. blieb die E.K. des Pt-Elementes unverändert, während die des Elementes aus edlem Metall über 900° eine deutliche Zunahme zeigte. Durch Ausglühen kann das ursprüngliche Potential bei edlem Metall wieder hergestellt werden, bei unedlem nicht. Skizzen u. Kurvenzeichnungen im Original. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 662—63. 1923. Wisconsin, Univ) GROSZFELD.

Max Hartenheim, Die Wirkung von Radium auf elektrische Batterien. Nach Bemerkungen über die techn. Darst. des Ra (namentlich in Nordamerika), u. seine bisherigen Verwendungsarten berichtet Vf. über eine Reihe von (nicht zum Abschluß gelangten) Verss. über die mögliche Verwendung des Ra in Bleisammlern. Einige Verss. wurden auch mit Edison-Akkumulatoren ausgeführt. Von den Bleisammlern wurden Typen ausgewählt, die als Anlaßbatterien (Starterelemente) für kurze Zeit starke Überlastungen aushalten müssen. Das Ra wurde in Mengen von je 1,0—1,25 μg den aus Zypressenholz hergestelltem Separatoren einverleibt, weil es von dem Elektrolyten als Sulfat gefällt wird u. weil andererseits die von ihm ausgehenden Strahlen von dem Pb der Platten größtenteils absorbiert werden. Die Verss. ergaben einen günstigen Einfluß des Ra auf die Kapazität der Sammler, der um so günstiger wird, je größer die Überlastung ist, u. der demjenigen gleicht, den eine Verringerung des inneren Widerstandes hervorbringen würde. Da Holz von der H_2SO_4 allmählich zerstört wird, wurden Separatoren aus Glasfäden hergestellt. Das zu ihrer Herst. dienende Glas enthielt einen Kern von gewöhnlichem Glas, der von einer Hülle von Ra-haltigem Glas umgeben war. An diesen Glas-separatoren wurde gefunden, daß die durch sie bewirkte Ionisierung proportional dem vorhandenen Betrag von Ra u. bei gleichem Betrag von Ra umgekehrt proportional dem Gewicht des Ra tragenden Körpers ist. Die Zufügung von Ra bewirkte hier weniger große Unterschiede in der Kapazität als bei Holzseparatoren. (Elektrotechn. Ztschr. 45. 41—43. Pittsburg, V. St. A.) BÖTTGER.

John Harris, Lakewood, Ohio, und James Reuben Rose, Edgeworth, Penns., V. St. A., Wasserelektrolytator. (D. R. P. 388788 Kl. 12i vom 19/9. 1920, ausg. 18/1. 1924. — C. 1922. IV. 484.) KAUSCH.

F. J. Reichert, Wilhelmshall b. Anderbeck, Kr. Oschersleben, Einrichtung zur Laugenuteilung für elektrolytische Bäder, gek. durch einen über einer mit Trichteransätzen versehenen Kreisrinne drehbar angeordneten Zulauftrichter, welchem die Lauge in regelbarer Menge durch ein Schöpfrad zugeführt wird. (D. R. P. 389005 Kl. 12h vom 6/9. 1922, ausg. 24/1. 1924.) KAUSCH.

Nitrum Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, Einrichtung zur Stabilisierung elektrischer Flammenbogen. Durch in dem Bereich der Lichtbogenzone angeordnete feuerbeständige Substanzen, durch deren Erglühen die an den Elektroden vorbeiströmenden Gase eine höhere Leitfähigkeit erhalten, so daß das plötzliche Erlöschen des Lichtbogens vermieden oder die Gefahr des plötzlichen Erlöschens stark vermindert wird, 1. dad. gek., daß die feuerbeständigen Substanzen nur an einzelnen Stellen des Flammenbogens angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß die feuerbeständigen Substanzen als Mauerwerkssäulen im Flammenbogenbereich angeordnet sind. (D. R. P. 388718 Kl. 12h vom 14/3. 1922, ausg. 25/1. 1924. Schweiz. Prior. 1/3. 1922.) KAUSCH.

Johannes Souchon, Duisburg-Meiderich, *Herstellung von Stampfelektroden*, 1. dad. gek., daß die Elektrodenmasse in kleinen Mengen abgemessen u. derart in die Stampfform gefüllt wird, daß die Beschickungsmenge der M. in Abhängigkeit von dem Stampfvorgang gesetzt wird. (D. R. P. 389 006 Kl. 12h vom 25/1. 1921, ausg. 24/1. 1924)

KAUSCH.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Plastische, bei bestimmten Temperaturen zu behandelnde Masse, wie Kitt, Zement u. dgl.*, gek. durch eine Färbung, welche bei einer vorbestimmten Temp. sich wesentlich verändert bzw. ganz verschwindet. — Eine derartige M. kann z. B. aus einem Teilkondensationsprod. aus C_6H_5OH u. C_2H_4O bestehen, welches durch Erhitzen auf 150—200° in ein unl., unschmelzbares Kondensationsprod. verwandelt wird u. einen Farbstoff der Triphenylmethangruppe enthält, der ihm eine Färbung gibt, die innerhalb der angegebenen Temp.-Grenzen sich bleibend verändert bzw. ganz verschwindet. — Es ist bei diesen Kitten etc., welche hauptsächlich zur Verb. des Glockenhalses von *Glühlampen* mit dem Sockel dienen sollen, möglich, durch bloße Betrachtung zu ermitteln, ob die richtige, die gewünschte Zustandsveränderung bewirkende Temp. beim Härten vorhanden war oder nicht bzw. bei welcher Temp. die Erhärtung stattgefunden hat. (D. R. P. 385 125 Kl. 22i vom 30/7. 1922, ausg. 26/11. 1923. A. Prior. 20/1. 1922)

OELKER.

Patent-Treuhand Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin *Aus schwerschmelzbaren Metallen bestehender Draht, insbesondere für elektrische Glühlampen*. (Schwz. P. 101272 vom 29/5. 1922, ausg. 17/9. 1923. D. Prior. 18/6. 1921. — C. 1923. II. 1143.)

KÜHLING.

Société „Le Carbone“, Levallois-Perret, *Galvanisches Element*, bei dem die Depolarisation durch eine poröse M., wie z. B. poröse Kohle bewirkt wird, die bergierig Gase absorbiert, sowohl atmosphär. Luft wie die im Laufe der Rk. des Elements entstehenden Gase, 1. dad. gek., daß die absorbierende u. depolarisierende M. von einer kolloidalen, gelatinösen, zur Peptisation geeigneten Hülle umgeben ist, welche die depolarisierende M. hindert, sich mit dem Elektrolyten vollzusaugen, aber letzteren doch in dem zur Stromerzeugung nötigen Maße absorbiert u. die durch die Rk. der Säule entstandenen Gase hindurchläßt. — 2. dad. gek., daß die positive Elektrode aus mehreren gewöhnlichen Kohlenplatten zusammengesetzt ist, die mit Platten aus poröser leitender M. abwechseln, wobei alle Platten fest gegeneinander gepreßt u. von einer gelatinösen, sie gegen die Feuchtigkeit des Elektrolyten schützenden M. umgeben sind. — Ein besonderer chem. depolarisierend wirkender Stoff wird nicht verwendet. Bei Verwendung von Holzkohle als poröse M. empfiehlt sich der Zusatz besser leitender Stoffe, z. B. Graphit. (D. R. P. 388 237 Kl. 21b vom 28/6. 1921, ausg. 11/1. 1924)

KÜHLING.

F. Jacobacci, Turin, *Sammlerbatterie* mit positiven PbO_2 - u. negativen Elektroden, welche aus dünnen, mit Zinkstreifen bedeckten Bleiplatten bestehen. Als Elektrolyt dient H_2SO_4 , welche $ZnSO_4$, $HgSO_4$, $MgSO_4$ u. K- oder Na-Alaun enthält. Die Formierung geschieht in Ggw. von gereinigten schweren Ölen oder Petroleum. (E. P. 206 021 vom 16/11. 1922, ausg. 22/11. 1923.)

KÜHLING.

Aktiengesellschaft Kummler & Matter, Aarau, Schweiz, *Elektrische Heiskörper*. Pulverförmiges metall. Si wird mit einem Bindemittel, z. B. Wasserglas gemischt, geformt u. in Ggw. von C-haltigen Stoffen, z. B. in einer Sand-Kohlemischung mittels elektr. Stromes so lange erhitzt, bis es vollständig in Siliciumcarbid übergegangen ist. Zwecks Rückverwandlung der Enden der Erzeugnisse in metall. Si werden sie zweckmäßig in der gleichen Umgebung so zwischen 2 Kohleelektroden gelagert, daß sich beim Stromdurchgang zwischen diesen u. den Enden Lichtbogen bilden, unter deren Einw. der C des SiC der Enden verdampft. (Schwz. P. 100 895 vom 2/5. 1922, ausg. 16/8. 1923.)

KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

D. H. Jackson und J. R. Mc Dermet, *Einfluß der Lüftung von Naturwasser auf das Kohlensäuregleichgewicht*. Lüftung entfernt alle freie CO₂ u. zers. vorhandenes Dicarbonat bis zu ca. 35%, worauf CaCO₃ auszufallen beginnt. Je höher der ursprüngliche Dicarbonatgehalt, desto stärker seine Zers. infolge der Lüftung. Im Verlauf geht pH von schwach sauer immer mehr zu stark alkal. über. (Ind. and Engin. Chem. 15. 959—61. 1923. Jeanette [P. A.]) GRIMME.

G. Thiem, *Chemische Veränderung von Brunnenwasser*. Eine Papierfabrik in Weissenfels gewann aus einem Tiefbrunnen besseres W. als aus der Saale, sofern der Bohrlochspiegel nur wenig unter den Saalespiegel gesenkt wurde. Die bleibende Härte des Grundwassers ging stetig zurück. (Papierfabr. 22. 29—30. Leipzig.) SÜ.

H. Illies, *Einschränkung von Anfressungen an Leitungen und Kesseln durch Entlüftung des Wassers*. (Ar. f. Wärmewirtsch. 4. 93—94. 1923. — C. 1923. II. 616.) JUNG.

D. K. French, *Innenbehandlung von Kesselwasser*. Die Reinigung von Kesselwasser verläuft im Kessel selbst unter ganz anderen Bedingungen, wie außerhalb des Kessels, da die Druck- u. Temp.-Verhältnisse ganz andere sind. Von diesem Gesichtspunkte aus bespricht Vf. die üblichen Methoden zur Enthärtung, Enteisung u. sonstigen Reinigung. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1239—43 1923. Chicago [Ill.]) GRIMME.

Hans Tomczak, *Ein eigenartiges Verfahren gegen den Kesselstein*. Vf. beschreibt das Verf. der Firma SIEMENS & SCHUCKERT, bei dem durch elektrolyt. Entw. von H₂ die Abscheidung von Kesselstein an der Kesselwand verhindert wird. (Apparatebau 35. 235—36. 1923. Charlottenburg.) JUNG.

Hans Heller, *Über den Nachweis von Nitriten nach Rodillon*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 376; C. 1923. II. 218.) Die Angabe von LEFFMANN (Amer. Journ. Pharm. 95. 110; C. 1923 IV. 78), die Rodillonsche Probe sei ungeeignet, bedarf der Verbesserung. Vf. empfiehlt folgendes Verf.: man wägt 0,4 g Resorcin ab u. löst in 5 ccm (nicht g) k., konz. H₂SO₄ unter Schütteln. 5 ccm zu prüfendes W. gibt man in ein Probierrohr u. läßt an dessen Wandung mehrere Tropfen bis 1 ccm Reagens hinabfließen; sofort, bezw. nach einigen Augenblicken, entsteht an der Schichtengrenze ein zunächst kreisfarbiger, über Rot nach Veil, selbst bis Blau gehender Ring. Gleichzeitig färbt sich die obere wss. Schicht; sie ist nach 1 Tag hellkreß gefärbt. Reagens krystallisiert nach ca. 8 Stdn. aus u. kann durch einen Tropfen W. wieder verwendungsfähig gemacht werden. (Chem.-Ztg. 47. 701. 1923) DIETZE.

A W. Knapp, *Der Zusatz von Natriumcarbonat vor der Bestimmung von freiem Ammoniak in Wasser*. Dest. W., W. von Birmingham mit Alkalität = 0,0022%, CaCO₃ u. Brunnenwasser mit Alkalität = 0,0084% CaCO₃ gaben nach Zusatz von 10 ccm NH₄Cl-Lsg. = 1 mg NH₃ dieses bei der Dest. völlig ab, auch bei Zusatz von gegen Methylorange oder Cochenille schwach saurem NH₄-Acetat. Dagegen ging bei Zusatz von 0,5 ccm 0,1-n. Milchsäure kein NH₃ über. Da beim Reinigen der Flaschen leicht eine Spur HCl zurückbleiben kann, empfiehlt es sich bei Bestat. von NH₃, stets etwas Na₂CO₃ zuzusetzen. (Analyst 48. 486. 1923. King' Heath, Birmingham.) GROZSFELD.

J. Giral und F. A. Gila, *Über den Gebrauch des Natriumchlorids als Normalmaß bei der quantitativen Bestimmung der Halogene des Meerwassers*. (Vgl. DE BUEN u. GIRAL, C r. d. l'Acad. des sciences 176. 177; C. 1923. II. 1100.) Vf. benutzten eine Normalsg. von NaCl in dest. W. mit angenäherter Cl-Konz. des Meerwassers u. untersuchten den Einfluß der SO₄-, Ca- u. Mg-Ionen auf die Best. des Cl durch eine Reihe von Analysen, die ergaben, daß kein meßbarer Einfluß der Meeressalze

auf die quantitative Best. des Cl besteht u. daß man für die vergleichende Best. von Cl u. der übrigen Halogene des Meerwassers eine Normalallg. benutzen kann, die aus reinem NaCl u. dest. W. hergestellt u. in ihrer Beschaffung u. Kontrolle angenehmer ist als das bisher benutzte Normalwasser von Christiania. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1729—30. 1923.) HORST.

Andreas Gaál, *Erfahrungen bei der Untersuchung des Wassers auf Colibakterien*. Kulturverss. zeigten, daß der Colibacillus in den im Brutschrank gehaltenen Wasserproben schon nach 19 Tagen zugrunde gegangen war, dagegen in den im Eisschrank gehaltenen Wasserproben sehr gut erhalten blieb. Bei 34-tägigem Verweilen in den im Eisschrank gehaltenen Wasserproben hatte sich der Colibacillus derart an die niedrige Temp. angepaßt, daß sich schon binnen 5 Tagen auf Eisschrank-Congo-Agarplatten Kolonien bildeten, wobei anscheinend die Ggw. anderer, wenn auch zugrunde gegangener Wasserbakterien günstig wirkte. Bei 34-tägigem Verweilen der Proben im Brutschrank gingen außer dem Colibacillus auch alle anderen Bakterien zugrunde. — *Wasserproben* zur Prüfung auf Colibakterien müssen also k. verschickt u. bis zur Unters. im Eisschrank aufgehoben werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 37—43. 1923. Budapest, Univ.) GROSZF.

Maschinenbau-A.-G. Balcke, Düsseldorf, übert. von: August Holle, Bochum, *Verfahren, um Oberflächenkondensatoren stein- und schlammfrei zu erhalten*. (Can. P. 231711 vom 8/7. 1920, ausg. 5/6. 1923. — C. 1922. II. 932.) OELKER.

Josef Muchka, Wien, *Auffrischen von zum Entgasen von Flüssigkeiten, insbesondere Kesselspeisewasser, benutzten leicht oxydierbaren Körpern, wie Eisen o. dgl.*, dad. gek., daß der leicht oxydierbare Körper einer körnigen u. härteren Filtermasse eines Flüssigkeitsfilters mit Waschvorr. für die Filtermasse beigemischt wird u. durch zeitweilige Umlagerung der Filtermasse mittels der Waschvorr. die gebildeten Oxydschichten abgerieben werden. (D. R. P. 385233 Kl. 13b vom 8/3. 1923, ausg. 20/11. 1923. Oe. Prior. 2/3 1922.) KAUSCH.

Hermann Menz, Berlin-Baumschulenweg, *Verhinderung von Kesselsteinbildung mit Hilfe von Eichenholzextrakt*. Zur Zuführung des Extraktes zum Kesselwasser wird ein eingedickter Extrakt aus Eichenrinde u. Eichenholzabfällen als Füllung für einen ausgehöhlten u. mit einem Deckel verschließbaren Eichenholzkloben verwendet, der in den Dampfkessel eingebracht wird. Der Kloben ist zweckmäßig von einem siebartig gelochten, verschließbaren Metallzylinder umgeben. — Durch die Füllung werden die vom Kesselwasser in bekannter Weise entlaugten Wände des Holzklobens nachgespeist, so daß der letztere eine Wirkungsdauer erhält, die von Kesselreinigung zu Kesselreinigung, d. h. etwa $\frac{1}{2}$ Jahr, ausreicht. (D. R. P. 386676 Kl. 85b vom 25/8. 1921, ausg. 22/12. 1923.) OELKER.

Paul Kestner, Boulogne-sur-Seine, *Behandlung von Wasser*. (A. P. 1475396 vom 16/4. 1921, ausg. 27/11. 1923. — C. 1921. IV. 691. (E. P. 164712). OELKER.

Elektro-Osmose, Akt. Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Beseitigung von Salzen aus Wasser auf elektroosmotischem Wege*. (Schwz. P. 100202 vom 9/6. 1922, ausg. 16/7. 1923. D. Prior. 10/9. 1921. — C. 1924. I. 228) OELKER.

Hermann Bach, Essen, Ruhr, *Geruchlosmachen der aus Schlammfaul- oder ähnlichen Räumen der Abwasserreinigungsanlagen aufsteigenden stinkenden Gase*, dad. gek., daß die Geruchlosmachung durch chem. Bindung des H₂S u. ähnlicher S-haltiger Gase in Form von Metallsulfiden oder durch Zerstörung der Gase auf dem Wege der Oxydation, gegebenenfalls unter Mitwrkg. katalyt. oder biochem. (biolog.) Vorgänge stattfindet. — Zur Durchführung des Verf. wird eine Vorr. verwendet, welche aus über den Faulräumen angeordneten Drahtnetzen oder Gittern besteht, die mit den die Beseitigung der Stinkgase bewirkenden Stoffen beschickt sind, wobei zwei oder mehrere Lagen der Drahtnetze oder Gitter derart angeordnet sind, daß das in der

ersten Filterlage noch nicht restlos beseitigte Stinkgas in der oder den darüber befindlichen Filterlagen beseitigt wird. Die Filter sind derart angeordnet, daß sie herausgenommen u., eventuell durch Behandlung mit Luft oder H_2SO_4 regeneriert werden können. (D. R. P. 387273 Kl. 85c vom 25/2. 1922, ausg. 22/12. 1923.) Oe.

V. Anorganische Industrie.

Franz Brandenburg, Lendersdorf b. Düren, Rhld., *Herstellung von Salzsäure und Alkalisulfat aus Alkalichlorid, schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf*, dad. gek., daß die Wechselwrkg. zwischen den Reaktionsgasen u. dem festen Alkalichlorid in einem Kanalofen erfolgt mit zwangläufiger Durchführung der festen Reaktionsmasse in entgegengesetzter Richtung zu den den Reaktionsraum durchstreichenden Gasen. (D. R. P. 389072 Kl. 12i vom 23/10. 1920, ausg. 25/1. 1924.) KAUSCH.

Hermann Frischer, Zehlendorf, Wannesebahn, *Herstellung reiner Salzsäure mittels Metalle*, z. B. Cu u. Pb, 1. dad. gek., daß man die HCl in Gasform über diese vorteilhaft mit fl. HCl versetzten Metalle leitet. — 2. dad. gek., daß die Metalle im Gemisch mit Säuren Verwendung finden, die den Angriff der Metalle durch die HCl verringern bezw. verhindern. (D. R. P. 389296 Kl. 12i vom 20/5. 1920, ausg. 29/1. 1924.) KAUSCH.

Simon Streicher, Stuttgart, *Gewinnung von festem Triammoniumhydrogensulfat* in Verb. mit anderen NH_4 -Salzen, dad. gek., daß man mäßig verd. bis konz. HNO_3 u. festes $(NH_4)_2SO_4$ im stöchiometr. Verhältnis zusammenmischt, erwärmt u. nach dem Erkalten das ausgeschiedene Doppelsalzgemisch gegebenenfalls von der Mutterlauge trennt. (D. R. P. 389623 Kl. 12k vom 28/1. 1923, ausg. 4/2. 1924.) KA.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: Alwin Mittasch und Josef Jannek, Ludwigshafen), *Herstellung von aktiver Kohle aus kohlenstoffhaltigem Material*, dad. gek., daß man dieses mit $HCOOH$ oder Oxalsäure oder deren Salzen, insbesondere Alkalisalzen, erhitzt. (D. R. P. 389561 Kl. 12i vom 28/1. 1921, ausg. 4/2. 1924.) KAUSCH.

Arthur Robert Griggs, Bromley, Engl., *Erzeugung von Wasserstoff*. (D. R. P. 389295 Kl. 12i vom 28/6. 1921, ausg. 29/1. 1924. E. Prior. 10/7. 1920. Zus. zu D. R. P. 374484; C. 1923. IV. 51. — C. 1922. II. 373.) KAUSCH.

Bruno Wieger, Arnsdorf i. Riesengeb., *Herstellung von festem Alkalihypochlorit*. Durch Einwirkenlassen von mit indifferenten Gasen verd. Cl_2 auf festes, zweckmäßig zerkleinertes Alkalihydroxyd, dad. gek., daß man für Ggw. von Stoffen Sorge trägt, welche befähigt sind, W. zu binden, insbesondere solche, welche, wie z. B. Na_2CO_3 , nach der Wasseraufnahme fest u. gut l. in W. sind. — 2. Behandlung des erhaltenen Prod., darin bestehend, daß man dieses brikkettiert u. die Preßstücke vorteilhaft mit einem Schutzüberzug z. B. durch Aufstreuen von calcin. Soda übergeht. (D. R. P. 389160 Kl. 12i vom 13/5. 1922, ausg. 28/1. 1914.) KA.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Akt-Ges., Zweigniederlassung Mannheim, Mannheim und Hans Mendheim, Mannheim, Käferthal, *Kontinuierliche Gewinnung von Alkalisulfiden aus Alkalisulfaten* durch Red. mit Kohle, dad. gek., daß hierbei Öfen mit pendelnder oder schaukelnder Bewegung Verwendung finden. (D. R. P. 389238 Kl. 12i vom 25/3. 1923, ausg. 28/1. 1924.) KAUSCH.

Laurence William Codd, Winnington, Hall, Northwich, Engl., *Herstellung haltbarer Alkalisilicatlösungen* mit einem hohen molekularen Verhältnis der SiO_2 zum Alkali, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Gewinnung an Alkalihydrat, 1. dad. gek., daß man eine Alkalisilicatlg. zur Abscheidung des Alkalis nur so weit elektrolysiert, bis das Verhältnis des SiO_2 zum Alkali höchstens 15:1 beträgt. — 2. dad. gek., daß man eine verd. Lsg. elektrolysiert u. diese alsdann in bekannter Weise nach der Elektrolyse konz. — 3. dad. gek., daß auf eine Lsg., die ein

Molekularverhältnis der SiO_2 zum Alkali von 4—4,5 : 1 besitzt, hingearbeitet wird. — 4. Eine klare, konz. haltbare Lsg. von Alkalisilicat, in welcher das molekulare Verhältnis von Alkali zur SiO_2 , wie 1 : 4 bis 18 beträgt. (D. R. P. 389240 Kl. 12i vom 2/5. 1923, ausg. 28/1. 1924. E. Prior. 5/8. 1922.) KAUSCH.

Hans Pappée, Bernburg, *Verfahren und Einrichtung zur Aufbereitung kieserit- und steinsalzhaltiger Kalisalze*, dad. gek., daß die K-Salze mit der als Spüfl. dienenden Lauge auf einen Schüttelherd aufgegeben werden, durch den die schweren u. größeren Körnchen, insbesondere Kieserit, fast kalifrei getrennt werden. — Schüttelherd, dad. gek., daß der Herd quer zur Hauptförderrichtung so breit ist, daß auch die minderwertigen Mischprodd. in höherwertige K-Salze u. handelsübliche Kieserite getrennt werden. (D. R. P. 389071 Kl. 12i vom 11/10. 1921, ausg. 25/1. 1924.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Philipp Siedler, Griesheim a. M.), *Verfahren und Vorrichtung zum Entwässern von Magnesiumchloridhydrat* in einem aus den Elementen erzeugten HCl-Strom, 1. dad. gek., daß nur etwa die zur Sättigung des Hydratwassers nötige HCl aus den Elementen erzeugt u. die über die hierbei entstehende Wärmemenge zur Entwässerung des MgCl_2 hinaus noch erforderliche Calorienzahl durch Außenheizung beschafft wird. — 2. dad. gek., daß man zu dem Verf. im Drehofen hergestelltes $\text{MgCl}_2 + 2 \text{ aq.}$ verwendet. — Vorr., dad. gek., daß Vertikalretorten, welche in einem zur Durchführung der Außenheizung erforderlichen Ofenblock vereinigt sind, im oberen Kopfstück einen HCl-Brenner u. am unteren Verschlußstück eine Ableitung für nasses HCl-Gas tragen, welche mit einer Verdichtungsanlage verbunden ist. (D. R. P. 389510 Kl. 12m vom 5/8. 1922, ausg. 5/2. 1924.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Christiania, übert. von: Birger Fjeld Halvorsen, Christiania, *Tonerde*. Man löst Al_2O_3 -haltige Stoffe in HNO_3 u. erhitzt die erhaltenen Nitrate nach Zusatz von Alkalinitrat zum Schmelzen, bis ein Gemisch von Al_2O_3 u. ungelösten Nitraten entstanden ist. (Can. P. 232110 vom 22/9. 1922, ausg. 19/6. 1923. F. P. 548033 vom 28/2. 1922, ausg. 30/12. 1922. N. Prior. 5/4. 1921.) KAUSCH.

Thor Mejdell, Skoien b. Christiania, und Oystein Rauner, Christiania, übert. an: Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Christiania, *Aluminiumnitrat*. Die eventuell bas. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg., die Fe enthält, läßt man in einem schwachen Strome oder in Tropfen in eine bas., k. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. eintreten, wobei sich reine $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Krystalle ausscheiden. (Can. P. 232108 vom 29/3. 1922, ausg. 19/6. 1923. N. P. 36430 vom 15/4. 1921, ausg. 2/1. 1923. F. P. 548035 vom 28/2. 1922, ausg. 30/11. 1922. N. Prior. 15/4. 1921.) KAUSCH.

Paul Stapf und Georg Brunhübner, Pforzheim, *Herstellung von Eisenoxyd*, dad. gek., daß Fe-Salze mit unter Druck oder durch Fermentation bei Ggw. von W. zu einer schlammigen M. abgebauten Pilzen geglüht werden. (D. R. P. 389161 Kl. 12n vom 29/10. 1921, ausg. 26/1. 1924.) KAUSCH.

Buss Akt.-Ges., Basel, *Wasserfreies Chlorzinn*. (D. R. P. 389469 Kl. 12n vom 17/10. 1922, ausg. 2/2. 1924. Schwz. Prior. 4/8. 1922. — C. 1924. I. 509.) KAUSCH.

Martin Carus, Crossen, Oder, *Gewinnung von tonerde- und zinkfreien Vanadin-, Molybdän-, Chrom- und Wolframverbindungen* aus festen Substanzen oder Lsgg., die diese Elemente enthalten, 1. dad. gek., daß die Substanzen mit Alkaliverbb. oder Gemischen von verschiedenen Alkaliverbb. mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln aufgeschlossen werden u. in eine alkalihydroxydhaltige Substanz oder Lsg. überführt werden, worauf die Fällung dieser Metalle mit Ba- oder Sr-Verbb. oder einem Gemische beider vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß durch fraktionierte Fällung der ätzalkal. Lsgg. P-, As-, CO_2 - u. SiO_2 -freie Vd-, Mo-, Cr- u. W-Verbb. durch Fällung mit Ba- oder Sr-Verbb. oder einem Gemische beider

gewonnen werden. (D. R. P. 389070 Kl. 12i vom 15/11. 1922, ausg. 25/1. 1924.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

P. Ehrenberg, Zur Frage der Veränderung der Phosphoresäuregehalte im Stalldünger durch den Krieg und seine Folgen. Hauptursachen des Zurückgehens des P_2O_5 -Gehaltes unseres Stalldüngers sind die wesentlich verringerte Verwendung P_2O_5 -reicher Auslandsfuttermittel u. die verminderte Düngung der Wiesen u. sonstigen Futterflächen. Hierzu kommt noch die vermehrte Ausmahlung des Brotgetreides während u. nach der Kriegszeit sowie die Verwendung der Roggenkeime als Nahrungsmittel, die bei einem Gehalt von 89,47% Trockenmasse 2,297% P_2O_5 enthalten.

Es enthielt bei der	Roggenkleie	Roggenmehl
vor dem Kriege üblichen 65% Ausmahlung . .	1,707% P_2O_5	0,317% P_2O_5
im Kriege üblichen 94% Ausmahlung	1,354% „	0,708% „

(Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. Abt. B. 566—67. 1923. Breslau.) BERJU.

F. Weiß, Soll man zu Hafer mit Kali düngen? Nach den Ergebnissen der 1914—1922 in Württemberg durchgeführten *Felddüngungsverss.* kann eine K-Düngung unterlassen werden, wenn der Hafer unmittelbar Stallmist erhielt, oder wenn in einem nicht K-armen Boden die Vorfrucht Stallmist erhalten hatte. Ist das eine oder das andere nicht der Fall, so ist K-Düngung zu Hafer zu empfehlen. Dies gilt auch für schwerere Böden. (Ernährung d. Pflanze 20. 9—12. Stuttgart.) BERJU.

W. H. Waggaman und H. W. Easterwood, Saures Phosphat die Basis der gegenwärtigen Düngerindustrie. Geschichtliche Übersicht über die Entw. der Superphosphatindustrie u. die Verbesserung der maschinellen Einrichtungen zur Verarbeitung der Rohphosphate unter besonderer Berücksichtigung der in den letzten Jahrzehnten eingeführten kontinuierlichen Betriebe. Vf. weist darauf hin, daß trotz der großen Fortschritte in der Herstellungsweise der sauren Phosphate die ökonom. Ausbeutung der Rohphosphate noch eine viel zu geringe ist, u. deren Prodd. auch noch wesentlich dadurch verbessert werden könnten, daß die Phosphatindustrie mehr Wert auf die Herst. von citratl. P_2O_5 als der in W. 1. P_2O_5 legen würde. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 528—32. 1923.) BERJU.

H. Jumelle, Mitteilungen über das insektenötende Pyrethrum (*Chrysanthemum cinerariae folium*). Einfluß der Dünger und Selektionsversuche. Die Ernte an Köpfchen wurde im 1. Versuchsjahre durch einen aus $NaNO_3$, Superphosphat u. Mn-haltigen Kalk fast verdoppelt, wobei das Mn die Hauptrolle, Superphosphat eher eine herabsetzende bei Ggw. der anderen zu spielen schien. Im zweiten Jahre war der Einfluß der Düngung überhaupt ziemlich unbedeutend, Mn schädlich, Superphosphat am günstigsten. Die mit Mn behandelten Pflanzen blühten u. welkten früher. — Bzgl. der Selektion ergab sich, daß die Keimfähigkeit der Samen in umgekehrtem Verhältnis zur Größe der Blütenköpfchen steht. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 641—46. 1923. Marseille, Fac. des Sciences.) SPIEGEL.

O. Marholdt, Kartoffeldüngungsversuche. Aus den Ergebnissen der in 4 ausführlichen Tabellen niedergelegten Zahlen der Durchschnittserträge bei Feldverss. über die *Wrkg. der Chlorid-, Carbonat- u. Sulfatsalze von MgO auf Menge u. Güte der Kartoffelerträge* bei Ggw. bezw. Abwesenheit durch Stallmist oder Gründung gebildeter Humussubstanz folgert Vf. in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren, daß KCl in $MgCl_2$ relativ ungünstig auf den Stärkeertrag der Kartoffeln einwirken. Die Carbonate u. noch mehr die Sulfate sind den Chloriden in ihrer günstigen Wrkg. überlegen. Die günstige Wrkg. des K_2SO_4 wurde in einzelnen Fällen noch bei Verwendung von Kalium-Magnesiumsulfat übertroffen. Im Gegensatz zu LOEW wurden bei den vorliegenden Verss. erst bei Volldüngung

unter Verwendung von Kalium-Magnesiumsulfat u. Stallmist Höchsterträge sowohl an Knollen als auch an Stärke erzielt. (Ernährung d. Pflanze 20. 14—15.) BERJU.

B. C. Brown, *Wirkung von Borax auf Wachstum und Ertrag von Kartoffeln*. Unmittelbar vor dem Pflanzen gegeben, schädigte Borax schon bei einer Gabe von 5 lbs. pro acre. Längere Zeit vor dem Pflanzen konnten bis 10 lbs. Borax in die Furche breitwürfig ausgestreut werden, ohne eine Schädigung zu verursachen. Mit steigenden Boraxgaben nahm die schädigende Wrkg. zu. (U. S. Dep. of Agric. 998. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 100—1. 1923. Ref. VAGELEB.) BERJU.

O. Lemmermann, *Wie ist es um das Phosphorsäurebedürfnis der deutschen Böden bestellt und welche Mengen an Phosphorsäuredüngern gebrauchen wir?* Nach einer Zusammenstellung des Vfs. der in der Literatur mitgeteilten Ergebnisse der Unterss. über die P_2O_5 -Bedürftigkeit der deutschen Böden zeigten von 517 Böden rund 41% eine deutliche, 26% eine schwache u. 33% eine zweifelhafte bzw. keine P_2O_5 -Wrkg. Unter Berücksichtigung dieser Daten berechnet Vf. den jährlichen P_2O_5 -Verbrauch auf 600000 t. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. Abt. B. 545—49. 1923. Berlin.) BERJU.

O. Lemmermann und H. Wießmann, *Untersuchungen über das Phosphorsäurebedürfnis der deutschen Kulturböden*. Ausführlicher Bericht über die Ergebnisse der von den Mitgliedern des Verbandes landw. Versuchsstationen ausgeführten Feldverss. Von 68 untersuchten Böden zeigten 16 eine deutliche, 10 eine schwache u. 42 eine zweifelhafte bzw. keine Wrkg. der P_2O_5 -Düngung. Bei dieser Berechnung wurde bei den Halbrüchten nur das Körnergewicht berücksichtigt (vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. Abt. B. 550—61. 1923.) BERJU.

E. Blanck und F. Giesecke, *Mono- und Dimethylolharnstoff in ihrer Wirkung auf die Pflanzenproduktion und ihr Stickstoffumsatz im Boden*. Um den Einfluß der bei der Konservierung von unvergorenem Harn mit CH_2O entstehende genannten Verbb. auf das Pflanzenwachstum eingehender zu studieren, wurden diese Verbb. nach dem Verf. von EINHORN u. HAMBURGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1908. 1. 28) dargestellt u. zur Anstellung von Keim- u. Vegetationsverss. verwendet u. die Umsetzungen verfolgt, welche diese Verbb. im Boden unter dem Einfluß von Mikroorganismen erleiden. Gleichzeitig wurde die Wrkg. von Harnfl., die mit 4—10% CH_2O versetzt worden waren, geprüft. Aus den gewonnenen Versuchsergebnissen folgern Vf., daß Mono- u. Dimethylolharnstoff keimverzögernd wirken. Bei Hafer u. Rüben trat nach vorhergehender Schädigung eine schnellere Keimung ein. Der N des Monomethylolharnstoffes wirkte bei Senf u. Hafer wie der N des $(NH_4)_2SO_4$, während der Dimethylolharnstoff nur auf lehmigem Boden ertragssteigernd wirkte. Die Formalinharnslgg. wirkten auf Senf u. Hafer ertragsvermindernd. Der N der Kondensationsprodd. wurde im Boden verhältnismäßig schnell zu NH_3 abgebaut; neben einer Penicilliumart wurden 2 Arten von Bakterien ermittelt (Kurzstäbchen u. Kokken), welche hierzu befähigt waren. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. Abt. A. 393—420. 1923.) BERJU.

G. Klein und A. Limberger, *Zum Kreislauf des Schwefels im Boden. (Ein Beitrag zur Biologie der Thiosulfatbakterien)*. Thiosulfatbakterien (Thionsulfatbakterien) wurden nach dem Verf. von TRAUTWEIN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 53. 513; C. 1921. III. 356) aus Grabenschlamm, Auwalderde, Kompost usw. isoliert. Sie vermochten aerob auf anorgan. u. organ. Nährböden zu leben u. alle im Boden vorkommenden anorgan. S-Quellen (S, H_2S u. dessen Verbb., Sulfite u. Disulfite) zu Sulfat bzw. Polythionsäuren zu oxydieren, aber auch über elementaren S organ. S-Verbb. wie Cystin, Albumin, Nuclein, Fleischextrakt zu verwerten. Bei Darbietung von KNO_3 wird zugleich stets Nitrit gebildet, das weiterhin zu NH_3 reduziert werden kann, bei Darbietung von NH_4Cl entstand aber gleichfalls Nitrit. In allen benutzten Nährböden wurde S in Form

von Tröpfchen, Körnchen oder Schollen, auf Agar fast immer in rhomb. Krystallen abgeschieden. Keime dieser Gruppen konnten nicht nur in W. u. verschiedenen Bodenarten, sondern auch häufig in der Luft nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 143. 473—83. 1923. Wien, Univ.) SPIEGEL.

F. Boas und F. Merckenschlager, *Ältere Berichte zur Physiologie der Lupine und ihre kolloidchemische Deutung*. Referat über die in der Literatur veröffentlichten Ansichten über die Ursachen der Kalkempfindlichkeit der gelben Lupine u. kurze Zusammenfassung der Ergebnisse ihrer eigenen Forschungen hierüber (vgl. F. BOAS u. MERKENSCHLAGER, Biochem. Ztschr. 137. 300; C. 1923. III. 1578 u. MERKENSCHLAGER, Ernährung d. Pflanze 18. 161; C. 1923. I. 799). (Ztschr. f. Pflanzenern. u. Düngung 2. Abt. B. 562—65. 1923. Weihenstephan.) BERJU.

James G. Dickson, Sophia H. Eckerson und Karl P. Link, *Die Natur des Widerstands der Getreidearten gegen Brandpilze*. Es wurden die Bedingungen festgestellt, unter denen Keimlinge u. junge Pflanzen von Weizen u. Roggen am meisten durch den Pilz *Gibberella saubinetii* (Mont.) Sacc. befallen werden. Der Pilz gedeiht innerhalb des weiten Temp.-Bereichs von 3—32°, das Optimum für Keimung, vegetative Entwicklung u. Sporenbildung liegt bei 24—28°. Weizen keimt am raschesten bei Bodentemp. von 24—28°, bei niederen Temp. (8—16°) sind die Keimpflanzen kräftiger. Roggenkeimlinge entwickeln sich bei Bodentemp. von 24—28° am günstigsten; unterhalb 20° wird die Gleichmäßigkeit des Wachstums einer Aussaat stark vermindert. Es wurde nun gefunden, daß der Befall von Weizenkeimlingen bei hohen Bodentemp. stark erfolgt; Pflanzen, die bei 8—10° keimen, werden nicht befallen; das Maximum erreicht die Infektion bei 20—24°. Bei Roggenkeimlingen dagegen werden schon bei 8° Infektionen merkbar, bei 12—16° ist der Befall schwer, er läßt von 16—24° nach, um bei letzterer Temp. ganz zu verschwinden. Auch die Bodenfeuchtigkeit übt einen Einfluß auf die Erkrankung aus. Wird die Bodenfeuchtigkeit auf 30% der normalen Kapazität herabgesetzt, so erfolgt sowohl bei Roggen als auch Weizen die Infektion bei jeder Bodentemp. Pflanzen, die, selbst bei ungünstigen Temp., erhöhter Lichtzufuhr ausgesetzt waren, zeigten nach längerer Zeit keinen Befall. Die Infektion u. das Wachstum des Parasiten führen Vff. nun auf den Stoffwechsel der Wirtspflanze zurück. Die mikrochem. Unters. von Weizenkeimlingen zeigt, daß bei niederen Bodentemp. die Stärke im Endosperm schneller hydrolysiert wird als die Proteine; nach einer Woche ist bei 12° fast alle Stärke in den tieferen Teilen des Korns in Zucker übergeführt, der besonders bei Roggen in wachsenden Teilen auftritt; die Zellwände der Keimspitze haben dicke Wandungen; bei höheren Temp. dagegen findet mehr vegetatives Wachstum statt, das Material wird nicht zum Verdicken der Zellwände benutzt. Beim Roggen verläuft der Stoffwechsel anders: hier ist der Zuckergehalt der Keimlinge bei tiefen Temp. niedrig, infolgedessen findet keine Zellwandverdickung statt, die Pflanzen sind gegen das Eindringen der Pilzfäden ebenso wenig widerstandsfähig, wie Weizenkeimlinge bei höherer Bodentemp. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 434—39. 1923. Wisconsin, Univ. u. U. S. A. Ackerbaudepartement.) HABERLAND.

H. Niklas, A. Strobel und K. Scharrer, *Fütterungsversuch mit Maisschlempe an der Hochschule für Landwirtschaft und Brennerei Weihenstephan*. A. Zum Studium des Einflusses der Schlempe auf die Milchergiebigkeit der Kühe wurde an sämtliche Tiere ein gleichmäßiges Grundfutter, bestehend aus Heu, Stroh u. Futterrüben, verabreicht u. außerdem bei der Versuchsreihe I während der ersten Periode 60 l Schlempe, der 2. Periode 30 l u. der 3. Periode wieder 60 l Schlempe gegeben. Die Tiere der Versuchsreihe II erhielten während der 1. u. 3. Periode 40 l Schlempe + 2,3 Cocoskuchen u. während der 2. Periode nur 40 l Schlempe. Es wurde hierbei durch Mehrfütterung von 30 l Schlempe die Milchmenge in der 1. Periode

um 13,6% u. in der 3. Periode um 8,9% erhöht. Die Verfütterung von Cocoskuchen zu 40 l Schlempe hatte nicht die Steigerung erbracht, wie die fehlenden 20 l Schlempe, doch wurde in allen Fällen eine geringe Erhöhung des Milch-ertrages erzielt.

B. Die von A. Fehr, K. Zeiler und F. Kieferle ausgeführten *Unterss. über den Milchfettgehalt unter dem Einfluß des Schlempefutters* ergaben, daß bei einer Schlempefütterung von 60 l pro Tag u. Kopf die erhaltene absolute Fettmenge trotz niedrigerem %ig. Fettgehalt höher sein kann. Durch Beifütterung von Cocoskuchen kann der %-Gehalt an Fett in der Milch nicht wesentlich gehoben werden. In qualitat. Beziehung wurde das Milchfett durch die Schlempefütterung etwas ungünstig beeinflusst. Beifütterung von Cocoskuchen hat sich in dieser Beziehung als günstig erwiesen. (Landw. Jahrb. 59. 435—52. 1923.) BERJU.

W. Völtz, H. Jantzon und E. Reisch, *Mästungs- und Ausnutzungsversuche an Hammellämmern mit Harnstoff im Vergleich zu Erdnußkuchen*. Im Gegensatz zu früheren Verss. (vgl. VÖLTZ, Biochem. Ztschr. 102. 151; C. 1920. I. 751) wurden eiweißarme Rationen, wie sie in der Praxis öfters angewandt werden, verfüttert u. durch Beifütterung von Harnstoff u. bezw. Erdnußkuchen der Eiweißgehalt des Grundfutters erhöht. Hierbei war die Verwertung des Proteinstickstoffes des Erdnußkuchens eine bessere als die des Harnstickstoffs. (Landw. Jahrb. 59. 321—40. 1923. Königsberg, Tierzuchtsinst. d. Univ.) BERJU.

G Hager, *Die Gewinnung von den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Bodenlösungen zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und der Titrationsacidität saurer Böden*. Da aus größeren Bodenmengen mittels der Verdrängungsmethode durch wss. Lsgg. unvermischte natürliche Bodenlsgg. schwer zu gewinnen sind, füllte Vf. je 300 g gesiebten Boden in kleinen Portionen, in Glasröhren von 4,5 cm Durchmesser u. benetzte die so vorbereiteten Böden bis zur ungefähren Sättigung ihrer Wasserkapazität. Hierauf wurde eine KCl-Lsg. als Verdrängungslsg. aufgeschichtet u. das ablaufende Bodenwasser in Portionen von je 10 ccm aufgefangen. Wiederholte Prüfungen mit AgNO₃ ergaben, daß nach dieser Methode rund 75% der natürlichen Bodenlsgg. gewonnen werden konnten, ehe eine Vermischung des verdrängten W. mit der KCl-Lsg. eingetreten war. Da durch viele Verss. die Brauchbarkeit dieser Methode erwiesen wurde, wurden sie zur Best. der Titrationsacidität u. der [H⁺] einer Anzahl natürlicher Bodenlsgg. von sauren Mineralböden verwendet u. hierbei sowohl W. wie KCl-Lsgg. (letztere zur Dest. der Austauschacidität) verwendet u. als Verdrängungslsg. eine KNO₃-Lsg. benutzt, um die beginnende Vermischung der Bodenlsg. mit letzterer durch die Diphenylrk. festzustellen. Bei der Unters. einiger nach dieser Methode gewonnenen Extrakte wurde die von STOKLASA u. anderen gemachte Beobachtung bestätigt, daß nicht allein die H⁺, sondern vor allem die Al⁺⁺⁺ der Bodenlsgg. die Ursache der Pflanzenschädigung sind, u. ebenso die Ansicht von KAPPEN (Landw. Vers.-Stat. 96. 277; C. 1920. III. 779) u. LEMMERMANN, daß die Titrationswerte sich den Wachstumsbedingungen besser anpassen als die p_H-Zahlen. Die mitgeteilten Verss. zeigen, daß die Methode des Vf. zur Gewinnung von Bodenlsgg. zur Unters. der Bodenacidität geeignet ist. (Ztschr. f. Pflanzennähr. u. Düngung 2. Abt. A. 421—36. 1923. Kempen [Rhein].) BERJU.

S. Winogradsky, *Über die direkte Methode des mikrobiologischen Bodenstudiums*. Da die üblichen mikrobiol. Unterss. in künstlichen Nährmitteln u. in Bodenaufschwemmungen, wie sie z. B. von REMY u. LÖHNIS empfohlen wurden u. vielfach angewendet werden, uns kein zutreffendes Bild über das Verh. der Mikroben im natürlichen Boden zu geben vermögen, empfiehlt Vf., das Verh. der Mikroben in letzteren zu studieren u. nebenbei Kontrollverss. in ausschließlich festen Nährböden auszuführen, welche dem Bodenmaterial insofern ähneln, als die gleichen

Energiequellen nach Menge u. Art u. die angenähert gleichen Mengen von assimilierbarem N enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1001—4. 1923.) BÉRJU.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Düngemittel* nach Patent 299855, dad. gek., daß Gemische von Superphosphat, Harnstoff u. Kalirohsalzen mit bas. wirkenden Stoffen, insbesondere CaCO₃, als Düngemittel verwendet werden. — Es werden streufähige lagerbeständige Erzeugnisse erhalten. (D. R. P. 388469 Kl. 16 vom 7/6. 1922, ausg. 14/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 299855; C. 1917. II. 511) KÜHLING.

Friedrich Baschig, Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Pflanzenschutzmittel*, bestehend aus den schwach alkal. oder erdalkal. Lsgg. von Kunstharzen, die aus Phenolen unter Einw. von weniger als 1 Mol. Aldehyd in saurer Lsg. erhalten worden sind. — Z. B. wird Phenolformaldehydharz in wss. NaOH gel. u. in beliebiger Weise mit W. oder einer wss. CaCl₂-Lsg. vermischt auf die Pflanzen gespritzt. Die so behandelten Pflanzen werden ohne Beeinträchtigung des Wachstums vor Pilzkrankheiten bewahrt. Die Wrkg. der Harze beruht nicht auf der Abspaltung von Phenol u. CH₂O, da sie an der Luft keine derartige Zers. erleiden können. Vielmehr wird durch die CO₂ der Luft unter Absättigung des Alkalis das freie Harz aus den schwach alkal. Lsgg. abgeschieden u. haftet nach kurzer Zeit fest auf den Pflanzen, so daß es nicht mehr durch Feuchtigkeit entfernt werden kann. (D. R. P. 384354 Kl. 451 vom 3/1. 1920, ausg. 29/10. 1923) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik (Erfinder: Oscar Flieg), Ludwigshafen a. Rh., *Unkrautvertilgungsmittel*, gek. durch einen Gehalt an *Formamid* oder *Salzen der HCO₂H*. — Die verunkrauteten Felder werden mit der betreffenden Verb. bestreut oder mit wss. Lsgg. derselben bespritzt, worauf die Unkrautpflanzen, z. B. Hederich, nach kurzer Zeit zugrunde gehen, während die Halmpflanzen, z. B. Hafer, weitergedeihen u. höchstens vereinzelte gelbe Flecken aufweisen. Ein Beispiel für die Verwendung einer 5%ig. Lsg. von *Formamid* ist angegeben. Dieses sowie NH₄-Formiat können gleichzeitig von den Bodenbakterien als Stickstoffquellen verwertet werden. (D. R. P. 382971 Kl. 451 vom 15/12. 1922, ausg. 9/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Arthur F. Taggart, *Flotation und Zerkleinerung durch Mahlen*. Besprechung der im Jahre 1923 im Zerkleinern von Erzen in Kugel- u. Rohrmühlen u. in der Aufbereitung durch Flotation gemachten Fortschritte. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 104—6. New York) FRANCKENSTEIN.

E. H. Robie, *Aufbereitung nach dem Schmelzverfahren*. Die bei der Gewinnung von Cu in Reverberierofen, Hochofen u. Konverter u. beim Schmelzprozeß von Pb im Jahre 1923 gemachten Fortschritte werden angeführt. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 109—11.) FRANCKENSTEIN.

Rudolf Gahl, *Naßaufbereitung*. Die in der Naßaufbereitung von Ag, Au, Cu, Pb, Zn, Fe im Jahre 1923 gemachten Fortschritte werden besprochen. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 107—9. Berkeley [Calif.]) FRANCKENSTEIN.

W. Schopper, *Die Fällung wässriger Metallsalzlösungen mit Calciumcarbonat und Calciumhydroxyd*. Es wird darauf hingewiesen, daß man entgegen früheren Mißerfolgen durch Fällungsmethoden zu sehr brauchbaren u. für die Technik wichtigen Ergebnissen kommen kann. Es lassen sich Metalltrennungen durchführen, die sonst nicht zu erreichen sind. Andererseits lassen sich lästige Abwasserfragen lösen u. verlorengewandene Metallmengen gewinnen. Bei den vorzunehmenden Arbeiten ist darauf zu achten, daß das richtige Anion zur Verwendung gelangt, ferner sind Konz., Fällungstemp., Fällungsgeschwindigkeit zu berücksichtigen.

Es werden einige Trennungsprozesse besprochen. (Metall u. Erz 21. 17—22. Hamburg.) FRANCKENSTEIN.

Edward T. Moore, *Die Vorgänge im elektrischen Ofen*. An einem 6 Tonnen Heraultofen wurden die während des Betriebes auftretenden Vorgänge in bezug auf Stromstärke, Stromverbrauch, Charge, Größenverhältnisse, Konstruktion usw. untersucht. (Iron Age 113. 226—27. 261—62) FRANCKENSTEIN.

James L. Cawthon, jr., *Der Schmelzvorgang im elektrischen Ofen*. Unter Zugrundelegung einer vorgeschriebenen Eisenanalyse betr. den Gehalt an C, Mn, P, S, Si wird eine Berechnung der einzelnen Zuschläge unter Berücksichtigung der in Frage kommenden Faktoren durchgeführt. (Foundry 51. 938—40. 1923.) FR.

T. M. Jasper, *Der Wert der Energiebeziehung beim Prüfen der Eisenmetalle bei wechselnder Zugbeanspruchung, bei mittleren und bei hohen Temperaturen*. Nach Besprechung des vorhandenen experimentellen Tatsachenmaterials schließt Vf., daß für ein bestimmtes Schmiedeeisen die an der Ermüdungsgrenze mit wechselnder Beanspruchung verbrauchte Energie eine definierte Konstante ist. Nur darf die Fließgrenze nicht überschritten werden. Oberhalb 950° ändert sich der Elastizitätsmodul des Schmiedeeisens sprunghaft, während bis zu dieser Temp. der Energiebetrag, der notwendig ist, um die Spannung im Eisen bis zur Fließgrenze zu bringen, ebenfalls eine Konstante ist. Nimmt man diese Energiebeträge als konstant an, dann ist es aber möglich, aus den stat. u. elast. Eigenschaften u. aus der Ermüdungsgrenze die Beanspruchungen in Wärmemaschinen zu bestimmen, was von techn. Bedeutung sein kann. Mit steigender Temp. nimmt die Fließgrenze ab. (Philos. Magazine [6] 46. 609—27. 1923. Illinois, Univ.) BECKER.

J. Kent Smith, *Wichtigkeit der Trennung von chemischen Mischungen bei der Stahlfabrikation*. Es wird die Herst. von Eisenlegierungen besprochen u. zwar von Legierungen, die entweder durch Zugabe eines Metalls zu dem geschmolzenen Stahl oder durch Red. mittels C entstehen. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 49—50. Sheffield.) FRANCKENSTEIN.

B. Hoffmann und W. Stahl, *Über die Dichte von Feinzink der Zinkraffinerie Oberspree zu Niederschönweide bei Berlin*. Vf. bestimmten die D. eines aus 99,882% Zn, 0,033% Pb, 0,065% Cd u. 0,020% Fe bestehenden Feinzinks zu 7,158. (Metall u. Erz 21. 22—24) FRANCKENSTEIN.

Eric Crewdson, *Bestimmung der Durchflußgeschwindigkeit nach der Salz-methode*. Da die Färbemethode nach RIBOURT keine genauen Messungen gestattet, wird jetzt an Stelle der Farbe Kochsalz verwendet. Dieses wird am oberen Ende der Rohrleitung eingefüllt, u. mittels eingebauter Elektroden wird der Durchgang der Salzlsg. angezeigt. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 59—60. London.) FRANCKENSTEIN.

A. Kenneth Graham, *Einige Beziehungen zwischen der Mikrostruktur von Metalloberflächen und auf diesen erzeugter elektrolytischer Niederschläge*. Es sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden: so lange der Nd. dünn ist, stellt primär seine Struktur eine Art Fortsetzung des Unterlagmetalls dar; wird er stärker u. bekommt so seine charakterist. elektrolyt. Struktur, so ist doch noch ein sekundärer Einfluß des Grundmetalls festzustellen. Ni als Grundmetall ergab keine oder unklare Einflüsse auf darauf niedergeschlagene Metalle, dagegen wirkte die Struktur von Cu u. Bronze auf die Strukturabildung darauf niedergeschlagenen Kupfers ein. Je grober das Korn des Unterlagmetalls, desto tiefer beeinflußt es die Struktur des Niederschlags. Die Beobachtungen leiden an der Schwierigkeit, klare Ätzbilder zu erhalten. (Trans. Amer. Elektr. Soc. 44. 101—14. 1923. Philadelphia [Pa.]. Sep.) E. H. SCHULZ.

C. A. Mann und H. O. Halvorsen, *Versuche, Wolfram auf Eisen galvanisch niederzuschlagen*. Unter Verwendung eines Bades von geschmolzenem LiCl gelang

es, Wo als Anion auszubilden u. so dieses auf dem Fe galvan. niederzuschlagen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 13—28. Minneapolis. Sep.) FRANCKENSTEIN.

The Metals Recovery Company, übert. von: **Ralph E. Sayre**, New York, *Schaumerzeugendes Mittel für das Schaumschwimmverfahren*. (Can. P. 231290 vom 5/5. 1922, ausg. 22/5. 1923. — C. 1922. IV. 433.) OELKER.

Friedrich Siemens, Berlin, *Regenerativgasofen*, 1. dad. gek., daß die Querschnitte der in den Ofenraum führenden Kanäle ausschließlich nach den Bedürfnissen des Gaseintritts bemessen werden u. daß die Erfordernisse, die der Gasaustritt stellt, durch Erhöhung des Zuges erreicht werden. — 2. dad. gek., daß der verstärkte Zug nur an denjenigen Kammern u. Kanälen des Systems angreift, die in Verb. mit den ausschließlich nach den Bedürfnissen des Gaseintritts bemessenen Einführungskanälen stehen. — 3. dad. gek., daß die Erfordernisse, die der Gasaustritt stellt, nicht durch die Erhöhung der Zugstärke erreicht werden, sondern durch die Benutzung eines dauernd im Gebrauch bleibenden Abzugskanals für einen Teil der Abgase. — Es wird eine rasche Vermischung von Brenngas u. Luft erreicht, ohne daß, wie bei bekannten Vorr. eine zu geringe Vorwärmung des schnell strömenden Gases erfolgt. (D. R. P. 388548 Kl. 18b vom 2/2. 1922, ausg. 15/1. 1924.) KÜHLING.

Heinrich Oettinger, Berlin-Wilmersdorf, *Elektrotechnische Abscheidung von Eisenlegierungen*, aus wss., freie HF enthaltenden Lsgg., dad. gek., daß der Elektrolyt neben Gemischen von Fe-Salzen mit Ni-, Co- oder anderen Schwermetallsalzen noch größere Mengen von Alkalifluorid, z. B. 1—2 Mol. auf 1 Mol. Fe-Salz, enthält. — Im Gegensatz zur Elektrolyse von Lsgg., welche wesentlich geringere Mengen Fluoride enthalten, lassen sich nicht nur Ndd. von reinem Fe, sondern auch von Legierungen des Fe erhalten. (D. R. P. 388549 Kl. 18b vom 25/6. 1920, ausg. 15/1. 1924.) KÜHLING.

Marius Gjersoe, Norwegen, *Metalloxyde und ähnliche Produkte*. Metalle (Zn) enthaltende Stoffe werden dest. unter Einführung eines Gases in die entstehenden Dämpfe, so daß eine Verbrennung dieser letzteren u. die Neutralisation der in den Dämpfen enthaltenen Verunreinigungen stattfindet. (F. P. 564169 vom 21/3. 1923, ausg. 22/12. 1923.) KAUSCH.

Karl Rempen, Hannover, *Lagermetall*, 1. bestehend aus „Antimonialblei“, Sn, Cu u. Ni, gek. durch einen geringen Zusatz von Mo. — 2. dad. gek., daß es aus etwa 75% Antimonialblei, etwa 20,5% Sn, etwa 2,5% Cu, etwa 1% Ni u. etwa 1% Mo besteht. — Gegenüber im übrigen ähnlich zusammengesetzten, als Lagermetall geeigneten Legierungen wird eine starke Verlängerung der Lebensdauer u. Erhöhung der Leistungsfähigkeit erreicht, gegenüber W-haltigen Legierungen dieser Art eine wesentliche Verringerung des Bedarfs an Ni. (D. R. P. 388600 Kl. 40b vom 31/5. 1922, ausg. 16/1. 1924.) KÜHLING.

Charles A. Wright, Alberta, Canada, *Hilfslegierung*, bestehend aus 5—10% Al, 95% S, die bei einer Temp., die 250° F. nicht übersteigt, vereinigt worden sind. (Can. P. 232583 vom 23/6. 1922, ausg. 10/7. 1923.) KAUSCH.

Edmund Schroeder, Berlin, *Erzeugung metallischer Überzüge* durch Aufspritzen eines brennenden Gemenges von Metallpulver u. Brennstoff, dad. gek., daß das Metallpulver mit einem Brennstoff geeigneter Konsistenz, zu einer Paste oder halbfl. M. gemischt, der Zerstäuberdüse zugeführt wird. — Gegenüber bekannten Aufspritzverf. wird der Vorteil der Verwendbarkeit billigerer Heizstoffe als des bei diesen meist benutzten H₂ u. der weitere Vorteil erzielt, daß die M. der Zerstäuberdüse mit einfacheren Mitteln zugeführt wird als der sonst verwendete Metalldraht oder Metallstaub. (D. R. P. 385338 Kl. 75c vom 5/11. 1920, ausg. 22/11. 1923.) KÜHLING.

J. Michael & Co., Berlin, *Aufarbeitung von Salmiakschlacken*, dad. gek., daß man die Salmiakschlacken in wss. Lsg. mit BaS erhitzt u. auf diese Weise ZnS, BaCl₂ u. NH₄Cl erhält. — Salmiakschlacken sind die in den Verzinkereien u. verschiedenen Hüttenbetrieben abfallenden Lötsteinreste. (D. R. P. 389511 Kl. 12n vom 1/10. 1922, ausg. 5/2. 1924.)

KAUSCH.

J. Lysaght, Ltd., und D. C. Lysaght, Bristol, *Galvanisieren von Eisen und Stahl*. Um das Reißen oder Abschälen der galvan. Überzüge zu verhindern, wird dem für den Galvanisierungsprozeß verwendeten Zn-Bade 0,5–4% Sn zugesetzt. (E. P. 205920 vom 4/8. 1922, ausg. 22/11. 1923.)

OELKER.

IX. Organische Präparate.

Elektrizitätswerk Lonza, Gampel und Basel (Schweiz), *Herstellung von Metaldehyd*. Acetaldehyd wird mit Katalysatoren, wie Alkali- oder Erdalkalibromiden, TiCl₄, bzw. Halogeniden der Alkali- oder Erdalkalimetalle, des Al, Zr, Th, Ce, La, Y, Yb oder Halogeniden des Ti unter Zusatz geringer Mengen einer Säure oder von sauer reagierenden Salzen oder Stoffen, die in Acetaldehyd oder Paraldehyd gel. sich wie eine Säure verhalten, behandelt. — Von sauer reagierenden Salzen oder Stoffen eignen sich z. B. FeCl₃, AlCl₃, Schwefelhalogenide, wie S₂Cl₂ oder SCl₂ oder Halogenide des Sb, wie SbCl₃. Z. B. wird Acetaldehyd bei 0° mit wenigen $\frac{1}{100}$ % eines der erwähnten Katalysatoren versetzt, wobei sich schnell ein krystallin. Nd. von *Metaldehyd* abscheidet, der abfiltriert wird, während der in der Mutterlauge enthaltene Paraldehyd durch Einw. von Katalysatoren bei höheren Temp. in Acetaldehyd zurückverwandelt u. von neuem der Polymerisation unterworfen wird. — Unter den gleichen Bedingungen angewendet gibt CaCl₂ für sich überhaupt keinen Metaldehyd, H₂SO₄ eine Ausbeute von 1,5–1,8%, CaBr₂ eine Ausbeute von 4–8%, CaBr₂ unter Zusatz von etwas HBr eine Ausbeute von 8,4% u. CaCl₂ unter Zusatz von Spuren HCl eine solche von 6% Metaldehyd. (F. P. 553158 vom 22/6. 1922, ausg. 15/5. 1923. Schwz. Priorr. 15/2., 24/2., 26/4. u. 20/5. 1922. E. P. 198576 vom 28/6. 1922, ausg. 28/6. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Johan Hjalmar Lidholm, Wargön, Schweden, *Von Dicyandiamid praktisch freie Cyanamidlösungen aus Calciumcyanamid*. (Can. P. 230002 vom 15/12. 1922, ausg. 3/4. 1923. — C. 1923. IV. 879 [Oe. P. 89794].)

SCHOTTLÄNDER.

Frederick W. Sperr, Pittsburgh, Pennsylvan, übert. an: *The Koppers Company, Pittsburgh, Cyanverbindungen*. Ferrocyanatium wird mit NaHSO₄ zers. (Can. P. 232600 vom 27/9. 1922, ausg. 10/7. 1923.)

KAUSCH.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, Hermann Emde, Berlin-Lankwitz, und Johannes Rebner, Berlin, *Darstellung von aromatischen Thioharnstoffen* aus primären Arylaminen u. CS₂, dad. gek., daß man diese Verb. in Ggw. von solchen chem. indifferenten Stoffen aufeinander einwirken läßt, wie sie zum Entfärben von Fetten u. Ölen benutzt werden. — Solche Stoffe sind z. B. Entfärbungskohle, wie Tier-, Knochen-, Blut-, Holzkohle, Epurit, Carboraffin, ferner Fullererde, Bleicherde, Frankonit, Tonsil. Die B. der Thioharnstoffe erfolgt in Ggw. dieser Katalysatoren nicht nur schneller, sondern die Prodd. sind bis auf den Katalysatorzusatz fast rein u. werden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Beispiele für die Darst. von *Diphenylthioharnstoff* aus Anilin u. von *o,o'-Dichlor-diphenylthioharnstoff* aus o-Chloranilin u. CS₂ in Ggw. von 1% des Gewichtes des Amins Frankonit bzw. akt. Kohle sind angegeben. (D. R. P. 381351 Kl. 12o vom 13/3. 1921, ausg. 19/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh., *Küpenfarbstoffe*. *Methoxynaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid*, erhalten durch Erhitzen der Carbonsäure mit NH₃, wird mit KOH oder NaNH₂ mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln erhitzt. Der Farbstoff, wahrscheinlich *Dimethoxyperylentetracarbonsäureimid* färbt Wolle oder Baumwolle

aus der Küpe marineblau. (E. P. 207553 vom 26/11. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 25/11. 1922.)

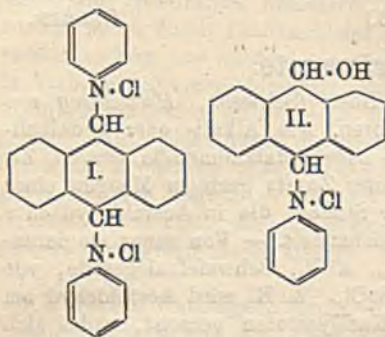
FRANZ.

Alois Zinke und Albert Klingler, Graz, Steiermark, übert. an: Hans Pereira, Wien, *Dioxyperylene und Perylen*. (Can. P. 229599 vom 28/9. 1922, ausg. 13/3. 1923. — C. 1923. IV. 664 [Schwz. P. 97868].)

SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: Heinrich Hopff), Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines Anthracenderivats*, dad. gek., daß man Cl₂ auf Anthracen

in Ggw. von Pyridin einwirken läßt. — Man leitet z. B. trockenes Cl₂ bei 0 bis —5° in eine Suspension von Anthracen in Pyridin. Das Reaktionsprod. wird erst mit Pyridin, dann mit Ä. gewaschen. Man erhält so das *Dihydroanthracendipyridiniumdichlorid* (I.), sich allmählich schwach bräunlich färbende Krystalle, F. 180°, zll. in W. u. A., wl. in Ä., Chlf. u. Lg. Gibt mit K₂Cr₂O₇ u. Pikrinsäure gelbe, krystallin. Ndd. des *Dichromats* bezw. *Pikrats*. Beim Kochen der wss. Lsg. in einer indifferenten Atm. wird unter B. von reinem *Anthron*, bräunliche Flocken, Pyridin abgespalten;



wss. KMnO₄ wird schon in der Kälte rasch reduziert. Alkalien fällen aus der wss. Lsg. einen braunen Nd. von *Anthranolylpyridiniumchlorid* (II.). Die Verb. kann als Ausgangsstoff für die Darst. von Farbstoffen dienen. Die Rk. erfolgt ohne B. nennenswerter Mengen chlorierter Pyridine oder von ms-Dichloranthracen. (D. R. P. 381180 Kl. 12p vom 27/10. 1921, ausg. 18/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Siegfried Loewe, Dorpat, Estland, *Darstellung von Abkömmlingen des Chinolins*, dad. gek., daß Oxyalkylderiv. des Chinolins in die entsprechenden Halogenide übergeführt u. diese mit NH₃ oder primären bezw. sekundären Aminen behandelt werden, wobei das Halogenid möglichst rasch, zweckmäßig als Rohhalogenid, mit einem Überschuß von NH₃ oder Amin zusammengebracht wird. — Z. B. wird das durch Erhitzen von 2-β-Oxyäthylchinolin mit HBr u. rotem P unter Druck auf 125° erhaltliche Rohbromid mit alkoh. NH₃ unter Druck auf 125° erhitzt, wobei es in 2-β-Aminoäthylchinolin übergeht; Dipikrat, F. 202°. Das *Chlorhydrat* zeigt eine starke, mit der des Adrenalins u. Imidazolyläthylamins nicht ident. Wrkg. auf glatte Muskulatur verschiedener Organe. — Das aus 2,β-Bromäthylchinolin u. CH₃NH₂ erhaltliche 2,β-Methylaminoäthylchinolin gibt ein bei 185–188° schm. Pikrat. — *Dipikrat* des aus dem Bromid u. Piperidin erhaltlichen 2,β-Piperidyläthylchinolins aus Aceton in allen Lösungsm. wl. Blättchen, F. 145° unter Zers. — Das Bromid aus 4,β-Oxyäthylchinolin (Lepidinalkin) gibt mit Dimethylamin das 4,β-Dimethylaminoäthylchinolin; Dipikrat in W. u. A. wl., gelbes krystallin. Pulver, F. 203°. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 380918 Kl. 12p vom 12/7. 1917, ausg. 13/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Nathan Rosewater, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Gewinnung flüchtiger Alkaloide aus alkaloidhaltigen Rohstoffen*. Der betreffende Rohstoff, z. B. ungebrannter *Kaffee*, wird in einen dicht verschlossenen Behälter mit Siebboden eingebracht u. in den Behälter bei 120–200° unter Druck trockener Dampf, h. Luft oder Gas eingeleitet. Die Temp. muß hoch genug sein, um die Alkaloide, wie das Caffein, zu verflüchtigen, jedoch so niedrig gehalten werden, daß keine Röstung oder Verkohlung der Kaffeebohnen usw. erfolgt. Durch eine mit Druckventil versehene Öffnung am Boden des Gefäßes entweicht das *Caffein* zusammen mit dem Dampf oder der h. Luft u. kann durch Kondensation wiedergewonnen werden. Das Verf. bietet

den Vorteil, daß die übrigen wertvollen Bestandteile des Kaffee u. der anderen Rohstoffe nicht entfernt werden u. daß z. B. der caffeinarmer Kaffee unmittelbar nach dem Rösten verwendet werden kann. (F. P. 542538 vom 20/10. 1921, ausg. 16/8. 1922. E. P. 192745 vom 13/10. 1921, ausg. 8/3. 1923. Can. P. 230518 vom 29/9. 1921, ausg. 24/4. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

H. Wales, Eigenschaften gefärbter Stoffe. Eine Unters. der Absorptionsspektren des Lichts, das von gefärbten Stoffen reflektiert wird, zeigte, daß diese Spektren die Verschiedenheiten der Färbungen besser kennzeichnen, als die Spektren des durch gefärbte Lsgg. gehenden Lichts. Ausfärbungen auf Wolle, Papier u. Gelatine bewiesen, daß man es mit einer festen Lsg. von Stoff u. Farbstoff zu tun hatte. Untersucht wurden die Farbstoffe: *Fluorescein, Phloxin, Eosin, Erythrosin G, Eosin BN, Violamin G, Rhodamin 6 G, Erythrosin* (Fabrikat der National aniline), *Rhodamin 3 B, Violamin R, Phloxin P, Rhodamin S, Rose Bengale 3 B, Violamin B, Rose Bengale, Rhodamin G, Rhodamin B.* Zur weiteren Aufklärung des Färbeproblems ist es nötig, eine Methode zu finden, um den gel. Farbstoff von dem als Kolloid absorbierten Teil zu trennen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2420—30. 1923. Washington.)

SONN.

Frederick W. Shaw, Neue Aussichten über das alte holländische Bleiweißverfahren. Die Unterss. ergaben, daß die Ggw. von Organismen bei der Herst. von Bleiweiß nicht erforderlich ist, daß vielmehr die Organismen den Prozeß nur beschleunigen. Die Verss. wurden mit sterilisierter u. nicht sterilisierter Lohle durchgeführt; W. u. O₂ sind dagegen notwendig zur B. des Salzes. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 51—52. Rolla, Mo.)

FRANCKENSTEIN.

Bartsch, Mechanische und maschinelle Einrichtungen zum Mahlen, Verreiben und Mischen von Farbstoffen. Angaben über Koller-, Kugel-, Schläger-, u. Schleudermühlen, Walzen- u. Stürztrommeln. (Farbe u. Lack 1923. 235. Königsberg.) SÜ.

H. Wüstenfeld, Versuche einer säurefesten Wand- und Deckenisolierung in Essigfabriken. Mitteilung über essigsäurebeständigen Farbanstrich der Firma GUST. RUTH, Wandsbeck u. über Venturolisierung von Wänden u. Decken durch die CHEMISCHE FABRIK MARIENFELDE, Marienfelde b. Berlin. (Dtsch. Essigind. 27. 138—39. 1923. Berlin.)

SÜVERN.

Robert Mohr und De Eibergsche Stoombleekerij voorheen G. I. ten Cate, Eibergen, Holland, und F. Thies, Derendingen, O.-A. Tübingen, Bäuchen und Bleichen von Geweben und Garnen in Strang- bzw. Kettenstrangform, dad. gek., 1. daß das Gut zunächst zwecks Vorbäuchens bei gewöhnlichem Druck der Einw. einer schwach alkal. Lsg. ausgesetzt wird, welche akt. O, Harzseife u. Abfallauge vom zweiten Teil des nachstehend gekennzeichneten Bleichverf. enthält, u. nachdem diese Lsg. saure Rk. angenommen hat, von ihr getrennt, dann unter Herst. eines Druckgefälles u. Erteilung von Druckstößen zunächst mittels Chlorgas, Chlorwasser oder Hypochloritlsg. u. darauf mittels alkal. akt. O, Na₂SiO₃, Netz- u. Aktivierungsmittel enthaltender Seifenlauge gebleicht u. schließlich gewaschen wird. 2., daß zur Ausführung des Bäuchverf. lediglich Abfallaugen vom zweiten Teil des Bleichverf. gemäß Anspruch 1 verwendet werden. 3., daß man die Ware während eines Teiles oder der ganzen Behandlung breit führt u. die Behandlung alsdann mit der dauernd oder mit Unterbrechungen laufenden Ware vornimmt. Die Flotten werden zeitweilig nachgeschärft. — Das Gut wird in kürzerer Zeit u. unter größerer Schonung als bei den bekannten Verff. gereinigt u. völlig gebleicht. (D. R. P. 388925 Kl. 8i vom 2/8. 1922, ausg. 24/1. 1924.)

FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh., Herstellung von Cadmiumrotfarben, dad. gek., daß man die getrennt hergestellten Komponenten CdS u. CdSe mit oder ohne Substrat nach inniger Mischung glüht. — Gegenüber den Angaben maßgebender Fachleute war es überraschend, daß man Cadmiumrot aus den getrennt hergestellten Komponenten erhalten kann. (D. R. P. 388535 Kl. 22f vom 31/1. 1920, ausg. 15/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 337992; C. 1921. IV. 359.) KÜHLING.

Lucas P. Kyrides, Buffalo, übert. an: National Anilin & Chemical Company, Triarylmethanfarbstoffe. Man kondensiert Benzaldehyd-2,5-disulfosäure mit *N*-Oxyäthylbenzylanilin u. oxydiert. Der Farbstoff, l. in W., A., unl. in Ä., Lg., l. in H₂SO₄ gelb, wird beim Verdünnen mit W. grünblau, färbt Wolle u. Seide aus saurem Bade blau. (A. P. 1478039 vom 21/10. 1922, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe nach D. R. P. 374836, dad. gek., daß statt der 1,2-Naphthochinonderivv., die in ihrer 3- oder 4-Stellung reaktionsfähige Reste enthalten, hier das 1,2-Naphthochinon selbst u. seine nicht in 3- u. 4-Stellung substituierten Derivv. verwendet werden (s. E. P. 195753; C. 1923. IV. 990). — 1-Aminoanthrachinon in Eg. gibt beim Kochen mit 1,2-Naphthochinon eine Verb., feine rotbraune Nadeln aus h. Nitrobenzol, die bei der Kondensation mit 2,3-Diaminoanthrachinon einen Farbstoff, wl. in Nitrobenzol, liefert, der Baumwolle aus der Küpe in echten bordeauxroten Tönen färbt. 6-Brom-1,2-naphthochinon liefert einen roten Farbstoff. (D. R. P. 388814 Kl. 22b vom 16/6. 1922, ausg. 21/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 374836; C. 1923. IV. 990. Schwz. P. 98951 vom 24/12. 1921, ausg. 1/5. 1923. Zus. zu Schwz. P. 93280; C. 1922. IV. 1105.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe nach D. R. P. 374836, dad. gek., daß man solche 1,2-Naphthochinonderivv., die reaktionsfähige Substituenten enthalten, zuerst mit 1 Mol. eines o-Diaminoanthrachinons kondensiert u. hierauf auf das so erhaltene Prod. α-Amino- bezw. α,α-Diaminoanthrachinon einwirken läßt (s. E. P. 195753; C. 1923. IV. 990). — Das Prod. aus 6-Brom-1,2-naphthochinon u. 2,3-Diaminoanthrachinon in Eg. liefert beim Kochen mit 1-Aminoanthrachinon, Na-Acetat u. CuCl₂ in Nitrobenzol einen Farbstoff, wl. in Nitrobenzol, der Baumwolle aus der Küpe in echten braunen Tönen färbt. Der Farbstoff aus 3-Brom-1,2-naphthochinon färbt Baumwolle violettstichig braun. (D. R. P. 388815 Kl. 22b vom 8/7. 1922, ausg. 21/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 374836; C. 1923. IV. 990.) FRANZ.

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Dibenzanthronfarbstoffe. Das Reduktionsprod. des oxydierten Dibenzanthrons wird alkyliert, z. B. mit p-Toluolsulfonsäuremethylester oder Dimethylsulfat u. dann halogeniert, oder man halogeniert erst das Oxydationsprod. des Dibenzanthrons u. alkyliert dann. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in lebhaften, sehr echten grünen Tönen. (E. P. 205304 vom 18/9. 1922, ausg. 8/11. 1923. F. P. 562089 vom 13/2. 1923, ausg. 3/11. 1923. D. Priorr. 6/6. 1922, 14/2. u. 13/3. 1922. Schwz. P. 100194 vom 13/2. 1923, ausg. 16/7. 1923. D. Prior. 14/2. u. 6/6. 1922.) FRANZ.

Lloyd C. Daniels und Winthrop S. Lawrence, Buffalo, übert. an: National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, Küpenfarbstoffe. Rohes Dibenzanthron wird mit alkal. Hydrosulfit behandelt, vom Ungelösten filtriert u. das Filtrat mit Luft ausgeblasen. (A. P. 1478027 vom 20/7. 1921, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

Donald G. Rogers und Harold T. Stowell, Buffalo, übert. an: National Anilin & Chemical Company, Inc., New York, Küpenfarbstoffe. Man erwärmt 100 Teile 2-Aminoanthrachinon in 1200 Teilen Nitrobenzol u. gibt unter Rühren allmählich 350 Teile SbCl₅ zu, nach dem Abkühlen wird filtriert u. durch Umlösen aus Nitrobenzol gereinigt; das Prod. wird in H₂SO₄ gel. u. der Farbstoff durch

Verd. mit W. in fein verteilter Form abgeschieden. (A. P. 1478061 vom 11/4. 1922, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

John Thomas und Scottish Dyes, Limited, Carlisle, Cumberland, *Anthrachinonküpenfarbstoffe*. Man erhitzt 2-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol mit SbCl_5 , u. filtriert von Flavanthron; der nach dem Abdestillieren des Nitrobenzols verbleibende Rückstand wird in H_2SO_4 von 10% suspendiert u. mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ einige Stdn. auf 100° erhitzt, filtriert u. gewaschen; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in licht-, wasch- u. chlorechten braunen Tönen an. (E. P. 207000 vom 20/10. 1922, ausg. 13/12. 1923.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigsbafen a. Rh., Erfinder: **Filip Kacer**, Mannheim, *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man auf 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon oder dessen Derivv. aromat. Verbv., welche zwei oder mehr reaktionsfähige C-Atome als Substituenten enthalten, einwirken läßt. An Stelle von 1-Mercapto-2 aminoanthrachinon kann man 2-Aminoanthrachinon oder dessen Derivv. in Ggw. von Schwefel verwenden. — Aromat. Verbv. mit reaktionsfähigen C-Atomen sind z. B. Polycarbonsäuren oder deren Derivv., Polyaldehyde, ω -Halogenpolymethylverbv. *Terephthalsäurechlorid*, gibt beim Erhitzen mit 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon in Nitrobenzol ein Thiazolderiv., kristallinisch, das Baumwolle aus der Küpe citronengelb färbt. An Stelle des Terephthalsäurechlorids kann man auch das ω -Tetra- oder Hexachlor-p-xylyl mit 2-Aminoanthrachinon u. Schwefel erhitzen. *Isophthalsäurechlorid* liefert einen grünstichig gelben Farbstoff. Mit *Diphenyl-4,4'-dicarbonsäurechlorid* erhält man einen orangegelben mit *Benzophenon-4,4'*- oder *-2,4'-dicarbonsäurechlorid* einen gelben mit *Mesitylen* oder *Trimesinsäurechlorid* einen citronengelben Farbstoff. (D. R. P. 384674 Kl. 22 b vom 18/1. 1922, ausg. 8/11. 1923. A. P. 1459536 vom 4/1. 1923, ausg. 19/6. 1923. E. P. 204249 vom 16/12. 1922, ausg. 18/10. 1923. Schwz. P. 101169 vom 21/12. 1922, ausg. 1/9. 1923. D. Prior. 17/1. 1922.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Erfinder: **Oscar Spengler und Alfred Thurm**, Dessau, *Darstellung von Thioindigo und seinen kernsubstituierten Derivaten*, darin bestehend, daß man ω -Disulfide von Arylmethylketonen halogeniert u. diese Halogenprodd. in geeigneten Lösungsmm. mit Kondensationsmitteln behandelt. — *Di(benzoylmethyl)disulfid*, F. $75-76^\circ$, l. in k. Aceton, Bzl., ll. in der Hitze, l. in Alkalien unter Zers., $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}-)_2$, aus ω -Benzoylmethylhalogeniden durch Umsetzen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. Oxydieren des Na-Salzes der Benzoylmethylthioschwefelsäure in saurer Lsg., werden in CS_2 mit trockenem AlCl_3 behandelt u. nach dem Abtreiben des überschüssigen Cl_2 mit AlCl_3 versetzt. Nach dem Abgießen des CS_2 wird Doppelverb. mit Eis zers. u. der *Thioindigo* gereinigt. Das *Di(4-methylbenzoylmethyl)disulfid*, F. $85,5-86,5^\circ$, liefert *6,6'-Dimethylthioindigo*, das *Di(3,4-dichlorbenzoylmethyl)disulfid*, farblose Blättchen aus A., F. $89-90^\circ$, l. in h. Aceton, Bzl., Essigester, *Tetrachlorthioindigo*. (D. R. P. 386889 Kl. 22 e vom 10/2. 1922, ausg. 17/12. 1923.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Leverkusen, übert. von: **Erwin Kramer**, Deutz, und **Ludwig Zeh**, Wisdorf, *Blaue Schwefelfarbstoffe*. Man erhitzt Indophenole aus ss. Alkylaralkyl-p-phenylendiaminen u. Phenol oder aus Alkylaralkylanilin u. Nitrosophenol, Chinonchlorid oder p-Aminophenol mit Alkali-poly-sulfiden. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in licht-, chlor- u. kochechten grünstichig blauen Tönen an. (A. P. 1449681 vom 17/4. 1922, ausg. 27/3. 1923. Schwz. PP. 100189 vom 24/4. 1922, ausg. 2/7. 1923, 101088 [Zus.-Pat.] vom 24/4. 1922, ausg. 1/9. 1923. D. Prior. 2/5. 1921.) FRANZ.

Adolf Haerberle, Göppingen, *Herstellung flüssiger Textilstoffdeckfarben* durch Suspension fester Farbstoffe in Fl., dad. gek., daß mehrere feste Stoffe in einem

ihre Entmischung verhindernden Mischungsverhältnis in der Fl. suspendiert werden. (D. R. P. 389 020 Kl. 22g vom 14/2. 1922, ausg. 24/1. 1924.) KAUSCH.

Hans Porsinger, Gröba b. Riesa a. E., *Herstellung einer Masse zum Anstreichen von Eisen und Holzgegenständen*, dad. gek., daß Braunkohlenbrikettasche mit Leinölfirnis oder auch mit Zusatz von Lack vermengt wird. (D. R. P. 389 019 Kl. 22g vom 21/4. 1923, ausg. 24/1. 1924.) KAUSCH.

A. C. Holzapfel, New York, V. St. A., *Anstrichmasse*. (E. P. 207 616 vom 31/8. 1922, ausg. 27/12. 1923. — C. 1923. II. 339.) FRANZ.

David P. Cleveland und Julius A. Bergfeld, Dallas, Texas, *Entfernung von Anstrichen und Lacken*. Man zerstäubt gegen die zu behandelnde Fläche eine alkal. Fl. (Can. P. 231 126 vom 1/3. 1922, ausg. 15/5. 1923.) KAUSCH.

William Henry Ponter, Johannesburg, Transvaal, *Mittel zum Entfernen von Anstrichen* bestehend aus einem Gemisch von CS₂, Paraffinwachs, Aceton, Bel., denaturiertem Spiritus u. Natalit (A. u. Ä.). (Can. P. 231 809 vom 11/12. 1922, ausg. 12/6. 1923.) KAUSCH.

Charles A. Keedwell, New York, V. St. A., *Überzugmasse*, bestehend aus 20% Na₂SiO₃, 60% einer 3%ig. Alaunlg., 18% Sirup, 2% A. u. einem Pigmentfarbstoff. (A. P. 1476 016 vom 2/6. 1922, ausg. 4/12. 1923.) FRANZ.

Reginald Percy Leopold Britton, übert. an: Griffiths Bros. & Company, Ltd., London, England, *Imprägnier- und Überzugmasse*. Man überzieht die Oberfläche mit einer Mischung von einem irreversiblen alkal. SiO₂-Sol u. einem Pigment u. schlägt die SiO₂ u. das Pigment durch Erwärmen unl. nieder. (A. P. 1477 938 vom 24/8. 1922, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

B. J. Eaton und J. H. Dennett, *Jelutong*. Untersucht wurde 1. Jelutong-Latex, 2. roher Jelutong nach chines. Verf. hergestellt, 3. roher Jelutong nach einheim. Verf. gewonnen u. 4. sogenannter gereinigter Jelutong. Der Jelutonglatex ist eine weiße Emulsion, ähnlich Hevealater, die mit Essigsäure oder Alaun, aber auch durch einfaches Stehenlassen in verschlossenen Gefäßen, koaguliert; das rohe Koagulum enthält 75,5% W., das trockene 79,3% Harz (resin). Der Gesamttrockenrückstand in 100 ccm Latex betrug bis 18,2%, wovon 79% Harz waren. Die Unters. ließ keine besonderen Unterschiede zwischen den auf verschiedene Weise hergestellten Proben *Jelutong* erkennen, mit Ausnahme des Gehaltes an W., der bei 2. betrug 47,1%, bei 3. nur 17,7%. Probe 4 enthielt 17,9% W., der frisch aus dem Latex bereitete Jelutong 75,5%. Es betrug (%) bezogen auf getrocknete Substanz, der Gehalt an:

	bei 1.	2.	3.	4.
Harz	79,0	80,5	80,9	75,9
Gummi.	21,0	19,5	19,1	24,1

Unter Harzgehalt wird hier der Rückstand des Acetonauszuges verstanden; der Gummigehalt wurde aus dem Unterschiede berechnet. Jelutong enthält wahrscheinlich N-haltige Stoffe. Der Jelutong wird in den malayischen Staaten u. in Niederländisch-Indien von Bäumen von ungeheurer Größe, die zum Genus *Dyera* gehören, gewonnen. Die Gewinnungsweise des Latex, dessen weitere Verarbeitung und der Handel damit werden besprochen. Andere Namen für Jelutong, der jetzt der gebräuchlichste für diese Art Kautschuk ist, sind „Dead Borneo“ oder „Pontianak“. (Malayan Agric. Journ. 10. Nr. 7—9; India Rubber Journ. 66. 539 bis 540. 1923.) RÜHLE.

Paul Alexander, *Wäßrige Lösungen von koaguliertem Kautschuk, Balata und Guttapercha*. Prioritätsanspruch des Vf. gegenüber dem Verf. von PRATT. (Vgl.

TUTTLE, India Rubber World 67. 213. 68. 488; C. 1923. IV. 498.) (Chem.-Ztg. 47. 897. 1923. Charlottenburg.)

PIECK.

V. Lefebure, *Gummi-Vulkanisationsbeschleuniger*. Eigene Arbeiten u. Zusammenstellung einer Anzahl älterer Angaben führen Vf. zur Aufstellung folgender Liste, in der die üblichsten Beschleuniger nach fallender Aktivität geordnet sind: *p-Nitrosodimethylanilin*, *Diphenylguanidin*, *Aldehydammoniak*, *p-Phenylendiamin*, *Hexamethylentetramin*, *Triphenylguanidin*, *Zinkammoniumsulfat*, *Formaldehydanilin*, *Thiocarbaniid*. Ultrabeschleuniger sind in diesen Unters. nicht berücksichtigt worden, da sie eine besondere Klasse darstellen. Leicht zersetzlich schon bei gewöhnlicher Temp. ist nur Zinkammoniumsulfat. Alle andern Beschleuniger, wenn chem. rein, sind haltbar. Bei Temp. von 80°, wie sie auf der Mischwalze bereits auftreten, zers. sich die Aldehydaminprodd. Bei dieser Temp. am haltbarsten sind die Guanidine u. *p-Nitrosodimethylanilin*. Die größte Sicherheit gegen Anvulkanisieren auf der Mischwalze gibt Triphenylguanidin. Am leichtesten zum Anvulkanisieren neigen die Thiocarbamate. Die Guanidine u. *p-Nitrosodimethylanilin* geben das größte „Plateau“, d. h. die Heizzeit kann innerhalb größerer Intervalle variieren, ohne Über- oder Unterheizung hervorzurufen. *p-Nitrosodimethylanilin* gibt ausgeheizte Prodd. mit relativ hohem Vulkanisationskoeffizienten, während Ultrabeschleuniger wie die Thiocarbamate auffallend niedrige Vulkanisationskoeffizienten erzeugen. Als Ultrabeschleuniger sind die Thiuramdisulfide empfehlenswerter als die Thiocarbamate, die sich leicht durch H₂O-Aufnahme zersetzen, einen niedrigen F. haben u. schwer als ganz feine Pulver herzustellen sind. (India Rubber Journ. 66. 927—32. 63—65. 1923.)

PIECK.

B. J. Eaton und R. O. Bishop, *Veränderung des Grades der Vulkanisierung und Verschlechterung des Rohkautschuk während des Lagerns*. Es wurden zahlreiche Proben Kautschuk in verschiedenen Stufen u. Arten der Bearbeitung (slab, crêped slab, sheet, crêped sheet, crêpe) unter trop. Verhältnissen (32° in feuchter Atm.) 2 bis 3½ Jahre gelagert u. dann auf Veränderungen ihrer Eigenschaften hin (Vulkanisationsfähigkeit, Zugfestigkeit) untersucht. Die Ergebnisse sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Es zeigte sich, daß sich beim Lagern besonders crêped slab verschlechtert, infolge Oberflächenoxydation. Einige Proben slab-Kautschuk erlitten infolge des Lagerns nur wenige oder keine Verschlechterung. Die Festigkeitskurven gelagerten Kautschuks haben sich gegenüber denen der ursprünglichen Probe verändert; sie ähneln jetzt denen eines geringwertigen Kautschuks. Ferner wird durch Lagern die Bearbeitung des Kautschuks im allgemeinen erleichtert (even up). Die Ursachen für diese Veränderungen sind noch nicht aufgeklärt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 389—92. 1923.)

RÜHLE.

M. Le Blanc und M. Kröger, *Über die Vorausbestimmung von Eigenschaften der Festvulkanisate*. Van HEURN (Kolloidchem. Beihefte 10. 115; C. 1919. II. 501) hatte gezeigt, daß die elast. Eigenschaften der Rohkautschuke den relativen Viscositäten ihrer Sole proportional sind. Aber dieses gilt nur noch in großen Zügen für die Eigenschaften der daraus gewinnbaren Vulkanisate. Oft sind die Abweichungen sehr beträchtlich. Als Korrektionsglied kann hier die sogenannte Gelatinierungszeit eingefügt werden, in welcher die Dehnungsfähigkeit der Kautschuk-S₂Cl₂-Gallerten zum Ausdruck kommt. Eine zweite Methode beruht auf der Best. der maximal erreichten Belastung, unter welcher man einen Stempel in eine Gallerte eindrücken muß, damit deren Elastizitätsgrenze überschritten wird. (Kolloid-Zschr. 33. 348—53. 1923. Leipzig.)

LIESEGANG.

S. Collier, Michael Levin und B. T. Mease, *Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschukwaren*. 15 ccm salpetersaurer Br-Mischung werden mit der abgewogenen Kautschukprobe zur Trockne verdampft. Zugeben von 3 ccm HNO₃ u. 5 g Na₂CO₃, abdampfen u. glühen. Schmelze mit W. ausziehen, Filtrat mit HCl

ansäuern, verd. auf 300 ccm u. gebildete H₂SO₄ in gewohnter Weise bestimmen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 953—55. 1923. Washington [D. C.]) GRIMME.

Morgan & Wright, Detroit, Michigan, *Kautschukmassen*. Man setzt dem Kautschukschwefelgemisch aktivierte Kohle, Ton, Metallhydroxyde, SiO₂ zu. Kohle, Gasruß, Lampenruß wird durch Erhitzen auf 400—1200° u. darauffolgendes Abkühlen im Vakuum, Ton durch Erhitzen auf 500—1000° aktiviert, ebenso werden gefällte Metallhydroxyde, SiO₂ behandelt. Die erhaltenen Vulkanisate besitzen eine erhöhte Reißfestigkeit u. größeren Widerstand gegen Abnutzung. (E. P. 207570 vom 29/6. 1922, ausg. 27/12. 1923.) FRANZ.

Herbert A. Winkelmann und Harold Gray, Akron, Ohio, übert. an: **The B. F. Goodrich Company**, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man vulkanisiert unter Zusatz von *Kaliumglycerophosphat*. (A. P. 1478088 vom 9/9. 1921, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

George Woolverton Collin, Bridgeport, V. St. A., *Thermostatische Kontrollvorrichtung für Vulkanisierkessel* u. ähnliche Heizkammern, bei denen an die Heizkammer ein Speiserohr nebst Einlaßventil angeschlossen ist, das unter der Einw. einer dem Druck des zugeführten Heizmittels ausgesetzten Membran steht, dad. gek., 1. daß an einer vom Einlaßventil abgelegenen Stelle ein Steuerventil in die Heizkammer hineinragt, das unter der unmittelbaren Einw. eines innerhalb der Heizkammer angeordneten, vom Steigen u. Sinken der Temp. in der Heizkammer abhängigen Thermostaten steht, 2. daß in einer an der Wandung der Heizkammer befestigten Muffe eine rohrförmige Säule angeordnet ist, an deren unterem Ende das Steuerventil sitzt, welches den Durchgang des Heizmittels durch die mit der Leitung verbundene Säule u. aus der Heizkammer oder in diese regelt. (D. R. P. 389316 Kl. 39a vom 24/3. 1922, ausg. 29/1. 1924.) FRANZ.

Walter O. Snelling, Allentown, Pennsylvania, *Plastische Masse*. Man vulkanisiert Öl, depolymerisiert die erhaltene Faktis, polymerisiert u. vermischt mit Harz. Das Prod. soll als Kaugummiersatz dienen. (A. P. 1479330 vom 30/4. 1920, ausg. 1/1. 1924.) FRANZ.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Hydrieren von künstlichen und natürlichen Kautschukarten*, dad. gek., daß man die Lsgg. der Kautschukarten in A., Lg., Cyclohexan oder Homologen derselben mit H₂ in Ggw. von Platinmohr oder Palladiummohr, gegebenenfalls bei erhöhtem Druck, behandelt. Der Druck kann allmählich gesteigert werden. — Der hydrierte Kautschuk soll entweder für sich oder in Mischung mit Kautschuk, Äthylcellulose, Bitumen usw. als Isoliermittel verwendet werden. (D. R. P. 389656 Kl. 391 vom 5/4. 1921, ausg. 5/2. 1924.) FR.

Samuel E. Sheppard und Leon W. Eberlin, übert. an: **Eastman Kodak Company**, Rochester, New York, *Niederschlagen von Kautschuküberzügen auf elektrischem Wege*. Man bringt die leitend gemachte Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes in eine leitende Kautschukemulsion u. leitet den elektr. Strom durch die Oberfläche u. die Emulsion. (A. P. 1476374 vom 3/3. 1922, ausg. 4/12. 1923.) FRANZ.

Harlan L. Trumbull, Akron, Ohio, übert. an: **The B. F. Goodrich Company**, New York, *Rsdreifen*. Um die Reifenmasse gegen die Form zu pressen, vulkanisiert man den Reifen zusammen mit einem aus ausdehnungsfähigem Kautschuk bestehenden Kern, der von dem Reifen durch eine dünne Schicht aus chloriertem Kautschuk u. Rohkautschuk getrennt ist. (A. P. 1476381 vom 5/2. 1923, ausg. 4/12. 1923.) FR.

James Meade, Staughton, Massachusetts, *Gummierte Gewebe*. Das mit Kautschuk überzogene Gewebe wird mit Stärke eingestäubt, erst teilweise mit Schwefelchloriddämpfen, dann völlig mit einer Lsg. von Schwefelchlorid vulkanisiert. Die

Gewebe erhalten hierdurch einen beständigen Glanz. (A. P. 1479394 vom 30/1. 1923, ausg. 1/1. 1924.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

—, *Geschichte der Leipziger Gose*. Kurze histor. Daten. Die Gose, das „Goslarische Bier“ wurde schon von Kaiser OTTO III. (983—1002) gepriesen. Später wurde in Glauzig im Anhaltischen 1712—1715 die erste Gose gebraut u. von dem „alten Dessauer“ gefördert, der sie zuerst in Eutritzsch bei Leipzig zum Ausschank brachte. In Döllnitz wurde im Jahre 1824 vom Rittergutsbesitzer JOHANN GOTTLIEB GOEDECKE die erste Gose gebraut. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1924. 8.)

Erik Hägglund, *Zur Kenntnis der Gärung der Sulfitablauge*. (Papierfabr. 21. 401—5; 409—12. — C. 1923. IV. 613.) RASZFELD.

J. Ernst, *Über das Digerieren der kalten Maische*. Es werden die Vor- u. Nachteile des Digerierens, des k. Einteigens des Malzschrotes mit folgendem längeren Stehenlassen der Maische vom Standpunkte der Praxis betrachtet. Bei Verarbeitung gut gel. Malze ergab sich durch das Digerieren eine Mehrausbeute von 0,5—1,2%. Die Erhöhung der Ausbeute bei den fast durchwegs weniger gut gel. Malzen der 1922er Ernte geht aus den folgenden Probesuden hervor:

	Brauerei A.	B.	C.
Sudhausausbeute ohne Digestion d. k. Maische	71,8%	73,5%	72,9%
„ mit „ „ „ „	74,1%	75,7%	74,8%
Loborausbeute des Malzes	73,6%	75,5%	74,5%
Ausbeuteerhöhung in der Praxis	2,3%	2,2%	1,9%

Wesentlich ist der Einfluß des Digerierens auf den Geschmack des Bieres, er ist voller u. kerniger. Bei Verarbeitung spelzenreicher Malze ist das Digerieren zu unterlassen, besonders bei Herst. sehr heller Biere, da durch die längere Auslaugung der Spelzen die Farbe der Würze erhöht wird; außerdem schmecken solche Biere herber u. unedler. Eine Säuerung der Maische infolge zu hoher Temp. muß vermieden werden; als Grenze, bis zu welcher die Temp. der Maische bis zur Fortsetzung des Sudprozesses sich ohne Gefahr erhöhen darf, kann 20° angenommen werden. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1924. 5—6. Weihenstephan.) RAMMSTEDT.

A. Biederer, *Kann Eis durch Schnee ersetzt werden?* Bis zu einem gewissen Grade kann Eis durch Schnee in der Brauindustrie ersetzt werden. Die Lagerfähigkeit wird erhöht durch Überführung des Schnees in Schnee-Eis durch Pressung. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1924. 45.) RAMMSTEDT.

H. Boßelmann und A. Koch, *Über das Schicksal des Arsens bei der Vergärung arsenhaltiger Obstsaft*. Bei der Vergärung findet ein Rückgang im As-Gehalte statt, indem sich ein Teil des As mit der Hefe abscheidet; gasförmige As-Verbb., wie AsH₃, treten nicht auf. Ein Teil des As in den Hefen wird nur bei Ggw. von biolog. entwickeltem H₂S abgeschieden; vermehrte H₂S-Entw. (Zusatz von S) begünstigte die As-Abscheidung. In Obstsaften wird gebildetes As₂S₃ kolloidal gel. u. von der Hefezelle adsorbiert, ein Vorgang, der besonders durch die große Oberflächenentw. letzterer gefördert wird u. bei geringer Konz. des As verhältnismäßig beträchtlicher ist als bei höherer. Gleichzeitig vorhandenes Cu begünstigt die As-Anreicherung in der Hefe, wenn genügend H₂S zur Entw. kommt, wobei das Cu restlos als CuS mit der Hefe abgeschieden wird. Hausenblase-Tanninfällungen adsorbieren kolloides As₂S₃ fast vollständig, nicht aber As₂O₃. Die Ggw. von As wirkt bereits bei 5 mg/l hemmend, aber selbst bei größeren Gaben (> 100 mg/l) nicht völlig die Gärung unterdrückend; geringe Cu-Mengen setzen die gärungshemmende Wrkg. wesentlich herab. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 10—33. 1923. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZFELD.

Ed. Moufang, *Weitere Erfahrungen über Neuerungen auf dem Gebiete der Mälzerei und Brauerei*. Vf. berichtet über die Erfolge, welche er durch Entfernung des in den Gerstenspelzen enthaltenen Testins durch alkal. Heißweiche, in der Erzielung eines Malzes, das sich so k. vergären läßt, wie es bisher für unmöglich galt, u. in der Erhaltung einer dauernd gärkräftigen Hefe errungen hat. Die Arbeiten des Vf. sind in seinem Buche „Das Bier“ in chronolog. Reihenfolge aufgeführt (vgl. MOUFANG, Allg. Brauer- u. Hopfentz. 60. 657; C. 1920. IV. 537), aus ihnen resultieren folgende Vorteile: Fortfall jeder Hefendegenerierung. Möglichkeit, den Vergärungsgrad auf dem Bottich mit absol. Sicherheit zu regulieren, auch zu beschleunigen. Die Hefenvermehrung kommt in Abhängigkeit zu ganz bestimmten Faktoren der Gärführung u. läßt sich regulieren. Es wird erheblich an Kälte gespart dadurch, daß die Kälte künftig direkt dorthin gebracht wird, wo sie hingehört, nämlich in die gärende Würze. Als wichtigste Folgerung läßt sich die Methode des „wiederholten Draufschlauchens“ üben, wodurch der Bierschwand erheblich verringert wird. — Von dem Testin hat Vf. fast 50 kg dargestellt. (Allg. Brauer- u. Hopfentz. 1923. 761—64. 1923. Frankfurt a. M.) RAMMSTEDT.

J. M. Doran und G. F. Beyer, *Charakter von Moonshine-Liquor*. Als „Moonshine-Liquor“ werden in den Vereinigten Staaten heimlich u. ungesetzlich hergestellte alkoh. Fl. bezeichnet. Auf die gesundheitlichen Gefahren durch den Genuß solcher Prodd., die meistens aus denaturiertem A. bereitet wurden, wird hingewiesen. Sie enthielten (in 100 000 Teilen) 12—129,6 Säuren, 16—160 Aldehyde, 0—0,5 Furfurol, 72—137,3 Fuselöl, 24,6—107,4 Teile Ester, häufig auch Cu- u. Zn-Salze. (Amer. Journ. Pharm. 95. 920—24. 1923. Washington, Intern. Reven. Bureau.) DIETZE.

Ph. Malvezin und G. Bidart, *Wirkung titrierter Lösungen von Allylsenföls gegen sekundäre Gärungen*. Die desinfizierende Wrkg. des Allylsenföls ist bekannt; sie bleibt in wss. Lsg. völlig erhalten u. läßt sich in solcher leicht verwenden u. dosieren. Vf. haben 1%ig. wss. Lsgg. zum Desinfizieren von Wein verwendet, die trotz der starken Verdünnung, noch so stark wirken, daß 1 ccm dieser Lsgg. auf 1 l Wein genügen; das sind so geringe Mengen, daß sie Geruch u. Geschmack des Weins nicht ändern können. Die Ergebnisse der Verss., die Vf. damit zum Desinfizieren von Wein angestellt haben, sind in Tabellen u. Schaubildern zusammengestellt. Danach hat sich die 1%ig. wss. Lsg. des Allylsenföls zum Desinfizieren von Wein durchaus bewährt; 1 ccm dieser Lsg. entspricht in seiner Wrkg. etwa 20 mg SO₂. Hygien. Bedenken stehen der Anwendung dieser Lsg. nicht entgegen u. die davon erforderlichen geringen Mengen beeinträchtigen die natürlichen Eigenschaften des Weins nicht im geringsten. Da das Allylsenföls nicht flüchtig ist u. sich mit keinem der hier in Betracht kommenden Körper verbindet, so genügt im Gegensatz zur SO₂ ein einmaliger Zusatz davon, u. da es Farbstoffe nicht angreift, so läßt es sich auch zum Desinfizieren von Rotweinen u. anderen gefärbten Lebensmitteln, wie Karamel, Fruchtsäften u. a. gebrauchen. (Ann. des Falsifications 16. 534—42. 1923.] RÜHE.

Paul Vasterling, *Über Fruchtweine, welche mit Sauerschen Weinhefen vergoren werden*. Es wird untersucht, wieweit mit Sauerschen Hefen hergestellte Fruchtweine (Frucht-Rhein-, Moselweine, Sherry, Portwein, Madeira, Bordeaux) im Geschmack, Geruch, Aussehen u. besonders in der chem. Zus. den Originaltraubenweinen nahe kommen u. zu diesem Zweck die kleine Handelsanalyse dieser Fruchtweine vorgenommen. (Pharm. Zentralhalle 64. 499—504. 1923. Gotha.) BLOCH.

H. Löffler, *Die Prüfung von Kälteisolationmaterial*. Ein Würfel aus Kupfer- oder Messingblech von 2 Liter Inhalt wird mit W. von z. B. 90° beschickt, mit dem betreffenden Isolationmaterial von allen Seiten gut dichtend umgeben u. in einem gleichmäßig temperierten Raume möglichst frei auf Holzfüßen aufgestellt.

In das Gefäß reicht ein Thermometer hinein. In gleichmäßigen Zeitabschnitten wird die Temp. des Raumes u. des W. abgelesen. Nach ca. 7—8 Stdn. wird der Vers. abgebrochen. Der Übergangskoeffizient K von W. in Luft wird errechnet aus V , dem Vol. des Metallgefäßes, aus T_1 u. T_2 , den Temp. des W. zu Ende der ersten u. der 7. oder 8. Stde., F der Gesamtoberfläche des Metallwürfels, aus U , dem mittleren Unterschied in der Temp. zwischen W. u. Luft u. der Zeit des Vers. t in Stdn. nach folgender Gleichung: $K = \frac{V \cdot (T_1 - T_2)}{F \cdot U \cdot t}$. Es handelt sich um Vergleichswerte. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 51. 213—14. 1923.)

RAMMSTEDT.

Thomas Kennedy Walker, *Über die konservierenden Bestandteile des Hopfens*. III. Teil. (I. Teil Wehschr. f. Brauerei 40. 21. II. Teil Wehschr. f. Brauerei 40. 157.) Die Extraktion des Humulons u. Lupulons aus Hopfenzapfen u. eine neue Methode zur Bestimmung des Harzgehaltes der Zapfen. Im ersten Teil des Berichtes wurde gezeigt, daß die Extraktion des Hopfens mit w. PAe. ein Harzgemisch liefert, aus dem durch Behandlung mit Alkalien von zunehmender Stärke u. Konz. nur ein wenig Lupulon u. kein Humulon isoliert werden konnte. Im zweiten Teil wurde gezeigt, daß sich das konservierende Prinzip des Hopfens in den Weichharzen (Humulon u. Lupulon) befindet, mit deren Isolierung usw. sich der dritte Teil beschäftigt. Nach Besprechung der Durchprüfungsergebnisse der schon bekannten Verf. teilt Vf. eine neue Methode zur Best. des Weichharzgehaltes des Hopfens mit, die sich schnell ausführen läßt u. genaue Resultate liefert: 20 g Hopfen werden durch ein 70-Maschen-Sieb gegeben u. die ungebrochenen Samen u. Stengel ausgesondert. Das so erhaltene Mehl wird auf zwei Dezimalstellen ausgewogen u. genau die Hälfte davon in einen weithalsigen 350 ccm-Kolben gebracht u. 24 Stdn. mit 199 ccm Methylalkohol unter öfterem Durchschütteln k. digeriert. Das fl. Extrakt, ausschließlich Brakteen, Sediment u. andere unl. Substanzen, nimmt genau 200 ccm ein. 100 ccm des Filtrates werden mit 80 ccm PAe. vom Kp. 35—40° gründlich ausgeschüttelt. Hexan vom Kp. 69° tut die gleichen Dienste. Zu dem Methylalkohol-PAe.-Gemisch werden 200 ccm eiskaltes W. langsam hinzugegeben u. weiter geschüttelt. Vor Zusatz des W. muß möglichst viel Harz in den PAe. übergegangen sein, sonst scheiden sich die Harze in klebrigen Massen aus, die sich teilweise an der Glaswandung festsetzen u. vom PAe. nicht leicht aufgenommen werden. Die PAe.-Schicht wird abgetrennt u. der Rückstand noch zweimal mit je 60 ccm PAe. ausgeschüttelt. Emulsionsbildung wird leicht durch etwas wss. NaCl-Lsg. aufgehoben. Die gemischten PAe.-Auszüge werden mit etwas W. gewaschen, filtriert, abdestilliert u. der Rückstand bei 70° getrocknet u. gewogen. (Journ. Inst. Brewing 1923. 379; (Wehschr. f. Brauerei 40. 163—64. 169—70. 179—80. 1923.)

RAMMSTEDT.

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg Geromont & Cie., *Zur Untersuchung von Weinstein und weinsäurehaltigen Rohmaterialien*. Das Verf. „GOLDENBERG“ (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 47. 57; C. 1908. I. 891) wird dahin abgeändert, daß die Lsg. des Weinsteines nach dem Neutralisieren u. Einengen mit KCl versetzt, der Weinstein mit Essigsäure gefällt u. mit einer gesätt. Weinsteinlsg. ausgewaschen wird. Man kann dann mit Phenolphthalein titrieren. Bei sehr unreinem Rohmaterial kann man eine Entfärbung mit Kohle vornehmen. Bestat. des CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS nach dem Verf. Goldenberg 1907 u. 1923 lieferten befriedigend übereinstimmende Werte. Die Änderung bedeutet eine Verbilligung u. Vereinfachung; durch die Titration mit Phenolphthalein wird eine größere Sicherheit herbeigeführt, zumal brauchbares, empfindliches Lackmuspapier kaum zu beschaffen ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 111—17. 1923. Wiesbaden.)

JUNG.

Alfred Wohl, Danzig-Langfuhr, übert. an: **Fleischmann Company**, New York, *Herstellung von Hefe*. (A. P. 1475215 vom 31/8. 1921, ausg. 27/11. 1923. — C. 1923. II. 535.) OELKER.

Robert L. Corby, Chevy Chase, Md., und **Ruth Glasgow**, Pittsburgh, Pa., übert. an: **Fleischmann Company**, Ohio, *Herstellung von Hefe*. Hefe wird in einer Nährlsg. zur Fortpflanzung gebracht, welche im wesentlichen aus zuckerhaltigen Substanzen u. anderen Hefenährmitteln, einschließlich Cerealien, sowie einer anorgan. N-Verb. zusammengesetzt u. bis zu einem solchen Grade angesäuert ist, daß das Hefewachstum begünstigt wird. — Die N-Verb. muß geeignet sein, der Hefe assimilierbaren N zuzuführen u. während der Assimilation Verb. in Freiheit zu setzen, welche fähig sind, die Säuerung der Nährlsg. zu steigern bzw. während des Wachstums der Hefe konstant zu halten. (A. P. 1475471 vom 13/3. 1919, ausg. 27/11. 1923.) OELKER.

C. Lengemeyer, Mettingen, Westph., *Hefe*. Bei der Herst. von Hefe nach dem Lüftungsverf. wird der den Gärungsbehälter verlassende Luftstrom durch fein zerstäubtes Kalkwasser geleitet, welches CO_2 , A. usw. absorbiert, worauf die Luft in das Gärungsgefäß zurückgeführt wird. (E. P. 207546 vom 23/11. 1923, Ausz. veröff. 23/1. 1924. Prior. 23/11. 1922.) OELKER.

Xaver Kerber, Großsachsen i. Baden, *Verfahren zum Frischerhalten von Hefe*, dad. gek.; daß in der Hefe Eis, im verpackten oder unverpackten Zustande, eingeschlossen wird. — Zers. im Innern der Hefepackung wird verhindert. (D. R. P. 388177 Kl. 6a vom 14/7. 1922, ausg. 10/1. 1924.) OELKER.

E. Klein, Vöslau b. Wien, *Herstellung von Alkohol und Hefe*. Bei der Erzeugung von A. durch Vergärung u. Verwendung der nach Abscheidung des A. verbleibenden Fl. zur Herst. von Hefe nach dem Lüftungsprozeß werden der Maische vor oder während der Verzuckerungsperiode phosphorhaltige Verb., z. B. Phosphate, zugesetzt. Stickstoffhaltige Substanzen u. andere Hefenährmittel können nach der Hauptgärung hinzugefügt werden. — Bei Verwendung einer Maische aus Reis, Malz u. Superphosphat wird diese angesäuert, die Vergärung bei hoher Konz. durchgeführt, um die Hefebildung hintanzuhalten, der A. abdest., die rückständige Fl. geklärt u. dann nach Zusatz von Hefe unter starker Lüftung vergoren. (E. P. 205813 vom 26/6. 1923, Ausz. veröff. 12/12. 1923. Prior. 29/8. 1922.) OELKER.

W. P. Perry, London, *Herstellung von Zucker und Alkohol aus Holz oder cellulosehaltigen Stoffen*. Das Ausgangsmaterial wird mit einem hydrolysierend wirkenden Mittel, z. B. einer Mineralsäure, erbitzt; die M. wird dann ausgepreßt u. die erhaltene glucosehaltige Fl. auf A. vergoren, während der Rückstand in einem Gaserzeuger auf Gas verarbeitet wird. (E. P. 207598 vom 28/8. 1922, ausg. 27/12. 1923.) OELKER.

U. S. Industrial Alcohol Co., New York, *Destillation alkoholischer Flüssigkeiten*. Zwecks Abscheidung von W. aus A. dest. man letzteren in Ggw. einer Fl., welche sich nicht mit W., wohl aber mit A. mischt, wie z. B. Bzl., CCl_4 etc., wobei am Boden der Kolonne wasserfreier A. erhalten wird, während ein Gemisch der Dämpfe von W., A. u. der zugesetzten Fl. oben aus der Kolonne entweicht. — Das Dampfgemisch wird einem Dephlegmator u. einem mit diesem verbundenen Kondensator zugeführt u. ein Teil des Kondensats in die Kolonne zurückgeleitet, während die Hauptmenge desselben in eine besondere Kammer geleitet wird, in welcher sie sich in zwei Schichten scheidet. Die obere, im wesentlichen aus Bzl. bestehende Schicht leitet man in den oberen Teil der Kolonne zurück; die untere Schicht wird mit W. verd., wobei eine weitere Scheidung in Bzl. u. wss. A. erfolgt, von denen das erstere ebenfalls der Kolonne wieder zugeführt wird, während man letzteren zunächst in einer besonderen Kolonne von der Hauptmenge des W.

befreit u. dann in der Hauptkolonne auf wasserfreien A. weiter verarbeitet. (E. P. 206747 vom 11/1. 1923, ausg. 6/12. 1923.) OELKER.

Reinhold Rostock, Klosterneuburg b. Wien, *Betonbehälter zur Lagerung von Getränken, insbesondere von Bier*. Die gemäß dem Hauptpat. verwendeten, nebeneinander liegenden Teilbehälter sind nicht zu einem homogenen Ganzen verbunden, sondern derart angeordnet, daß sie einzelne trennbare Stücke bilden u. zweckmäßig mit zahnartig ineinandergreifenden Berührungsf lächen versehen sind. Außerdem sind die unteren Teilbehälter mit seitlichen Ansätzen ausgestattet, mit denen sie sich gegen die Kellerwände stützen. — Es werden Materialspannungen vermieden, die Rißbildungen, Undichtigkeiten u. ein Unbrauchbarwerden der Behälter zur Folge haben. (D. R. P. 385349 Kl. 6f vom 22/5. 1921, ausg. 7/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 337215; C. 1921. IV. 365.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

H. Bechhold, L. Gutlohn und H. Karplus, *Adsorptive Entsäuerung von Pflanzenölen*. Man entfernt die nach teilweiser Neutralisation des Öles u. Abfiltrieren der entstandenen Seife („Soapstock“) noch im Öl enthaltenen geringen Mengen freier Fettsäuren durch Adsorption. Hierbei erwies sich die Adsorption durch Holzkohle < Fullererde < Hautpulver < CaO < MgCO₃ < Ca(OH)₂ < Mg(OH)₂. Mit Hilfe der beiden letzten u. besten Adsorptionsmittel gelang es, Öle mit mehr als 1% freier Fettsäure prakt. völlig zu entsäuern. Es scheint den Vf. kaum zweifelhaft, daß die Überlegenheit der untersuchten Verbb. der Erdalkalien gegenüber Holzkohle usw. auch durch chem. Valenzkräfte begründet ist. — Behandelt man Öle längere Zeit mit MgCO₃, so steigt der Gehalt an Fettsäuren. Aus der geringen Zahl von Verss. können noch keine Schlüsse gezogen werden; man könnte an adsorptionskatalyt. Verseifung denken. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 70—71. Frankfurt a. M., Inst. Kolloidforschung.) A. R. F. HESSE.

J. Davidsohn, *Gehärtete Öle*. Überblick über Wesen u. Verwendungszweck der Fetthärtung, Kennzahlen u. Farbenrkk. gehärteter Fette. Veränderungen der Kennzahlen, insbesondere der Jodzahl, der Acetylzahl, des Unverseifbaren durch die Hydrierung. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 43. 717—720. 1923.) KANTORWZ.

E. Bergner, *Die Bleichung von Speiseölen mit Erden*. Es wird über Einzelheiten, wie Verwendung bayr. Bleicherden, Rühren u. Filtrieren, Regeneration u. Entfettung gebrauchter Erden durch Extraktion, Verseifung, Druckspaltung mit W., Beurteilung der Bleichwrkg. im Lovibond-Tintometer, berichtet. (Seifensieder-Ztg. 50. 540. 551—52. 563—64.) KANTOROWICZ.

W. Prosch, *Medizin und Seife*. (Vgl. KIONKA, Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 43. 483; C. 1923. IV. 1013) Vf. bespricht die Zus. der Seifen, ihre mkr. u. ultramkr. Struktur sowie die Lösungsverhältnisse vom Standpunkte der resolublen Kolloide. Er wendet sich gegen KIONKAs Auslegung der Hydrolyse, nach der aus freier Fettsäure u. unzers. Seife ein saures Salz gebildet wird, u. befürwortet die Annahme von Adsorptionsverbb. Weiter lehnt Vf. die Löslichkeitsbest. KIONKAs aus der Höhe der Gallertschicht ab. Es sind nur Schlüsse auf das Quellungs- u. Wasserverbindungsvermögen statthaft. Die Waschwrkg. steht mit der Schaumbildung, welche Anreicherung der Seife im Schaum zur Folge hat, im Zusammenhang. Die größere Löslichkeit ist allein nicht maßgebend u. kann durch stärkeres Schaumvermögen überkompensiert werden. Vf. unterzieht besonders die Best. KIONKAs des freien Alkalis, die in wss. Lsg. mit HCl nicht ausführbar ist, einer Kritik. — Eigentliche Desinfektionsmittel sind Seifen nicht. Sie schwemmen Keime, die auf der Oberfläche der Haut sitzen, fort. Keimtötung besorgen nur die ausgesprochenen Desinfektionsmittel, die sich häufig in Ggw. von Seifen zu unwirksamen u. sogar schädlichen Stoffen umsetzen u. daher nicht inkorporiert werden

sollten. Zum Schluß weist Vf. auf die Notwendigkeit der Verwendung milder Seifen für die menschliche Haut hin. Die von KIONKA als mild hingestellten Herbaiseifen scheinen infolge hoher Alkalität die Eignung nicht zu besitzen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 43. 705—7. 1923.)

K. LINDNER.

Hilton Ira Jones, *Gewerbliche Wichtigkeit der Metallseifen*. Unter Metallseifen werden hier die Verb. von Stearin-, Palmitin-, Oleinsäure u. der Säuren gehärteter Öle mit Mg, Cu, Al, Zn, Pb, Ni, Ca, Cd, Sb, Sr, Sn, Co, Ba, Fe (Ferro- u. Ferri-), Ag, Hg, (Oxyd u. Oxydul), As, Cr, Bi, NH₄ u. Li verstanden. Vf. bespricht zusammenfassend ihre Verwendung zum Wasserdichtmachen von Geweben, zur Herst. sogenannter Lagg. (kolloidaler Emulsionen) u. deren Eigenschaften u. zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten, ferner die Verwendung als Schmiermittel, für medicin. Zwecke u. zum Waschen. (Chem. Metallurg. Engineering 28. 489 bis 491. 1923. Wilmette [Ill.])

RÜHLE.

Ad. Grün und Wilh. Halden, *Methode zur Bestimmung der „Wasserstoffzahl“ ungesättigter Verbindungen: Die Hydrierzahl*. Die Bestst. der Jodzahl versagen bei zahlreichen Verb. mit doppelter u. dreifacher Bindung. Vf. benutzen die Methode der quantitativen Hydrierung von ERDMANN u. BEDFORD (Diss. Halle 1906). Die „Hydrierzahl“ wird als die von 10000 Teilen Substanz aufgenommene Gewichtsmenge H₂ definiert. Sie ergibt sich theoretisch aus $HyZ = \frac{2,016 \cdot n \cdot 100}{M} \cdot 100$,

wo *n* die Zahl der Doppelbindungen, *M* das Mol.-Gew. bedeutet. Bei dreifacher Bindung tritt für 2,016 der doppelte Wert 4,32. Die Bestst. werden in einem 10 ccm-Gefäß mit Rührung ausgeführt. Das Gefäß ist mit Einleitungsrohr, einer Vorr. zum Einbringen des Katalysators u. einem gasdichten Hg-Glockenverschluß versehen. 0,5—1 g Substanz (bei Substanzen mit kleinem Mol.-Gew. oder dreifacher Bindung weniger) werden mit einer fl. nicht hydrierbaren Verb. wie Paraffinöl, Äthyllaurat usw. auf 5—6 ccm verd. Als Katalysator dienen am besten 0,06 g des 3%_{ig}. Pd-Kohlekatalysators nach MANNICH (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 36; C. 1916. I. 812). Der App. wird mit H₂ gefüllt, durch eine Schutzvorr. der mit H₂ gesätt. Katalysator zugegeben u. die Temp. mittels Ölbad bis auf 120—140° erhöht. Der H₂-Verbrauch wird mittels Gasbürette, die mit einem Niveaugefäß verbunden ist, kontrolliert. Vf. bestimmen die Hydrierzahlen von Ölsäureäthylester 60,61 (ber. 60,68), Tetracyclensäureäthylester-Myristinsäureestergemisch 7,50 (ber. 7,55) u. Stearolsäure 143,3 (ber. 143,87). (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 2—5. Aussig.)

K. LINDNER.

Jessie Florence Bevis, *Das Verderben von Speisefetten*. Vf. beabsichtigt, die Umstände, die das Ranzigwerden der Fette bedingen, u. deren verhältnismäßige Bedeutung dafür, zu erforschen. Zu den Verss. dienten reine Rinder- u. Hammelfette, die bei 54—71° gewonnen worden waren. Zum Nachweise der Ranzigkeit wurden verwendet die colorimetr. Probe nach KREIS u. das Oxydationsverf. von ISSOGLIO, beide in der Abänderung nach KERR (Journ. Ind. and Engin. Chem. 10. 471; C. 1918. II. 991). Die Ergebnisse der Unterss. sind, daß das Licht die Zers. von Fett bei gewöhnlichen Temp. stark beschleunigt. Die Ggw. freier Ölsäure vermehrt den Umfang der B. derjenigen Verb., die die Rk. nach KREIS verursachen, während freies Glycerin dabei prakt. ohne Einw. ist. Vermehrung der freien Fettsäure ist ohne Beziehung auf die Stärke der Kreisschen Rk. Die Rk. nach KREIS zeigt einige Verb. an, die von der Rk. nach ISSOGLIO nicht erfaßt werden. Jene Rk. ist empfindlicher als diese. V. von Schimmel in Fett ist begleitet von einer deutlichen Zunahme an freier Fettsäure. Die Farbstoffe der Fette scheinen bei deren Zers. beteiligt zu sein. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 417 bis 420. 1923.)

RÜHLE.

—, *Direkte Glycerinbestimmung*. Die Methode von FACHINI (Chem. Trade Journ. 73. 127; C. 1923. IV. 563) u. SOMAZZI — $K_2Cr_2O_7$ -Oxydation u. Messen der dabei entw. CO_2 — für Dest.Glycerin wird auf *Roh-Glycerine* in der Weise übertragen, daß vor der Oxydation zwecks Entfernung der Verunreinigungen mit bas. Bleiacetat gefällt wird. Die Methode gewährt auch die Best. des Gehaltes an Trimethylenglycol. Glycerine tier. Ursprungs bestehen fast ganz aus Glycerin, hingegen enthalten die Glycerine pflanzlicher Herkunft wechselnde Mengen Trimethylenglycol. (Chem. Trade Journ. 73. 702—3. 1923.) KANTOROWICZ.

L. Perin, Paris, übert. an: Soc. Anon. Acetoleum, Paris, *Extraktion von Ölen*. Man extrahiert Fette u. Öle aus Ölkuchen u. anderen ölhaltigen Substanzen mittels Aceton oder anderen in W. l. Fettlösungsm. Der Extrakt wird zwecks Entfernung des Acetons zunächst mit W. u. dann mit einer Bisulfitlsg. gewaschen. — Aus dem Rückstand kann das Lösungsm. ebenfalls durch Behandlung mit W. oder durch Erhitzen auf 60—70° entfernt u. wiedergewonnen werden. (E. P. 207542 vom 22/11. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 24/11. 1922.) OELKER.

P. M. Heyerdahl, Bygdö b. Christiania, *Konservieren von Fetten und Ölen*. Man unterwirft die Fette u. Öle, z. B. Fischöle, Kokosfett, Olivenöl der Einw. eines Vakuums oder einer Behandlung mit Dampf, um Luft oder O daraus zu entfernen, und ersetzt dann diese Gase durch indifferente, wie CO_2 , N u. dgl., indem man die Öle in einer derartigen Gasatmosphäre zerstäubt oder die Gase durch die Öle hindurchbläst. Die so behandelten Öle werden in hermet. verschlossenen Behältern aufbewahrt. — Es lassen sich auf diese Weise auch sogen. brausende Öle, z. B. brausender Lebertran, herstellen. (E. P. 207551 vom 24/11. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 25/11. 1922.) OELKER.

L. H. Moseley, Birkenhead, und F. M. Dyke, Lower Bebington, und Lever Bros. Ltd., Port Sunlight, Chesire, *Gewinnung von Palmöl*. — Die Palmfrüchte werden mit wenig W. gekocht u. zu einem Brei verarbeitet, der dann zwecks Abscheidung des Öles in einer Siebzentrifuge der Schleuderwrkg. unterworfen wird. (E. P. 206762 vom 8/5. 1922, ausg. 6/12. 1923.) OELKER.

Adolf Welter, Krefeld-Rheinhafen, *Herstellung von Formlingen aus fertiger, in Pulver-, Gieß- oder Spanform vorliegender Seife* durch Pressen, dad. gek., daß man ihrer chem., physikal. oder mechan. Beschaffenheit oder ihrer Farbe nach verschiedene Arten von Ausgangsmaterial in beliebiger, gegebenenfalls schichtenweise wechselnder Mischung, in Stückpressen verpreßt. — Man kann auf diese Weise Seifen von verschiedenster Marmorierung u. verschiedenen Wrkgg. herstellen, z. B. solche, welche auf der einen Seite aus Wasch-, auf der anderen Seite aus Rasierseife bestehen. (D.R.P. 388679 Kl. 23f vom 25/7. 1919, ausg. 17/1. 1924.) OELKER.

Louis Brocks, Maschinenfabrik, Leipzig-Lindenau, *Vorrichtung zum Auswerfen geprägter Seifenstücke aus der Prägeform mittels einer Auswerferschiene*, die hierbei nicht nur eine Vorwärtsbewegung ausführt, sondern durch einen besonderen Hebel soweit angehoben wird, daß das nächst zu prägende Seifenstück ungehindert unter ihr in die Prägeform vorgeschoben werden kann, dad. gek., daß die Auswerferschiene bis zur vollendeten Prägung in Ruhestellung dicht vor dem Prägestempel verbleibt, worauf sie mittels einstellbarer Hebel derart betätigt wird, daß das geprägte Seifenstück durch die sich aus den Bewegungen der beiden Hebel ergebende Resultierende mit gleichmäßig zunehmendem Druck abgehoben wird, worauf sie eine weitere Aufwärtsbewegung erhält, um dem nachfolgenden, zu prägenden Seifenstück Durchlaß zu gewähren. — Die Vorr. arbeitet einwandfrei u. betriebssicher u. Beschädigungen des fertig geprägten Seifenstückes sind ausgeschlossen. (D.R.P. 385224 Kl. 23f vom 1/12. 1920, ausg. 6/12. 1923.) OELKER.

Anstralian Lanoline Proprietary, Ltd., Melbourne, Austr., übert. von: **J. Avery, Armadale, Victoria, Austr.,** *Gewinnung von Ölen und Fetten.* Bei der Abscheidung von Fetten, Ölen, Wachsen etc. aus Emulsionen, wie fetthaltigen Abwässern, nach dem Schaumswimmverfahren, werden zwecks Erzielung eines guten Schaumes die Temp. der Fl., die Menge der eingeführten Luft, die Feinheit der Luftbläschen, die Tiefe der Fl. u. des Schaumes usw. in bestimmter Weise geregelt. Die Temp. wird vorzugsweise eben unter dem F. des Fettes oder Wachses gehalten. — Bei der Gewinnung von *Wollfett* wird beispielsweise die Waschfl. auf 90—100° F. abgekühlt u. dann durch eine Reihe von Behältern geleitet, in denen sie bei einer Tiefe von 1 Fuß mit Luft behandelt wird, welche durch ein Gewebe, Kanevas o. dgl., hindurchgetrieben wird. Der Schaum wird kontinuierlich mit feinen Strahlen k. W. gewaschen u., nachdem er eine Tiefe von etwa 2 Fuß erreicht hat, aus den Behältern entfernt. Das Fett wird in bekannter Weise aus dem Schaum abgeschieden u. durch Erhitzen von Feuchtigkeit befreit. — Das Verf. kann auch zur Wiedergewinnung von *Schmieröl* aus W., sowie zur Gewinnung von *Butter* aus Milch dienen. (E. P. 205833 vom 23/10. 1923, Auszug veröff. 12/12. 1923. Prior. 23/10. 1922.) OELKER.

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

Kurt Lindner, Die Emulsionen in der Textilindustrie. Vf. weist zunächst darauf hin, daß die Reinigungsverff. durch Extraktion durch organ. Lösungsmm. infolge der Verluste bei der Rückgewinnung der Lösungsmm. unrentabel sind. Er zieht es vor, die Lösungsmm. in emulgierter, mit W. mischbarer Form der Flotte zuzusetzen. In diesem Falle genügen $\frac{1}{2}$ —2% Lösungsmm. bezogen auf das Gewicht der Ware. Die in der Textilindustrie verwendbaren Emulsionen müssen stets solche des Lösungsm. (disperse Phase) in W. (geschlossene Phase) sein. Vf. beschreibt die Herst. von *Emulsionen aus Tetralin in W.* mit ölsäurem Na u. Gelatine als Schutzkolloid (vgl. Dissertation KARL OTT, Berlin 1923). Das Prod. mit Gelatine ist für prakt. Verwendung nicht fein genug, das mit Seife hergestellte entspricht dem wirkungsvollen Präparat *Perpentol* der chem. Fabrik Milch A.-G. Die Gelatineemulsionen rahmen in 2 Stdn. bei Verd. 1:9 zu 88,5% auf; der Durchmesser der Tetralinteilchen beträgt $3,45 \cdot 10^{-3}$. Die Seifenemulsionen bleiben homogen, der mittlere Teilchendurchmesser beträgt $1,0 \cdot 10^{-3}$ mm. Die innere Oberfläche einer Emulsion mit 80 ccm Tetralin mißt im ersten Falle 128,4 qm, im zweiten Falle 480 qm. Vf. weist nach, daß bei der Abkochung von 1000 kg Baumwolle mit 2,5 kg Perpentol $4,5 \cdot 10^{15}$ Teilchen mit insgesamt 13800 qm innerer Oberfläche wirksam werden. Für das Waschen der rohen Wolle kommen hauptsächlich die CCl_4 bzw. Trichloräthylen enthaltenden Präparate Hexoran bzw. Trioran in Betracht. (Melliands Textilber. 4. 581—82. 1923.) K. LINDNER.

Ed. W. Albrecht, Ist ein Bleichen der Hauswäsche notwendig? Vf. lehnt im Gegensatz zu HEERMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 101; C. 1923. II. 764) das Bleichen der Wäsche, vor allem aber die Chlorbleiche, im Haushalt ab. Waschseife soll nur aus mittels Alkalien verseiftem Fett u. W., Waschpulver nur aus Soda u. Seife bestehen; Füllmittel u. Zusatzstoffe sind zum mindesten überflüssig. Es wird ein im Haushalt erprobtes Verf. zum Waschen der Wäsche beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 73—74. Pisträ-Neamt, Rumänien.) A. R. F. HESSE.

George K. Spence, Einige Fragen über die Verdampfung in der Papierpülpenindustrie. Krit. Überblick über die Verff. u. die maschinelle Ausrüstung der Anlagen zur Herst. solcher Pülpe aus Natron-, Sulfat- oder Sulfitzellstoff. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 972—73. 1923. Johnsonburg [Pa.]) RÜHLE.

H. Austin, *Die Vorteile des mehrfach wirkenden Verdampfers in der Pulpemühle*. Vf. erörtert diese Vorteile u. die Ursachen, die sie bestimmen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 974—75. 1923. Fall River [Mass.].) RÜHLE.

S. S. Aiyar, *Die Verteilung der Methoxygruppen in den Erzeugnissen der Kochungen von Pinus divaricata (Jack pine) beim Natriumhydroxydverfahren*. Zur Best. der Methoxygruppen diente das Zeiselsche Verf. in der früher (vgl. HAWLEY u. AIYAR, Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1055; C. 1923. II. 494) beschriebenen abgeänderten Form. Die Ergebnisse waren, daß mit der Dauer des Kochens das Methoxyl in der Pülpe in den ersten zwei Stdn. sehr schnell abnimmt, darauf nur langsam. Die Fl. enthält flüchtige u. nichtflüchtige Verb., von denen jene einen Höchstwert in $\frac{1}{2}$ bis 1 Std. nach Eintritt des höchsten Druckes im Kocher erreichen; darauf scheint die Menge dann abzunehmen. Das ganze Methoxyl ist in Verb. mit dem Lignin. Es zeigt sich, daß ein längeres als 2-std. Kochen bei Drucken von 100 bis 110 lbs. auf den Quadratroll keinen Vorteil hat. (Ind. and Engin. Chem. 15. 714—16. 1923. Madison [Wis.].) RÜHLE.

—Hy—, *Das Verfärben von Holzschliff und stark holzhaltigen Papieren*. Das Verfärben durch Fe-haltiges W. u. die Gerbstoffe des Holzes wird erörtert u. das Enteisenen u. Entmanganen des W. nach verschiedenen Verff. beschrieben. (Papierfabr. 22. 23—26.) SÜVERN.

Walter Freund, *Neuzeitliche Zellstoff-Erzeugung und Sulfitlaugebereitung*. Beschreibung einer Laugebereitungsanlage der LURGI-GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE U. HÜTTENWESEN, Frankfurt a. M. u. einer Laugturmanlage in Eisenbeton der AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ZELLSTOFF- U. PAPIERFABRIKATION in Aschaffenburg. (Gesundheitsingenieur 46. 384—87. 1923. München.) SÜVERN.

De Chardonnet, *Über die Lagerung flüchtiger Flüssigkeiten in der Industrie*. Vf. schützt *Spinnkollodium* vor der Berührung mit Luft durch eine Vorr., die eine dichte Leinwandplane innerhalb der zylindr. Gefäße in Berührung mit der jeweiligen Oberfläche hält. Das wenige Kollodium, das in das Gewebe eindringt, wird zu einer schützenden, die Verdunstung des Lösungsm. hindernden Haut. Wo solche selbsttätige Hautbildung nicht zu erwarten ist, stellt man eine solche durch Verkleben zweier Gewebesichten mit einem für die betreffende Fl. unangreifbaren Mittel her. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 171—72.) SPIEGEL.

Felix Fritz, *Wirtschaftliche Linoxynerzeugung*. Vf. will das Tücherverf. dadurch verbilligen u. verbessern, daß an Stelle des sehr langsam trocknenden Bleioxydfirnisses ein schnell trocknender Firnis benutzt wird. Erhöhte Temp. fallen fort, da 15—20°, in besonderen Fällen 25—30° ausreichen. Neben Kohlensparnis wird bei der niedrigen Temp. erhöhte Linoxynausbeute u. schnelleres Einerten der Produktion erreicht. Vf. empfiehlt als schnell trocknende Firnisse solche mit *Co-Sikkativ* u. besonders mit kombiniertem *Pb-Mn-Sikkativ*. Mäßiger Mn-Gehalt übt im Linoleum keinen schädlichen Einfluß aus. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 285—87. 1923. Berlin.) K. LINDNER.

Charles Schwartz, Eilenburg, *Verbesserung vegetabilischer Fasern aller Art unter gleichzeitiger Erzeugung einer wollähnlichen Beschaffenheit*. (D. R. P. 389547 Kl. 8k vom 14/12. 1918, ausg. 5/2. 1924. — C. 1923. IV. 546. [Oe. P. 92343].) FR.

Eugène Chatelain, Seine, Frankreich, *Entfernen von Rostflecken aus Geweben*. Man behandelt die Rostflecken mit einer Lsg. von SnCl₂ in HCl u. wäscht mit W. (F. P. 562129 vom 14/2. 1923, ausg. 5/11. 1923. Belg. Prior. 16/2. 1922) FRANZ.

Lanil, S. A., Schweiz, *Behandeln von Wolle*. Wolle wird gechlort u. nach dem Trocknen durch ein Bad von geschmolzenem Paraffin genommen. Die Faser kann vorher oder nachher gefärbt werden. (F. P. 563333 vom 6/3. 1923, ausg. 3/12. 1923.) FRANZ.

The United States Wool Company, V. St. A., *Reinigung von Rohwolle*. (F. P. 564104 vom 20/3. 1923, ausg. 21/12. 1923. — C. 1923. IV. 260.) KAUSCH.

Christoph & Unmack Akt.-Ges., Niesky, O.-L., *Herstellung von festen Platten aus Faserstoffen, wie z. B. Pappe u. dgl.*, dad. gek., daß man einzelne Faserstofftafeln in einem Ölbade unter Druck bei einer Temp. von etwa 20–50° trinkt, darauf einer Luftrocknung unterwirft u. die so gewonnenen getränkten Tafeln unter Druck miteinander verleimt u. abermals trocknet. — Die Erzeugnisse sind so fest u. hart, daß sie als Ersatz für Holz- oder Steinplatten dienen können. (D. R. P. 388449 Kl. 55f vom 11/10. 1922, ausg. 14/1. 1924.) KÜHLING.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, *Zellstoffkocher* mit kon. Boden u. sich anschließendem, mit seitlicher Öffnung u. unterem Verschlußdeckel versehenem, zylindr. Auslaufstück, dad. gek., daß in dem Auslaufstück ein aufrechtstehender Siebzylinder derart angeordnet ist, daß zwischen diesem Zylinder u. der Innenwandung des Auslaufstückes ein ringförmiger Raum entsteht. — Es wird dadurch das Eindringen von Zellstoffmasse in den Flüssigkeitsauslauf verhindert; andererseits erfolgt nach Öffnen des das Auslaufstück verschließenden Deckels eine Reinigung der inneren Siebwände, so daß ein besonderes Abkratzen derselben sich erübrigt. (D. R. P. 388214 Kl. 55b vom 11/3. 1922, ausg. 16/1. 1924.) OELKER.

John Thomas Ayers, Lochute, Provinz Quebec, Canada, *Verfahren zum Reinigen von Filzen für Papiermaschinen*, bei dem Waschflüssigkeiten u. Trockenluft durch den mit der Arbeitsseite nach unten gekehrten Filz hindurchgesaugt werden, dad. gek., daß unmittelbar nach dem Waschen des Filzes ein Vortrocknen durch getrenntes Gegenblasen von Dampf u. Preßluft gegen die der Saugvorr. entgegengesetzte Seite des Filzes stattfindet. — Es wird auf diese Weise ein sehr schnelles u. vollständiges Trocknen des Filzes erreicht. (D. R. P. 385190 Kl. 55d vom 26/7. 1922, ausg. 5/12. 1923.) OELKER.

Banning & Seybold, Maschinenbau-Ges. m. b. H., Düren, Rhld., *Holländermahlverfahren*, dad. gek., daß außer der rotierenden Bewegung der Holländerwalze noch eine zu ihrer Richtung senkrechte, also achsial hin- u. hergerichtete Bewegung des Grundwerkes zur Anwendung kommt. — Das Verf. ermöglicht, Papiere mit Hilfe des Holländers von einer Güte zu erzeugen, wie sie bisher nur durch des Stampfverfahren erreichbar war. (D. R. P. 388302 Kl. 55c vom 28/6. 1922, ausg. 11/1. 1924.) OELKER.

Carl Baudiach und Georg Ehrlich, Neuß, Rh., *Halbzeugholländer*. Die bei Halbzeugholländern an sich bekannte Wasserzufuhr erfolgt sowohl seitlich als auch unterhalb des Troges. Hierbei sind einige der Wasserzuführungsröhren in gleichmäßigen Abständen quer zur Trogkanalbreite angebracht. Gemäß einer Ausführungsform ist der Kropf oder Sattel aus einer Reihe strahlenförmig angeordneter Spritzröhren gebildet. Die senkrecht stehenden Spritzröhren sind durch eine durchlöchernde Wand vom Trogkanal abgetrennt. — Durch die eigenartige Wasserzuführung erhält der Stoff eine erhöhte Geschwindigkeit, wodurch die Mahlzeit für den Stoff um mehr als die Hälfte gegenüber bekannten Anordnungen verringert wird. — Durch die stablenförmig angeordneten Spritzröhren am Kropf werden die Schmutzteile aus dem ständig zerkleinerten Fasergut sofort ausgespült, wodurch sich ebenfalls eine Zeitersparnis um mehr als 50% bei der Reinigung ergibt. (D. R. P. 388303 Kl. 55c vom 22/2. 1922, ausg. 11/1. 1924.) OELKER.

Emil Paßburg, Maschinenfabrik, Berlin, *Einrichtung zum Wiedergewinnen des ausgetriebenen Lösungsmittels an Vorrichtungen zum Lackieren, Gummieren oder sonstigen Behandeln von Papier- und Stoffbahnen mit Aufstragstoffen*, dad. gek., daß der mit Mitteln zum Aufbringen des Auftragstoffes auf die zu behandelnde Bahn u. zum Führen, Erhitzen, sowie Ab- u. Aufwickeln derselben ausgestattete, luftdicht verschließbare Behälter zwecks Wiedergewinnung der bei der Behandlung der

Bahn aus dem Auftragstoff ausgetriebenen Lösungsm. mit einem Oberflächenkondensator u. einer dahinter geschalteten Luftpumpe verbunden ist. (D. R. P. 388105 Kl. 55f vom 9/11. 1921, ausg. 10/1. 1924.) OELKER.

Hydrophyt-Zellstoff-G. m. b. H., Dresden, *Gewinnung von Papiermasse, die neben den natürlichen Fasern auch die erforderlichen Leimstoffe enthält*, dad. gek., daß man die ober- oder unterirdischen Teile oder beide von Verlandungspflanzen (Hydrophyten oder Helophyten), wie Rohr, Schilf u. Binsen (Arundo-, Typha-, Juncus- oder Scirpusarten), einzeln in ihren Arten oder in natürlichem Gemisch auch mit anderen Verlandungspflanzen lediglich auf mechan. Wege durch Schleifen oder im Kollergang oder im Holländer zu Papiermasse verarbeitet. — Es wird ohne jede chem. Behandlung eine vorzügliche Papiermasse erhalten, die sich besonders zur Papierfabrikation für photochem. Zwecke eignet. (D. R. P. 388778 Kl. 55b vom 20/3. 1921, ausg. 18/1. 1924.) OELKER.

Herbert Anders, Oker a. Harz, *Herstellung gemusterter Papiere und Pappen*. Es werden verschieden gefärbte Stoffe oder Füllstoffe oder verschiedene Farben mittels sich drehender Einzelstrahlen oder Strahlenbündel in die vom üblichen Auftragskasten herfließende Bahn von Siebwasser oder Stoff oder auf das trockene Sieb sowohl auf die entstehende, als auch auf die fertige Papier- oder Pappenbahn aufgetragen u. dadurch je nach der Farbenzusammenstellung u. je nachdem sich die Strahlen gleichmäßig nach einer Richtung, vor u. zurück, ruckweise oder mit Unterbrechungen drehen, die verschiedenartigsten, vorher bestimmbareren Musterungen auf einer oder beiden Seiten des Papiers hervorgebracht. — Zur Durchführung des Verf. werden drehbare, gebogene, einzeln oder in Reihen angeordnete Auftragsrohre verwendet, die in Einzel-, Zwillings- oder Bündelform über der zu musternden Stoffbahn oder über dem Papiermaschinenlang- oder rundsieb oder über dem Oberföls oder über einem Trockenzylinder angebracht sind. — Je nachdem, wo man das Verf. wirken läßt, sowie durch schnelleres oder langsames Drehen der Einzelstrahlen oder Strahlenbündel lassen sich die mannigfaltigsten Muster, z. B. mäander- u. guirlandenartige, erzielen. (D. R. P. 388094 Kl. 55f vom 3/11. 1921, ausg. 8/1. 1924.) OELKER.

Charles Clark Orkutt, Long Branch, N. J., V. St. A., *Herstellung von gemustertem Papier* durch Auftragen von Farben auf eine Papierbahn, dad. gek., daß die Papierbahn in einem fortlaufenden Arbeitsgang hintereinander zunächst mit einem nassen (evtl. getönten) Untergrund versehen, sodann mit Farbenklecksen bespritzt, hierauf zum Zerteilen der Kleckse u. Mischen der Farben mit Druckluft bestrahlt u. endlich getrocknet wird. — Es werden Papiere mit schattartigen oder marmorierten Effekten erhalten. (D. R. P. 388098 Kl. 55f vom 23/12. 1919, ausg. 8/1. 1924. A. Prior. 21/6. 1918.) OELKER.

August Robert Müller, Bremen, *Herstellung von wasserdichtem Papier, Pappen, Wellpappen o. dgl. aus beliebigem Faserstoff*, dad. gek., daß das mit in z. B. Rohbzöl, Kreosotöl o. dgl. gel. Pech getränkte Papier, Pappe o. dgl. in einem Ofen einer Temp. von mindestens 120° während einer so langen Zeitdauer ausgesetzt wird, bis die in dem Tränkungsstoff enthaltenen Öle u. Lösungsm. verflüchtigt sind. — Das Erzeugnis ist geruchlos u. hart, aber nicht spröde u. für alle Verpackungszwecke verwendbar. (D. R. P. 388063 Kl. 55f vom 16/3. 1920, ausg. 8/1. 1924.) KÜHLING.

Carl Alfred Braun, München, *Gewinnung von Textilfasern und Zellstoff aus geeigneten Rohpflanzen, wie Brennnesseln, Jute, Schilf, Typha u. dgl.* dad. gek., daß die zerkleinerten Pflanzen zunächst mit h. W. bei Temp. von nicht über 110° extrahiert u. hierauf mit einer Kochlauge unter Druck bei Temp. bis zu 176° behandelt werden, die aus einem Gemisch von Alkalicarbonat u. neutralem Alkali-

sulfit mit einem geringen Zusatz von Ätzalkalien bestehen. (D. R. P. 388998 Kl. 29 b vom 8/9. 1920, ausg. 24/1. 1924.) KAUSCH.

Antoine Regnouf de Vains, Miribel, Ain, Frankreich, *Reinigung mit Chlor behandelte Ligno- oder Pectocellulose mit Alkalilösungen.* (Can. P. 230818 vom 15/9. 1921, ausg. 8/5. 1923. — C. 1923. IV. 1017.) SCHOTTLÄNDER.

William Porter Dreaper, London, *Kunstseide.* (Can. P. 231008 vom 21/2. 1922, ausg. 15/5. 1923. — C. 1924. I. 456 [Schw. P. 100442].) KAUSCH.

Lanil-A.-G., Schweiz, *Kunstseide.* (F. P. 563791 vom 14/3. 1923, ausg. 13/12. 1923. — C. 1923. IV. 1018.) KAUSCH.

Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin, *Behandlung von Kunstfasern aus Cellulose für eine weitere Verarbeitung in Käm- und Spinnprozessen*, dad. gek., daß die Fasermassen statt oder nach dem Seifenbade einer Wäsche in verd. wss. Lsgg. niederer Fettsäuren unterworfen werden. (D. R. P. 382467 Kl. 29 b vom 30/4. 1921, ausg. 1/11. 1923.) KAUSCH.

Glanzfäden-Aktiengesellschaft, Petersdorf i. R., *Herstellung eines wolleartigen Gespinnstes aus Viscoselösungen.* (D. R. P. 389394 Kl. 29 b vom 23/2. 1918, ausg. 31/1. 1924. — C. 1921. IV. 1113 [F. P. 518410].) KAUSCH.

Walter Nebel, Sioux City, Iowa, *Herstellung von Celluloseacetat.* Man verteilt Cellulose in einer verd. Lsg. von HCl in Eg., entfernt einen Teil der Lsg. u. erhitzt das Gemisch mit Acetanhydrid in Ggw. von ZnCl₂, hierzu gibt man HCl u. erwärmt bis zur Hydratation des Celluloseacetats. (A. P. 1478137 vom 16/6. 1920, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

Henri Dreyfus, London, *Herstellung von Celluloseacetaten.* Man erhält hochviscose Celluloseacetate, wenn man bei der Acetylierung auf 1 Teil Cellulose 6 oder mehr Teile Eg. oder eines anderen Lösungsm. verwendet. Man bringt Cellulose in ein Gemisch von Eg., Acetanhydrid u. Kondensationsmittel, oder man setzt das in Eg. oder Acetanhydrid verd. Kondensationsmittel allmählich zu. Man kann auch die Cellulose mit Eg. u. dem Kondensationsmittel behandeln u. allmählich das Acetanhydrid zusetzen. Als Kondensationsmittel benutzt man H₂SO₄, HSO₃Cl, Sulfurylchlorid, Bisulfate usw.; Lösungsm. sind: Chlf., C₂H₂Cl₄, CCl₄, Bzl. (E. P. 207562 vom 24/5. 1922, ausg. 27/12. 1923.) FRANZ.

Alexander Ritschke, Düneberg, *Elastische, biegsame Massen aus Nitrocellulose.* Man vermischt Nitrocellulose mit einem nicht flüchtigen fl. Gelatinierungsmittel, Füllstoffen u. nicht flüchtigen Triarylester der Phosphorsäure u. Thiophosphorsäure. (Can. P. 229843 vom 3/8. 1921, ausg. 27/3. 1923.) FRANZ.

Alexander Ritschke, Düneberg, *Elastische und biegsame Massen aus Nitrocellulose.* Man vermischt Nitrocellulose mit einem nichtflüchtigen, fl. Gelatinierungsmittel ohne Zusatz eines flüchtigen Lösungsm. unter Zusatz von Füllmitteln u. Farbstoffen, u. formt hieraus Schichten. Die Schichten werden mit Geweben durch Druck u. Hitze vereinigt, der Druck wird erst nach dem Abkühlen aufgehoben. (Can. P. 229844 vom 24/1. 1922, ausg. 27/3. 1923.) FRANZ.

Alexander Ritschke, Düneberg, *Elastische Massen aus Nitrocellulose.* Man preßt auf beide Seiten des Gewebes eine Schicht aus Nitrocellulose u. einem nicht flüchtigen Gelatinierungsmittel. (Can. P. 229857 vom 11/11. 1921, ausg. 27/3. 1923.) FRANZ.

Alexander Ritschke, Düneberg, *Nitrocellulosemassen.* Man vermischt Nitrocellulose mit schwer brennbaren Gelatinierungsmitteln, Korkpulver oder dgl., Farbu. Füllstoffen u. preßt, (Can. P. 230215 vom 3/8. 1921, ausg. 10/4. 1923.) FRANZ.

D. Gestetner Limited, London, *Schablone für Vervielfältigungszwecke u. dgl.*, 1. dad. gek., daß als der Farbe widerstehender Stoff der Schablone eine Mischung dient, die Cellulose oder einen nahen Celluloseabkömmling als Nd. aus einer wss. Lsg. enthält. — 2. dad. gek., daß ein durch Fällung aus Viscose (Cellulose-

Xanthogenatlgg.) gewonnener, zusammenhängender Stoff in der Mischung enthalten ist. — Es werden dauerhafte, nicht fettige u. gegen Temperaturerhöhungen nicht empfindliche Schablonen erhalten. (D. R. P. 388101 Kl. 55f vom 29/12. 1922, ausg. 8/1. 1924. E. Prior. 30/11. 1922.) OELKER.

D. Gestetner Limited, London, *Schablone für Vervielfältigungszwecke u. dgl.*, dad. gek., daß als der Farbe widerstehender Stoff der Schablone eine Mischung dient, die ein Deriv. eines KW-stoffes von der Formel $(C_6H_{10}O_6)_n$, unter Ersatz der Hydrogen- oder Hydroxylgruppen des KW-stoffes durch organ. Radikale enthält, wobei die Mischung entweder als Überzug auf einem porösen Träger bekannter Art, wie z. B. Yoshinopapier, aufgebracht wird oder ohne besonderen Träger als Schablonenblatt dient. — Als organ. Körper der genannten Art kommen z. B. in Betracht Acetate, Formiate, Butyrate, Propionate der Cellulose, sowie Äther der Stärke u. dgl. — Es werden nicht brüchige, gegen Temperaturerhöhungen unempfindliche Schablonen erhalten. (D. R. P. 388102 Kl. 55f vom 29/12. 1922, ausg. 8/1. 1924. E. Prior. 1/12. 1922.) OELKER.

Victor Scholz, Jauer i. Schl., *Herstellung von Wachstuch, Ledertuch, Kunstleder und ähnlich gestrichenen Stoffen auf imprägniertem Gewebe*, dad. gek., daß man die entsprechenden Firnis-, Celluloid- oder Gummiaufstriche nicht auf rohem Gewebe, sondern auf Geweben, die nach dem D. R. P. 363703 bereits imprägniert sind. — Bei Verwendung der mit Lederlsg. imprägnierten Gewebe wird an Streichmaterial u. an Arbeit gespart. (D. R. P. 389159 Kl. 81 vom 20/8. 1922, ausg. 26/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 363703; C. 1923. II. 274.) FRANZ.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung einer plastischen Masse aus Blut, Hämoglobin oder ähnlichen Eiweißsubstanzen und von Gegenständen aus derselben*. (D. R. P. 376967 Kl. 39b vom 23/9. 1920, ausg. 8/6. 1923. — C. 1922. IV. 274 [PLAUSON].) FRANZ.

The Canadian Fabrikiod Limited, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: James Eliot Booge, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Nichtbrechende Überzugsmasse*. (Can. P. 230046 vom 17/10. 1922, ausg. 3/4. 1923. — C. 1922. IV. 274 [A. P. 1412770].) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. Winter, *Ergebnisse der neueren englischen Kohlenforschung*. Zusammenstellung der Arbeiten engl. Forscher über die Zus. der bituminösen Streifenkohle (*Fusain, Durain, Clarain, u. Vitrain*) in physikal. wie chem. Hinsicht. Die Arbeiten gestatten tiefere Einblicke in die Entstehung der Kohlen, u. geben wertvolle Winke für den Betrieb der Kohlenfeuerung, der Koks- u. Gaserzeugung. Neuerdings sind die Unterrs. auch auf Anthrazite ausgedehnt worden. (Glückauf 59. 873—80. 1923. Bergschule Bochum.) RASZFELD.

Kegel, *Abdampfbewetterung*. Vf. führt eine genaue Berechnung der Abdampfbewetterung für Braunkohlentiefbauanlagen durch. Er kommt zu dem Schluß, daß sich die Abdampfbewetterung günstiger als die Ventilatorenbewetterung stellt. (Braunkohle 22. 613—16. 1923. Freiberg.) FRANCKENSTEIN.

C. H. S. Tupholme, *Abgestufte Temperaturzonen bei der Kohleverkokung*. Der Freemanofen für Tieftemperaturverkokung besteht aus einem Zylinder, der in 6 Zonen unterteilt ist u. in dem die oben eingefüllte zerkleinerte Kohle durch Kratzer von Etage zu Etage nach unten befördert wird. Jede Zone ist besonders heizbar, die unterste dient als Kühlkammer, u. die Dest.-Prodd. werden getrennt abgesaugt. Besonders bemerkenswert ist ein von FREEMAN konstruierter *Temp.-Regler*, der eine genaue Einstellung der Temp. in den einzelnen Zonen automat. gestattet. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 54—55. London.) FRANCKENSTEIN.

A. Y. Plant, *Bemerkungen über moderne Verkokung in kontinuierlichen Vertikalretorten*. Vf. erörtert die Vorteile der Vertikalretorte. Beschreibung u. Betriebsergebnisse der DRAKESchen Retorte mit Wärmereneration der Heizgase für Dampfgewinnung in Halifax. (Gas Journ. 164. 838—39. 1923.) RASZFELD.

C. H. Chester, *Klassifizierung und Untersuchung von Kohlen*. Vf. erörtert an der Zus. der Kohle deren Klassifizierung u. beschreibt die Methoden der Kohlenunters. von der Probenahme bis zur Heizwertbest. u. die App. dazu. (Gas Journ. 164. 517—22. 1923.) RASZFELD.

B. Neumann, *Das neue Benzolgewinnungsverfahren von Raschig*. Im Gegensatz zu den älteren Verf. arbeitet das neue nur mit indirektem Dampf unter Anwendung von Vakuum. Auf diese Art findet eine Überhitzung nicht statt u. erhält man ein Vorprod., welches frei von Waschöl u. Naphthalin ist. Das Vorprod. kann ohne Umdestillieren für Kraftwagenbetrieb benutzt werden. Das abgetriebene Waschöl ist frei von Bzl., u. der Siedebeginn liegt über 180°. Da das Waschöl nicht überhitzt wird, finden Verdickungen desselben nicht statt; es kann daher bedeutend längere Zeit benutzt werden als bei den früheren Verf., so daß das neue Verf. dem Kohleverf. gegenüber wettbewerbsfähig ist. Auch der Verbrauch an Kühlwasser ist merklich geringer. Anlagen dieser Art sind in Ludwigshafen u. Duisburg errichtet. (Glückauf 60. 71—75. Werne.) FRANCKENSTEIN.

H. E. Bloor, *Qualität und Zusammensetzung des Leuchtgases*. Vf. beleuchtet, auch geschichtlich, die Abhängigkeit u. Veränderung von Qualität u. Zus. von wirtschaftl. u. gesetzgeber. Faktoren. In Tabellen sind typ. Analysen, Heizwerte u. a. mehr von Leuchtgas u. dessen Mischungen mit carburiertem Wassergas, Blauwassergas, Generatorgas, sowie von Leuchtgas verschiedener Ofentypen zusammengestellt, auf die hier nur verwiesen werden kann. (Gas Journ. 164. 645—49. 1923. York Gas Comp.) RASZFELD.

Franz Fischer, Hans Schrader und Albert Jaeger, *Über die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion bei Wasserdampfgegendruck*. Die Verss. wurden in zweierlei Richtung durchgeführt, 1. zwischen dem Ursprungsgas u. Aufnahmegas war eine poröse Tonwand eingeschaltet, 2. die Tonzelle war fortgelassen, die Gase lagerten übereinander u. der App. war zwecks Vermeidung der B. von Wirbeln mit Raschigringen, Sand bzw. Eisenblech ausgefüllt. Als Aufnahmegas wurde in beiden Fällen Wasserdampf benutzt. Unter Verwendung eines Gemenges aus $\frac{1}{3}$ CO₂ u. $\frac{2}{3}$ H₂ wurde festgestellt, daß bei Anwendung eines hohen Dampfgegendruckes der CO₂-Gehalt des diffundierten Gases nur noch wenige % betrug u. daß, je weniger Gas diffundierte, je höher die Geschwindigkeit des Dampfstromes war u. hiermit auch der CO₂-Gehalt des diffundierten Gases sank, daß es demnach zweckmäßig erscheint, die Diffusion bei geringem Dampfdruck mehrere Male vorzunehmen. Gleiche Resultate wurden mit einem Gase, welches aus 21% CO₂, 37% H₂ u. 42% Luft bestand u. einem Braunkohlenbrikettgeneratorgas erzielt. Bei dem Vers. zur Feststellung des Dampfverbrauches wurden 7,72 l eines H₂-CO₂-Gemisches mit 33% CO₂ angewandt. 31% diffundierten, u. der CO₂-Gehalt war 11,9%. Während des Vers. wurden mit dem diffundierten Gase 17 l u. auf der anderen Seite 10 l Wasserdampf kondensiert, eine Menge, welche auf jeden Fall billigen Abdampf voraussetzt. Bei den Verss. ohne Trennungswand unter Anwendung von Raschigringen wurden mit Leuchtgas die besten Resultate erzielt, wenn mit geringem Gegendruck u. niedriger Strömungsgeschwindigkeit beider Gase gearbeitet wurde. Bei Verwendung von Wassergas wurde nach zweimaliger Diffusion ein 95% H₂ erhalten, so daß aus den Verss. zu schließen ist, daß selbst H₂ ärmere Gase bei mehrfacher Diffusion hochprozentigen H₂ liefern. Unter Verwendung von Sand als Beruhigungsmittel wurden ungünstigere Ergebnisse erhalten. Bei den letzten Verss. wurde Wellpappe ähnliches Eisenblech spiralförmig aufgewickelt u.

als Beruhigungsmittel verwendet; hierbei ergaben die Verss., daß ebenfalls durch mehrmalige Diffusion hochprozentiger H₂ zu erhalten ist, u. daß die Zunahme des Dampfgegendruckes bis zu einem gewissen Grade den H₂-Gehalt des diffundierten Gases erhöht, während gleichzeitig die Menge des diffundierten Gases nicht unerheblich herabgesetzt wird. (Brennstoffchemie 4. 289—96. 1923. Mülheim-Ruhr.) FR.

H. M. Spiers, *Entwässerung von Torf mit Hilfe von Alkohol*. In Anlehnung an das D. R. P. 346291 (KRÜGER, C. 1922. II. 492) hat Vf. Verss. zur Entwässerung von Torf mit Alkohol gemacht, u. stellt fest, daß bei Extraktion von 87% W. haltigem Torf im Soxleth mit 95%ig. CH₃OH 8,1% des Torftrockengewichts an Bitumen herausgel. werden, wobei der CH₃OH-gehalt von 95% auf 74% fiel, das W. im Torf wurde fast ganz durch CH₃OH ersetzt. 90% wasserhaltiger Torf gab beim 20 std. Stehen mit CH₃OH im Verhältnis 1 kg Torf zu 2 l CH₃OH nach sehr leichtem Filtrieren u. Pressen auf etwa 10 at. einen Filterkuchen mit 30% Trockensubstanz, der CH₃OH-gehalt fiel auf 52%. Tabellen zeigen, daß sich bis 40% CH₃OH-gehalt der %-gehalt an Trockensubstanz kaum ändert (bei 6 at. Proßdruck), auch wird die Filtrierfähigkeit schlechter; diese nimmt aber mit steigendem CH₃OH-gehalt des Extraktionsmittels zu. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 455—56. 1923. London.) RASZFIELD.

B. Kattwinkel, *Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation von Solventnaphtha*. Es war bekannt, daß Borsäure dazu benutzt werden kann, die Einwirkungstemp. der H₂SO₄ auf Solventnaphtha herabzusetzen. Vf. hat Verss. angestellt, ähnlich wirkende Körper zu finden. Er stellte fest, daß *Phosphorpenoxyd* einen gleichen Reaktionsretardor darstellt, was darauf zurückzuführen ist, daß die Phenole der Solventnaphtha esterartige Verb. mit der Phosphorsäure eingehen. (Brennstoffchemie 5. 5—6. Gelsenkirchen.) FRANCKENSTEIN.

R. F. Remler, *Aceton als Bestandteil von Brennstoffgemischen für Motoren*. Es wird auf die Eigenschaften des Acetons hingewiesen, durch die es sich als Brennstoff für Motoren eignet (niedriger Kp. u. E., hoher Dampfdruck bei gewöhnlicher Temp., Homogenität, Verbrennung mit rußloser Flamme). (Chem. Metallurg. Engineering 29. 230. 1923. Pittsburg, Univ.) BÖTTGER.

Reutlinger, *Praktische Arbeit auf dem Gebiet der Wärmewirtschaft*. Vf. beschreibt eine Anzahl der von der Ingenieurgesellschaft für Wärmewirtschaft, Köln bearbeiteten Betriebsumstellungen, die beweisen, welche außerordentliche Erfolge durch eine gründliche wärmewirtschaftliche Bearbeitung sowohl in bezug auf Kohlenersparnis wie Rentabilität auch Erhöhung der Warengüte u. Produktion, besonders durch geeignete Abdampf- wie Abbitzerverwertung erzielt werden können. (Ar. f. Wärmewirtsch. 4. 181—87. 1923.) RASZFIELD.

Alfred R. Powell, *Die quantitative Bestimmung von Schwefelformen in Koks*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1; C. 1923. IV. 546.) Nachdem der Gesamtschwefel in gewohnter Weise bestimmt ist, nimmt man bei n. S-Gehalt 2 g, bei erhöhtem Gehalte 1 g in Arbeit. Übergießen im Erlenmeyer mit 25 ccm W., verbunden mit einer 10 ccm ammoniakal. CdCl₂-Lsg. enthaltenden Vorlage, durchleiten von H₂ zwecks Entfernung von Luft, zugeben von 25 ccm HCl u. erhitzen, bis aller H₂S übergetrieben ist. Nd. + Fl. der Vorlage in einen Kolben überspülen, verd. auf 300 ccm u. mit n-Jodlsg. titrieren. Berechnen auf FeS. Inhalt des Zersetzungskolbens filtrieren, Filtrat schwach ammoniakal. machen, 5 Tropfen HCl bis zur schwach sauren Rk. zugeben u. Sulfat mit BaCl₂ fällen. Berechnen als SO₄. Ein zweites Muster wird in einem Porzellanschiffchen abgewogen u. nach dem Einsetzen in ein SiO₂-Rohr mit H₂ füllen u. verschließen. Ofen auf Rotglut erhitzen, abkühlen auf 100°, Glührückstand wie bei der FeS-Best. behandeln. Resultat = FeS + SO₄ + freier S. Hieraus wird dann der freie S bestimmt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 951—53. 1923. Pittsburgh [P. A.]) GRIMME.

H. Arnold, *Über die Bestimmung der ungesättigten und aromatischen Anteile des Urteers.* (Vgl. S. 841.) Vf. stellte bei der Unters. von Urteer fest, daß die drei Rkk. mit Quecksilberacetat, Dimethylsulfat u. Formaldehyd zur Best. der gesätt. u. ungesätt. aromat. Bestandteile u. der ungesätt. Naphthene charakteristischere Werte liefern als mit J, da enger begrenzte Körperklassen erfaßt werden. Es werden damit sehr gut übereinstimmende Werte gefunden. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 545—46. 1923. Mülheim-Saarn, Ruhr.) FRANCKENSTEIN.

H. Straebe, *Über die Frage des Gasheizwertes.* (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 601—2. 1923. — C. 1923. IV. 262.) RASZFELD.

Hans Tropsch und Alexander v. Philippovich, *Über die Bestimmung von Äthylen und seinen Homologen im Urgas.* Bei der Behandlung von Äthylen mit konz. H₂SO₄ wurde festgestellt, daß in mit Glaskugeln gefüllten Absorptionspipetten eine sehr erhebliche Absorption stattfindet. Zur Trennung von Äthylen u. Propylen ist eine 87% H₂SO₄ (D. 1,800) am geeignetsten. Propylen wird hierdurch nach 10 Min. vollständig absorbiert, während das Äthylen zurückbleibt, nur bei überwiegender Menge von Äthylen wird dieses mit absorbiert. Höher konz. H₂SO₄ absorbiert Äthylen in beträchtlicher Menge. Die Unters. eines Steinkohlenurgases ist so zu führen, daß zuerst mittels 87% H₂SO₄ die Homologen entfernt werden u. dann das Äthylen mit Br-Wasser ausgeschüttelt wird. Durch rauchende H₂SO₄ sind dann noch die naphthenartigen Verbb. herauszunehmen. (Brennstoffchemie 4. 147—49. 1923. Mülheim-Ruhr.) FRANCKENSTEIN.

Richard Bowen, Cheltenham, Gloucester, Co., Engl., *Herstellung von künstlichem Brennstoff.* Eine Mischung von einem Brennstoff mit einem Bindemittel wird in eine Form gegeben, deren Boden in eine rüttelnde Bewegung versetzt werden kann. Nach Füllung der Form setzt man die M. in derselben einem Preßdruck aus, während die Rüttelbewegung des Formbodens fortgesetzt wird. (Can. P. 232321 vom 7/12. 1922, ausg. 3/7. 1923.) OELKER.

Charles Howard Smith, Short Hills, New Jersey, V. St. A., *Herstellung fester, rauchlos verbrennender Brikette aus Kohle,* die zunächst teilweise entgast, darauf brikettiert u. dann weiter entgast wird, 1. dad. gek., daß der Gehalt der Kohle an flüchtigen Bestandteilen bei der ersten Entgasung auf 11—17% herabgesetzt oder, sofern diese Grenze überschritten wurde, wieder auf 11—17% gebracht wird, worauf nach der Brikettierung der Kohle die zweite Stufe der Entgasung bei so weit erhöhter Temp. erfolgt, daß die Brikette unter Belassung eines geringen Gasgehalts gut backen. — 2. dad. gek., daß je nach dem Gasgehalt der Kohle die Vorentgasung bei 440—650°, die Nachentgasung bei 760—1010° erfolgt. — 3. dad. gek., daß die Kohle nach der Vorentgasung einen Zuschlag von Magerungs- oder auch AnreicherungsmitteIn erhält. — Es werden sehr feste, hochwertige, beim Verbrennen sich wie Anthracit verhaltende Briketts gewonnen. (D. R. P. 388916 Kl. 10a vom 19/2. 1920, ausg. 22/1. 1924. A. Prior. 15/11. 1916.) OELKER.

Hippolyte Neveu, Paris, *Festmachen flüssiger Kohlenwasserstoffe in ununterbrochenem Betrieb,* dad. gek., daß der KW-stoff u. das Verfestigungsmittel fortlaufend in kleinen Mengen in eine bereits vorhandene Emulsion, die durch ein Rührwerk dauernd durchgearbeitet wird, eingeführt werden, wobei entsprechend dem Zufluß von KW-stoff u. Verfestigungsmittel fertige Emulsion dauernd aus den unteren Schichten ausgetragen wird. — Die vorhandene, bereits emulsierte KW-stoffmase erleichtert die Emulgierung des ihr in kleinen Mengen zufließenden KW-stoffs, so daß die Emulsionierung in kurzer Zeit u. mit stark vermindertem Aufwand an mechan. Arbeit erfolgt. (D. R. P. 388716 Kl. 10b vom 4/3. 1922, ausg. 19/1. 1924. F. Prior. 27/1. 1922.) OELKER.

Bunzlauer Werke Lengersdorff & Comp., Bunzlau i. Schl., Erhitzung von Gasen im Dauerbetrieb, namentlich zur Destillation von Kohle unter Gewinnung von Koks bei hoher Temp., von Leuchtgas u. NH_3 bei mittlerer Temp. u. von Teer bei niedriger Temp., dad. gek., daß die Kontaktkörper (Koks, keram. Formstücke, Naturstein o. dgl.) zur B. von Zwischenräumen bei ihrer Aufschichtung geformt bzw. gestaltet sind u. regelbar bewegt werden, um im Heißblaseteil des Erhitzers Wärme unmittelbar aufzunehmen u. im Gaserhitzerteil Wärme unmittelbar abzugeben. — 2. dad. gek., daß die Wärme der im ersten Teil des Erhitzers heißgeblasenen Kontaktkörper dazu dient, um im letzten Teil desselben Reduktionsgas zur Entgasung der Kohle auf die zur Durchführung der Entgasung erforderliche Temp. zu bringen. — Gegenüber einem bekannten Verf., nach welchem man die Gase in einem Gaserhitzer bereits mit Sand oder einer ähnlichen feinkörnigen M. als Wärmeüberträger in Berührung gebracht hat, wird der Vorteil erreicht, daß die dort wegen der Gasundurchlässigkeit der feinkörnigen M. notwendigen Zwischenböden u. Umführungen für die Gase vermieden werden. (D. R. P. 388942 Kl. 26a vom 6/7. 1920, ausg. 23/1. 1924.)

OELKER.

H. Edwards, Caversham, Berkshire, und G. Joung, London, Destillation von Schiefer und Kohle. Das nach dem Verf. des E. P. 153663 (C. 1921. II. 464) vorbehandelte Material wird in einem Ofen der Dest. unterworfen, welcher in einzelne, verschiedene Temp.-Zonen bildende Abteilungen geteilt ist, wobei die Geschwindigkeit des Materialdurchgangs durch den Ofen derart geregelt wird, daß die Dest. in jeder Zone entsprechend der darin herrschenden Temp. eine vollkommene ist. — Die Dämpfe werden aus jeder Zone abgeleitet, wobei überhitzter Dampf an geeigneten Punkten in den Ofen eingeführt wird. — Die Dest. kann in einem beliebigen Stadium des Prozesses beendet werden. (E. P. 207073 vom 9/1. 1923, ausg. 13/12. 1923.)

OELKER.

Carl Still, Becklinghausen, Beheizung von der Tieftemperaturverkokung dienenden Retorten, durch welche die Kohle stetig hindurchgeführt wird, 1. dad. gek., daß die Retorten freiliegend innerhalb einer Koksofenkammer eingebaut werden, so daß ihre Beheizung nur mittelbar durch die Wärmeausstrahlung der Kammerwände erfolgt. — 2. dad. gek., daß zur Regelung der Heizwirkung durch Wärmeentziehung ein einstellbarer Strom von Luft oder Gasen, z. B. Rauchgasen, durch die Ofenkammern hindurchgeführt wird. — Es wird ermöglicht, gewöhnliche Kammeröfen, die zur Erzeugung von Koks nach der üblichen Herstellungsweise bestimmt sind, für die Tieftemperaturverkokung auszunutzen. (D. R. P. 387576 Kl. 10a vom 3/8. 1920, ausg. 29/12. 1923.)

OELKER.

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges., Bochum, und Siegfried Hilpert, Bonn, Aufarbeitung von Rohbenzol zum Zwecke der Gewinnung eines in Bzl. l. Säureharnes nach D. R. P. 341693, dad. gek., 1. daß das vorlaufhaltige Rohbenzol mit einem Gehalt an vorwiegend aus Lösungsbenzol bestehenden Fraktionen der Waschung mit H_2SO_4 unterworfen wird, 2. daß bei der Fraktionierung vor der Waschung die Siedegrenzen derart gewählt werden, daß in dem verlaufhaltigen Bzl. noch Anteile vorhanden sind, welche dem Lösungsbenzol entsprechen, 3. daß nach dem Verf. des Hauptpatentes vor der Waschung mit H_2SO_4 die niedrig sd. Anteile teilweise abdest. werden. — Man gewinnt hiernach aus jeder Art von Bzl. durch Waschen mit H_2SO_4 das gesamte Harz in benzollöslicher Form u. 80% der H_2SO_4 zurück. (D. R. P. 389232 Kl. 22h vom 16/5. 1917, ausg. 28/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 341693; C. 1921. IV. 1178.)

FRANZ.

Thermal Industrial and Chemical (T. I. C.) Research Company, Limited und John Stanley Morgan, London, Gewinnung von Leuchtgas. Kohle wird in ein auf einer bestimmten Temp. gehaltenes Bad von geschmolzenem Metall eingetaucht. Die entweichenden Gase werden in einem mit dem oberen Teil des Be-

hälters verbundenen Kondensator aufgefangen (vgl. auch E. P. 170323; C. 1922. II. 735). (E. P. 171282 vom 6/10. 1920, ausg. 8/12. 1921.) RÖHMER.

E. H. Bird, Pittsburgh, übert. an: Koppers Co., Pittsburgh, *Reinigen von Gasen*. Kokssofengase u. dgl. werden mittels eines alkal. Absorptionsmittels, z. B. eine Na₂CO₃-Lsg., welche zwischen einem Wäscher u. einem Regenerator nach Art der in dem E. P. 190116 (C. 1923. II. 1141) beschriebenen zirkuliert, von H₂S u. HCN befreit. Der Reinigungsprozeß wird in zwei Phasen ausgeführt derart, daß die Hauptmenge der Verunreinigungen im ersten Wäscher durch eine verhältnismäßig große Menge des Lösungsm. absorbiert wird, während der Rest in einem zweiten Wäscher durch geringere Lösungsmittelmengen entfernt wird. (E. P. 207488 vom 9/1. 1923, Auszug veröff. 23/1. 1924. Prior. 24/11. 1922.) OELKER.

Wilhelm Stichling, Durlach i. Baden, Fritz Stichling und Franz Kazda, Karlsruhe i. B., *Carbidapparat mit vom Gasdruck gesteuertem Carbidzufuhrschieber*, dad. gek., daß eine auf den Carbidzufuhrschieber einwirkende Membran entgegen dem Druck einer Feder durch einen auf einer Welle angebrachten Daumen oder einen an einem Hebel angelenkten Stift bewegt wird, durch welche Bewegung zugleich ein Ventil oder ein Hahnküken zur Absperrung des gleichbleibend gespannten Gasvolumens im Gegendruckbehälter beeinflußt wird. (D. R. P. 388943 Kl. 26 b vom 18/2. 1923, ausg. 23/1. 1924.) OELKER.

R. Illemann, Glasgow, *Brennstoff*, Torf, welcher etwa die dreifache Menge seines Gewichtes an W. enthält, wird in Ggw. von Ölen oder verflüssigten Fetten, deren Menge größer ist als die der Trockensubstanz, gemahlen u. gerührt, so daß die M. nach dem folgenden Trocknen über 50% Öl enthält. Die Torffasern bilden mit dem Öl u. W. eine emulsionsartige, homogene M., welche während des Rührens steif wird, so daß sie zu Briketts geformt werden kann. (E. P. 206889 vom 12/7. 1922, ausg. 13/12. 1923.) OELKER.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz i. B., *Extraktion von Ölschiefer*. (D. R. P. 389393 Kl. 23 b vom 22/8. 1920, ausg. 31/1. 1924. — C. 1923. II. 500.) FRANZ.

Charles Francis de Ganahl, New York, *Destillation von Schiefer am Orte seiner Gewinnung*. Die durch Sprengung eines Teils eines Schieferlagers erhaltenen Sprengtrümmer werden an Ort u. Stelle auf Destillationstemp. erhitzt u. die dabei sich entwickelnden Dämpfe einem Kondensationsapp. zugeführt, während die nicht verdampfbareren schwereren Prodd. durch Drainage abgezogen u. zur Vorwärmung neuer Schiefermengen benutzt werden. (Can. P. 231529 vom 19/5. 1922, ausg. 5/6. 1923.) OELKER.

Almer M. Mc Affee, Port Arthur, übert. an: Gulf Refining Company, Pittsburgh, Pennsylvania, *Spalten von Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid*. Die durch Einw. von AlCl₃ auf schwere KW-stoffe entstehende gummiartige M. wird während der Dest. geknetet; wenn die M. anfängt bröckelig zu werden, wird sie durch Stahlkugeln zerkleinert. (A. P. 1476091 vom 15/12. 1919, ausg. 4/12. 1924.) FRANZ.

George L. Prichard und Herbert Henderson, Port Arthur, Texas, übert. an: Gulf Refining Company, Pittsburgh, Pennsylvania, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Man erhitzt ein Gemisch von AlCl₃ und schweren KW-stoffen bis zum Sieden, entfernt ständig einen Teil des Bades, der erhitzt wird u. ständig wieder in das Bad zurückfließt. Die gebildeten Dämpfe niedrig sd. KW-stoffe werden stetig entfernt. (A. P. 1476219 vom 21/11. 1921, ausg. 4/12. 1923.) FRANZ.

Harold Ridway Berry, Brooklyn, New York, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. (Can. P. 229966 vom 25/9. 1922, ausg. 3/4. 1923. — C. 1924. I. 385.) FRANZ.

Edgar M. Clark, Westfield, Nathaniel E. Loomis, Elizabeth, und James R. Carringer, Hillside, New Jersey, übert. an: Standard Development Company, Delaware, *Herabsetzen der Viscosität von Petroleumölen*. Schwere, viscosc Petroleumöle werden auf 225–275° vorgewärmt u. durch ein Rohr gedrückt, wo sie auf 380° erhitzt werden; das Öl wird gekühlt, bevor wesentliche Mengen niedrig sd. KW-stoffe gebildet worden sind, während des Erhitzens wird der Druck so hoch gehalten, daß das Öl fl. bleibt. (A. P. 1478102 vom 26/12. 1919, ausg. 18/12. 1923.) FRANZ.

Philip Triest Sharples, Merion, Pennsylvania, V. St. A., *Reinigen von Petroleum*. (Can. P. 230 031 vom 18/4. 1922, ausg. 3/4. 1923. — C. 1924. I. 274.) FRANZ.

Alfons Deschaner, Bonn a. Rh., *Chlorierung von Montanwachs*. (Can. P. 230 817 vom 22/11. 1922, ausg. 8/5. 1923. — C. 1923. IV. 686 [D. R. P. 374 355].) SCHOTTLÄNDER.

Joseph Hidy James, Pittsburgh, übert. an: Clarence Parshall Byrnes, Sewickley, Pennsylvania, V. St. A., *Teilweise Oxydation von Mineralölen*. (Can. P. 231473 vom 7/12. 1921, ausg. 29/5. 1923. — C. 1922. IV. 1153.) SCHOTTLÄNDER.

E. Eichwald und Hans Edgar Richard Vogel, Hamburg, *Schmiermittel aus Tieftemperaturteer*. (Can. P. 232516 vom 30/10. 1922, ausg. 10/7. 1923. — C. 1923. IV. 224.) OELKER.

J. Pearlman, Glasgow, *Schmiermittel für Maschinen, bestehend aus Vaseline Bronze- oder Kupferpulver u. Mineralöl*. Je nach der gewünschten Konsistenz des Schmiermittels wird die Menge an Mineralöl vergrößert oder verringert. (E. P. 206706 vom 15/11. 1922, ausg. 6/12. 1923.) OELKER.

J. A. Burton, Brooklyn, N. Y., *Schmiermittel, welches aus einer Mischung von einem hochviscosc Bestandteile enthaltenden Mineralöl, einem leichtem KW-stoff, einem mineral. Schmierstoff, Ä. u. einem oder mehreren Fettsäureestern mit oder ohne Zusatz von Cassiaöl zusammengesetzt ist*. Beispielsweise wird eine Mischung aus rohem Paraffinöl, Kerosen, entfloektem Graphit, Ä., Äthylacetat, Amylacetat, Äthylbutyrat u. Cassiaöl empfohlen. (E. P. 207467 vom 5/4. 1923, ausg. 20/12. 1923.) OELKER.

Heinrich Oexmann, Groß-Lichterfelde-Berlin, übert. an: Holzveredelung G. m. b. H., Berlin, *Verdichten und Unquellbarmachen von Holz*. (Can. P. 229685 vom 27/8. 1921, ausg. 20/3. 1923. — C. 1923. IV. 687 [Schwz. P. 98124].) SCHO.

Nils Alexander Alexandersson, Stockholm, und John Tobias Olsson, Mansbö, Avesta, Schweden, *Konservierungsmittel für Holz und dergleichen*, bestehend aus einem Gemisch eines oder mehrerer Fluoride, besonders KF oder NaF, u. Phenolen oder Phenoläthern oder beiden, besonders solchen von hohem Kp. — Die Fluoride lassen sich ganz oder teilweise durch Alkalisalze der H₂SiF₆, wie 2NaF, SiF₄, ersetzen. Von Phenolen eignen sich besonders das *Rohkresol* des Steinkohlenteers u. das an Kresol reiche Phenol-Phenoläthergemisch aus Stockholmer Teer (Holzteer) zur Herst. des Imprägnierungsmittels. Um die korrodierende Wrkg. der Fluoride auf das Imprägniergefäß zu verhindern, setzt man zu dem Gemisch Stoffe, wie K₂CrO₄ oder FeSO₄, bezw. ein Gemisch aus Dichromat u. Alkalihydroxyd oder -carbonat. Chromat enthaltende Imprägnierflüssigkeit färbt das Holz gleichzeitig, so daß sich das imprägnierte von noch unbehandeltem Holz leicht unterscheiden läßt. Man vermischt z. B. 75% NaF, 25% hochsd. Phenole oder Phenoläther u. 5% K₂CrO₄ u. löst das trockene Pulver beim Gebrauch in W. Das Mittel dient insbesondere zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen. Auch Kiefernholz wird von dem Mittel gut durchdrungen u. gegen die Einw. von Mikroorganismen, wie Schwamm, widerstandsfähig. (E. P. 190074 vom 3/4. 1922, ausg. 4/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag (Erfinder: N. A. Alexandersson

und J. T. Olsson), Stockholm, *Konservierungsmittel für Holz und dergleichen.* (Schwed. P. 54035 vom 24/2. 1921, ausg. 14/3. 1923. — vorst. Ref.) SCHOTTL.

Paul Emmanuel Hippolyte Roussan, Paris, *Wärmeschutzmasse.* Zu den Ref. nach Schwz. P. 96716; C. 1923. II. 561 u. A. P. 1453185; C. 1923. IV. 191 ist nachzutragen, daß die Rinde von *Melaleuca leucadendron* vor der mechan. Bearbeitung zunächst in eine verd. Lsg. von Alkali, zwecks Entfernung von harzigen Bestandteilen, u. dann in eine verd. saure Lsg., zwecks Entfernung von CaCO₃, u. Ca-Oxalat, eingebracht u. schließlich getrocknet wird. (Can. P. 230095 vom 19/10. 1920, ausg. 3/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Maurice de Kéghol, *Die Leime und Klebstoffe und ihre Anwendungen.* (Vgl. Rev. chimie ind. 32. 227; C. 1923. IV. 925.) Angaben über Caseinleime, arab. u. Rosaceengummen. (Rev. chimie ind. 32. 278—87. 332—39.) SÜVERN.

D. Woodroffe, *Leder und Leim.* Die Arbeit enthält eine abgekürzte Wiedergabe des Jahresberichtes der Gesellschaft für chem. Industrie über den Fortschritt der angewandten Chemie, die sich mit den Neuerungen u. wichtigsten Veröffentlichungen auf dem Gebiete von Leder u. Leim im Jahre 1922 beschäftigt. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 639. 1923.) GERNGROSS.

S. Neumann, *Die Zerreißfestigkeit von Leimen und deren Beziehung zum Wassergehalt.* Die besten Klebeversuche mit Hölzern ergaben bis zu 50% Differenzen. Viel genauere Resultate erreicht man, wenn man Filtrierpapierstreifen mit 10%ig. Leimlsg. tränkt, u. nach dem Trocknen die Zerreißmaschine wirken läßt. Die Zerreißfestigkeit nimmt zu mit Abnahme des Wassergehaltes. Bei Entfernung der letzten Reste W. nimmt sie jedoch wieder ab, weil der Leim dann spröde wird. Weshalb die Kurve auch bei 6—7% W. einen Knick zeigt, ist noch ungeklärt. Je besser der Leim, desto dünner werden die imprägnierten Papiere. Gute Leime bedingen also stärkere Kontraktion. (Kolloid-Ztschr. 33. 356. 1923. Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

O. Gerngroß, *Über den Zusammenhang von hydrolytischem Abbau, Viscosität, Gallertfestigkeit und Bindekraft von Leim und Gelatine.* Die Schätzung der Klebkraft des Leims u. der Gallertfestigkeit der Gelatine nach der Viscosität ihrer Lsgg. kann irreführen, weil diese Eigenschaften bei gleicher Viscosität sehr verschieden sein können. Auch beim stufenweisen hydrolyt. Abbau verschieben sich Viscosität, Klebkraft u. Gallertfestigkeit nicht immer gleichmäßig. Die Formoltitration gab über diesen Abbau keine Auskunft, da nur minimala Ausschläge eintreten. Da gleichzeitig die kolloidalen Eigenschaften, besonders die Gallertfestigkeit durch diesen Abbau außerordentlich stark verändert wurden, mußte bei den angewandten sanften Abbaumethoden auf eine vorwiegend dispersoidchem. u. weniger auf eine konstitutiv chem. Wandlung des Stoffes geschlossen werden. Die Abbauprod. lassen sich besser fassen, wenn man sie aus einer 25%ig. Gallerte in eine auf isoelekt. Rk. gebrachte Pufferlsg. hineindiffundieren läßt. Darin wird dann der N mit Mikrojeldahl bestimmt. Die Klebkraft der Glutinpräparate nimmt bei steigender Hydrolyse zunächst zu, dann ab. (Kolloid-Ztschr. 33. 353—54. 1923. Berlin-Grunewald.) LIESEGANG.

Bruno Walther, *Verschiedene Klebstoffe.* Tier. Leim bleibt durch Zusatz von Säuren, ZnCl₂-Lsg., CaCl₂, naphthalinsulfosauren Salzen bei gew. Temp. fl. u. wird durch CH₂O in W. unl. Es werden Fischleim, Caseinleim, Agar-Agar, die Verwendung von Sulfitablauge, von Wasserglas unter Zusatz hygrokop. Zn- oder Cd-Salze, von Acetylcellulose-Lsgg. besprochen. (Seifensieder-Ztg. 50. 545. 568. 624. 1923. Berlin.) KANTOROWICZ.

Peter Kirchoff, *Einige Bemerkungen zu dem Aufsätze von F. Lorenz über die Bestimmung der leimenden Kolloide im Tierleim.* (Vgl. Papierfabr. 21. 105; C. 1923. II 1000.) Bei der Unters. des Leims nach LORENZ kann ein Unterschied zwischen Gelatine u. „leimenden Kolloiden“ nicht gemacht werden. Die Adsorption der kolloiden, durch Tannin fällbaren Proteine des Leims u. der Gelatine durch Faser-tonerde erfolgt nur bis zu einem gewissen Grade quantitativ. Für die Adsorption von 0,1 g Leimsubstanz sind mindestens 5 g Fasertonerde erforderlich. (Papierfabr. 21. 529—30. 1923. Frankfurt a. M.) SÜVERN.

H. Bechhold, *Untersuchungen über Klebstoffe.* Bisher beurteilte man die Klarheit einer Gelatine so, daß man Schrift durch die 3%ige Lsg. betrachtete. Das Nephelometer liefert viel genauere Resultate. Beschwert man beim Studium der Gallertfestigkeit eine Gallerte mit Gewichten, bis Einsinken oder Einreißen erfolgt, so sind noch zu beachten: die Festigkeit der Oberschicht gegen seitliche Zerreißung u. ferner die Elastizität der Gallerte, d. h. die Formänderung, die sich nach Abhebung des Gewichts verschieden rasch ausgleicht, wobei der Zeitfaktor eine Rolle spielt. Der letztere wurde durch Benutzung von SCHADES Elastometer berücksichtigt. Dabei erwies sich reine Gelatine als vollkommen elastisch, während Leim um so langsamer den Eindruck ausgleicht, je geringwertiger er ist. (Kolloid-Ztschr. 33. 355—56. 1923. Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

Albert Löb, Kitzingen a. M., *Gewinnung von Knochenfett und Leim aus Knochen*, dad. gek., daß man die rohen Knochen durch Behandeln mit A. (Spiritus) entwässert u. hierauf bei verhältnismäßig niedriger Temp. mit einem der bekannten Fettlösungsm. extrahiert. — Es wird ein Knochenfett erhalten, das sich vor dem, welches durch Extraktion durch Erhitzen entwässerter Knochen gewonnen wird, durch bessere Farbe u. Beschaffenheit auszeichnet. Auch der aus den entfetteten Knochen hergestellte Leim zeigt eine hellere Farbe. (D. R. P. 373218 Kl. 23a vom 22/12. 1921, ausg. 3/4. 1923.) OELKER.

Wilhelm Schwarzenauer, Hannover, *Verwertung von Tierkörpern*, dad. gek., daß diese durch die mechan. Wrkg. von gegebenenfalls h. oder chem. wirkende Bestandteile enthaltenden Flüssigkeits-, Dampf- oder Gasstrahlen zerkleinert werden. — Bei genügendem Druck sollen feine Strahlen wie Schneidwerkzeuge wirken, dickere Strahlen vollständige Zerkleinerung des Guts in kleinste Teilchen herbeiführen. (D. R. P. 385236 Kl. 16 vom 1/12. 1922, ausg. 5/12. 1923.) KÜHLING.

Désiré Reneçon, Frankreich, *Farbige Gelatineblättchen.* Auf weißen oder anders gefärbten Flächen aufzubringende, glatte oder gekrümmte Gelatineblättchen, welche eine oder mehrere Farben zeigen bezw. marmorartig geädert erscheinen, werden erhalten, wenn auf einer mit Band versehenen Glas- o. dgl. -fläche eine dünne Schicht verflüssigter Gelatine ausgegossen, auf diese eine oder mehrere Strahlen gegebenenfalls verschieden gefärbter Lsgg. gespritzt werden u., wenn es sich um die Herst. marmorartig geädert Erzeugnisse handelt, die Oberfläche mit einem Kamm bearbeitet wird. (F. P. 562910 vom 8/5. 1922, ausg. 22/11. 1923.) KÜHLING.

W. H. Taylor, Swansea, Glamorgan, *Klebstoffe.* Weizenmehl, Stärke, Leim u. H₂O₂ werden gepulvert u. gemischt. Zum Gebrauch wird die M. mit k. W. zum Brei verrührt u. bis zur gewünschten Verdünnung mit h. W. versetzt. (E. P. 207037 vom 22/11. 1922, ausg. 13/12. 1923.) KÜHLING.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: Wilfried Meyer, Berlin-Steglitz), *Herstellung von Schriftzeichen auf elektrolytischem Wege*, dad. gek.,

daß in porösen Stoffen, wie Papier, Geweben o. dgl., durch kathod. Behandlung aus Schwefel oder ungefärbten Schwefelverbb. u. gleichzeitig vorhandenen Metallen oder Metallverbb. stark gefärbte Sulfide erzeugt werden. — Das Papier o. dgl. wird z. B. mit einer kolloiden Lsg. von Schwefel u. dann mit einer zweckmäßig mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o. dgl. versetzten Lsg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ getränkt. (D. R. P. 388724 Kl. 15k vom 24/8. 1922, aug. 19/1. 1924.) KÜHLING.

Rodolphe Nicolas Perrot, Seine et Oise, Frankreich, *Antiseptische Bohnermasse*. Man löst in h. CCl_4 Wachse, gegebenenfalls unter Zusatz von Bzn., Terpentinöl usw. (F. P. 556820 vom 2/10. 1922, aug. 27/7. 1923.) FRANZ.

Pierre Joseph François Sonviron, Frankreich, *Mittel zum Schwärzen von Stoffen, welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden*. Stoffe dieser Art, besonders solche, welche zur Erhaltung von Öfen u. dgl. dienen, werden gemäß der Erfindung mit CuO oder MM . vermischt, aus denen beim Erhitzen auf hohe Temp. CuO entsteht. Die Schwarzfärbungen sind auch in oxydierenden Medien beständig. (F. P. 561922 vom 8/2. 1923, aug. 30/10. 1923.) KÜHLING.

Wilhelm Krüger, Freiburg i. B., *Herstellung eines Poliermittels für künstlichen Marmor und sonstige Kunststeine*, dad. gek., daß zuerst in 500 g auf 80° erhitztem W. etwa 35–40 g KOH aufgel. u. dieser Lsg. 100 g Stearin- oder Pektinsäure beigegeben werden, daß ferner getrennt davon unter ständigem Rühren 250 g 95%ig. A. mit ebensoviel auf $40\text{--}50^\circ$ erhitztem W. versetzt werden, wobei beide Mischungen in einem erhitzten Wasserbad auf die Temp. von $50\text{--}60^\circ$ gebracht u. unter ständigem Rühren miteinander vermengt werden. — Das Poliermittel gibt einen sog. Mattglanz. (D. R. P. 386380 Kl. 80b vom 2/2. 1923, aug. 8/12. 1923.) KÜHLING.

Paul Mehlhop, Herford i. W., *Herstellung eines Lederputzmittels* unter Benutzung eines hierzu gebräuchlichen Gemisches von Terpentinöl oder dessen Ersatzmitteln mit wachs- oder seifenartigen Stoffen, dad. gek., daß dieses Gemisch mit Materialien, welche Absorptionsfähigkeit für Fette u. Öle aufweisen (z. B. MgO u. MgCO_3 , MgSiO_3 wie Talk, Meerscham, ferner Kieselgur, Ton, Porzellanerde, Kreide) u. sich im Zustand feinsten Verteilung befinden, in salbenartige Form gebracht wird. (D. R. P. 387085 Kl. 22g vom 26/1. 1923, aug. 21/12. 1923.) KA.

Schmelz- und Hüttenwerk Oberschöneweide Julius Neumann, Cöpenick, *Herstellung von Schmirgel und Schmirgelstein aus Müll oder gewerblichen Abfällen*, 1. dad. gek., daß nur jene Teile des Mülls oder gewerblicher Aschen, die SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mg , Ca , Alkalien u. C enthalten, mit beim Müllschmelzen üblichen Zuschlägen vermischt u. sodann bei $1600\text{--}2000^\circ$ niedergeschmolzen werden, worauf man die Schmelzen unter Luftabschluß erkalten läßt. — 2. dad. gek., daß die zunächst langsam erkaltende Schmelzm. bei Beginn der Krystallb. schneller zum Erkalten gebracht wird. — Das Erzeugnis ist als Schleifmittel verwendbar. (D. R. P. 388359 Kl. 80b vom 3/3. 1920, aug. 12/1. 1924.) KÜHLING.

Andrew M. Snyder, Hamilton, Ohio, *Reinigungs- und Polierflüssigkeit*, bestehend aus gekochtem Leinöl (1 Quart), Terpentin (1 Quart), CH_3OH (1 Quart), Essig (1 Quart) u. NaCl (1 Unze). (A. P. 1472402 vom 16/8. 1921, aug. 30/10. 1923.) KAUSCH.

William H. Allen, Detroit, Mich., *Poliermittel für emaillicte Flächen*, bestehend aus einem emulgierten Fettstoff u. einer Lsg. von H_3PO_4 . (A. P. 1474133 vom 10/8. 1922, aug. 13/11. 1923.) KAUSCH.

T. Nelson, Liverpool, *Poliermittel für Holz, Papier, Metalle* bestehend aus einem Gemisch von Schellack, CH_3OH u. reinen Palmkernölfettsäuren. (E. P. 206004 vom 25/10. 1922, aug. 22/11. 1923.) FRANZ.

Simon Kaufmann, Beuel a. Rh., *Herstellung eines Putzmittels für weiße Stoffschuhe*, dad. gek., daß man die in w. W. suspendierten weißen, deckenden Stoffe mit so viel *Karrageenschleim* vermischt, daß nach längerem Stehen u. Abkühlen die M. zwar gelatiniert, durch Rühren aber eine gut streichfähige, haltbare Suspension liefert, u. weiter zur Erhöhung der Klebfähigkeit einen dünnfl. Klebstoff, wie Gummi arabicum, der M. zusetzt. (D. R. P. 388879 Kl. 22 g vom 17/8. 1922, ausg. 22/1. 1924.)

KAUSCH.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Folien*. (Schwz. P. 98762 vom 2/5. 1922, ausg. 16/4. 1923. D. Prior. 20/6. 1921. — C. 1923. IV. 985.)

FRANZ.

XXIV. Photographie.

Helmut Schoeffers, *Studien über die Solarisation*. Die Abhängigkeit des Solarisationsbeginns von der nachträglichen Behandlung der Platte: 1. Die Schwärzungsdichte der solarisierten Platte nimmt mit der Entwicklungsdauer langsamer zu als die einer n. Platte, so daß die Solarisation markanter wird, also wird das Auftreten der Solarisation mit zunehmender Entw. zu geringeren Belichtungen hin verschoben. 2. Die Hervorbringung der Solarisation bei physikal. Entw. (zuerst Fixieren mit 5%ig. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, dann Entw. im Gemisch von 7 Teilen einer Lsg. von 1 g HgBr_2 + 20 g Na_2SO_3 krystallin. in 100 ccm W. u. 3 Teilen einer Lsg. von 2 g Metol + 2 g Na_2SO_3 in 100 ccm W.) erfordert fast 1000-fache Lichtmenge im Vergleich mit der Solarisation bei gewöhnlicher Entw. 3. Behandlung der belichteten Platte mit HNO_3 schiebt den Solarisationsbeginn zu größeren Lichtstärken hinaus; bei chem. Entw. wird der Einfluß der Säure bei 0,01-n. Lsg. bemerkbar, bei physikal. Entw. sogar in 0,001-n. Lsg. — Die direkte Schwärzung der Platte setzt bei nämlichen Lichtmengen ein wie die Solarisation. Beide Phänomene werden durch Erwärmung befördert. — Durch parallele Messungen der opt. DD., der abgeschiedenen Silbermengen u. der Zahl der reduzierten Silberkörnchen (u. Mk.) wurde gefunden, daß die zwei erstgenannten Größen ähnlich verlaufen u. vor der Solarisation bei gleichen Lichtmengen ein Maximum erleiden; die Kornzahl strebt dagegen einem Grenzwert zu, den sie im Solarisationsgebiet annähernd beibehält. Die Abnahme der bei der Entw. abgeschiedenen Ag-Menge bei gleichzeitiger Zunahme der Kornzahl zeigt, daß jedes solarisierte Körnchen in seinem Wachstum behindert wird. Als Ursache dafür findet Vf. die Verringerung der den Entwicklungsvorgang katalysierenden Silberoberfläche durch Koagulation, die bei Körnern mit sehr vielen Ag-Atomen vermöge der zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte zustande kommt. Die Solarisation begünstigenden Faktoren (Temp.-Erhöhung) sind demzufolge als Koagulationsmittel anzusehen, die hemmenden Faktoren (HNO_3) als Peptisationsmittel. Wenn man ein Ag-Sol mit einem Gemisch von 0,2 g AgNO_3 in 2 ccm W., 0,15 g Metol + 0,15 g NaOH + 1,5 g Na_2SO_3 in 15 ccm W., 13 ccm gesätt. Na_2SO_3 -Lsg. u. 25 ccm einer 20%ig. NH_4CNS -Lsg. ausflockt, indem man dem Gemisch steigende Ag-Mengen zugibt, so nimmt die Trübung (Schwärzung) mit der Solmenge zu, wenn der Dispersitätsgrad des Sols der nämliche ist. Ist die Koagulation eines aus 2 verschiedenen dispersen Solen zusammengesetzten Gemisches untersucht, wobei die relative Menge des größer dispersen mit der Gesamtmenge wächst, so hat die Schwärzung ein Maximum bei mittleren Solkonz. (u. mittlerer Dispersität), ganz entsprechend dem Maximum der Schwärzungskurve der Platte. (Ztschr. f. Physik 20. 109—28. 1923. Berlin, Univ.)

BIKERMAN.

G. M. B. Dobson, *Ein „Flicker“-Typus eines photoelektrischen Photometers, welches eine hohe Genauigkeit gibt*. Vf. beschreibt ein Photometer zur Schwärzungsmessung von photograph. Platten, dessen Wirkungsweise auf einer photoelektr. Zelle beruht. Es zeigt bei einer sehr großen Genauigkeit einen Beobachtungsfehler

von nur 0,1%. Eine vollständige Zeichnung ist im Original angegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 248—51. 1923. Oxford.) BECKER.

George F. Paul, *Silberrückgewinnung*. Grundlagen der Rückgewinnung des Ag aus Fixierlsgg. der Filmindustrie u. ihr Ausbau im Gebiet von Los Angeles. (Metal Ind. [New York] 21. 364—65. 1923.) E. H. SCHULZ.

Eric Robinson, *Ein permanentes Bild auf klarem Glas*. Beim Versilbern eines gewöhnlichen Uhrglases bemerkte Vf. nach Wegnahme des Wachses ein deutliches, nicht verzerrtes Bild eines Kopfes u. er vermutet, daß das Glas wohl früher eine photograph. Platte gewesen sei. (Nature 111. 569—70. 1923. Bedford.) BE.

James W. French, *Ein permanentes Bild auf klarem Glas*. Vf. erklärt die Beobachtung von ROBINSON (vorst. Ref.) dahin, daß früher eine Photographie auf das Glas geklebt u. dann wieder entfernt worden sei, deren Bild sich durch Einw. des Lichtes auf der Glasoberfläche fixierte. Er beweist die Richtigkeit dieser Annahme durch Verss., indem er durch 4-std. Bestrahlen von mit W. befestigten Photographien Bilder auf Uhrgläsern herstellte, die nach dem Versilbern deutlich sichtbar waren. (Nature 111. 570. 1923. Anniesland, Glasgow.) BEHRLE.

T. J. Baker, *Ein permanentes Bild auf klarem Glas*. Vf. verweist zur Erklärung der in vorigen Ref. gegebenen Erscheinung auf seine Unterss. über Hauchfiguren (Philos. Magazine [6] 44. 752; C. 1923. III. 284) u. möchte eine physikal. Änderung der Glasoberfläche infolge lokal verschiedener Einw. der Gelatineschicht der Photographie annehmen. (Nature 111. 743. 1923. Birmingham.) BEHRLE.

Josef Rieder, Berlin-Steglitz, *Erzeugung photographischer Strich- und Halbtonbilder*, 1. dad. gek., daß lichtempfindliche Schichten, wie sie in den D. R. P. P. 211329, 301929 (C. 1918. I. 152) u. 309376 (C. 1919. II. 309) beschrieben sind, nach dem Belichten mit Bronze oder Farbpulvern eingestaubt u. die belichteten Teile mit A. oder einem Gemisch von A. u. Glycerin entfernt werden. — 2. dad. gek., daß, wie bei dem Patent 312657 (C. 1919. IV. 480), Anspruch 2, der lichtempfindlichen Schicht eine Lackschicht unterlegt wird, die nicht in der lichtempfindlichen Lsg., wohl aber im Entwickler l. ist, wie z. B. Schellack, die aber in diesem Fall entsprechend angefärbt wird, so daß beim Entwickeln ein Lackbild entsteht. — Die Bilder können auf beliebigen Flächen erzeugt werden, soweit sie nicht in Bzn. l. sind. Das Verf. eignet sich besonders für Lichtpausen, keram. Bilder, farbige Glasbilder, Bronzebilder auf Glas u. lackierten Flächen, Zifferblätter u. dgl. (D. R. P. 387109 Kl. 57b vom 22/12. 1922, ausg. 21/12. 1923.) KÜHLING.

Société Anonyme La Cellophane, Paris, *Herstellung von einseitig lichtempfindlichen Filmbändern*. (D. R. P. 385267 Kl. 57b vom 23/1. 1921, ausg. 20/11. 1923. F. Prior. 19/4. 1920. — C. 1923. IV. 179.) KÜHLING.

Arthur Traube, München, *Gefärbte photographische Bilder*. (Can. P. 231070 vom 27/8. 1921, ausg. 15/5. 1923. — C. 1923. IV. 812. [Uvachrom Gesellschaft für Farbenphotographie m. b. H.] KÜHLING.

François Joseph Emmanuel Ventujol, Frankreich, *Farbige Lichtbilder*. Die auf Silberemulsionen erzeugten Positive werden nacheinander mit einer Lsg. von $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$, einer Lsg. von CuCl_2 u. Lsgg. geeigneter Anilinfarbstoffe behandelt. (F. P. 558699 vom 15/11. 1922, ausg. 31/8. 1923. D. Prior. 25/3. 1922.) KÜHLING.

Josef Maria Eder, Wien, *Lichtschutzpräparate zur Abhaltung der schädlichen Wrkg. von ultravioletten Strahlen*. (D. R. P. 379699 Kl. 30h vom 20/5. 1922, ausg. 4/9. 1923. Oe. Prior. 16/2. 1922. — C. 1923. IV. 864. [Oe. P. 93030.] SCHOTT.