

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. G. Longinescu und C. N. Teodosiu, *Vorlesungsversuche, welche in einfacher Weise die Entflammbarkeit der Jodwasserstoffsäure und des Schwefelwasserstoffs zeigen.* Zu einem Gemisch von 20 g J, 4 g rotem P u. 15 ccm W. von 50°, welches gut gerührt wird, fügt man, sobald die Entw. von HJ begonnen hat, eine Probe von pulverisiertem KMnO_4 , welches mit konz. H_2SO_4 zu einer Paste (Mischung von VIKTOR MEYER) verrieben ist. Dabei entzündet sich HJ. — Durch Einleiten von fl. Cl_2 in das HJ entwickelnde Gemisch wird ebenfalls eine Entzündung bewirkt. Um J-, HJ- oder Cl_2 -Dämpfe unschädlich zu machen, läßt man sie von einem mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - u. Na_2CO_3 -Lsg. getränkten Tuch absorbieren. Auch H_2S wird durch die Mischung von VIKTOR MEYER entzündet. (Société Roumaine des Sciences. Bulletin de Chimie pure et appliquée 26. 3—4. 1923. Bukarest, Univ., Sep.) JOSEPHY.

M. Centnerszwer, *Über einige Folgerungen der Gleichung von van der Waals.* Die van der Waalsche Gleichung liefert beim Nulldruck drei Wurzeln für das Vol., von denen eine gleich ∞ u. die anderen entweder beide reell oder beide imaginär sind. Das erste ist unterhalb einer „Grenztemp.“ der Fall, das zweite oberhalb derselben. Die Grenztemp. ist gleich $27T_1/32$; die beiden reellen Voll. fallen dabei zusammen u. betragen 2 b. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 81—96. 1923. Riga, Univ.) BIKERMAN.

A. Leduc, *Über eine Zustandsgleichung der Gase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 830; O. 1923. III. 1201.) Die l. c. aufgestellte Gleichung:

$$p = \frac{RT}{M} \left[\frac{v}{(v - a)^2} - 3,16 \frac{a}{(v + a)^2} \cdot (4^x - 1) \right],$$

worin $x = T_c/T$, v u. a das spez. Vol. u. Covolumen bedeuten, befriedigt AMAGATS Messungen an CO_2 zwischen 0 u. 100°, 31 u. 100 Atm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1132—34. 1923.) BIKERMAN.

H. von Halban, *Über die Natur der nichtdissoziierten Säuren.* Gegenüber HANTZSCH (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 221; C. 1923. III. 276) betont Vf., daß man aus Änderungen der Lichtabsorption nur dann auf Änderungen der Konst. schließen soll, wenn es sich nicht nur um quantitative Verschiebungen, sondern um prinzipielle Änderungen der Kurvenform handelt. Er erachtet den Satz „die Dissoziation in wss. Lsg. ist ein opt. indifferenten Vorgang“ als unbewiesen. Dieser Satz dürfte wohl nur in dem Falle gelten, daß die nichtdissoziierten Moleküle einer Säure prakt. völlig in der echten Form vorlägen; Vf. bezeichnet aber die Exemplifikationen von HANTZSCH auf *Dinitromethan* (HANTZSCH u. VOIGT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 97; C. 1912. I. 562) u. auf *Monochloressigsäure* (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1434; C. 1917. II. 726) als Trugschlüsse. — Den besonders im Falle der *Essigsäure* u. ihrer Chlorsubstitutionsprodd. aus der Tatsache, daß die Absorptionskurven der Säuren zwischen denjenigen ihrer zugehörigen Ester bzw. Salze liegen, von HANTZSCH gezogenen Schluß, daß in den Lsgg. dieser Säuren 2 konstitutionell verschiedene Arten nichtdissoziierter Moleküle vorkommen, lehnt Vf. ab, da obige Befunde auch ohne diese Annahme gedeutet werden können, ohne mit einer bekannten Tatsache in Widerspruch zu stehen. Für einige Thiokohlensäuren, bei denen die Absorption der Ester auf großen Strecken zwischen der der Säure u.

ihrer Salze liegt, ist HANTZSCHS Annahme unhaltbar. Ähnliche Schwierigkeiten finden sich bei der *Salpetersäure*.

Vf. erklärt weiterhin die Annahme von HANTZSCH als unzulässig, daß die Schnelligkeit der Zers. des Diazoessigesters unter N₂-Entw. ein Maß für den Gehalt der betreffenden Säure an echter Form bezw. an ionogen gebundenem Wasserstoff sei, insbesondere im Hinblick auf seine Vers. über die Zers. von Thio-kohlensäuren (vgl. HALBAN, MACKERT u. OTT, S. 167) in verschiedenen Lösungsm. Zwischen 1. der Stärke der Säuren in wss. Lsg., 2. der Geschwindigkeit ihrer Rk. mit Diazoessigestern in indifferenten Medien u. 3. der Lage der Gleichgewichte zwischen ihnen u. Indicatoren in indifferenten Medien besteht allerdings ein gewisser Parallelismus, der aber von zahlreichen Ausnahmen durchbrochen erscheint. — Vf. legt dann dar, daß die von HANTZSCH den „echten“ Säuren zugeschriebenen Eigenschaften u. der nach HANTZSCHS Ansicht für ihre Existenz erbrachte opt. Beweis sich gegenseitig ausschließen u. daß der von HANTZSCH für die von ihm entdeckte besondere Klasse von Verb. eingeführte Begriff der Pseudosäuren keinesfalls auf das Gesamtgebiet der Säuren oder gar der Elektrolyte überhaupt erweitert werden darf. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 434—44. 1923. Würzburg, Univ.) BEHRLE.

André Job, *Über den Mechanismus der chemischen Reaktion*. An Beispielen der Oxydation wird die Rolle intermediärer Rkk. erläutert, dann der Begriff der akt. Moll., die allein jede einzelne Rk. ermöglichen, entwickelt. Das akt. Mol. hat einen besonderen Energievorrat u. eine besondere Struktur; die Größe des ersten beschränkt die Auswahl der Moll., in welche das akt. Mol. sich (unter Energieabgabe) verwandeln kann; die zweite zeigt unter denselben das tatsächliche Reaktionsprod. Der krit. Energievorrat kann thermodynam. u. aus der Strahlungstheorie der chem. Kinetik ermittelt werden. Einer jeden Struktur entspricht eine bestimmte krit. Energie, die in die jeder Bindung zukommenden Energiegrößen zerlegt werden kann. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1561—91. 1923. Paris, Cons. nat. des arts et métiers) BIKERMAN.

R. Gross und H. Möller, *Über das Krystallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen*. Eine unterkühlte (38°) in einem Röhrchen befindliche Salol-schmelze wird durch einen auf die freie Oberfläche gebrachten Krystallkeim geimpft; in bestimmten Zeitabständen werden die Grenzen des wachsenden Krystalls zeichnerisch festgehalten u. die Richtung der Krystallachsen im polarisierten Licht festgestellt. Der sich bildende Einkrystall liegt vorwiegend mit der Richtung des größten Krystalldurchmessers (am frei gewachsenen Krystall) parallel der Röhrenachse. In geraden Röhrchen behalten die Krystallachsen meist dauernd parallele Lagen, vereinzelt ist eine Ablösung der Hauptwachstumsrichtung durch die nächst günstigste beobachtet. In krummen Röhrchen ist eine Anpassung der Hauptwachstumsrichtung an die Röhrenachse durch einen Schuppenbau möglich oder auch ein Wachstum unabhängig von dem durch Impfung entstandenen Krystall. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist vor allem durch die Abscheidung kleiner Gasbläschen an der vordringenden Stirnfläche beeinflußt; das unbekannte Gas scheint in der Kälte löslicher zu sein. Die lichte Weite des Röhrchens ist ohne Belang. (Ztschr. f. Physik 19. 375—87. 1923. Greifswald, Univ.) BIKERMAN.

A₁ Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

R. Rudy, *Das Rutherford-Bohrsche Atommodell und die Elektrolyse*. Vf. versucht aus den Atommodellen Ansätze für die Theorie elektrolyt. Vorgänge abzuleiten u. stellt ein mechan. Modell für die Kollision zwischen Wassermoll. u. Ionen auf. Es treten elast. u. unelast. Stöße auf. Hiermit wird die Tatsache erklärt, daß die Ionengeschwindigkeit mit der Masse zunimmt. Für schwere Ionen nimmt die Ionenelastizität ab. Die Eigenschaften einer Ionenoberfläche hängen von der

Kraft ab, mit der ein Elektron durch den Kern festgehalten wird. Ist diese Kraft sehr groß, so erzeugt eine kleine Deformation Kräfte, die der Deformation entgegenwirken. Derartige Deformationen treten auf, wenn ein Atom oder Ion mit Elektronen zusammenprallt. Da die bei Elektrolyse in Betracht kommenden Ionen den Edelgasen gleichen u. die Ionisationsarbeit z. B. für He 25 Volt, Ne 21 Volt, Ar 16 Volt beträgt, so machen diese Werte es wahrscheinlich, daß das Ion um so unelast. ist, je komplexer seine Konfiguration ist. (Rev. gén. der Sciences pures et appl. 34. 362—65. Genf, Univ.)

K. WOLF.

Georg Joos, Bemerkungen zum Diamagnetismus der Edelgaskonfigurationen.

Wenn man die an Salzsigg. gefundenen magnet. Suszeptibilitäten zwischen Anion u. Kation unter der Annahme aufteilt, daß die Suszeptibilitäten von K^+ u. Cl^- den Quadraten ihrer Kernladungszahlen umgekehrt proportional sind, u. aus den Werten für die Ionen die Suszeptibilitäten der entsprechenden Edelgasmoll. interpoliert, so gelangt man zu den Werten, die im Gegensatz zu den direkten Messungen an den Edelgasen ganz den Erwartungen der Bohrschen Theorie entsprechen. (Ztschr. f. Physik 19. 347—50. 1923. München, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

Herman Decker, Über die Zahl der Atomringe im Molekül. Die Betrachtung einfacher Ringe u. die weiteren Schlüsse von n auf $n + 1$ führen zur Gleichung $R = 1 + B - S$, worin R die Zahl der Ringe im Mol. (doppelte Bindung = 1 Ring, dreifache Bindung = 2 Ringe), B die Bindungssumme (die Gesamtzahl der Valenzen/2), S die Zahl der Atome im Mol. bedeutet. Daraus folgt für beliebige chem. Verb. $R = 1 - m/2 + o/2 + p + 3q/2 + 2r + 5s/2 + 3t$, wo m die Zahl der einwertigen, o die der dreiwertigen Elemente usw. ist; von zweiwertigen Elementen hängt R nicht ab. In KW-stoffen spielt das primäre C-Atom die Rolle eines einwertigen Elementes, das sekundäre die eines zweiwertigen usw.; infolgedessen ist $R = 1 - pr/2 + te/2 + qu$. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 111—18. 1923.)

BIKERMAN.

T. V. Barker, Molekular- und Krystalsymmetrie. Eine Erwiderung an SHEARER u. ASTBURY (S. 533), in der Vf. mit Bezug auf den Anteil der SHEARERSchen Regel bei der X-Strahlenunters. organ. Verb. schließt, daß diese Regel u. die daraus hervorgegangenen Ergebnisse lediglich Postulate darstellen. (Nature, 112. 96. 1923.)

K. WOLF.

A. Goetz, Sekundäre Elektronenemission in Glühkathodenröhren. Legt man an die Elektroden einer gewöhnlichen Eingitterröhre die positive Spannung so, daß die Kathode Null, das Gitter die höchste u. die Anode eine von Null bis zum Potential des Gitters variable Spannung erhält, u. beobachtet so die sich ergebende Abhängigkeit von Anodenstrom u. -spannung, so ergibt sich die von HULL zuerst beobachtete „Dynatron“-Charakteristik: Der Strom steigt zunächst von Null an bis zu einem gewissen Punkte, sinkt dann rasch u. kehrt seine Richtung um, sodaß scheinbar ein Strom von der Kathode im äußeren Kreis zur Anode fließt, u. erst wenn die Anodenspannung sich der Gitterspannung nähert, ändert sich zum zweiten Male die Richtung. Die Ursache ist die Emission sekundärer Elektronen an der Anode, welche durch die primären Elektronen erzeugt werden u. an das höher positiv geladene Gitter treten. Sobald die Zahl der sekundär an der Anode emittierten Elektronen größer ist als die Zahl der auftreffenden, kehrt im äußeren Kreise der Strom seine Richtung um. — Diese Vorgänge werden vom Vf. eingehend an eigens für diesen Zweck gebauten Röhren untersucht, die sich bei den verwickelten Vorgängen überlagernden Erscheinungen analysiert u. die Bedingungen für die optimale Elektronenkonstellation angeben. Zunächst wird festgestellt, daß, ebenso wie am Glühdraht, eine Raumladung an der sekundären Emissionsquelle auftritt, welche sich der primären überlagert. Durch Einführung einer vierten Elektrode wird erstere überwunden u. so der zu jeder Primär-

geschwindigkeit gehörige sekundäre Sättigungsstrom gemessen. Für diesen Fall ist bei konstanter Endgeschwindigkeit die Zahl der sekundär emittierten Elektronen direkt proportional der Zahl der primären. Hieraus ergeben sich die Bedingungen zur Erreichung geradliniger Charakteristiken, welche für die Schwingungserzeugung von Wichtigkeit sind. Infolge der „negativen“ Charakteristik ist eine Rückkoppelung des Schwingungskreises nicht erforderlich. Außerdem werden die bei kleineren Anodenspannungen auftretenden Vorgänge behandelt, ebenso wie die Verwendung des Dynatrons als empfindliches Hochvakuumkriterium, bezüglich deren Einzelheiten aufs Original verwiesen werden muß. (Physikal. Ztschr. 24. 35—48, 53—63. 1923. Göttingen, Univ.)

KYROPOULOS.
J. W. Byde, *Eine Theorie des anormalen Kathodenfalls*. Gemäß der mitgeteilten Theorie ist die Leitfähigkeit im Dunkelraum analog der im Hochvakuum zwischen einer ebenen thermionischen Kathode u. einer ebenen Anode. Die Breite des Dunkelraumes bei gegebener Stromstärke u. Spannung läßt sich durch das At.-Gew. des Gases u. Weltkonstanten bestimmen. Die Theorie wird mit den Messungen von ASTON (Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 79. 80; C. 1908. I. 511) u. ASTON u. WATSON (Proc. Roy. Soc. London, Serie A 86. 168; C. 1912. I. 1172) verglichen. Die Abweichung zwischen Theorie u. Experiment ist teilweise zu vernachlässigen, wenn man die an der Kathode freiwerdenden Elektronen u. die Zusammenstöße positiver Ionen mit neutralen Moll. in Betracht zieht. Die graph. Darst. der beobachteten u. berechneten Größen läßt zwar die nicht völlige Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Berechnung erkennen, aber beide stimmen der Größenordnung nach überein, u. das Verhältnis zwischen den beobachteten u. berechneten Linien ist das nämliche für alle Gase: sie schneiden sich fast unter demselben Winkel u. in demselben Voltbereich. (Philos. Magazine [6] 45. 1149 bis 55. 1923. London, General Electric. Co.)

K. WOLF.

Adolfo Campetti, *Über das Resonanz- und das Erregungspotential in Dämpfen von Natrium und von Kalium, die mit Quecksilber gemischt sind*. I. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 385; C. 1921. III. 1154.) Vf. hatte eine geringe Erhöhung des Resonanzpotentials durch die Beimischung von kleinen Mengen eines anderen Alkalimetalls beobachtet, während HORTON u. BAILEY (Philos. Magazine [6] 40. 440; C. 1921. I. 6) eine Verminderung des Ionisationspotentials von He durch Spuren Hg fanden. Der Vf. mischt daher durch verschieden starke Erwärmung seinen K- oder Na-Dämpfen variable Mengen Hg-Dampf bei. Über die Resultate u. die Folgerungen wird später berichtet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 261—63. 1921. Sassari, Univ.)

W. A. ROTH.

George S. Forbes, **John C. Woodhouse** und **Reginald S. Dean**, *Partielle und fortlaufende Reaktionen im lichtempfindlichen System: Chininsulfat, Chromsäure und Schwefelsäure*. Vff. nehmen die von LUTHER u. FORBES (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 770; C. 1909. II. 890) untersuchte photochem. Oxydation von Chinin durch Chromsäure in Ggw. von H_2SO_4 unter Verwendung einer Cooper-Hewitt-Quarz-Hg-Lampe im Hinblick auf die allgemeine photochem. Gleichung von PLOTNIKOW („Allgemeine Photochemie“ 1920. S. 185) wieder auf. Sie erklären die von PLOTNIKOW auf einen experimentellen Irrtum geschobene Verschiedenheit zwischen den Vers.-Ergebnissen von LUTHER u. FORBES (l. c.) u. der theoret. Berechnung dadurch, daß PLOTNIKOW in seiner Gleichung 2 Teilrkk. nicht berücksichtigt hat. Mit 2 photochem. aktivierten Körpern (hier Chinin u. CrO_3) sollte die gesamte Rk.-Geschwindigkeit die Summe von 4 Teilrkk. mit 4 verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten sein. Eine betrifft 2 aktivierte Mol.-Arten, eine andere nur unaktivierte Arten u. 2 andere je eine aktivierte u. unaktivierte Art. Arten, die in einigen Rkk. als aktiviert bekannt sind, können bei anderen Rkk. keine Spur von Aktivierung zeigen. Vff. zeigen (Kurve im Original), daß die Konz. eines photo-

chem. nicht aktivierten reagierenden Körpers (hier H_2SO_4) ohne Wrkg. auf die Schnelligkeit einer photochem. Rk. ist, vorausgesetzt, daß seine Konz. nicht so klein wird (hier nicht unter 0,5-n.), daß seine Rk. mit aktivierten Verb. nicht das langsame Stadium des Gesamtprozesses ist. (Journ. Amerie. Chem. Soc. 45. 1891—95. 1923. Cambridge [Mass.])

BEHRELE.

Robert Wälder, *Photographische Wirkungen der Becquerelstrahlen*. Wird eine mit α -, β - oder γ -Strahlen bis zur Hervorrufung eines latenten Lichtbildes behandelte Platte vor der Entw. mit gewöhnlichem Glühlampenlicht belichtet, so entsteht eine Umkehrung. Die durch beide Strahlenarten getroffenen Stellen der Platte sind nach der Entw. heller als die nur von Becquerelstrahlen geschwärzten. In der entgegengesetzten Reihenfolge der Einw. auf die photograph. Platte — Radiumstrahlung nach Licht — tritt keine Umkehrerscheinung auf. Die beobachteten Effekte sind bis hart an die Grenze der Erkennbarkeit von Natur u. Oxydationsgrad der verwendeten Entwicklerlsg., wenig von anderen Entwicklungsbedingungen abhängig. Die Intensität der umgekehrten Emulsion, sowohl für wachsende Mengen der Becquerelstrahlen, als auch für wachsende Lichtmengen, läßt sich durch U-förmige Kurven wiedergeben. Dieselben lassen sich wohl am einfachsten als Überlagerung einer abfallenden u. einer aufsteigenden Kurve denken. Die umgekehrten Schichten bleiben weiter empfindlich, sowohl für Licht, als auch für Ra-Strahlen. Bei Behandlung der Umkehrungsbilder mit verd. Chromsäure, die die gewöhnlichen positiven Solarisationsbilder in negative verwandelt, wird das ganze Bild ausgelöscht. Umkehrungserscheinungen der Ra-Strahlen untereinander konnten nicht festgestellt werden. — Auf Grund theoret. Überlegungen stellt Vf. 3 Postulate über die Natur des latenten Lichtbildes auf, welche die experimentellen Ergebnisse weitgehend abzubilden u. die hauptsächlichsten photograph. Erscheinungen qualitativ zu beschreiben gestatten: 1. Bei Strahlungsabsorption erhält das Bromsilber verschiedene Energiemengen; ein Teil wird gespalten, ein anderer Teil aktiviert. — 2. Je energiedichter eine Strahlung, desto größer der verhältnismäßige Anteil des gespaltenen u. desto kleiner der des aktivierten Bromsilbers. — 3. Wenn ausgeschiedenes Ag Energie absorbiert, wird es neue Verb. eingehen, die nicht oder weniger entwicklungsfähig sind. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. Abt. IIa. 495—510. 1922. Inst. f. Radiumforschung.)

ULMANN.

Fritz Hauer, *Über die relative Ionisation längs der Bahn von α -Strahlen in verschiedenen Gasen*. Vf. mißt die Ionisierung längs der Bahn eines Bündels paralleler α -Strahlen (die Apparatur ist kurz beschrieben) in Luft, O_2 , He u. CO_2 (Jodäthyl gab unbrauchbare Messungen) u. findet, daß die Zahl der pro Längeneinheit der Bahn erzeugten Ionen mit der Entfernung von der Strahlenquelle (Po) um so rascher zunimmt, je leichter das durchstrahlte Gas ist; woraus Vf. folgert, daß der Energieverlust, den ein α -Teilchen bei der Erzeugung eines Ionenpaares in einem bestimmten Gas erleidet, nicht allein durch die zur Ionisierung notwendige Arbeit gegeben ist, sondern daß zu dieser Arbeit noch ein von der Geschwindigkeit des α -Teilchens u. der Schwere des durchstrahlten Gases abhängiger Energiebetrag hinzukommt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. Abt. IIa. 583—87. 1922. Inst. f. Radiumforschung.)

ULMANN.

R. H. Fowler, *Beiträge zur Theorie der Bewegung von α -Teilchen durch Materie*. I. *Reichweiten*. (Vgl. BOHR u. COSTER, Ztschr. f. Physik 12. 342; C. 1923. I. 1251, ROSSELAND, Philos. Magazine [6] 45. 65; C. 1923. III. 1298). Krit. Bemerkungen insbesondere zur Theorie von HENDERSON (Philos. Magazine [6] 44. 680; C. 1923. I. 186.). Bzgl. der mathemat. Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 521—30. 1923.)

K. WOLF.

R. H. Fowler, *Beiträge zur Theorie der Bewegung von α -Teilchen durch Materie*. II. *Ionisationen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt die von einem

α -Teilchen bei einem Fortschreiten in einem Gase erzeugte Ionisation. Die mathemat. u. krit. Ausführungen ergeben, daß bzgl. der Teilchen in He keine Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Theorie besteht. Unter Hinweis auf die Ergebnisse von MILLIKAN (Physical Review [2] 18. 456 [1921]) ergibt sich, daß die 2 Elektronen in He derart miteinander verknüpft sind, daß ein α -Strahl, der nahe genug ist, um eines derselben zu entfernen, gleichzeitig auch das andere zu entfernen gezwungen ist. (Proc. Cambridge Philos. 21. 531—40. 1923.) K. WOLF.

I. H. JEANS, *Die Theorie der Zerstreuung von α - und β -Strahlen*. Vf. unternimmt den Vers. zur Aufstellung einer Theorie der Einzel- und Mehrfachzerstreuung von α - u. β -Strahlung. Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich theoret. Vorstellungen für beide Vorgänge gewinnen, die, wenn auch nicht zu einer allgemeinen Theorie, so doch zu der Möglichkeit führen, das bisherige Versuchsmaterial zu sichten u. zu diskutieren. Nimmt man an, daß die Kraftfelder der zerstreuenden Atome nicht ineinander übergreifen u. daß das Strahlenbündel nahezu parallel ist, so ergibt sich das Intensitätsverhältnis des einfallenden u. austretenden Strahls als eine lineare Funktion der Schichtdicke des zerstreuenden Materials, d. h. man erhält innerhalb gewisser Dickengrenzen das Gesetz der Einzelzerstreuung. Ein komplizierteres Gesetz ergibt sich für die Mehrfachzerstreuung, bei der ein Übergreifen der Atomkraftfelder des Zerstreuungsmittels berücksichtigt wird. Vf. stellt den Verlauf dieses Gesetzes unter verschiedenen Annahmen bezüglich seiner einzelnen Terme graph. dar u. erhält so eine Vergleichsmöglichkeit mit experimentellen Befunden. Der Vergleich zeigt, daß die experimentellen Fehler leicht eine Größe erreichen können, die bewirken konnte, daß frühere Verss. über β -Teilchenzerstreuung die Theorie der Mehrfachzerstreuung zu rechtfertigen schienen. Er zeigt aber auch, daß die Best. zu weniger Kurvenpunkte auf der Mehrfachzerstreuungskurve zum Fehlschluß auf Einzelzerstreuung führen kann. Die Unters. zeigt, daß die Trennung der beiden Arten der Zerstreuung in den betrachteten Fällen nicht auf einfache Weise möglich ist, da unsere gegenwärtige Meßgenauigkeit hierzu nicht ausreicht. Den tieferen physikal. Grund sieht Vf. jedoch darin, daß ein β -Teilchen z. B. durchschnittlich beim Passieren der Versuchsfolie vielleicht 10000 Zusammenstöße mit Atomen erfährt, von denen möglicherweise 1—3 zu dem kräftigen Zusammenstoß der Theorie der Einzelzerstreuung führen. Der rein statist. Theorie der Mehrfachzerstreuung ist die Betrachtung dieses „Restes“ an sich fremd, sodaß die Messung notwendigerweise auf die Feststellung solch kleiner Abweichungen vom statist. Gesetz hinausläuft. — Die Darlegungen sind im Original ausführlich mathemat. begründet. — (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 102. 437—53. 1923.) KYROPOULOS.

Alfons Enderle, *Über die von der γ -Strahlung des Radiums ausgelöste sekundäre Elektronenstrahlung*. Vf. untersucht die durch γ -Strahlen ausgelöste Sekundärstrahlung von atomschweren Elementen: Pb, Au, Ag, Ni, Fe. Die verschiedenen harten γ -Komponenten lösen je eine Type von Sekundärelektronen aus, deren Anfangsgeschwindigkeit von der Wellenlänge der γ -Strahlen abhängt. Jeder Sekundärstrahlungstypus kommt ein bestimmter Asymmetriekoeffizient zu (= Verhältnis der Austritts- zur Eintrittsstrahlung), u. zwar der härteren Type der größere. Die Messungsergebnisse sind im Original tabellar. u. graph. wiedergegeben. Die beim Pb auftretende Anomalie-Umkehrung der Asymmetrie gegenüber der der anderen Elemente erweist sich als Absorptionseffekt, der bei Elementen mit hohem At.-Gew. allgemein auftritt u. bei Pb, von etwa 0,5 mm Plattenstärke an, zum Herabsinken des gemessenen (scheinbaren) Asymmetriekoeffizienten unter 1 führt. Aus den Reichweiten der Ein- u. Austrittsstrahlung berechnet Vf. die Absorptionskoeffizienten der von den beiden Hauptkomponenten der γ -Strahlung erregten Elektronentypen u. zeigt, daß die Funktion $\mu/\rho = f(A)$ (Absorptionskoeffizient: D. =

Funktion des At.-Gew.), ähnlich wie bei den β -Strahlen des UX , auch für diese Sekundärstrahlung im allgemeinen ansteigt. Die berechneten, wahren Asymmetriekoeffizienten, als Funktion des At.-Gew. dargestellt, konvergieren mit zunehmendem At.-Gew. gegen 1. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. Abt. IIa. 589—605. 1922. Inst. f. Radiumforschung.)

ULMANN.

Arthur H. Compton, *Die totale Reflexion der X-Strahlen*. (Physical Review [2] 18. 322. 19. 68; C. 1922. III. 107. 809.) Um quantitativ die theoret. Dispersionsformel für hohe Frequenzen zu prüfen, war die Best. des krit. Winkels für eine bekannte Wellenlänge erforderlich. Zu diesem Zwecke wurde ein Calcitkristall auf dem Krystalltisch eines BRAGGSchen Spektrometers in den Weg des reflektierten Strahles gestellt, so daß sein Spektrum untersucht werden konnte. Aus einer Tabelle im Originale sind die Versuchsergebnisse der experimentellen Messungen des Brechungsindex, verglichen mit den theoret. Werten für Glas, Silber u. Firnis ersichtlich. (Philos. Magazine [6] 45. 1121—31. 1923. St. Louis, Univ.)

K. WOLF.

Hugo Stintzing, *Röntgenographisch-chemische Untersuchungen*. I. *Röntgenspektren und periodisches System*. Die Röntgenspektroskopie hat ihre große Bedeutung für die Chemie durch die Eindeutigkeit, mit welcher das Röntgenspektrum eines Elementes seine Stellung im period. System festlegt. Infolge ihres im Verhältnis zu den opt. Spektren einfachen Aufbaues sind die Röntgenspektren heutzutage die wichtigste Stütze für die bestehende Atomtheorie. Der Vf. gibt Zahlenbeziehungen im period. System an, [die bei der Aufstellung von Atom- u. Kernmodellen von Interesse sind (vgl. STINTZING, Ztschr. f. physik. Ch. 91. 500; C. 1916. II. 296). Während die Ordnungszahlen der Elemente einer Gruppe von kub. Gesetzen gehorchen, folgen die Zahlen der Periodizität quadrat. Gesetzen, d. h. die Periodizität hängt von der Oberfläche der Atome ab (Schalenbildung nach KOSSEL u. BOHR). Der Vf. gibt Schemata der räumlichen Konfiguration der Elemente Bi bis Ne an, deren Symmetrieverhältnisse außer den n. Haupt- u. Nebenvalenzen auch die abweichenden u. selteneren Valenzen ergeben. Es wird auf die Bedeutung der γ -Strahlen sowie der Kanalstrahlenanalyse für die Unters. der Kernstruktur hingewiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 154—62. 1923.)

SCHIEBOLD.

Hugo Stintzing, *Röntgenographisch-chemische Untersuchungen*. II. *Die Röntgenmethodik*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat eine Apparatur u. Methodik zur Spektralanalyse chem. Verb. mit Hilfe von Röntgenstrahlen ausgebildet. Nach systemat. Unters. der für den Betrieb in Frage kommenden Faktoren (Erzeugung der Hochspannung, Form u. Lage der Elektroden, Polung u. Ionisation, Sekundärspannung u. Stromstärke, Heizstromstärke, Entladungsform, Vakuum, Spalt u. Blenden) wurde ein Metallglühkathodenrohr konstruiert, das sich durch eine bedeutende Steigerung der Intensität u. damit verbundener kürzeren Belichtungszeit gegenüber der Siegbahnöhre auszeichnet. Das wesentlich Neue in der Konstruktion ist die Form u. Anordnung von Antikathode u. Glühdraht. Erstere ist nicht wie üblich unter 45° abgeschrägt, sondern senkrecht abgeschnitten. Sie steht parallel zum Glühdraht u. Spalt. Die Glühkathode besteht aus zwei zur Antikathode parallelen Drähten, die so angeordnet sind, daß die unter 90° zur Antikathodenfläche austretenden Röntgenstrahlen zwischen den Drähten der Glühspirale hindurchgehen u. den Spalt treffen. Ferner ist der Abstand Antikathode-Glühdraht unter Vakuum regulierbar. Für den Betrieb der Röhre ist wichtig, daß nur bei Verzweigung der Entladung auf Röhre u. parallel geschaltete Kugelfunkenstrecke unter Einstellung einer eng umschriebenen Entladungsform eine brauchbare Röntgenstrahlenintensität auftritt. Über die für den Praktiker äußerst wichtigen techn. Einzelheiten u. Hinweise muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 163—80. 1923. Gießen, Univ.)

SCHIEBOLD.

A. Dauvillier, *Eine experimentelle Bestätigung der Theorie der Röntgenspektren, die von einer mehrfachen atomaren Ionisation herrühren*. Im Hinblick auf die Hypothese (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 443; C. 1923. III. 321), daß die Satelliten in den Spektren der leichten Elemente Beziehungen zwischen Niveaus entsprechen, von denen das eine — das der niedrigeren Frequenz — eine von dem gewöhnlichen Wert verschiedene Energie aufwies infolge der Entfernung eines oder mehrerer Elektronen, die es normalerweise umgeben, untersucht Vf. ein durch Fluoreszenz erzeugtes Spektrum (Anordnung im Original) der K-Serie des Fe. Das Dublett $K\alpha_2\alpha_4$ tritt hierbei nicht mehr auf, wohl aber die Linien $K\beta$ u. $K\gamma$. — Die Existenz solcher anormaler Ionisationsniveaus wird auch durch Verss. von MOHLER u. FOOTE (vgl. Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 273; C. 1922. I. 239) bestätigt. — Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1543; C. 1922. III. 1112) als Ionisationslinie der L-Serie aufgefaßte Linie γ_{13} des Ba erklärt Vf. jetzt als dritten Term einer zweiten Serie L_3 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 167—69 1923.)

BEHRLE.

J. C. Mc Lennan und M. L. Clark, *Über die Erregung charakteristischer Röntgenstrahlung von leichten Elementen*. (Vgl. HUGHES, Philos. Magazine [6] 43. 145; C. 1922. I. 1003.) Die Vf. bestimmten nach der von HUGHES angewandten Methode (über Photostrom-Elektronengeschwindigkeitskurve) die Wellenlängen der charakterist. Strahlungen einiger Elemente u. prüften die Messungen HUGHES' für B u. C nach. Es wurden die krit. Absorptionswellenlängen der K- u. L-Serien bestimmt für B, Be, Li, für die L-Serie allein von C. — C: L-Serie $\lambda = 166,7 \text{ \AA}$. (Beschleun. Pot. 74,0 Volt). — B: K-Serie $\lambda = 83,6 (147,5)$; L-Serie $\lambda = 292,2 (42,2)$. — Be: K-Serie $\lambda = 118,2 (104,3)$; L-Serie $\lambda = 428,1 (28,8)$. — Li: K-Serie $\lambda = 290,8 (42,4)$; L-Serie $\lambda = 1019,0 \text{ \AA}$. (12,1 Volt). — Weiterhin werden die entsprechenden bisher bekannten Daten für die übrigen leichten Elemente diskutiert u. daraus die krit. Potentiale berechnet u. mit den beobachteten verglichen. Vf. zeigen, daß das Moseleysche Gesetz für die K-Serie bis herab zum Li gilt. Der Verlauf der Quadratwurzel aus dem krit. Potential mit abnehmender Ordnungszahl von Li bis herab zu H weicht von der Linearität ab. Die Abweichung ist im Einklang mit der Deutung der Ultraviolett-Lymanserie des H als K-Serie dieses Elements u. der Auffassung von $\lambda = 485,5 \text{ \AA}$. als angenäherte Seriengrenze für die K-Serie von He. Die Berechnungen sprechen weiter dafür, daß die Anwendbarkeit der Moseleyschen Beziehung für die L-Serie unterhalb des Ar unstatthaft ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 102. 389—410. 1923. Toronto, Univ.) KY.

Joseph Kenneth Marsh, *Studien über Fluoreszenzspektren*. I. Teil. *Dämpfe einiger Benzolkohlenwasserstoffe*. Mittels der Hg-Lampe wurden bei 15 mm Druck die Fluoreszenzspektren von C_6H_6 (vgl. MC. VICKER u. MARSH, Journ. Chem. Soc. London 123. 820; C. 1923. III. 203), $C_6H_5CH_3$, $o-C_6H_4(CH_3)_2$, *Mesitylen*, *Styrol* u. *Phenylacetylen* untersucht. Die Spektren erwiesen sich komplizierter als die der gel. Verb. Beim Bzl. stellte Vf. außer dem Ultraviolettpektrum, das früher (l. c.) schon gefunden wurde, jetzt auch noch das Vorhandensein der „blauen Serie“ (vgl. MC. VICKER, MARSH u. STEWART, Journ. Chem. Soc. London 123. 2147; C. 1923. III. 1405) des Teslalumineszenzspektrums fest, die bei 5—6 cm Druck nicht sichtbar war, bei 12—20 mm aber stets auftrat. Vom Lumineszenzspektrum unterscheidet sich das Fluoreszenzspektrum durch zahlreichere Bandenserien bei kleinen Wellenlängen. — *Toluol* wurde bei 3 cm Druck bei 40° untersucht; es wurden Bande in den Gruppen C—G gefunden (ca. 40 gegen ca. 100 des Benzols). — *Äthylbenzol* zeigte nur 3—4 Banden bei 65°. — *o-Xylo*l bei 50° zeigte zwei Banden bei λ 3731 u. 3722, u. von 3718—2960, am stärksten zwischen 3583—3525. — *Mesitylen*, eine Bande von 3690—3700 u. eine schwache bei 3616, bei 3598 eine stärkere, die bei 3502 wieder schwächer wird; von hier ab bleibt die Intensität

bis 3295 u. verschwindet bei 3000; Prüfung erfolgte bei ca. 100°. — *Styrol* bei 60°; Spektrum beginnt bei 3525, Banden bei 3490 u. 3483, bei 3474 stärker, bei 3425 abgeschwächt. Zwischen 3413 u. 3378 4 oder 5 Banden, ferner eine bei 3372 u. 3356, 2 oder 3 schwächere gegen 3330; obere Grenze des Spektrums etwa 2725. — *Phenylacetylen* ziemlich schwaches Spektrum von 3560 bis wahrscheinlich 2775, stärker bei 3520. Das experimentelle Ergebnis zeigt, daß eine Substitution des Benzolkerns sich deutlich bemerkbar macht, ohne jedoch den Einfluß des Ringes auf das Fluoreszenzspektrum ganz auszuschalten. Die Fluoreszenzbanden decken sich, wie früher (MC VICKER, MARSH u. STEWART, Journ. Chem. Soc. London 123. 642; C. 1923. III. 202) schon von den Lumineszenzbanden gezeigt wurde, fast genau mit den HARTLEYschen (Phil. Trans. [A.] 208. 475 [1908]) Absorptionsbanden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3315—24. 1923. Belfast, Univ.) HABERLAND.

M. A. Catalán, *Der Grundzustand der Atome*. Vf. zieht aus den Serien der Spektren von 24 Elementen den Schluß, daß in keinem Spektrum gleichzeitig ein Term $1S$ u. ein Term $1s$ vorkommt. Dieser einzige Wert der Hauptserie, für den $m = 1$ ist, bildet den Grundzustand jedes Spektrums, sei er nun $1S$ wie bei den alkal. Erden oder $1s$ wie bei den Alkalimetallen, aus dem sich dann das Ionisationspotential des betreffenden Elements errechnen läßt. Letzteres ist nicht möglich bei Al, Ga, In u. Ta, weil das einzige Seriensystem der Spektren dieser Metalle mit $2s$ beginnt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 162—65. 1923. Madrid.) BEHRE.

Edouard Herzen, *Über ein einfaches Mittel, die Bohrschen stationären Bahnen im Wasserstoffspektrum zu ermitteln*. Wenn die Länge u. die Zeit unetw. sind, so sollen die Bahnlänge u. die Umdrehungszeiten aufeinanderfolgender Bahnen sich den ganzen Zahlen proportional ändern. Daraus folgt, daß die Radien sich wie Quadratwurzeln der aufeinanderfolgenden Zahlen verhalten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 9. 358—60. 1923.) BIKERMAN.

W. Pauli jr., *Über die Gesetzmäßigkeiten des anomalen Zeemaneffektes*. (Vgl. BACK, Ztschr. f. Physik 15. 206; C. 1923. III. 427, GIESELER, Ann. der Physik [4] 69. 147; C. 1923. I. 1069.) Vf. gelangt durch theoret. Überlegungen zur Feststellung einfacher formaler Eigenschaften der Werte der Kombinationsterme beim anomalen Zeemaneffekt, die eine Erweiterung der Ergebnisse von SOMMERFELDS quantentheoret. Analyse des Zeemaneffektes der Alkali- u. Erdalkalispektren im Fall eines starken Feldes darstellt u. für die ganze von LANDÉ (Ztschr. f. Physik 5. 231. 11. 353. 15. 189; C. 1921. III. 1342. 1923. III. 1378. 428) untersuchte Klasse von Multipletts die Werte der Kombinationsterme in starken äußeren Magnetfeldern anzugeben gestattet. Ferner gelingt es, von da aus auf Grund einer allgemeinen Regel zu LANDÉs Werten des Aufspaltungsfaktors bei allen Multipletts der untersuchten Klasse zu gelangen. Diese Regel ist als ein allgemeines Gesetz anzusehen, das die g -Werte zu berechnen erlaubt, wenn die Termwerte bei starken Feldern bekannt sind. (Ztschr. f. Physik 16. 155—64. 1923. Kopenhagen, Univ.) K. WOLF.

Lord Rayleigh, *Die Beeinflussung des Spektrums des aktiven Stickstoffs durch Beimischung inerte Gase nebst einer Bemerkung über den Ursprung des Cyan-spektrums*. Vf. zeigte früher (FOWLER u. STRUTT, Proc. Royal Soc. London, Serie A 85. 377; C. 1911. II. 1011), daß das sichtbare Spektrum des Nachglühens, welches die Rückverwandlung aktiven Stickstoffs in gewöhnlichen begleitet, in einer Anzahl der ersten positiven Banden des Stickstoffs besteht. Vf. zeigt in der vorliegenden Unters., daß die Auswahl dieser Banden durch reichliche Beimischung inerte Gase beeinflusst werden kann. Vf. fand drei Bandengruppen, je eine im Grün, im Gelb u. im Violett. Zusatz inerte Gases verschiebt die Intensitätsmaxima innerhalb der Banden nach Rot. Speziell Zusatz von He steigert die Intensität der roten Gruppe im Ganzen auf Kosten der anderen. Die untersuchten Mischungen hatten die folgende Zus.: 25% N₂ — 75% He; 17% N₂ — 83% He; 10% N₂ — 90% He;

25% N₂ — 75% A; 50% N₂ — 50% A; ferner He u. Ne mit Spuren von N₂. — Vf. faßt nochmals die früher gewonnenen Befunde zusammen, die den Einfluß der Anwesenheit von C auf die Entstehung der Cyanbanden belegen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 102. 453—59. 1923.)

KYROPOULOS.

W. E. Curtis, *Die Struktur des Helium-Bandenspektrums*. II. (I. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 101. 38; C. 1922. I. 1355). Vf. mißt die Gitteraufnahmen der übrigen Banden (λ 7000 bis 3000 Å.) Die Bandenstruktur ist großenteils in Übereinstimmung mit der Quantentheorie; einige Abweichungen werden im Zusammenhang mit der Halbquantenhypothese von KRATZER (Ztschr. f. Physik 3. 289; C. 1921. III. 1381) diskutiert. Trägheitsmomente der betreffenden Moll. werden graph. ermittelt u. zur Bestätigung theoret. Schlußfolgerungen herangezogen. Ein neues Kombinationsgesetz wird geprüft u. für richtig befunden. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengefaßt. (Proc. Royal Soc. London Serie A 103. 315—33. 1923. London, Univ.)

K. WOLF.

F. Simeon, *Das Kohlenstoffbogenspektrum im äußersten Ultraviolett*. Vf. untersuchte mittels eines Vakuumspektrographen mit einem Rowlandgitter von 596 Linien pro mm das Spektrum eines C-Lichtbogens im äußersten Ultraviolett. Die Wellenlängenmessung gründet sich auf den Vergleich mit dem Spektrum zweiter Ordnung des Fe-Bogens. Die Apparatur wird eingehend beschrieben, die Ergebnisse sind neben denen früherer Autoren, soweit solche vorlagen, tabellar. zusammengestellt. Es wurden in dem von LYMAN untersuchten Bereich neu gefunden Linien bei 1194, 945, 858, 687, 651, 640, 599 u. 595 Å., die hervortretenden Linien im heißen Funkenspektren MILLIKANS entsprechen. Liniengruppen wurden bei 1657, 1560, 1335, 1329, 1260, 1194, 1175, 1036 u. 651 gefunden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 102. 484—96. 1923. London, Adam Hilger Ltd.)

KYROPOULOS.

C. Porlezza, *Bandenspektrum im Bogenspektrum des Siliciums*. Vf. hat das von ihm zuerst studierte Bogenspektrum des Si mit den schon früher (vgl. DE GRAMONT u. DE WATTEVILLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 239; C. 1908. II. 1233) untersuchten Flammen- u. Funkenspektren verglichen u., abgesehen von einigen neuen Banden, sehr große Übereinstimmungen mit diesen gefunden, die ihm zwischen dem Flammen- u. Funkenspektrum seinen Platz zuweisen. Die Banden bestehen aus zahlreichen Linien zwischen 2250 u. 2900 Å. mit der größten Intensität bei ca. 2400 Å. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 513—17. 1922. Pisa.)

DEHN.

C. Porlezza, *Regelmäßigkeit im Bandenspektrum des Siliciums*. Vf. bestätigt die im vorst. Ref. erwiesene Stellung des Bogenspektrums des Si zwischen Flammen- u. Funkenspektrum auch für die Anordnung der Bandenköpfe in Serien. Es wurden 5 Serien ermittelt, in die sich auch die von DE GRAMONT u. DE WATTEVILLE (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 239; C. 1908. II. 1233) im Flammen- u. Funkenspektrum gefundenen Bandenköpfe einreihen. (Gazz. chim. ital. 53. 215—24. 1923. Pisa, Univ.)

BEHRLER.

Angel del Campo und J. Estalella, *Neue Banden im Siliciumspektrum*. A. DEL CAMPO hatte 1913 (Anales soc. espanola Fis. Quim. 13. 98) ein Bandenspektrum beobachtet, wenn Si oxydiert oder SiO₂ reduziert wird; es tritt bei der B. von *Siliciummonoxyd* auf. Damals konnte ein Teil des ultravioletten Spektrums nicht aufgenommen werden, das wird jetzt mit gelatinelosen SCHUEMANN-Platten von HILGER nachgeholt. Es werden früher schwache Banden stark u. einige ganz neu beobachtet, einige früher verzeichnete fallen fort. Mit einem Vakuumapp. ließen sich noch weitere aufnehmen. Zwischen 3000 u. 2100 Å. sind 35 Banden beobachtet, die mit Bezeichnung der geschätzten Intensität im Original angegeben sind. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 586—88. 1922. Madrid, Lab. de Invest. Fis.)

W. A. ROTH.

Felix Joachim v. Wisniewski, Cäsiumdubletts. Vf. zeigt, daß die Dublett-Niveau-Differenzen der *p*- u. *d*-Terme von Cs eine Gesetzmäßigkeit zeigen, die sich in einer empir. Formel zusammenfassen läßt. Eine Tabelle gibt die berechneten u. gemessenen Werte der Niveaudifferenzen von Cs u. Rb. (Physikal. Ztschr. 24. 294. 1923.)

K. WOLF.

Albert Pérard, Untersuchung einiger Strahlungen des Neons mit Rücksicht auf ihre Verwendung in der Meßkunde. Für die Bedürfnisse der Maß- u. Gewichtskunde maß Vf., ausgehend von der roten Cd-Linie als Standardwert, die grüne Cd-Linie $C\gamma$ zu 508,58220 $m\mu$, u. an Ne-Linien $N_{r,1}$ zu 640,22640, $N_{r,4}$ zu 609,61600, N_0 zu 594,48300, N_1 zu 588,18910 u. N_2 zu 585,24840 $m\mu$ u. gibt Einzelheiten über deren Struktur. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 375—77. 1923.)

BEHRLE.

Otto Laporte, Multipletts im Spektrum des Vanadiums. Vf. gibt in mehreren Tabellen Multipletts des V an. Es zeigt sich, daß — entsprechend dem Rydbergschen Wechselsatz — im V geradzahlige Seriensysteme auftreten, u. zwar konnte mit Sicherheit ein Quartettsystem u. ein Sextettsystem nachgewiesen werden. Das Auftreten von Sextetts ist in Übereinstimmung mit der Anschauung des Vfs., daß die maximale Vielfachheit stets um 1 größer ist als die Nummer der Spalte, in der das Element steht. Weiter vermutet Vf., daß außer diesem System maximaler Vielfachheit bei den verschiedenen Elementen auch noch alle niederen gerad- bzw. ungeradzahligen Seriensysteme bis herunter zu den Dubletts bzw. Einfachlinien vorkommen. (Naturwissenschaften 11. 779—82. 1923. München, Inst. f. theoret. Phys.)

ULMANN.

Mia Toussaint, Struktur- und Intensitätsänderungen im Bandenspektrum durch molekulare Einwirkung. Vf. untersucht die Beeinflußbarkeit der Struktur u. der Intensität der Bandenspektren von H , O , N , $C + O$, $C + H$, $C + N$ an der positiven Säule u. bei Gleichstrombetrieb durch Ar u. J; Strombedingungen im Durchschnitt 15 mA u. 4500 Volt; Druck, Temp. konstant. Die benutzten Röhren waren mit Al- oder C-Elektroden versehen; zahlreiche mit einem Registrierphotometer aufgenommene Kurven sind dem Original beigegeben. — Die Gase wurden aufs sorgfältigste gereinigt u. getrocknet, u. zwar wurden die $C + N$ u. $C + O$ Verb. sowohl in fertigem Zustande eingeführt, als auch erst in der Röhre durch Zusammenritt der Komponenten gebildet. Das Cyanspektrum war besonders gut ausgebildet, wenn eine der Komponenten nur in Spuren vorhanden war. Vf. vermutet, daß das erhaltene Spektrum nicht von $(CN)_2$ herrühre, sondern von einer Verb. $C_x N_y$, die unter gewöhnlichen Umständen nicht stabil ist. Bei CO oder CO_2 oder O_2 in der Röhre mit C-Elektroden war das Spektrum in der Hauptsache identisch, was wohl auf ein Gemisch verschiedener C-O-Verb. hinweist, deren Bandenspektren sich überlagern. KW-stoffe werden erhalten durch Einbringen von H_2 in die mit C-Elektroden versehene Entladungsröhre. Auffallend war die starke Zerstäubung der Elektroden. Merkwürdigerweise ergaben die Aufnahmen nicht KW-stoffbanden, sondern immer das sogenannte Kohlenoxydspektrum; es läßt sich vorerst nicht entscheiden, welcher Verb. diese Banden angehören.

Als Zusatzgase wurden das elektronegative J u. das elektropositive Ar verwendet, was Veränderungen beim Cyan- u. N-Spektrum hervorrief. Beim sog. Cyanspektrum sind Gesetzmäßigkeiten bei der Veränderung durch J oder Ar nicht nachweisbar. Ar bewirkt das Auftreten eines Maximums in der Bande λ 3884 Å. Die Feinheit der Banden wird sehr verbessert, außerdem treten zahlreiche relative Intensitätsänderungen in den einzelnen Linien auf. J beeinflußt die Cyanbande verschieden, je nach der zugesetzten Menge. Wenig J bewirkt bessere Auflösung der Banden u. starke Intensitätssteigerung einzelner Bandenlinien. Viel J gibt den Banden ein verwaschenes Aussehen. — In dem wohldefinierten, durch keine

Störungen verunstalteten N-Spektrum ruft Ar- oder J-Zusatz ganz gesetzmäßige Veränderungen hervor. Ar bewirkt einen ganz flachen Intensitätsabfall. Die Feinheit der Linien ist erheblich gebessert. Dubletts treten an die Stelle einfacher Linien, Triplets an Stelle von Dubletts. Deutlich lassen die Intensitätsverhältnisse bei den Bandenlinien verschiedene Serien erkennen. Ähnlich ist der J-Einfluß, wenn auch nicht so ausgeprägt. Bei wenig J treten in der Hauptsache relative Intensitätsänderungen auf; dagegen läßt eine reichliche J-Menge die Bande verwaschen erscheinen; genaue Angaben lassen sich hierbei wegen des kontinuierlichen J-Spektrums nicht machen. (Ztschr. f. Physik 19. 271—300. 1923. Aachen, Techn. Hochsch.) ULMANN.

Walther Gerlach, *Über das Leuchten der Flammen*. Vf. sucht auf Grund theoret. Überlegungen zu entscheiden, auf welche Weise bei salzgefärbten Flammen die angeregten Atomzustände zustande kommen; ob „Rückbildungs-“ oder „Rekombinations-“Leuchten oder „Anregungsleuchten“ vorliegt. Vf. entscheidet sich für letzteres, was auch von neuem den Temp.-Strahlungscharakter dieser Spektrallinienemission beweist. (Naturwissenschaften 11. 782—83. 1923. Frankfurt a. M.) ULMANN.

W. Kossel, *Über die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz und die Frage des Intensitätsvergleichs an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge*. Da die Intensitäten zweier Röntgenstrahlungen nur dann korrekt verglichen werden können, wenn dieselben gleiche Wellenlängen haben, so muß man 2 Strahlungen verschiedener Wellenlängen in eine dritte umwandeln. Sind die beiden Strahlungen imstande, eine bestimmte Fluoreszenzstrahlung auszulösen, so ergibt die Stärke der letzteren die Stärke der primären, wenn man annimmt, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein erregtes Atom eine Welle aussende, von der Wellenlänge der Primärstrahlung nicht abhängt. Die Verss. SADLERS (Philos. Magazine [6] 22. 447; C. 1911. II. 1573) stimmen mit der theoret. Erwartung überein. (Ztschr. f. Physik 19. 333—46. 1923. Kiel.) BIKERMAN.

Stefan Meyer und Karl Przibram, *Bemerkungen über Verfärbungen und Lumineszenz unter Einwirkung von Becquerelstrahlen*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 100. 334; C. 1923. I. 1475.) Neuere Beobachtungen über Verfärbung u. Lumineszenz an Gläsern u. Mineralien zeigen, daß ebenso wie Thermolumineszenz bei durch Becquerelstrahlen verfarbtem Material schon bei auffallend niedrigen Temp. auftritt, auch die Entfärbung bei überraschend tiefer Temp. beginnt; sogar falls das Material dem Tageslicht gegenüber beständig erscheint. Für Violettfärbung scheint Mn-Gehalt vielfach maßgebend zu sein. *Kunzite* aus Madagaskar zeigen über die Becquerelstrahlen-Grünfärbung — wie Material aus Pala — eine überlagerte Braunverfärbung. Mit letzterer im Zusammenhang steht eine intensive Phosphoreszenz, die ebenso wie die Braunverfärbung rascher abklingt, als die Grünverfärbung u. die damit verknüpfte Lumineszenz. — Bei der Behandlung TIEDEScher *Phosphore* ergab sich, daß starke Becquerelstrahlung das Leuchtvermögen tilgt. Erhitzen von Terephthalsäurephosphor nach solcher Behandlung regeneriert die Phosphoreszenz, die danach sogar verstärkt, aber in der Farbe gegen längere Wellenlängen verschoben auftreten kann. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. 131. Abt. IIa 429—35. 1922. Inst. f. Radiumforschung.) ULMANN.

Karl Przibram und Elisabeth Kara-Michalova, *Über Radiolumineszenz und Radio-Photolumineszenz*. Vf. versteht unter „Radio-Photolumineszenz“ die Eigenschaft verschiedener Minerale, nach Vorbehandlung mit Becquerelstrahlen durch gewöhnliches Licht zu länger dauerndem u. stärkerem Nachleuchten angeregt zu werden. Dieses wurde außer bei *Kunzit* u. *Flußspat* noch beobachtet bei *Apatit* (Auburn-Maine), *Orthoklas* (Elba), *Adular* (Gotthardt), *Wollastonit* (Monte Baldo), *Scheelit* (Traversella, Schlaggenwald), *Turmalin*. Als nicht radio-photolumineszent

erwiesen sich: Hiddenit, Apatit (Santander), Zinkblende (Kremnitz), Colemanit (Kalifornien), Fowlerit (Franklin), Rhodonit (Massachusetts), Cerussit (Harz), Pektolith (Kolbenstein), Zirkon (Oblapian, Ceylon), Quarz, Doppelspat, Willemit, Baryt, Pollux, Steinsalz, Borax, Schwefel (Girgenti), Glas. Radio-photolumineszenz wird durch das ganze sichtbare Spektrum hervorgerufen, ebenso durch Ultraviolett, Röntgenstrahlen u. die γ -Strahlen selbst. Vorbehandlung des Kunzits mit Röntgenstrahlen hat dieselbe Wrkg. wie mit Becquerelstrahlen. Kunzit u. Flußspat zeigen nach Vorbehandlung mit Becquerelstrahlen erhöhte Tribolumineszenz.

Speziellere Unterss. am Kunzit zeigten, daß die Intensität des Lumineszenzlichtes während der β, γ -Bestrahlung mit der Zeit erst zunimmt, um nach einem sehr flachen Maximum langsam abzufallen. Die Lichtsummen-Bestrahlungsdauerkurve erinnert an die Änderung der Lichtsumme eines LENARDSchen Phosphors mit wachsendem Metallgehalt. Die Radiophotolumineszenz zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes Ähnlichkeit mit dem photoelektr. Effekt: Ansteigen der auf gleiche absorbierte Energie umgerechneten Intensitäten von den langen gegen die kurzen Wellen u. Überlagerung selektiver Maxima bei etwa 565 u. 475 $\mu\mu$. Das Verhältnis dieser beiden Wellenlängen ist dasselbe (100 : 84), wie bei 2 von den 3 Erregungsmaxima vieler LENARDScher Phosphore (im Mittel 100 : 81,8). Für die Belichtungsdauer ergibt sich ein Optimum, nach welchem die Intensität wieder abnimmt. Die Wrkg. der Belichtung ist um so geringer, eine je längere Zeit zwischen ihr u. dem Ende der Ra-Bestrahlung verfloßen ist. Die bei der Radiolumineszenz im Maximum als Lichtsumme aufgespeicherte Energie ist nur ein kleiner Bruchteil der absorbierten γ -Strahlenenergie; desgleichen ist die bei der Radio-Photolumineszenz als Licht ausgesandte Energie klein gegen die absorbierte Energie des erregenden Lichtes. — Die Versuchsergebnisse weisen auf eine weitgehende Analogie zwischen Erdalkaliphosphoren u. mit Becquerelstrahlen vorbehandelten Substanzen hin. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. Abt. IIa. 511—30. 1922. Inst. f. Radiumforschung.) ULMANN.

L. Tieri, *Magnetische Doppelbrechung von Dämpfen eines Lichtbogens mit Metall-elektroden*. Unter einem Elektromagneten befinden sich der mit 30 Amp. u. 140 Volt erzeugte Lichtbogen (Fe- oder Cu-Elektroden); die Dämpfe passieren das magnet. Feld, werden durch ein Bündel parallelen, polarisierten Lichts beleuchtet u. mit einem zweiten Nikol untersucht. Mit monochromat. Licht erhält man bei keiner Stellung des Analysators Dunkelheit, wenn der Polarisator auf 45° gestellt wird; Einschaltung eines Babinetschen Kompensators ergibt das Vorhandensein von positiver Doppelbrechung. Ist das Licht parallel oder senkrecht zur Richtung des Feldes polarisiert, so läßt sich die Erscheinung nicht beobachten. Für *Kupferdämpfe* braucht man weit stärkere magnet. Felder als für *Eisendämpfe*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 263—64. 1921. Rom, Univ.) W. A. ROTH.

A₂ Elektrochemie. Thermochemie.

Hans Schmick, *Zur Theorie des Born-Lertesschen Dipolrotationseffekts*. (Vgl. BORN, Ztschr. f. Physik 1. 221; C. 1922. III. 318. LERTES, Ztschr. f. Physik 6. 56; C. 1922. I. 1126. III. 100. BREIT, Ztschr. f. Physik 11. 129; C. 1923. I. 1106). Ein quantitativer Beitrag zur Anwendung der DEBYESchen Dipoltheorie. Vf. schließt auf Grund seiner mathemat. Überlegungen, daß an der Zweckmäßigkeit der Hypothese der natürlichen Dipole festzuhalten ist. (Physikal. Ztschr. 24. 291—94. 1923. Göttingen.) K. WOLF.

Francis Meunier, *Die elektrolytische Überspannung des Wasserstoffs*. Es wurden die Zers.-Spannungen der H₂SO₄ aq. gemessen zwischen einer H₂-Anode (platinirtes Pt) u. einer Kathode aus Pt, Pb, Wo oder Mo. Die Größe der Kathodenfläche ist belanglos, der Krümmungsradius der Kathode dagegen ausschlaggebend:

je schmaler der Kathodendraht ist, desto größer die Überspannung. Sie beträgt (in Volt) für Pt 0,1 mm dick 0,050; 1 mm dick 0,016; für Pb 0,4 mm dick 0,28; 2 mm dick 0,10; für W 0,016 mm 0,29; 0,25 mm 0,14; für Mo 0,05 mm 0,20; 0,25 mm 0,16. Der Elektrolyt war 2-n. H_2SO_4 ; mit steigender Verd. steigt auch die Überspannung. Die Ggw. von F (1%) verringert dieselbe. Der Einfluß der Kathodendicke wird mit Hilfe der Vorstellung von REICHINSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 699; C. 1911. II. 1004), daß die Elektrolyseprodd. nur auf eine kleine bestimmte Tiefe in die Elektrode einzudringen vermögen, erklärt; für Pt ist diese Tiefe $5,5 \cdot 10^{-4}$ mm. Auf Pb kann die Theorie nicht angewendet werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 9. 300—22. 1923. Mons, École des mines.)

BIKERMAN.

Samuel Glasstone, *Elektrolyse mit intermittierendem Strom*. Teil II. *Untersuchung der Überspannung der Bleielektrode*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1745; C. 1924. I. 14.) Die Pb-Elektrode wurde A) als Anode, B) als Kathode in n. NaOH, C) als Anode, D) als Kathode in n. H_2SO_4 untersucht. Es wurden 2 Schaltungen angewandt, I. die von NEWBERY (Journ. Chem. Soc. London 105. 2419; C. 1915. I. 111), bei der kein Strom durch das System fließt, wenn der Polarisationsstrom unterbrochen ist, u. II. eine im Original beschriebene, bei der das Vergleichssystem dauernd unter Strom steht. Bei beiden Serien wurde unter 3 verschiedenen Bedingungen gearbeitet, nämlich a) mit einem gewöhnlichen Stromkreis ohne besondere Induktion, b) mit einer hohen Selbstinduktion, c) mit Selbst- u. wechselseitiger Induktion gleichzeitig. Als Selbstinduktion diente die 60 Ω -Primärspule eines Transformators zur Umformung von 110 Volt-Wechselstrom auf 6 Volt; die wechselseitige Induktion wurde durch Kurzschließen der Sekundärspule bewirkt. Die Potentialablesungen geschahen direkt nach der Unterbrechung, in der Mitte der Unterbrechungsperiode, direkt vor Stromschluß, direkt nach Stromschluß, in der Mitte dieser Periode u. direkt vor der Unterbrechung. Der Berechnung der Stromdichte wurde nur die Zeit zugrunde gelegt, während der der Strom geschlossen war. Bei Methode I. gaben a) u. c) übereinstimmende Werte, während die b-Werte bei geschlossenem Strom niedriger, bei unterbrochenem höher waren; bei Methode II. waren die Werte für a) am niedrigsten, für c) am höchsten (siehe Tabelle im Original), u. zwar in dem ganzen untersuchten Bereich von 2000—10000 Perioden pro Min. Funkenbildung am Kommutator erniedrigte das Potential um 0,1—0,2 Volt. Bei Erhöhung der Stromdichte stieg die Überspannung.

Theoretischer Teil. Die unerwartet hohen Werte bei Ib) lassen sich durch die Annahme erklären, daß der Strom infolge der entgegenwirkenden Induktionsströme sehr langsam sein Maximum erreicht; die Ablesung nach der Unterbrechung entspricht also einer viel höheren Stromdichte als der gemessenen, denn zur Erreichung des gleichen Durchschnittwertes wie bei a) u. c) muß sie gegen Schluß der Periode einen sehr hohen Wert haben. — Bei IIa) fließt nach der Unterbrechung stets ein Reststrom durch das System, vielleicht infolge von Entladung der Elektrolysezelle; er ist in der Wrkg. äquivalent einem dem Polarisationsstrom überlagerten Wechselstrom, der wie in einer besonderen Versuchsreihe gefunden wurde, bei A), B) u. D) das Potential beträchtlich erniedrigt, während C) kaum beeinflusst wird; demgemäß sind hier die Werte für a) entsprechend höher. Einschaltung einer großen Selbstinduktion wie in b), ändert die Form des Stromes, so daß die ganze Zeit positiver Strom fließt u. natürlich in der (hier nur scheinbaren) Unterbrechungsperiode höhere Potentiale erhalten werden müssen. Durch die wechselseitige Induktion in c) wird der Extrastrom fast ganz kompensiert, so daß die Werte nach IIc) als die genauesten zu gelten haben. Die Diskrepanzen, die hier zwischen den Ablesungen bei geschlossenem u. offenem Stromkreis auftreten, werden auf den Widerstand des sich an der Vergleichselektrode bildenden Systems

Metall-Gas-Elektrolyt zurückgeführt, bei Ia) kommt dazu noch die Wrkg. der induzierten Ströme. Die niedrigeren Werte der Überspannung bei Messung nach der Kommutatormethode gegenüber der „direkten“ Methode beruhen also zum größeren Teil auf diesem Widerstand, zum Rest auf Induktionswrkkg. — Bei analogen Verss. mit Elektroden aus elektrolyt. abgeschiedenem PbO_2 ergaben Ia) u. IIc) ident. Resultate, auf diese Elektroden ist demnach Induktion ohne Einfluß. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2926—34. 1923. Exeter, Univ.)
HERTER.

P. Debye und E. Hückel, *Zur Theorie der Elektrolyte. II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit.* (I. vgl. Physikal. Ztschr. 24. 185; C. 1923. III. 334). Die früher gemachten qualitativen Überlegungen werden in vorliegender Arbeit quantitativ ausgeführt. Vf. berechnen, wie unter der Annahme vollständiger Dissoziation die gegenseitigen elektr. Kräfte der Ionen die Leitfähigkeit beeinflussen werden. In den Abschnitten A. Ionenkräfte (Grundgleichung zur Best. der Verteilungsfunktion; die allgemeinen Bedingungen zur Best. der Ionenatmosphäre; Näherungen u. ihre physikal. Bedeutung; die Potentialverteilung um ein bewegtes Ion; Feld- u. Ladungsverteilung um ein bewegtes Ion) u. B. Elektrophoretische Kräfte (die Bewegungsgleichungen für das Lösungsm.; Allgemeine Form der Geschwindigkeits- u. Druck-Verteilung; Erfüllung der Grenzbedingungen. Übertragene Gesamtkraft) werden die beiden Effekte, die für die Verminderung der Molekularleitfähigkeit bei Vermehrung der Konz. verantwortlich sind, berechnet. Diese Effekte sind in ihrer Größe an die mittlere Dicke der Ionenatmosphäre geknüpft; letztere war bei kleinen Konz. der zweiten Wurzel aus der Konz. umgekehrt proportional. Im Abschnitte C. Leitfähigkeit (Der Leitfähigkeitskoeffizient; Diskussion des Leitfähigkeitskoeffizienten) werden die Überlegungen kombiniert zu einer Formel für den Leitfähigkeitskoeffizienten. Im Abschnitte D. Vergleich mit der Erfahrung (Wss. Lsgg. ein-einwertiger Salze; wss. Lsgg. von Salzen mit mehrwertigen Ionen; Nichtwss. Lösungsm.; Temp.-Abhängigkeit des Leitfähigkeitskoeffizienten) wird schließlich Theorie u. Erfahrung verglichen. Die von Vf. entwickelte Theorie bestätigt das Kohlrauschsche Gesetz $1 - f_\lambda \sim c^{1/2}$ (worin f_λ einen Leitfähigkeitskoeffizienten bedeutet, ähnlich definiert wie der frühere osmot. Koeffizient f_o). Es zeigt sich, daß $1 - f_\lambda$ mit der DE. des Lösungsm. verknüpft ist. Die theoret. geforderte starke Zunahme von $1 - f_\lambda$ mit steigender Wertigkeit, ist qualitativ in Übereinstimmung mit dem Befunde, daß bei gleicher Äquivalentkonz. die Abweichungen von der Grenzleitfähigkeit um so größer sind, je größer die Wertigkeit der gel. Ionen ist. (Physikal. Ztschr. 24. 305—25. 1923. Zürich.)
K. WOLF.

F. A. Lindemann, *Bemerkung zur Theorie der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten.* Unter Hinweis auf diejenige Theorie, die Vf. glaubte allgemein angenommen zu sehen, lehnt Vf. die Theorie von HONDA (Philos. Magazine [6] 45. 189; C 1923. III. 1253) auf Grund einer Reihe von Einwänden ab. (Philos. Magazine [6] 45. 1119—20. 1923.)
K. WOLF.

Wl. Kistiakowsky, *Über Verdampfungswärme und einige Gleichungen, welche die Eigenschaften der unassozierten Flüssigkeiten bestimmen.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 256; C. 1923. III. 981.) Die l. c. angegebenen Gleichungen werden auf neu untersuchte Körper mit Erfolg angewandt. In Verb. mit dem thermodynam. Ausdruck für die molekulare Kp. Erhöhung E erhält man aus denselben $E = T/\ln RT$; aus CLAPEYRONS Formel für den Dampfdruck P die Formel $d \ln P / d \ln T = \ln R T$; für den Waldenschen Koeffizienten die Beziehung $100 Q/Ma^2 = 7,5 + 4 \ln T$ (a^2 die Capillaritätskonstante). T bedeutet den Kp. bei dem Drucke P , der Kp.-Erhöhung E u. der Verdampfungswärme Q . (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 65—73. 1923.)
BIKERMAN.

A₃ Kolloidchemie.

Wolfgang Pauli, *Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie und die Medizin*. Bericht über den gegenwärtigen Stand der Kenntnis vom Bau anorgan. Kolloide, bei denen ein elementarer Baustein ein Aggregat unl. Moleküle enthält, das von einem anderen ionisierenden Mol. seine elektr. Ladung u. damit die Lösungsstabilität empfängt. Diese Auffassung läßt sich auf die Biokolloide übertragen, u. es wird auf eine Anzahl von Problemen hingewiesen, die dadurch der Aufklärung näher gebracht werden können. Die besondere Stellung der Eiweißkörper beruht auf der fast unbegrenzten konstitutiven Abwandlungsfähigkeit des großen Eiweißmol. durch die wechselnde Kombination der verschiedenen Aminosäuren. Zur Vervollkommnung der Reinigung muß Elektrodialyse benutzt werden, deren bisherige Ergebnisse besprochen werden. (Klin. Wchschr. 3. 1—5. Wien, Univ.) SPIEGEL.

L. Tieri, *Die Größe der Körnchen in einer doppelbrechenden Lösung von kolloidalem Eisenhydroxyd und die Avogadro'sche Konstante*. PERRIN hatte aus der Größe der kolloidalen Teilchen in verschiedenen Schichten die Avogadro'sche Zahl N abgeleitet, wobei die Zählung der Teilchen der schwierigste Punkt war. Der Vf. hatte bei der Unters. von positiv oder negativ doppelbrechenden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lsgg. gefunden, daß die Teilchen in einer bestimmten Lsg. von ungefähr gleicher Größe u. Form sind. Da die Teilchenzahl in einem Trog mit der Höhe variiert, muß die Doppelbrechung in einer kolloidalen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lsg., die im statist. Gleichgewicht ist, mit der Höhe in geometr. Verhältnis abnehmen. Das findet Vf. in der Tat: für einen Höhenunterschied von 1 cm findet er ein Konz.-Verhältnis von 1:2. Da er die Größe der Teilchen noch nicht genau messen konnte, leitet er aus obigem Konz.-Verhältnis, der D . der Teilchen, der D . der Fl. in den Poren (2,2) u. der Avogadro'schen Zahl nach PERRIN'S Formel den Radius der Teilchen zu $1,2 \times 10^{-6}$ cm ab. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. 155—58. 1923. Rom, Univ.) W. A. ROTH.

P. Rona und W. B. Meyer, *Über das Verhalten des Eucupin- und des Harnsäuregels bei der Dialyse. Beitrag zur Frage der Ionenverteilung*. Bei der Dialyse von Eucupinlsgg. tritt eine Membranadsorption auf, die unter gleichen Bedingungen bei Kollodiummembranen wesentlich höher ist als bei Schleicher-Schüllhülsen. Mit steigender saurer Rk. nimmt die Adsorption ab u. ist bei etwa $\text{pH} = 4$ überhaupt nicht mehr zu beobachten. Sie betrifft demnach nur die Eucupinbase. Sie läßt sich bis zu einem gewissen Grade auch durch vorherige Sättigung der Membran mit *Eucupin* überwinden. Im übrigen verhalten sich die Eucupinlsgg. in der Dialyse wie echte Lsgg. Das Eucupingel bzw. Eucupinacetatgel besteht aus einem kolloidalen, nicht diffusiblen u. aus einem echt gel. Anteile. Wie das Eucupingel verhält sich auch das *Uratgel*, hergestellt aus Harnsäure u. LiOH . Bei der Dialyse findet man in der Außenfl. Harnsäure u. Li in etwa gleicher molarer Konz. Der Übergang zwischen der übersätt. Harnsäurelsg. in LiOH u. der Lithiumuratgallerte ist scharf. Die übersätt. Lsgg. verhalten sich bei der Dialyse wie echte Lsgg. Bei der Dialyse geht aus außen befindlicher KCl -Lsg. das K nahezu quantitativ nach innen; dementsprechend findet sich mehr Li aus der innen befindlichen Uratgallerte in der Außenfl., während außen die Harnsäurekonz. mit steigendem KCl -Zusatz sinkt. (Biochem. Ztschr. 143. 161—78. 1923. Berlin, Univ.) WOLFF.

Richard Willstätter und Heinrich Kraut, *Über wasserarme Tonerdehydrate* (III. Mitteilung über *Hydrate und Hydrogele*). (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1117; C. 1923. III. 186). Die Best. der Wasserabgabe des in der I. Mitt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 149; C. 1923. I. 637) beschriebenen *Tonerdegels A* im erhitzten trocknen Luftstrom ergibt, daß auch dieses sich aus Hydraten zusammensetzt, die zu $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Präparat C) in ähnlichem Verhältnis stehen wie Polykiesel-

-phosphor-, bor- oder -zinn säuren zu den einfachen Oxyhydraten. Durch Verkettung mehrerer Mol $\text{Al}(\text{OH})_3$ unter Austritt von W. entstehen verschiedene Gele mit abnehmenden bas. u. sauren Eigenschaften. Der Wassergehalt der Präparate B u. A wird durch längeres Erhitzen mit W. oder NH_4OH allmählich vermindert; bei Tonerdepräparaten, die von Anfang an mehr flockig-pulverige Beschaffenheit zeigen, verläuft die Anhydrierung träge. Bei der Anhydrierung von C zu B sind die bas. Eigenschaften wesentlich abgeschwächt, die sauren kaum, bei Übergang von B zu A sind die bas. Eigenschaften noch weiter, zugleich aber auch die sauren vermindert. Je nachdem die Tonerdegele in feuchtem Zustand oder nach raschem Trocknen im Hochvakuum im Luftstrom entwässert werden, resultieren verschiedene Prodd. So konnte z. B. bei Präp. A im ersteren Falle ein zwischen $120\text{--}140^\circ$ beständiges Hydrat gefunden werden, das aber wasserärmer war, als ein anderes exsiccatorrocknes Präparat (Kurven vgl. Original). Aus der Trocknungskurve des Präparats C folgt, daß die Präparate im ursprünglich feuchten Zustand nicht $\text{Al}(\text{OH})_3$ sein können, sondern schon Verb. oder Gemische aus Verb. der Zus. $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Polymetallhydroxyde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 58—63. München, Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

HABERLAND.

Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Walter Fremery, *Zur Kenntnis der Zinnsäuren* (IV. Mitt. über Hydrate und Hydrogele). (III. vgl. vorst. Ref.) In den Hydrogelen des Stannihydroxyds gelingt es, nach rascher Trocknung im Vakuum über P_2O_5 chem. Hydrate nachzuweisen, die innerhalb eines großen Temp.-Bereichs gewichtskonstant bleiben. Die Erklärung von VAN BEMMELN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 7. 87. [1888]), daß die Zinnsäure als SnO_2 mit wechselnden Mengen Kolloidwasser aufzufassen wäre, wird hierdurch hinfällig. Folgende Hauptgruppen der Zinnsäure lassen sich unterscheiden: I. Monozinnsäuren der Formeln $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{H}_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ u. $\text{SnO}(\text{OH})_2$, II. a-Zinnsäuren, durch Wasseraustritt aus mehreren bezw. vielen Mol. $\text{Sn}(\text{OH})_4$ entstanden: Oligo- u. Polyorthozinnsäuren; hierzu gehören auch die in HCl l. Zinnsäuren. III. b-Zinnsäuren aus Verb. der vorigen Gruppe durch innermolekulare Anhydrierung entstanden: Zinnsäuren unl. in HCl , aber durch HCl in wasserl. Chloride überführbar (*Polyatannylchloride*).

Zur Unterscheidung der einzelnen Säuren eignet sich am besten die HCl -Konz., bei der ein Stannihydroxyd als Sn-Base gel. oder in eine wasserl. Verb. überführt wird. I. *Monozinnsäure* aus Pinksalz + NH_4Cl + NH_3 oder aus α -Stannat + CO_2 (in der Kälte), rasch gewaschen, ll. in k. 1%ig. u. konz. HNO_3 , in 20%ig. H_2SO_4 . Geht beim Stehen unter W. rasch in α_1 -Zinnsäure über, wahrscheinlich eine *Oligoorthozinnsäure*, l. in 2%ig. HCl bei 50° in 1 Stde., in der Kälte in einem Tag, sofort in 3%ig. HCl bei 50° , l. in w. 0,5%ig. KOH , gute Präparate l. in 0,05%ig. KOH u. sehr verd. NH_4OH . α_1 -Zinnsäure, hochdispers, bildet Farblacke mit Krystallviolett u. Alizarinrot S. Darst. 100 g Pinksalz in 1 l W. versetzt mit 500 ccm einer 20 g NH_3 + 65 g NH_4Cl enthaltenden Lsg.; gelartig erstarrende Lsg. $\frac{1}{2}$ Stde. rühren, mit viel W. verd. u. dekantieren (ca. 8mal), bis 5 ccm des Nd. nach Kochen mit HNO_3 Cl-frei sind. α_1 -Zinnsäure. Darst. durch 3—4 std. Eintragen von 20 g zerkleinerter Zinngranalien in 450 ccm HNO_3 (D. 1,2) unter Rühren (Erwärmung verhüten), Lsg. auf 3 l verd., dekantieren; weniger feindispers als vorige, l. in denselben Konz. wie vorige, aber langsamer, bildet keine Farblacke. — α_2 -Zinnsäuren sind erst in 3—5%ig. HCl l. — α_2 -Zinnsäure aus SnCl_4 + verd. NH_4OH bei 15° , l. in 3%ig. HCl , durch sehr verd. NH_4OH peptisiert. — α_3 -Zinnsäure aus Sn + HNO_3 (D. 1,4) bei -10° , l. in 4%ig. HCl . — *Poly-zinnsäure*: durch Eintragen kleiner Zinngranalien (10 g) in 50 ccm HNO_3 (D. 1,4), ohne die Erhöhung der Temp. zu verhindern, nach 2 Stdn. weiße M. mit einigen ltr. W. versetzen, mit viel W. dekantieren; grobpulverig, l. erst in 37%ig. HCl , in 0,5% KOH ; kolloidal l. in 0,1%ig. KOH , unl. in verd. NH_4OH , unter W. ent-

steht nach einigen Wochen b-Säure. — *b*₁-Zinnsäure: 20 g Sn-Granalien im Laufe 1 Stde. in 225 ccm sd. HNO₃ (D. 1,4) eintragen, $\frac{1}{4}$ Stde. kochen, nach Erkalten 3 l W. zugeben, dekantieren, bis keine HNO₃ mehr nachweisbar; unl. in HCl, nach Behandeln mit 10%ig. HCl l. beim verd. mit W., l. in 0,5–0,05%ig. KOH, durch verd. NH₄OH peptisiert, keine Farblackb.; entspricht der *Metazinnsäure* von BERZELIUS. — *b*₂-Zinnsäure: durch Einleiten von CO₂ in 1500 ccm 5%ig. Präparier salzlg. bei 70° unter Rühren (6 Stdn.), nach Erkalten mit 6 l W. verd., dekantieren; derber, körniger, weißer Nd.; nach 1 std. Behandeln mit k. 37%ig. HCl l. auf Zusatz von W., nach 14 tägiger Einw. der HCl als Stannisalz gel.; unl. in Alkalien; Farblack mit Krystallviolett, nicht mit sauren Farbstoffen. — Alle diese Zinnsäuren behalten die Löslichkeitseigenschaften der Suspensionen nur nach rascher Lufttrocknung. Über P₂O₅ im Hochvakuum oder beim Erhitzen der lufttrocknen Verb. auf 150° erfolgen chem. Umwandlungen unter Verlust der ursprünglichen Löslichkeit, wobei etwa Präparate der *b*₂-Zinnsäure entstehen. Entwässerungsverss. mit dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 149; C. 1923. I. 638) beschriebenen App. ergaben die Existenz bestimmter u. verschiedener Hydrate (Kurven für *a*₁- u. *b*₂-Säure im Original), die von gewöhnlicher Temp. bis zum Kp. des W. u. anderer, die um 150° beständig waren. Aus den Trocknungskurven ist zu ersehen, daß die anfangs lufttrocknen, wasserreicheren Verb. im warmen trockenen Gasstrom wasserärmer werden, als die anfangs exsiccator-trockenen Säuren bei derselben Temp., was zur Annahme chem. Umwandlungen beim Trocknen zwingt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 63–72. München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) HABERLAND.

Robert Fricke, *Zur Theorie der Liesegangschen „rhythmischen“ Fällungen.* (Mit einigen Versuchen von H. Kleebeck u. E. Frieling.) Eine eingehende qualitative Erörterung des Gegenstandes unter besonderer Berücksichtigung der von den Fällungen hervorgerufenen Konz.-Änderungen. Eine Versuchsreihe bei verschiedenen Konz. der beteiligten Stoffe, die Ag₂Cr₂O₇, PbCr₂O₇, TiJ, Cu₂Fe(CN)₆ betraf; eine 0,1%ig. Pb(COOCH₃)₂-Lsg. u. 0,5% K₂Cr₂O₇-Lsg. geben in einem wagerechten Röhrchen (bis zu 2 mm lichter Weite) Ringe in Abwesenheit von Gelatine. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 41–64. 1923. Münster i. W.) BIKERMAN.

C. K. Jabczynski, *Die rhythmische Niederschlagsbildung. Die Liesegangschen Ringe.* Eine unter alleiniger Berücksichtigung der Diffusionsgeschwindigkeit u. unter Voraussetzung eines geradlinigen Konz.-Gefälles durchgeführte Berechnung für die rhythm. Fällung auf einer ebenen Platte zeigt, daß der Ausdruck:

$$(r_2^3 - r_1^3) / (t_2 - t_1) = A$$

in einem Ringsystem konstant ist; empir. wurde noch die Konstanz des Verhältnisses $(r_3^3 - r_2^3) / (r_2^3 - r_1^3) = B$ gefunden. — Vf. ließ eine aus 20 Voll. einer 5%ig. Gelatinelsg. u. 1 Vol. gesätt. K₂Cr₂O₇-Lsg. zusammengestellte Mischung zwischen zwei parallelen, wagerecht hängenden Glasplatten erstarren u. setzte auf ein 7 mm breites Loch in der oberen Platte einige Tropfen einer 50%ig. AgNO₃-Lsg. auf. Die Abstände zwischen entstehenden Ringen wurden u. Mk. gemessen; A u. B erwiesen sich als vorzüglich konstant. — Die Ostwaldsche Theorie des metastabilen Zustandes erfordert eine plötzliche Niederschlagsb.; die mit Frl. Klein ausgeführten Verss. ergaben aber, daß die sich durch Trübung offenbarende Niederschlagsbildung bei raschem Versetzen der Gelatinebichromat. u. der AgNO₃-Lsg. ganz allmählich erfolgt. Die Geschwindigkeit der Fällung hat bei mittleren AgNO₃-Konz. ein Minimum (bei 0,028-n. AgNO₃, wenn die K₂Cr₂O₇-Lsg. 0,025-n. ist.) Deshalb schlägt Vf. eine neue Erklärung vor. Vor einem schon gebildeten Ring spielen sich zwei Vorgänge ab: die Keimbabscheidung u. das Wachstum größerer Körnchen auf Kosten der kleineren. In der Nähe des verhältnismäßig grobkörnigen Ringes verläuft der zweite Prozeß ausschließlich zugunsten des Ringes; nur in einiger Entfernung davon, wo der Abstand zwischen zwei Keimen kleiner als ihr

Abstand vom Ring ist, können auch größere Keime zu einem sichtbaren Nd. wachsen. Der Abstand zweier Nachbarkeime ist um so größer, je geringer die AgNO_3 -Konz. ist, was die Zunahme der Ringabstände erklärt. — Die Jahresringe der Bäume liefern keine konstanten A u. B , sind also mit den Liesegangschen Ringen nicht wesensgleich. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1591—1602. 1923. Warschau, Univ.)

BIKERMAN.

H. Devaux, *Wieviel Schmutz ist nötig, um die Benetzbarkeit einer Oberfläche zu ändern.* Als fester Stoff wurde Glas benutzt, als Fl. das W.; als Kennzeichen der Benetzbarkeit diente die Erhaltung eines ununterbrochenen Wasserhäutchens auf einem Glasstab. Ein Tropfen einer 0,02%ig. Lsg. des *Tripalmitins* in Bzn. hebt die Benetzbarkeit von 25 qcm Glas auf, was einer monomolekularen Schicht des *Tripalmitins* auf dem Glas entspricht. Eine Lsg. in CCl_4 ist noch wirksamer: es genügen $2 \cdot 10^{-8}$ g *Tripalmitin* (0,01%ig — 0,002% Lsg.) auf 1 qcm, um das Glas unbenetzbar zu machen; eine solche Schicht soll von Moll. erzeugt werden, die voneinander im Abstände von 2—3 Moleküldurchmessern liegen. Die gerade noch wirksame D. für das *Olivöl* beträgt $3 \cdot 10^{-8}$ g/qcm, also auch dreimal kleiner, als die D. einer monomolekularen Schicht. Die Verss. mit dem Öl sind nur an vorerst erwärmten Glasstäben möglich, weil das Öl am feuchten Glas nicht haftet. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 293—309. 1923.)

BIKERMAN.

D. Reichinstein, *Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionsisotherme.* (Unter teilweiser Mitarbeit von P. Bernays.) Mit Hilfe des Verdrängungsprinzips (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 102. 209; C. 1923. I. 184) ermitteln Vf. die Abhängigkeit der Konz. eines Körpers im Adsorptionsraum (x) von der Konz. im Außenraum (z):

$$dx/dz = l_1/(l_1 s + l_2 z + l_3 z),$$

worin s u. ϑ die Konz. übriger Stoffe im Außenraume bedeuten, l sind die Verteilungskoeffizienten. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 119—35. 1923. Privatlab. Berlin-Charlottenburg.)

BIKERMAN.

Karl F. Herzfeld, *Zur kinetischen Theorie des Gibbschen Satzes über Adsorption.* Mit Hilfe einiger vereinfachenden Annahmen findet Vf., daß jedes im Überschub in der Grenzschicht befindliche gel. Mol. die Oberflächenspannung um kT erniedrigt, u. daß es für die mögliche Erhöhung der Oberflächenspannung in Lsgg. eine obere Grenze gibt: eine molare wss. Lsg. soll eine nicht mehr als um 2,5 erg/qcm die Oberflächenspannung des W. übersteigende Oberflächenspannung haben, wenn die Dicke der Grenzschicht 10^{-7} cm beträgt. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 74—80. 1923. München, Akad. d. Wiss.)

BIKERMAN.

G. Bakker, *Zur Theorie der Capillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 104. 10; C. 1923. III. 1123.) Verss., die Dicke der Capillarschicht ζ in Funktion des Wirkungsradius, der Oberflächenspannung H , der Kohäsion a , der D.D. usw. zu bestimmen. Es seien folgende Ergebnisse hervorgehoben: 1. $\zeta = 16H/a(D_1 - D_2)^2$, worin D_1 die D. der Fl., D_2 die D. des Dampfes bezeichnet. 2. Die Zahl der Molekülschichten in der Capillarschicht ist ca. 2,8. 3. Die Krümmung ändert die ζ nur unbedeutend. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 97—110. 1923.)

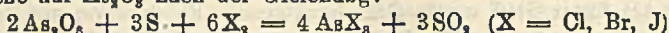
BIKERMAN.

Fritz König, *Zur Temperaturabhängigkeit der Viscosität.* Vf. hat die nach den Formeln von VOGEL (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 561; C. 1922. I. 667), von SCHWEDHELM (Chem.-Ztg. 45. 41; C. 1921. II. 617) und VAN AUBEL (C. r. de l'Acad. des sciences 173. 384; C. 1922. III. 96) berechnete Abhängigkeit der Viscosität von der Temp. mit bei Mineralölen gemessenen Werten verglichen. Es ergibt sich die Genauigkeit der Formel VOGELS. Die Unsicherheit durch Extrapolation wird durch Differentiation der Formel beseitigt. Das VOGELSche Gesetz gilt nicht für Lsgg. Vf. gibt eine Tabelle über die Viscosität von *Sulfitablauge*. Zur graph. Darst. emp-

fehlt Vf. logarithm. getoilttes Papier [Bezugsquelle Gebr. WICHMANN, Berlin NW, Karlstr.]. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 8—10. Öventrop [Westf.], Zellstoffabrik Wildshausen.)

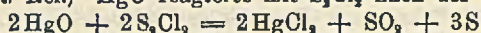
B. Anorganische Chemie.

Giuseppe Oddo und Ugo Giachery, Darstellung der wasserfreien Halogenide. (Vgl. ODDO u. SERRA, Gazz. chim. ital. 29. II. 355 [1899].) Vf. haben durch Einwirkung der Halogene auf As_2O_3 nach der Gleichung:



wasserfreies As^{III} -Halogenid erhalten. — *Arsenrichlorid*, $AsCl_3$, bildete sich, als durch ein geschmolzenes Gemenge von As_2O_3 u. S im Kolben mit Rückflußkühler Cl geleitet wurde, nach 3 Stdn. u. konnte durch fraktionierte Dest. bei 131—132° gereinigt werden; Ausbeute 68%. Wurde jedoch der Vers. im Verbrennungsrohr ausgeführt, so destillierte in das gebildete $AsCl_3$ gleichzeitig viel SCl_2 , das sich auch durch fraktionierte Dest. nur unvollständig beseitigen ließ. — *Arsentribromid*, $AsBr_3$, durch 7-std. Erhitzen von As_2O_3 , S u. Br auf dem Wasserbade u. nachfolgende Krystallisation; Ausbeute 70%. — *Arsenrijodid*, AsI_3 , aus As_2O_3 , S u. J (200°, 14 Stdn.) theoret. Ausbeute. (Gazz. chim. ital. 53. 56—63. 1923. Palermo.) D.

Giuseppe Oddo und Ugo Giachery, Wirkung des Mercurioxyds auf Schwefelchlorür. (Vgl. vorst. Ref.) HgO reagierte mit S_2Cl_2 nach der Gleichung:



so heftig, daß es nur in kleinen Mengen zu S_2Cl_2 gesetzt werden konnte. Die erhaltene Paste wurde bis zur völligen SO_2 -Vertreibung ca. 41 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt u. mit h. W. mehrmals ausgezogen. Daraus krystallisierte $HgCl_2$ in fast theoret. Ausbeute. (Gazz. chim. ital. 53. 63—64. 1923. Palermo.) DEHN.

P. Smelle, Der Dampfdruck von Arsenoxyd. Der Dampfdruck von As_2O_3 wurde bei Temp. zwischen 60 u. 150° gemessen. Dazu wurden an der von SCHWERS (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 39. T. 33; C. 1920. I. 792) beschriebenen Apparatur einige Änderungen vorgenommen, um das mechan. Mitreißen der H_2SO_4 , welche als Lösungsm. diente, zu verhindern. — Die Genauigkeit verschiedener Methoden zur Best. von As_2O_3 wurde geprüft. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 466—68. 1923. Edinburg, Univ.) JO.

J. Knop, Über das gravimetrische Verhältnis von Antimon zu Antimontrioxyd. (Vgl. S. 365.) Die Überführung des Sb in Sb_2O_3 führt in guter Übereinstimmung mit der bei der Titration mit Permanganat u. mit Bichromat gefundenen Zahl zum At.-Gew. 122,04 (auf Vakuum reduziert 121,94). (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 181—188. 1923. Brünn, Hochsch. f. Bodenkultur.) JUNG.

Horace L. Wells, Über ein Cäsiumcuprimercurtripelchlorid, $Cs_2CuHgCl_6$; die Unmöglichkeit, Cs-, Cu-, Cd- oder Cs-, Cu-, Zn-Chloride darzustellen; und die verschieden komplexe Natur gewisser Tripelsalze. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 417. C. 1922. III. 1035.) Versucht wird, die dem ungewöhnlich hoch komplexen, aber vorzüglich krystallisierenden Salz von BONDORFF (Pogg. Ann. 33. 83. [1834]) $K_2CuHg_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ entsprechende Cs-Verb. herzustellen. Es gelingt dies nicht, dagegen erhält man das Tripelsalz $Cs_2CuHgCl_6$ durch Lösen berechneter Mengen $CsCl$, $CuCl_2$ und $HgCl_2$ in 22% ig. HCl und Eindampfen auf dem Wasserbad in Form auffällig stark di- oder pleochroit., schwarzer Wüfel, die senkrecht zu den Würfelflächen undurchsichtig, in andern Richtungen aber durchsichtig sind. Krystallbruchstücke sind braunrot, in einem Fall wurde der Körper auch in kleinen glänzenden Krystallen erhalten. Er ist aus 22% HCl umkrystallisierbar. Aus neutraler und schwach salzsaurer Lsg. wurde stets nur das Doppelsalz $Cs[HgCl_2]$ (1. in 70,0 Teilen W. 17°) in kleinen Prismen erhalten. — Ferner gelang es nicht trotz Verwendung starker HCl (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 315.

C. 1922. III. 239.), das Hg durch Cd oder Zn zu ersetzen. — Vergleicht man die Tripelsalze des Cs mit den entsprechenden der leichteren Alkalien, so erscheinen die letzteren zunächst komplizierter, verdreifacht man aber die Formeln der Cs-Salze, so zeigt die Zusammenstellung, daß sie vom W. abgesehen lediglich 2CuCl_2 bzw. 1AgCl weniger enthalten als die Cs-Salze. Es scheint, daß der ausgesprochen positive Charakter des Alkalimetalls hier die Anlagerungsfähigkeit begünstigt, eine Beziehung, die jedoch schon für Tripelnitrite u. -rhodanide nicht mehr gilt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 6. 521—525. 1923. New Haven, Conn.) REI.

Oliver C. Ralston, *Wasserfreies Aluminiumchlorid*. Vf. gibt einen Überblick über die Methoden zur Darst. u. die Eigenschaften von wasserfreiem AlCl_3 u. seine Verwendung besonders in der organ. Chemie. (Chem. News 127. 246—48. 1923.) JOSEPHY.

F. Zambonini und G. Carobbi, *Über Doppelcarbonate des Natriums und der Metalle der Cerguppe*. (Vgl. R. J. MEYER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 41. 97; C. 1904. II. 939.) Im Gegensatz zum K u. NH_4 waren von R. J. MEYER (l. c.) u. W. HILLER scharf definierte Doppelcarbonate des Na mit La, Ce, Cr u. Nd nicht erhalten, auch die ungefähre Zus. beider Doppelsalzreihen war verschieden. Die Vf. erhalten glatt Salze, die u. Mk. gut kristallisiert sind. — Nitrate von La, Ce, Pr, Nd u. Sa werden mit kalt gesätt. Na_2CO_3 -Lsgg. versetzt: Die voluminösen Ndd. nehmen rasch an Vol. ab, sie werden abgesaugt u. sukzessiv mit immer verdünnteren Na_2CO_3 -Lsgg. gewaschen. Bei 25° lufttrockene Salze werden analysiert; etwa die Hälfte des W. entweicht schon über CaCl_2 , der Rest bis auf 0,4 bis 1,4% bei 110 — 120° . Die Zus. entspricht der Formel $\text{R}'''(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, wie MEYER sie für die K-Doppelcarbonate gefunden hatte, während CLEVE 1885 ein Doppelsalz $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ beschrieb, das vielleicht außer dem Dodekahydrat existiert. Von Y ist ein Salz $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bekannt. Es scheint sich um wahre Komplexsalze zu handeln, die die Formel $\text{R}'''(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ haben. Das Aussehen der mikr. Krystalle ist beim La- u. beim Ce-Salz etwas verschieden, wenn man die Ndd. schnell absaugt oder wenn man sie längere Zeit mit der Lsg. in Berührung läßt. Das schwach grünliche Doppelsalz des Pr zeigt schon makroskop. Krystallexarakter. Das Nd-Doppelsalz hat eine schwach lila Färbung; es ist im Gegensatz zu R. J. MEYERS Angabe im Überschuß des Fällungsmittels swl. Das Sm-Doppelsalz ist ganz schwach gelblich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 125—31. 1923. Neapel, Univ.) W. A. ROTH.

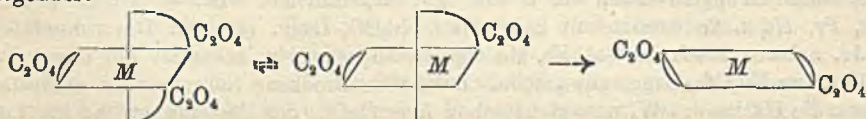
George Hevesy und Valdemar Thal Jantzen, *Der Hafniumgehalt von Zirkonkerzen*. Vf. bestimmen den Hafniumgehalt von Zr-Mineralien verschiedener Zus. durch Zumischen einer bestimmten Menge Ta u. Vergleich der relativen Intensität der Ta- u. Hf-Linien im Röntgenstrahlenspektrum. Zr-freie Th-Mineralien enthalten keine Spur Hf, ebensowenig Ti-Mineralien. — Die Radioaktivität der Zr-Mineralien ist ungefähr proportional deren Hf-Gehalt. — Der Hf-Gehalt der Erdkruste liegt wahrscheinlich zwischen $\frac{1}{100000}$ u. $\frac{1}{800000}$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3218—23. 1923. Kopenhagen, Univ.) BEHRLE.

George Joseph Burrows und George Walker, *Die Dissoziation gewisser Oxalatosalze*. (Vgl. BURROWS u. TURNER, Proc. Royal Soc., N. S. W. 55. 263 [1921].) Wurden die Na-Salze von Chromi-, Aluminium- u. Ferrioxalsäure aus $\text{NaH}(\text{CO}_3)_2$ u. den entsprechenden Hydroxyden dargestellt, so enthielten sie stets wechselnde Mengen von $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$. Rein wurden sie gewonnen durch Überführung in die wl. Ba-Salze u. Fällung mit Na_2SO_4 . Die Analyse ergab einen Gehalt von 5 Mol. Krystallw., im Gegensatz zu den Beobachtungen von ROSENHEIM (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 11. 175 [1896]) u. anderen. Es kommt ihnen die Formel $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu. Dargestellt wurden ferner $\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ aus dem Na-Salz u. BaCl_2 , feine violette Nadeln u. $\text{BaNH}_4\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus dem vorigen

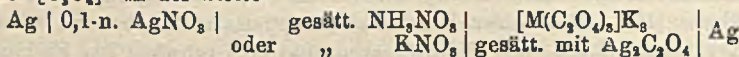
u. der berechneten Menge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Nadeln, in Farbe u. Löslichkeit zwischen dem reinen Ba- u. dem reinen NH_4 -Salz. $\text{Na}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in farblosen Nadeln. Bzgl. der Leitfähigkeit von $\text{Na}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, Na- u. NH_4 -Chromioxalat, Na-, K- u. NH_4 -Ferrioxalat siehe Tabelle im Original. — Aus kryoskop. Bestat. an Na- u. NH_4 -Chromioxalat, Na-, K- u. NH_4 -Ferrioxalat u. Na-Aluminiumoxalat geht hervor, daß diese Salze in mindestens 0,1-n. Lsg. 4 Ionen bilden gemäß $\text{R}_3\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 3\text{R}^+ + [\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. In größerer Verd. entstehen mehr Ionen, entweder infolge von Dissoziation des Komplexes oder Hydrolyse in 3ROH u. $\text{H}_3[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Da die Resultate für die NH_4 -Salze höher sind als für die Na- u. K-Salze, ist das letztere wahrscheinlicher. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2738—42. 1923. Sydney, Univ.)

HERTER.

William Thomas und Ronald Fraser, *Anorganische Komplexsalze*. Teil III. *Racemisation und die Stabilität von komplexen Ionen*. (II. vgl. THOMAS, Journ. Chem. Soc. London 123. 617; C. 1923. III. 737.) Wenn die in einer früheren Arbeit (RIDEAL u. THOMAS, Journ. Chem. Soc. London 121. 196; C. 1922. III. 665) geäußerte Ansicht, daß die Autoracemisation von Komplexsalzen $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$ auf sekundärer Ionisation beruht, richtig ist, so wäre der Mechanismus etwa folgender:



In dem letzten $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ -Ion liegen die beiden Oxalsäurereste in einer Ebene, bei der Rückbildung des Komplexes wird also ebensoviel d-Verb. wie l-Verb. entstehen. Zur Prüfung der Theorie wurden die komplexen K-Oxalate von Co^{III} , Fe^{III} u. Cr^{III} untersucht. Am stabilsten war $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, am schnellsten trat die Racemisation bei $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$ ein. Die abdissoziierte Oxalsäure wurde wie folgt bestimmt: Nach der Ermittlung des Löslichkeitsprod. von $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($7,44 \times 10^{-12}$) konnte die $[\text{C}_2\text{O}_4]^-$ in der Kette:



potentiomet. gemessen werden, wobei die Komplexsalze in Konz. von $1/10$ -n. bis $1/80$ -n. angewandt wurden. Am kleinsten war $[\text{C}_2\text{O}_4]^-$ beim Co-Salz, am größten beim Cr-Salz, wie nach der größeren Stabilität der Co-Verb. zu erwarten war. Daß sich das Fe-Salz trotz der geringeren $[\text{C}_2\text{O}_4]^-$ schneller racemisiert als das Cr-Salz, wird durch den leichten Übergang in Komplexe mit Fe^{II} erklärt. Infolge dieser Umwandlung war es hier sowie beim Co-Salz, das dieselbe Neigung zeigt, schwer, übereinstimmende Werte für die EK. u. damit für die Dissoziation zu bekommen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2973—76. 1923. Aberdeen, Univ.)

HERTER.

Escher, *Mitreißen des Poloniums mit Wismuthydroxyd in natriumalkalischer Lösung*. Fällt man eine saure Lsg. von Bi u. Po mit einem Überschuß von NaOH, so verteilt sich das Po zwischen der festen u. der fl. Phase. Quantitative Verss. ergaben, daß der Verteilung des Po eine Funktion der Anzahl der Bi- u. Na-Moleküle in einem bestimmten Vol. der Mischung ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 172—73. 1923.)

BEHELE.

L. Wertenstein und H. Dobrowolska, *Diffusion radioaktiver Elemente in Metallen*. Ist eine radioakt. Schicht auf eine Seite einer Metallplatte aufgetragen, die genügend dick ist, um die ganze Strahlung der Schicht aufzufangen, so leuchtet ein hinter der Platte befindlicher fluoreszierender Schirm nicht auf; die Diffusion der radioakt. Substanz verkürzt allmählich ihren Abstand vom Schirm, welcher zu fluoreszieren beginnt; durch Einschaltung von Al-Bleichen kann man die Fluoreszenz zum Stillstand bringen; die Dicke des Al läßt die von den radioakt. Teilchen

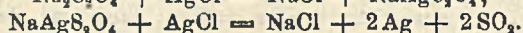
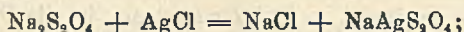
zurückgelegte Strecke ermitteln. — Bei Zimmertemp. ist die Diffusion so langsam, daß alle Verss. bei 470° ausgeführt werden mußten; dabei war als ratsam gefunden, die aktivierte Seite der Platte mit einer zweiten ähnlichen, aber unaktivierten Platte zu bedecken, um das Sublimieren des radioakt. Nd. zu verhindern. Es wurden $RaB + C$ u. P_0 auf Au (12,15 μ —8,85 μ dick), Pt (12 μ —8 μ) u. Ag (21 μ) aufgeschichtet. Die Diffusionskonstanten des $RaB + C$ sind: im Ag $3,8 \cdot 10^{-7}$ qcm/Tag, im Au $8,2 \cdot 10^{-7}$, im Pt $3,4 \cdot 10^{-7}$. Sie wachsen mit der Zahl eingeschalteter Al-Schirme, haben also keine unmittelbare theoret. Bedeutung, die Größenordnung derselben ist aber sichergestellt. — Eine schwache Scintillation wurde stets beobachtet, auch wenn die adsorbierende Metalldicke größer als die Reichweite ist; das Verhältnis der durchdringenden Teilchen zur Gesamtzahl der emittierten beträgt ca. 10^{-6} — 10^{-5} . (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 324—32. 1923. Warschau, Ges. d. Wissenschaften.)

BIKERMAN.

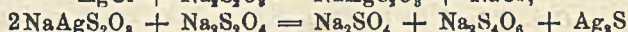
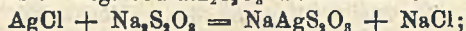
A. P. H. Trivelli, *Der Einfluß des Silberjodids auf die Empfindlichkeit des Silberbromids gegen Licht*. Vf. sucht die Tatsache, daß ein Zusatz von etwa 5% AgJ zu AgBr die Lichtempfindlichkeit des letzteren beträchtlich erhöht, durch die Annahme zu erklären, daß das AgJ zwischen den Atomen des krystallin. AgBr eine gewisse Spannung erzeugt u. die größere Lichtempfindlichkeit der dabei hervorgerufenen Lockerung der Bindung zwischen den Ag- u. Br-Atomen zugeschrieben wird. Vf. gibt die von Wisley gemessenen Gitterabstände in Krystallen homogener Gemische verschiedener Zus. wieder, welche jedoch die größere Entfernung der Ag- u. Br-Atome u. das Maximum der Empfindlichkeit bei Ggw. von 5% AgJ nicht quantitativ zeigen. Bei einem Gehalt von 20% AgBr krystallisiert das homogene Gemisch kub. wie AgBr, bei einem Gehalt von 40% AgJ regulär oder hexagonal wie AgJ. Auffallend ist die Elastizität der kub. Struktur im Vergleich zur großen Festigkeit der tetraedrischen des Diamanten u. die Veränderlichkeit der Empfindlichkeit des Bromids u. Jodidbromids, während die Empfindlichkeit des reinen AgJ sich kaum ändert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 714—17. 1923. Rochester [N. Y.] Untersuchungslab. der Eastman Kodak Co.)

JOSEPHY.

J. B. Firth und J. Higson, *Die Einwirkung einer wässrigen Lösung von Natriumhyposulfit (Hydrosulfit) auf Silberchlorid. Die Wiedergewinnung von Silber aus Silberchloridrückständen*. Die Einw. von $Na_2S_2O_4$ -Lsg. auf festes AgCl, auf eine Lsg. von AgCl in $Na_2S_2O_3$ u. auf eine Lsg. von AgCl in NH_4OH wird experimentell untersucht. 6 g reines, getrocknetes AgCl wurden mit 100 ccm $Na_2S_2O_4$ -Lsg. wechselnder Konz. (von 2—24 g $Na_2S_2O_4$ auf 100 ccm Lsg.) übergossen u. die Rk. im Verlauf von 24 Stdn. bei Temp. zwischen 18 u. 80° untersucht. Die Rk. verläuft sehr langsam. In keinem Fall wird eine vollständige Zers. des AgCl erreicht. Das Maximum der Geschwindigkeit der Rk. wird bei 50° bei einer Konz. von 24 g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm Lsg. gefunden. Der Bodenkörper bestand aus 10% unzersetztem AgCl, 74,5% metall. Ag u. 15,5% Ag_2S . Bei Konz. bis zu 6 g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm Lsg. liegt das Maximum der Rk. bei 35°. Bei den niederen $Na_2S_2O_4$ -Konz. enthält der Rückstand mehr Ag_2S , bei höheren mehr metall. Ag. Reines metall. Ag ohne Ag_2S wurde bei diesen Verss. nicht erhalten. — Bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$ auf eine Lsg. von 6 g AgCl in 50 ccm h. $Na_2S_2O_3$ -Lsg., welche 17,5 g festes $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ enthielt, ergab sich, daß nach 30 Min. das AgCl quantitativ durch 6 g $Na_2S_2O_4$ als Ag_2S gefällt war, bei dessen Schmelzen ein Kügelchen von metall. Ag erhalten wurde. — Aus ammoniakal. Lsg. wird Ag durch $Na_2S_2O_4$ quantitativ in pulveriger Form sowohl aus AgCl, als auch aus $AgNO_3$ wiedergewonnen, u. zwar sind bei Anwendung von 6 g AgCl auch 6 g $Na_2S_2O_4$ erforderlich. Für die Rkk. werden Gleichungen aufgestellt. Die Red. zu metall. Ag wird dargestellt durch $Na_2S_2O_4 + 2AgCl = 2NaCl + 2Ag + 2SO_2$, oder die Rk. geht über ein Zwischenprod. nach:



Für die B. des Sulfids in Lsg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ werden die Gleichungen:



aufgestellt. Die Fällung aus Thiosulfatlsg. u. ammoniakal. Lsg. mit Hyposulfit kann zur Wiedergewinnung des Ag aus Rückständen Verwendung finden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 427—29. Nottingham, Univ. College.) JOSEPHY.

L. Losana, *Über die Zusammensetzung der Kupferhydroxyde*. Vf. zeigt, wie verschiedene Mengen $\text{W. CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgeben kann; in Fll. wandelt es sich in Hydrate um, die auf 1 Mol. H_2O 3, 4 u. 8 Moll. CuO enthalten; in trockenem Zustande kann es in Hydrate verwandelt werden, die auf 1 Mol. H_2O außer 3, 4 oder 8 auch noch 6 Moll. CuO besitzen können. Heptacuprihydrate (vgl. SABATIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 102 [1897]) wurden nicht erhalten. — Verh. in Fll.: Reines $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ färbte sich in KOH -Lsgg. bei 13° am schnellsten in $1\frac{1}{2}\%$ Lsg. braun, während Zusätze von CuCO_3 u. CuSO_4 die Umwandlung aufhielten; es bildete sich schließlich (nach 120 Tagen) $4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. In reinem W wandelte sich $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (nach 120 Tagen) in $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, beim Kochen in $8\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (nach 42 Tagen) um. Ähnliche Ergebnisse erhielt man in A., Propylalkohol u. Glycerin. Messungen der elektromotor. Kräfte im System $\text{Hg} - \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} \mid \frac{1}{10} \text{n KOH} \mid \text{Cu} - \text{Hg}$ bei den verschiedensten Temp. zeigten, daß $4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ direkt in $8\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ überging. Dilatometr. Messungen hatten kein wesentliches Ergebnis. — Verh. des trockenen Oxyds: Reines trockenes $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei gewöhnlicher Temp. ziemlich beständig; $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\%$ CuCO_3 oder CuSO_4 war nach 180 Tagen ganz unverändert, $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,3\%$ KOH war dagegen unter Braunfärbung in $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergegangen. Beim Erwärmen ging reines $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 35° in $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 100° in $4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 130° in $6\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. bei 230° in $8\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ über, das bei 380° weitere Mengen H_2O , den Rest jedoch erst bei Rotglut verlor; beim Erwärmen von $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\%$ KOH erhielt Vf. dieselben Stufen von Hydroxyden bei schon geringeren Temp. Dampfensmessungen mit dem reinen $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ führten zu demselben Ergebnis. Der Prozeß der Wasserabgabe war irreversibel. (Gazz. chim. ital. 53. 75—88. 1923. Turin.) DEHN.

Kathleen E. Bingham und John L. Haughton, *Die Konstitution einiger Legierungen von Aluminium mit Kupfer und Nickel*. (Journ. Inst. Metals 29. 71 bis 118. 1923. — C. 1924. I. 150.) BEHRLE.

Paul Pascal, *Über die Konstitution und die Bildung der Metalloxyde und -hydroxyde*. Die diamagnet. Exaltation von W . u. Metalloxyden steht im Gegensatz zu der Regelmäßigkeit bei den Hydroxyden; bei diesen erhält man die molekulare Suszeptibilität durch Addition der atomaren des Metalles in seinen Salzen u. des Anteils der OH -Radikale, wie er in den Alkoholen erscheint. Dadurch wird die magnet. Analyse ein sicheres Mittel zur Unterscheidung von Hydratations- u. Konstitutionswasser, das gestattet, die Zers. der Hydroxyde durch Hitze oder die umgekehrte Wrkg. zwischen wasserfreien Oxyden u. W . zu verfolgen. Nur ein- u. zweiwertige Metalle können beständige Hydroxyde liefern. Nimmt man als Abscisse das Verhältnis e von zusetztem oder gebundenem W . zum wasserfreien Oxyd u. als Ordinaten die spezif. Suszeptibilitäten X_s des Systems, so wird ein Gemisch von Oxyd u. W . durch einen Punkt einer Geraden gegeben, welche die Punkte für W . u. Oxyd verbindet, ein Gemisch von W . u. Hydroxyd durch eine zweite Gerade, ein Gemisch von Oxyd u. unzers. Hydroxyd durch eine dritte. Das Innere des von den 3 Geraden gebildeten Dreiecks (Figur im Original) wird dann einem Gemisch von Oxyd, Hydroxyd d. durch Adsorption oder Aufsaugung zurückgehaltenem W . entsprechen. — Die Verhältnisse werden erläutert an: *Cadmiumhydroxyd*, das

durch Wärme in ein Gemisch von Oxyd u. Hydroxyd zerfällt u. dann durch Aufnahme von W. kein Hydroxyd zurückbildet; *Magnesiumhydroxyd*, bei dem die Dehydrierung umkehrbar ist; *Zinkhydroxyd*, bei dem ein Teil des bei der Zers. entstandenen W. im wasserfreien Oxyd zurückgehalten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 765—68. 1923.)

SPIEGEL.

Linus Pauling, *Die Kristallstruktur von Magnesiumstannid*. Aus Laue- u. Spektralaufnahmen geht hervor, daß Mg_2Sn , dargestellt durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter einem Gemisch von KCl u. MgCl, im Flußspattyp I' (flächenzentriertes kub. Gitter) kristallisiert. Der geringste Abstand von Mg- u. Sn-Atomen beträgt $2,94 \pm 0,01 \text{ \AA.}$; $d_{100} = 6,78 \pm 0,02 \text{ \AA.}$ — Laueaufnahmen von $NaCd_2$ (Darst. vgl. KURNAKOW, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 23. 459; C. 1900. II. 24) senkrecht zu (111) zeigen eine dreizählige Symmetrieachse in drei Symmetrieebenen. Doch ist das Diagramm zu kompliziert, um eine Struktur daraus ableiten zu können. Es wird angenommen, daß komplexe Atomgruppen bestehen, wie sie KRAUS (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1557; C. 1908. I. 2132) für $NaPb_2$ in fl. NH_3 nachgewiesen hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2777—80. 1923. Pasadena, Cal.)

HERTER.

J. de la Puente, *Beitrag zur Untersuchung der Stannikkomplexe und der Hydrolyse des Zinnchlorids und der Chlorostannate*. Während vom Pt fast alle Stufen zwischen H_2PtCl_6 u. $H_2Pt(OH)_6$ bekannt sind, kennt man von dem „homöomeren“ Zinn nur das Anfangs- u. das Endglied. — Vf. untersucht $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (I.) bei 0° auf zeitliche Veränderungen der Leitfähigkeit in 1,5-n. 0,05-n. Lsg. u. findet fast konstantes Leitvermögen. Beim Zufügen von konz. NaOH zeigen die Leitfähigkeitskurven stets einen Knick, wenn das Verhältnis $4NaOH : 1SnCl_4$ ist; das gleiche gilt für die D. der Lsgg. unter NaOH-Zusatz bei 0°. In konz. Lsgg. existieren Gleichgewichte, die der vollständigen Hydrolyse entgegenarbeiten. Obiges Salz geht leicht in II. über, mit 4NaOH bildet es III. Auch wenn die Hydrolyse durch Verd. fortschreitet oder wenn man der Lsg. KCl zusetzt, müssen stets 4 NaOH gebraucht werden, um das letztgenannte Komplexsalz zu bilden. — Der Komplex, in

I.

II.

III.

IV.

V.

$[SnCl_4(H_2O)_2] + 3H_2O$ $[Sn(OH)_2]H_2$ $[SnCl_2(OH)_2]Na_2$ $[SnCl_2(OH)_4]H_2$ $[SnCl(OH)_6]K_2$

den pro Sn-Atom 2 Cl eintreten, muß stabiler sein als der mit 4 Cl. Vf. versucht die Komplexverb. (IV.) durch Auflösen von $Sn(OH)_4$ in HCl herzustellen. Frisch bei 0° aus $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ u. konz. NH_3 hergestellter Nd. löst sich in 4,5-n. HCl, so daß 2 HCl auf 1 $Sn(OH)_4$ verbraucht werden. — Eine 1%ig. Lsg. von K_2SnCl_6 ändert ihr Leitvermögen bei 0° kaum, bei 30° erheblich. Bei 0° bleibt die Lsg. mehrere Tage klar, bei 30° erscheint schon nach einigen Min. ein starker Nd. Auch hier zeigt die Kurve bei Zugabe von 4 NaOH auf 1 K_2SnCl_6 bei 0° einen Knick. Die Lsgg. sind vollkommen in KCl u. II. aufgespalten. Größere Mengen KCl verhindern die Aufspaltung. 1%ig. Lsgg. von K_2SnCl_6 in 1-n. KCl u. konzentrierteren Lsgg. benötigen 5 Mol. NaOH pro K_2SnCl_6 , um einen Wendepunkt in der Leitvermögenskurve zu erzeugen. Es muß sich also, sobald das Verhältnis $KCl : K_2SnCl_6 = 40 : 1$ u. größer ist, ein Salz vom Typus V. gebildet haben; das Salz selbst ist nicht zu erhalten. Bei Zufügung von 6 KOH pro K_2SnCl_6 ist keinerlei Diskontinuität zu bemerken. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 486—95. 1922. Barcelona, Univ.)

W. A. ROTH.

Arthur W. Gray, *Volumänderungen, die Lösung, chemische Verbindung und Kristallisation in Amalgamen begleiten*. (Journ. Inst. Metals 29. 139—89. 1923. — C. 1922. III. 816. 1923. I. 226. III. 1636.)

BEHRLE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Gerhard Kirsch, *Über den genetischen Zusammenhang zwischen Thor und Uran und über die Altersbestimmungen an radioaktiven Mineralien. Die Lebensdauer des Thoriums.* (Vgl. Naturwissenschaften 11. 372; C. 1923. III. 361.) Vf. vermutet, daß das Th u. die von ihm abstammende Zerfallsreihe letzten Endes vom U abstamme. Die Frage der Existenz einer Muttersubstanz des Th, aus dem es durch α -Strahlung gebildet würde, dem *Thoriumuran* (Th U), sucht Vf. auf Grund von Mineralanalysen zu beantworten, bei denen der Wert des Ra G-Gehaltes zuverlässig bekannt ist. Kritisch untersucht werden die Analysen vom *St. Joachimstaler Erz*, *Morogoroerz* u. *Bröggerit* (Moss.). Dieselben im Verein mit Betrachtungen über die Verbreitung der verschiedenen T- u. Th-Mineralen u. deren Alter führen Vf. zur Bestätigung seiner Ansicht vom radioaktiven Ursprung des Th. — Für das Alter des Th findet Vf.: $T = (1,65 \pm 0,05) \cdot 10^{10} a = 5,22 \cdot 10^{17} \text{ sec.}$ Unterss. über das Alter der *Thorite* aus Ceylon (560—600 u. 420—440 Millionen Jahre) u. anderen Gegenden ergeben ein sehr wechselndes Alter, welches meist bedeutend geringer ist als das der Formation, in der sie gefunden werden. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. Abt. IIa. 551—68. 1922. Inst. f. Radiumforschung.) ULMANN.

Thorolf Vogt, *Über die seltenen Erden im Yttrifluorit von Hundholmen. Antwort an Herrn P. Tschirwinsky.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung von TSCHIRWINSKY (vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 258), daß in diesem Yttrifluorit, besonders im weißen, sehr wenig Y_2O_3 enthalten sei. Durch röntgenometr. Analyse wird bewiesen (Tabelle im Original), daß Y sehr stark, Er stark, weniger stark Gd, Dy, Cp und Aldebaranium(?); schwach Ce, Nd, Sm vertreten sind. La fehlt völlig. Die beanstandete Behauptung beruht vermutlich auf einem Irrtum. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 673—76. Kristiania.) REIHLEN.

Alfred Schoep und Emile Richet, *Über das Vorkommen von Carnotit im Kongo.* In rötlichem, kalkhaltigem Sandstein aus Katanga wurden kleine Einschlüsse eines gelben, kristallinen Pulvers, gemischt mit einem schwarzen Mineral (vgl. übernächstes Ref.) gefunden. Das gelbe Mineral wurde opt. u. chem. (K, U, V) als *Carnotit* identifiziert u. ist radioaktiv. (Auszug aus Bull. de la Soc. belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie 32. 150—52; Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 340—41. 1923. Gent.) REIHLEN.

A. Schoep und Georges Byssse, *Über die Existenz von Brochantit in Katanga.* Das Mineral wurde aus für die Hütte von Elisabethville bestimmten Cu-Erzen gesammelt u. stammt wahrscheinlich aus der mine de l'Etoile (Katanga). Es ist schön smaragdgrün u. besteht wie Asbest aus feinsten Nadelchen. Es wird opt. u. chem. quantitativ als Brochantit identifiziert, der damit erstmalig im Kongo nachgewiesen wird. (Auszug aus Bull. de la Soc. belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie 33. 72—73; Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 342—43. 1923. Gent.) REIHLEN.

Alfred Schoep, *Über ein schwarzes, mit dem Carnotit im Kongo gemeinsam vorkommendes Mineral.* (Vgl. zweitvorst. Ref.) Das Mineral stammt wahrscheinlich aus der Gegend von Ruwé u. kommt in kleinen Mengen zusammen mit Quarz, Calcit etc. in stark abgeplatteten Linsen (3—20 mm Durchmesser) in rötlichem Sandstein vor. Es scheint kolloidalen Ursprungs zu sein, enthält kein Vanadin, dagegen insgesamt etwa 10% Co., Fe., Mn-Oxyd u. entspricht dem Haubachit, Transvaalit etc. (Auszug aus Bull. de la Soc. belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie 33. 85—86; Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 344—45. 1923. Gent.) R.

Alfred Schoep, *Über den Chinkolobwit, ein neues uranhaltiges Mineral aus Kutanga.* Das neue Mineral bildet einen filzigen Beschlag von kanariengelben Nadeln auf einem stark angegriffenen, massiven Stück von Soddit aus Chinkolobwe. Es ist nicht pleochroitisch, opt. negativ. SiO_2 u. U werden qualitativ nachgewiesen

u. vermutet, daß die Zusammensetzung der des Soddits, $12\text{UO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ gleich ist. Als Name wird Chinkolobwit vorgeschlagen. (Auszug aus Bull. de la Soc. belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie **33**. 87—88; Bull. Soc. Chim. Belgique **32**. 345—46. 1923. Gent.) REIHLEN.

I. Pouget und D. Chouchak, *Chemische Zusammensetzung dreier algerischer radioaktiver Quellen*. Die Quellen entspringen aus dem Gneissmassiv von Fort National u. von Michelet in der Nähe von Pegmatit- u. Granulitgängen. Die Zus. der Quellen Source des Chasseurs, Source d'Icherridène u. Source Alma N'tzoumoulal wird im Original in Tabellenform mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1319—20. 1923.) SPIEGEL.

Th. Asher, *Über den Säuregehalt der Großstadluft*. Vf. teilt Analysen über den Gehalt der Duisburger Luft an Säure, Ruß und Staub mit. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 6—7. Duisburg.) JUNG.

Hermann Bongards, *Radioaktive Zerfallsprodukte in der Atmosphäre und die Wahrscheinlichkeit ihrer Herkunft von der Sonne*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **21**. 141; C. **1920**. III. 41.) Vf. stellt eine Proportionalität zwischen dem Ra-Emanationsgehalt der Atmosphäre u. dem Auftreten von Ca-Flockengruppen auf der Sonnenscheibe fest. Bessere Resultate ergäbe wohl Aufnahme der Spektroheliogramme im Lichte einer He-Linie. (Physikal. Ztschr. **24**. 16—19. 1923.) BEHRLE.

Hermann Bongards, *Radioaktive Zerfallsprodukte in der Atmosphäre und die Wahrscheinlichkeit ihrer Herkunft von der Sonne*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Diskussion der Messungen von WRIGHT u. SMITH (Physical Review [2] **5**. 459 [1915]) in Manila u. des Vfs. in Lindenberg an Hand einer graph. Darst. (Physikal. Ztschr. **24**. 295—96. 1923. Hamburg-Großborstel.) K. WOLF.

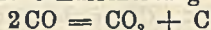
Ferruccio Zambonini, *Über die Anwesenheit von wasserfreiem Natriumsulfat in den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvus*. Ob Na_2SO_4 in den vulkan. Prodd. des Vesuvus vorkommt, ist bisher nicht sicher festgestellt. Tatsächlich kommt es als rhomb. *Thénardit*, D. 2,67, in stalaktit. Form vor. Es ist durch Chloride verunreinigt u. ein wenig grünlich verfärbt, enthält als Verunreinigungen K u. wenig Mn, Mg, Spuren von Al, Fe, Ca u. Cu. In den Fumarolen überwiegt sonst das K als KCl oder als Aphtitalit (KNaSO_4). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **32**. II. 122—24. 1923. Neapel, Univ.) W. A. ROTH.

D. Organische Chemie.

Giorgio Renato Levi, *Über die Existenz von Alkylchloriten*. (Vgl. Gazz. chim. ital. **52**. I. 207; C. **1922**. III. 757.) Vf. gelang es, weder aus Ag-, noch aus Ca-Chlorit Alkylchlorite zu erhalten. Als er zu 10 g AgClO_2 in stark gekühltem absol. A. 7,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ im gleichen Vol. A. fügte, trat bei Temp.-Erhöhung explosive Zers. ein. Ebenso zers. sich eine Mischung aus 10 g AgClO_2 u. 5,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ unter den gleichen Bedingungen bei gewöhnlicher Temp. Eine Mischung aus 10 g AgClO_2 u. 3,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ reagierte dagegen überhaupt nicht. Die Behandlung von Ba-Chlorit mit Methylsulfat zeigte jedoch wieder meist stürmische Bk. mit sofortiger Zers. (Gazz. chim. ital. **53**. 40—42. 1923. Mailand.) DEHN.

Franz Fischer und Hans Tropsch, *Über die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan am Eisenkontakt unter Druck*. Die Verss. von MAYER u. HENSELING (Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 167; C. **1909**. I. 1853) hatten im Gegensatz zu den Angaben von SABATIER u. SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 514) ergeben, daß durch feinverteiltes Eisen bei höherer Temp. die Red. von CO zu CH_4 möglich ist. Die mit Metallspänen (Eisen) unter Anwendung von Druck z. T. bei Ggw. von Wasserdampf angestellten Verss. ergaben nun, daß auch hier eine Red. des CO zu CH_4 sich vollzieht. Bei einem Druck von ca. 2 Atm. u. bei Verwendung

eines bereits mehrere Male benutzten Kontaktes konnten 10% CH_4 in dem Reaktionsgas gefunden werden. S vergiftete den Katalysator sehr schnell. Die M. selbst verliert nach u. nach ihre Struktur, zerfällt u. ist mit C, herrührend aus der Zers. des CO, durchsetzt. Wenn keine C-Ausscheidung nach der Gleichung:



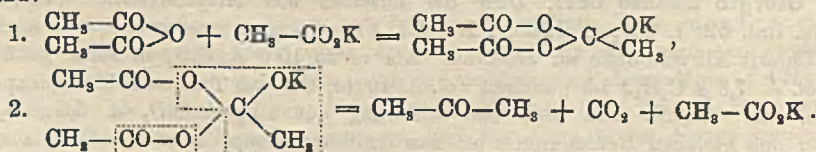
eintrat, ging die Rk. im wesentlichen nach Gleichung $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ vor sich u. wies das Reaktionsgas fast gleiche Mengen von CO_2 u. CH_4 auf. Da hierbei nur wenig W. entsteht, ist es möglich, daß der Reaktionsverlauf sich wie folgt vollzieht: $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Aus den Verss. geht auch hervor, daß scheinbar CO_2 bei Ggw. von kompaktem Eisen nicht zu CH_4 reduziert werden kann. (Brennstoffchemie 4. 193–97. 1923. Mülheim-Ruhr.)

FRANCKENSTEIN.

Franz Fischer, Hans Tropsch und Walter Mohr, *Über die Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan am Eisenkontakt bei gewöhnlichem Druck*. Die vorstehend angegebenen Verss. waren mit bereits mehrfach gebrauchtem Eisen als Kontakt angestellt. Es ergab sich, daß auch mit noch nicht gebrauchten Eisenspänen, u. zwar bei Atmosphärendruck die Red. von CO zu CH_4 , wenn auch in kleiner Ausbeute, nachzuweisen ist. Bei Anwendung von einer großen Menge Katalysator wurde bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit eine geringe B. von CH_4 , bei größerer Geschwindigkeit keine B. von CH_4 , dagegen aber jedesmal das Auftreten von durch rauchende H_2SO_4 absorbierbaren KW-stoffen beobachtet. Beim Hindurchleiten von techn. Wassergas durch ein verzinntes Eisenrohr trat B. von CH_4 nicht ein, wohl aber wurde die Verzinnung durch das CO-haltige Gas beschädigt. Die abgeblätterte M. enthielt 9,7% C u. 0,19% H, so daß offenbar eine C-haltige Sn-Fe-Verb. vorlag. (Brennstoffchemie 4. 197. 1923. Mülheim-Ruhr.)

FRANCKENSTEIN.

E. Luce, *Über die Bildung von Aceton durch die Wirkung von Kaliumacetat auf Essigsäureanhydrid*. Bei 170–180° geben K-Acetat + Essigsäure u. Essigsäureanhydrid nur minimale Mengen Aceton u. CO_2 , alle drei zusammen auch nur geringe, K-Acetat + Essigsäureanhydrid erheblich größere von CO_2 u. auch von Aceton, dessen Ausbeute bis auf 24% der Theorie steigen kann, wenn das Aceton bei der B. sofort abdest. u. durch gute Kühlung kondensiert wird. Na-Acetat kann das K-Salz nicht ersetzen (vgl. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 49. 317). Von den möglichen Mechanismen dieses Vorganges ist der durch die folgenden Gleichungen wiedergegebene, schon von PERKIN als wahrscheinlich nachgewiesene zutreffend:



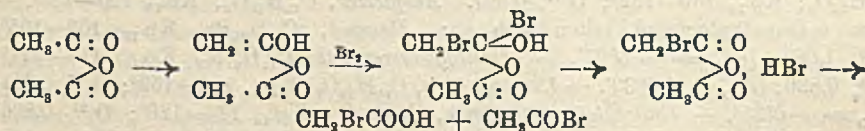
Dafür spricht, daß die Rk. langsam vor sich geht, so daß in der ersten halben Stde. fast kein CO_2 entwickelt wird u. bei Steigerung der Temp. nur Anhydrid ohne Aceton dest.; ferner, daß aus K-Butyrat u. Essigsäureanhydrid ein Gemisch annähernd gleicher Mengen Aceton u. *Methylpropylketon* entsteht. Bei dem Prozeß mit K-Acetat wird dieses in der angewandten Menge zurückgewonnen, Anhydrid dagegen in viel größerer Menge zerstört, als der entwickelten Menge CO_2 entspricht. CO wird dabei nur in sehr geringer Menge frei, die vielleicht auf einen Gehalt von Spuren Formiat im Acetat zurückzuführen ist. — Die Rk. kann zur Darst. von Methylketonen, s. u. a. Ketonen je nach der Art des angewendeten Anhydrids u. K-Salzes dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1306–9. 1923.) SPIEGEL.

Karl Gustav Karlsson, *Über die maximale Stabilität der Carbonsäureester*.

(Vgl. v. EULER u. SVANBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 139; C. 1921. III. 1404.) Es wird über die Verseifungsgeschwindigkeit von *Methyl-* u. *Äthylacetat* mit u. ohne Zusatz von Neutralsalzen (NaCl , KNO_3) in Quarzgefäßen bei verschiedener $[\text{H}^+]$ bei einer Temp. von $85,55 \pm 0,05^\circ$ bzw. $75,40 \pm 0,05^\circ$ berichtet. Das Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit — das sogenannte Stabilitätsmaximum — liegt für Methylacetat bei $P_{\text{H}} = 4,70$ u. für Äthylacetat bei $P_{\text{H}} = 5,10$ bei $85,55^\circ$. Von dem Stabilitätsmaximum aus wird die Konstante A mit wachsender Acidität kleiner u. nähert sich einem konstanten Wert. Für Methylacetat bei $P_{\text{H}} = 4,75$ (4,20) ist $A = 16200$ (10500); für Äthylacetat bei $P_{\text{H}} = 4,79$ (4,24) ist $A = 20500$ (17800) bei $85,55^\circ$. Eine Verschiebung des Stabilitätsmaximums durch Salzzusatz (NaCl , KNO_3) ist nicht wahrzunehmen. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist keine so einfache Funktion der Wasserstoff- u. Hydroxylionen, wie WIJS (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 514 [1893]) angenommen hatte; die diesbezüglichen Kurven steigen auf der alkal. Seite viel schneller als auf der sauren Seite des Minimums an. Durch Zusatz von NaCl , KNO_3 wird die Verseifungsgeschwindigkeit vermehrt. Bei Zugabe von $\frac{1}{2}$ -n. NaCl zu Methylacetat ist die Geschwindigkeitszunahme bis P_{H} niedriger als 4,65 dieselbe als wie die für den Ester allein. Für größere P_{H}^- -Werte trennen sich die beiden Kurven immer mehr. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 119. 69 bis 96. 1921. Stockholm, Univ.)

BEHRENDT.

Kennedy Joseph Previté Orton, Herbert Ben Watson und John Edwin Bayliss (†), *Die Umsetzung von Brom mit Acetanhydrid*. Der Verlauf der Rk. wurde mit verschiedenen Katalysatoren untersucht. Beide Verb. wirken aufeinander nicht ein, eine Rk. unterbleibt auch bei Ggw. von Katalysatoren im Dunkeln. Geeignete Katalysatoren sind H_2SO_4 , FeCl_3 , FeBr_3 , SnCl_4 , SnBr_4 u. HBr , weniger gut wirken CH_3COCl u. HCl , ohne Wrkg. sind J , HNO_3 u. H_2O . Mit Ausnahme von HBr ist der Verlauf der Rk. bei allen Katalysatoren derselbe: einer anfänglichen Periode geringer Geschwindigkeit (Induktionsperiode) folgt bald eine Periode konstanter maximaler Geschwindigkeit, die von der Br-Konz. unabhängig ist. Wahrscheinlich verläuft die Rk. nach folgendem Schema:



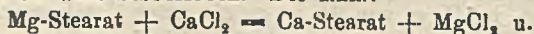
Die B. der Enolform unter dem Einfluß des Katalysators verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit, die darauffolgende Einw. des Br entzieht sich der Messung. Maximale Geschwindigkeit u. Dauer der Induktionsperiode wechseln je nach Art u. Konz. des Katalysators: mit wachsender Katalysatorkonz. wird die Induktionsperiode abgekürzt u. in einigen Fällen die danach erreichte maximale Geschwindigkeit vergrößert. FeCl_3 , FeBr_3 u. H_2SO_4 geben die kürzeste Induktionsperiode u. größte Rk.-Geschwindigkeit. CH_3COCl u. HCl bewirken die längste Induktionsperiode. HBr weicht von den Kurven der übrigen Katalysatoren insofern ab, als bei seiner Ggw. keine Induktionsperiode merkbar ist u. die Geschwindigkeit von der Br-Konz. abhängig ist. Die Br-Absorption ist in diesem Falle ungefähr proportional der Quadratwurzel aus der HBr -Konz. Das abweichende Verb. ist vielleicht auf B. einer Additionsverb. (HBr_3 ?) zurückführbar. Jod allein ist als Katalysator ohne Wrkg., bei Ggw. von W. ist es ein guter Katalysator. Bei konstanter Jodkonz. wird die Induktionsperiode bei einer W.-Konz. bis zu $1,8\%$ verringert, bei höherer W.-Konz. aber vergrößert. JBr zeigt als Katalysator dieselbe Geschwindigkeitskurve wie J bei Ggw. von gleicher W.-Konz. Verd. des Reaktionssystems mit Eg. bei Anwesenheit von H_2SO_4 als Katalysator ergab n. Geschwindig-

keitskurven, aber die Induktionsperiode wurde sehr verlängert. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3081—96. 1923. Bangor, Univ.) HABERLAND.

Julius v. Braun und Wilhelm Kaiser, *Geruch und molekulare Asymmetrie*. Unters. an d,l- u. d-3,7-Dimethyloctanol, 3,7-Dimethyloctanol u. 4,8-Dimethylnonanol zeigten, daß die opt. Isomerie sich in der Geruchsnuance bemerkbar machen kann. — *d,l-3,7-Dimethyloctanol*, $C_{10}H_{22}O$, aus Citral (von SCHMITZ & Co., Kp.₁₄ 110 bis 112°; D.₁₇⁴ 0,890) bei der katalyt. Hydrierung mit Ni unter mittlerem Druck bei ca. 150°; Kp.₁₂ 104—105°; D.₁₈ 0,838. *Acetylverb.* $C_{13}H_{24}O_2$, Kp.₁₄ 108—109°; D.₁₇⁴ 0,875; riecht sehr schwach. Als Nebenprod. entsteht anscheinend eine Verb. $C_{20}H_{42}O = (CH_2)_2CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$; Kp.₁₈ 189—194°, D.₁₉⁴ 0,892; zeigt Alkoholcharakter. — *d-3,7-Dimethyloctanol*, $C_{10}H_{22}O$, aus d-Citronellal (von SCHMITZ & Co., Kp.₁₃ 86—89°; D.₂₀⁴ 0,855; spezif. Drehung nahezu +12°) bei der katalyt. Hydrierung neben einer Verb. $C_{20}H_{42}O$, Kp.₁₄ ca. 200°; Kp.₁₃ 104—106°; D.₁₉⁴ 0,838; $[\alpha]_D = +2^{\circ}23'$. Eine Umlagerung am α -C-Atom scheint bei der Hydrierung nicht stattzufinden. — *Acetat* $C_{13}H_{24}O_2$, riecht schwach, Kp.₁₄ 107—109°; D.₁₇⁴ 0,877; $[\alpha]_D = +0^{\circ}28'$. — Der Geruch des d-Alkohols ist erfrischender u. etwas durchdringender als der recht angenehme Geruch des d,l-Dimethyloctanols, läßt aber, auch nach wiederholter Reinigung eine an Isopulegol erinnernde Nuance hervortreten. — Beide Alkohole werden mit $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 u. W. bei Wasserbadtemp. zu den entsprechenden Aldehyden vom Kp.₁₈ 79—82° oxydiert; *d,l-Dimethyloctanal*, $C_{10}H_{20}O$, D.₂₂⁴ 0,823; d-Aldehyd, D.₁₉⁴ 0,824; $[\alpha]_D = +10^{\circ}2'$. — *Semicarbazon* des d,l-Aldehyds, Nadeln, aus wss. CH_5OH , F. 92—93°, des d-Aldehyds F. 78—79°. — Beide Aldehyde oxydieren sich außerordentlich leicht unter B. von *Decylsäure* $C_{10}H_{20}O_2$; die inakt. Säure zeigt Kp.₁₈ 134—137°; D.₁₅⁴ 0,897. — Beide Aldehyde riechen citronenähnlich, sehr angenehm, der inakt. angenehmer u. intensiver, an Citronellal erinnernd, der d-Aldehyd mehr nach Citral. — d,l-Dimethyloctanol gibt mit rauchender HBr bei 110—120° das *Bromid* $C_{10}H_{21}Br$; Kp.₁₄ 103°. Gibt mit wss.-alkohol. KCN das *Nitril der Undecylsäure*, $C_{11}H_{21}N$; Kp.₁₄ 112—114°; D.₁₈⁴ 0,836; *d,l-Undecylsäure*, $C_{11}H_{22}O_2$; Kp.₁₄ 149—152°; D.₁₇⁴ 0,897. *Athylester*, $C_{18}H_{36}O_2$, Kp.₁₈ 120—122°. — Vom d-Dimethyloctanol leiten sich ab: *Bromid*, $C_{10}H_{21}Br$, Kp.₁₈ 103—105°; D.₁₉⁴ 1,083; $[\alpha]_D = -5^{\circ}37'$. — *Undecylsäurenitril*, $C_{11}H_{21}N$, Kp.₁₄ 111—114°; D.₁₈⁴ 0,836; $[\alpha]_D = +0^{\circ}30'$. — *Undecylsäure*, $C_{11}H_{22}O_2$, Kp.₁₄ 151—153°; D.₁₇⁴ 0,901; $[\alpha]_D = -0^{\circ}35'$. — *Undecylsäureäthylester*, $C_{18}H_{36}O_2$, Kp.₁₄ 124—126°; D.₂₁⁴ 0,866; $[\alpha]_D = +0^{\circ}12'$. — Die Na-A.-Red. gibt beim d-Undecylsäureester 75%, beim d,l-Ester nur 25% des zugehörigen Alkohols: *d,l-4,8-Dimethylnonanol*, $C_{11}H_{24}O$, Kp.₁₄ 110—113°; D.₁₉⁴ 0,834. — *d-4,8-Dimethylnonanol*, $C_{11}H_{24}O$, Kp.₁₅ 117—120°; D.₁₈⁴ 0,833; $[\alpha]_D = +2^{\circ}7'$. — *Acetylverb.* $C_{18}H_{36}O_2$, Kp.₁₃ 124—126°; die d-Verb.; D.₁₇⁴ 0,866; $[\alpha]_D = +0^{\circ}48'$. Die beiden Dimethylnonanole riechen angenehm, an Geranienblätter erinnernd, der inakt. intensiver mit einer rauheren Nuance. — *d-3,7-Dimethylnonanal*, $C_{11}H_{22}O$, Kp.₁₃ 93—96°, D.₁₈⁴ 0,830; $[\alpha]_D = +1^{\circ}12'$. *Semicarbazon*, F. 67—69°. — Geruch erinnert wenig an Citronen, nähert sich dem des n-Decylaldehyds. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 56. 2268—74. 1923. Frankf. a./M., Univ.)

BUSCH.

Wilhelm Biltz und Wilhelm Röhrs, *Über die relativen Löslichkeiten von Calcium- und Magnesiumsalzen höherer Fettsäuren*. Die Darst. der Stearate u. Oleate des Mg u. Ca wird beschrieben. Die Rkk.:

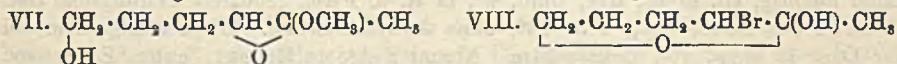
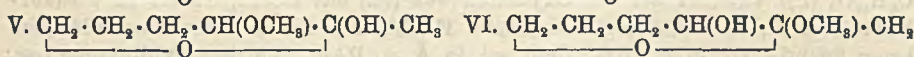
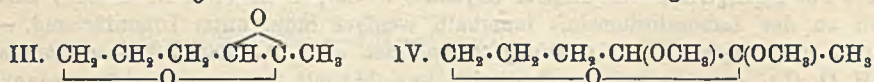
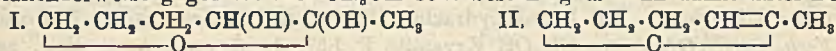


verlaufen zu rund 80—100°. Bei der Fällung von Alkalialiphat mit einem gemische äquivalenten $CaCl_2$ u. äquivalenten oder überschüssigen $MgCl_2$ scheidet sich in der Hauptsache nur Ca-Aliphat aus. Ca-Stearat ist wesentlich, Ca-Oleat

merklich schwerer l. als Mg-Stearat oder -Oleat. Dementsprechend verhielt sich eine techn. Seife. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 609—611. 1923. Hannover, Techn. Hochsch.)

JUNG.

Max Bergmann und Arthur Mieskeley, Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen. VI. Über den 3-Oxyacetobutylalkohol, eine einfache Ketose. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1052; C. 1923. III. 23.) Der 3-Oxyacetobutylalkohol (I.) entsteht bei der Oxydation des Anhydroacetobutylalkohols (II.) mit Benzoesäure, wobei als Zwischenprod. das bicycl. Anhydrid des 3-Oxyacetobutylalkohols (III.) auftritt u. unter geeigneten Bedingungen isoliert werden kann. Der Oxyacetobutylalkohol verhält sich wie eine Ketose, schmeckt schwach bitter, reduziert Fehlingsche Lsg. kräftig, liefert mit CH_3OH in üblicher Weise ein Glucosid, mit Phenylhydrazin ein nahezu farbloses Osazon. III. ist auffallenderweise gegen W. oder CH_3OH sehr beständig u. kann damit unter Druck



bis auf 130° erhitzt werden, ohne daß Veränderung eintritt. Dagegen führt Behandlung mit Methylalkoh. HCl zum *Methylcycloacetal des 3-Methoxyacetobutylalkohols* (IV.), wobei intermediär die B. des *3-Methoxyacetobutylalkohols* (V.) anzunehmen ist. Das erwartete Methylglucosid entsteht dabei nur als Nebenprod. Die Anlagerung von Alkoholen an Acetalsauerstoffbrücken kann also auf 2 Arten erfolgen: 1. Unter Anlagerung des CH_3O an das C der CO-Gruppe, 2. an das mit diesem durch die O-Brücke verknüpfte C-Atom. Welche der beiden Rkk. vorherrscht, hängt vom speziellen Fall ab, insbesondere von der Spannweite u. Stabilität der O-Ringe. — Aus der Beständigkeit von III. gegen reinen CH_3OH einerseits, aus seiner Rk.-Fähigkeit in Ggw. von HCl andererseits schließen Vff., daß die katalyt. Wrkg. der Säure mit einer Einw. auf die O-Brücke, etwa unter Anlagerung nach Art der Oxoniumverb., beginnt. Sie haben derartige Substanzen aus Acetobutylalkohol u. dem Anhydrid des Oxyacetobutylalkohols mit *Ferrocyanwasserstoffsäure* erhalten.

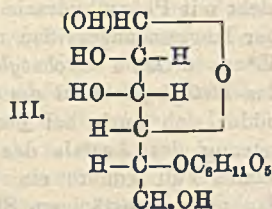
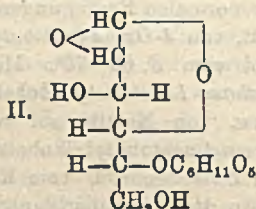
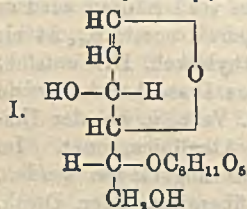
Für Formel I. für Oxyacetobutylalkohol spricht die schöne Fichtenspannk. des Anhydrokörpers u. die oben erwähnte Farbe seines Osazons. — Für das *Glucosid des Oxyacetobutylalkohols* kämen danach die Formeln VI. u. VII. in Frage. Vff. entscheiden sich für VI., da es der Methylierung den größten Widerstand entgegengesetzt, während sich die Muttersubstanz mit Dimethylsulfat leicht vollständig methylieren läßt. Ferner liefert IV. bei der Oxydation *Methyloxyketovaleriansäure*. — Es folgt dann eine Auseinandersetzung mit KILIANI über Nomenklaturfragen, insbesondere über die Definition der Zucker, in der Vff. ihre früher gegebenen Erklärungen verteidigen. — Ein Weg, vom Acetobutylalkohol zu hydroxyreicheren Oxyketonen vom Typus des Fruchtzuckers zu gelangen, bietet sich in der sukzessiven Einw. von Halogen, von dem der Acetobutylalkohol mehrere Atome aufnehmen kann. Die zunächst untersuchte *Monobromverb.* (VIII.) ist ziemlich unbeständig. Bereits beim Kochen mit W. tritt HBr aus, merkwürdigerweise unter B. eines neuen Anhydrids: *Oxyacetobutylalkoholanhydrid II*, das also nicht ident. ist mit dem bicycl. Anhydrid (III.), das zum Unterschied von jener Substanz als „*Anhydrid I*“ bezeichnet wird. Die Br-Verb. reagiert bereits mit reinem CH_3OH unter B. des entsprechenden Glucosids, jedoch nur wenn frisch destilliert. Das

Methylglucosid des Bromoxyketons ist auch gegen Alkali sehr empfindlich. Schon verd. NaHCO_3 -Lsg. spaltet bei mittlerer Temp. CH_3OH ab, ohne daß Br ionisiert wird. Die große Rk.-Fähigkeit dieser Verb. beruht höchst wahrscheinlich auf der unmittelbaren Nachbarschaft des Br zur CO-Gruppe, wodurch beide aktiviert werden.

Versuche: *Bicycl. Anhydrid I des 3-Oxy-acetobutylalkohols (2,3-2,6-Dioxydohexan)*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (III.), aus (II.) mit Benzopersäure in trockenem Ä. unter guter Kühlung. Trennung von der Benzoesäure durch Ausschütteln der wss. alkal. Lsg. mit Ä. nach vorhergehender Vakuumdest. Farblose, beim Aufbewahren gelblich werdende Fl. vom Kp._{12} 56,5—57,5°, D.^{20} 1,0331, D.^{21} 1,0326, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4441$, $n_{\text{D}}^{21} = 1,4438$, $\text{M}_{\text{D}} = 29,24$ bezw. 29,27 (ber. 28,792). Reduziert Fehlingsche Lsg. in der Hitze, aber viel schwächer als Oxy-acetobutylalkohol. Gibt keine Fichtenspanrk. Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Nimmt 2 Atome Br auf unter HBr-Entw. Mit Phenylhydrazin entsteht statt des erwarteten Hydrazons die Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, aus CH_3OH Krystalle F. 85°, l. in verd. A. u. Bzl., zers. sich an der Laboratoriumsluft innerhalb weniger Stdn. unter Braunfärbung. — *3-Oxy-acetobutylalkohol (3,6-Dioxy-2-oxohexan oder 2,3-Dioxy-2,6-oxidohexan)* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (I.), entsteht bei der Oxydation von (II.) mit Benzopersäure in wasserhaltigem Ä. Aus Essigester Krystalle F. 73°, all. in W., mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, all. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. u. PAc., reduziert Fehlingsche Lsg. schon in der Kälte, Kp._{11} 143—44°, ohne Anhydrierung. Diese erfolgt aber bei der Dest. in Ggw. von Benzoesäure. Nimmt 3 Atome Br auf, unter Entw. von HBr. — *Phenyllosazon* $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$, aus wss. CH_3OH , dann aus Bzl., schwach gelblichbraune Nadeln F. 133°. Die Umwandlung des „Anhydrids I“ in den Ketoalkohol findet selbst durch 2-n. H_2SO_4 nur in geringem Ausmaß statt. — *Methylcycloacetal des 3-Oxy-acetobutylalkohols (2-Methoxy-2,6-oxido-3-oxyhexan)*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ (VI.). Seine B. erfolgt langsamer als die der entsprechenden Verb. des Acetobutylalkohols, aber immer noch weit schneller als die der Glucoside der gewöhnlichen Aldosen. Dickliche Fl. vom Kp._{9-10} 76—77°, $n_{\text{D}}^{15} = 1,4542$, $n_{\text{D}}^{19} = 1,4540$, D.^{15} 1,0813, $\text{M}_{\text{D}} = 36,61$ (ber. 37,135). Reduziert alkal. u. neutrales KMnO_4 , Fehlingsche Lsg. selbst nach längerem Erhitzen, nur in Spuren. Von n-100 wss. HCl wird es innerhalb 1 Stde. bei Zimmertemp. quantitativ gespalten. — *Methylcycloacetal des 3-Methoxy-acetobutylalkohols (2,3-Dimethoxy-2,6-oxidohexan)*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ (IV.), aus (III.) bei 3std. Kochen mit n/10 methylalkohol. HCl. Kp._{12} 69—70°, $n_{\text{D}}^{19,5} = 1,4400$, $n_{\text{D}}^{20,2} = 1,4397$, $n_{\text{D}}^{17} = 1,4405$, D.^{17} 1,0300, $\text{M}_{\text{D}} = 40,99$ (ber. 41,87). — Mit methylalkohol. n-HCl in der Kälte bereitet, zeigte die Verb. Kp._{16} 76—78° u. $n_{\text{D}}^{20} = 1,4442$. Möglicherweise sind diese Präparate Gemische der beiden möglichen rac. Stereoisomeren. FEHLING wird nicht reduziert, alkal. u. neutral. KMnO_4 wird rasch nach anfängl. Färbung. Mit n/10 HCl bei 50° entsteht neben FEHLING reduzierenden Substanzen *3-Methoxy-acetobutylalkohol*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ (V.), Sirup vom $\text{Kp.}_{1,5}$ 88—90°, $n_{\text{D}}^{19,5} 1,4527$. Bei der Oxydation mit CrO_3 u. H_2SO_4 entsteht *3-Methoxyacetobuttersäure*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, zähfl. Sirup Kp._6 115°. — Aus der wss. Lsg. von $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ fällt Acetobutylalkohol einen dicken weißen Nd., wahrscheinlich Oxoniumsalz, das zu einer Lsg. des Alkohols in CH_3OH zugesetzt, sofortige B. des Cycloacetals hervorruft. Analoge Rkk. zeigt das „Anhydrid I“. — *3-Brom-acetobutylalkohol (2-Oxo-3-brom-6-oxohexan oder 2-Oxy-3-brom-2,6-oxidohexan)*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ (VII.), aus Acetobutylalkohol u. Chlf. durch Bromieren bei 0° unter starkem Rühren. Stechend riechende, zu Tränen reizende, auf der Haut brennende Fl. vom $\text{Kp.}_{1,5}$ 70—75° (teilweise Zers.). — „Anhydrid II“; aus (VIII.) mit H_2O bei 100° Fl. vom Kp._{14} 63—64°, Kp._{13} 50—51°, $n_{\text{D}}^{20,2} = 1,4381$, färbt sich an der Luft allmählich gelb, reduziert FEHLING, gibt schwache rote Fichtenspanrk., reagiert mit Phenylhydrazin. — *Cyclomethylacetal des 3-Brom-acetobutylalkohols (2-Methoxy-3-*

sprechenden Pseudolactal- u. Pseudocellobaldderivv. Bei der Oxydation von I. mit Benzopersäure entsteht 5-Galactosidomannose (III.), die dasselbe Osazon liefert wie Michzucker u. von Emulsin gespalten wird. Als Zwischenprod. bei der Oxydation wird das Anhydrid II angenommen. — Die aus *Rhamnose* über *Rhamnal* gewonnene Rhamnodesose ist nicht ident. mit der *Digitoxose* KILIANIS. Auch die zugehörige *Rhamnodesonsäure* u. ihr *Phenylhydrazid* entsprechen nicht den Derivv. der Digitoxose.

Anschließend erörtert Vf. einige Nomenklaturfragen. Vf. stellt folgende Prinzipien auf: In einem reduzierenden Disaccharid erhält der Zucker, dessen reduzierende Gruppe noch intakt ist, die Endung: „ose“, der andere wird als ein glucosidischer Substituent im Namen vorn hingestellt u. durch eine Ziffer näher charakterisiert, die die Haftstelle dieses Substituenten im Molekül des Stammzuckers bedeutet. Z. B. 5-Galactosidomannose. Sind zwei Zucker so zusammengefügt, daß beiderseits die reduzierende Gruppe glucosidisch in Anspruch genommen ist, wie bei Trehalose, so lautet die rationelle Bezeichnung: Glucosidogluco-; Rohrzucker: Glucosidofructosid oder Fructosidogluco-; Raffinose: Galactosido- (Glucosidofructosid). — Stoffe, die aus Monosacchariden, Disacchariden usw. durch Abspaltung von W. entstanden sind, heißen nur dann „Anhydrozucker“ bezw. „Anhydromannosen“, „Anhydrobiosen“ usw., wenn die aldehyd. Gruppe bezw. ihre Halbacetalform von der Wasserabspaltung nicht betroffen ist, z. B. FISCHERS Anhydroglucose, im anderen Falle Zuckeranhydride usw., z. B. das Glucosan PICTETS, oder das Zwischenprod. der Glucaloxydation. Die Spannweite der O-Brücken wird durch zwei Ziffern in gebrochenen Klammern ausgedrückt: Methylglucosid <1,4>, 5-Galactosido <1,4>-mannoseanhydrid <1,4—1,2>.



Versuche. Umwandlungen des Lactals. Mit Herbert Schotte u. Erich Rennert. Die Darst. von *Hexacetylactal* durch Red. von Acetobromlactose mit Zn u. Eg., läßt sich durch geringen Zusatz von PtCl_4 in Eg. beträchtlich verbessern. Das Prod. kristallisiert leicht in fast reiner Form. Ausbeute ca. 75%. — *Lactal*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_9$, aus vorst. Verb. mit methylalkoh. NH_3 , ohne Krystallwasser, F. ca. 192°, Zers. bei ca. 212°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +27,7^\circ$ (W.). Wird durch Barytwasser bei 37° nicht verändert. Durch 1-std. Kochen mit W. steigt der F. auf 198°: $[\alpha]_{\text{D}}^{17}$ auf +36,43° (W.). Das aus FISCHERS Barytlactal hergestellte Hexacetat hatte F. 108–109°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,44^\circ$ (C_2Cl_4) gegenüber $-8,3^\circ$ bis $-12,27^\circ$ der ursprünglichen Verb. — *Pseudolactalpentacetat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$, aus dem Hexacetat durch 1-std. Kochen mit W., Öl, auf Animpfen kristallin. Pulver, F. 123–124°, Zers. bei ca. 190°, swl. in W., Tafeln aus verd. Essigsäure, ll. in h. A. (schmale Prismen oder langgestreckte massive Sechsecke), Aceton, Essigester, Bzl., Chlf., wl. in Ä., CCl_4 , schmeckt widerlich bitter; $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +51,86^\circ$ (C_2Cl_4). — Liefert bei der Acetylierung in Pyridin *Pseudolactalhexacetat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$, aus A. Würfel, aus Eg. + W. Prismen oder Nadeln, F. 127–128°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +32,24^\circ$ (C_2Cl_4), ll. außer in Ä. u. PAe., schmeckt bitter, gibt keine Fichtenspanrk., reduziert aber Fehling'sche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. Fuchsin-schweflige Säure wird bei mehrstd. Stehen gerötet, Br wird nicht addiert. — Das Pseudopentacetat liefert bei der Glucosidierung mit 1%ig. methylalkoh. HCl einen nicht kristallisierenden Sirup, der direkt mit Alkali verseift u. mit Dimethyl-

sulfat veräthert wurde. Das erhaltene *Pentamethylderiv.* $C_{17}H_{30}O_8$ ist ein sehr visköses, gelbliches Öl, $Kp_{0.4}$ 178—180°, $n_D^{20.5} = 1,4661$. Über die Struktur des Zuckerrestes läßt sich noch nichts aussagen. — *Isolactal*, $C_{12}H_{20}O_8$, aus Pseudopentacetat durch Barytverseifung in der Kälte. Aus A. krystallin. M., die Fehling sehr stark reduziert, von w. Alkalien rasch gelb u. braun, von starken Mineralsäuren weinrot gel. wird; gibt grüne Fichtenspanrk.; reagiert nicht mit Benzopersäure; schmeckt schwach süß, ähnlich wie Milchzucker; wl. in A., leichter in CH_3OH , sl. in W. Aus der wss. methylalkoh. Lsg. nach mehreren Monaten feine Nadeln; ob diese noch unverändertes Isolactal sind, ist fraglich. — *Hexacetat*, $C_{24}H_{32}O_{15}$, aus A. rhomb. Prismen oder Plättchen, F. 166—167°, sl. in Essigester, Chlf., weniger in A., swl. in Ä.; $[\alpha]_D^{20} = +55,30^\circ$ (C_2Cl_4), schmeckt fade ohne bitteren Nachgeschmack, gibt kräftige Fichtenspanrk., Br wird sehr träge addiert; von sd. W. wird ein Acetyl abgespalten. Läßt sich leicht acetalisieren, wird von Br in wss. Lsg. rasch oxydiert. — *5-Galactosidomannose*, $C_{12}H_{20}O_{11}$ (III), aus Lactal in wss. Lsg. u. Benzopersäure in Essigester unter Schütteln. Aus CH_3OH mkr. Nadeln, F. 196—197°, $[\alpha]_D^{20} = +23,04^\circ \rightarrow +30^\circ$ (W.). Sl. in W., swl. in CH_3OH , A., sonst fast unl.; schmeckt kaum süß, Fehling wird fast momentan reduziert, ebenso ammoniakal. Ag-Lsg. in der Wärme; fuchsinschweflige Säure gerötet; gibt Lactosazon vom F. 200°, wird von n. HCl in 2 Stdn. bei 100° völlig gespalten. Die Spaltstücke wurden nachgewiesen als Mannosephenylhydrazon, F. 199—200°, u. als Schleimsäure, F. 200°. Emulsin zerlegt das Disaccharid nur langsam. — *Pentacetylpsudolactal* nimmt bei Einw. von HBr in Eg. 2 Mol. HBr auf, ohne Abspaltung von Acetyl unter B. von *Acetodibrompsudolactal*, $C_9H_{20}O_{13}Br_2$, aus A. Prismen, ll. in Bzl., Chlf., swl. in PAe. u. W., F. 124°, $[\alpha]_D^{20} = +69,6^\circ$ (C_2Cl_4), leicht zersetzlich unter Abspaltung eines HBr. — *Bromhydroxyacetat*, $C_2H_5O_3Br(OH)$, aus der Dibromverb. mit feuchtem Ag_2CO_3 in Aceton; aus Aceton + W. glänzende Schuppen, F. 87—88°, Zers. bei 110°, ll. in A., Essigester, Aceton, weniger in w. Ä., unl. in PAe. Die im Hochvakuum bei 56° getrocknete Substanz enthält noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. — *Brommethoxyacetat*, $C_{11}H_{20}O_4Br(OCH_3)$, aus dem Dibromid mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 bei Zimmertemp., aus Essigester + PAe., Krystalle, F. 147—148°, unl. in PAe., sonst ll. — Daraus mit methylalkoh. NH_3 die *Verb.* $C_{11}H_{20}O_2Br(OCH_3)$, aus Essigester Nadelchen, F. 119° (Zers.).

Umwandlungen des Glucals. Mit **Herbert Schotte**. *Triacetylpsudoglucal*, $C_{12}H_{16}O_7$, visköses Öl vom $Kp_{0.2-0.3}$ 150—165°, von bitterem Geschmack u. stechendem Geruch. Letzterer verschwindet nach mehrmaliger Dest.; ist swl. in PAe. u. k. W., sonst ll.; Br wird träge addiert. Eins der beiden Br-Atome reagiert leicht mit Ag-Salzen. Das mit CH_3OH erhaltene Prod. (Sirup) gibt keine Fichtenspanrk. mehr u. nach saurer Hydrolyse kein Phenylglucosazon; gegen Alkalien sehr empfindlich, reduziert stark Fehling. — Durch Einw. von methylalkoh. HCl auf Diacetylpsudoglucal u. darauffolgender Abspaltung der Acetyle mit Baryt wurden folgende 3 Substanzen erhalten. 1. *Verb.* $C_7H_{10}O_2$, dünnfl. Öl $Kp_{0.3}$ 68 bis 69°, $n_D^{20} = 1,4763$, $[\alpha]_D^{20} = +1,2^\circ$ (W.), von schwach äth. brennendem Geschmack, Fehling wird nicht reduziert; addiert 4 Atome Br. — 2. *Verb.* $C_8H_{12}O_4$, schwach gelbliche Fl. von der Konsistenz konz. H_2SO_4 , $Kp_{0.1}$ 88—90°, $n_D^{20} = 1,4984$, $[\alpha]_D^{20} = +15,50$ bis $16,1^\circ$ (W.); fast geschmacklos, reduziert nicht Fehling, Fichtenspanrk. positiv, säureempfindlich, addiert Br, auf obige Formel ber. nahezu 5-Atome. — 3. *Verb.* $C_7H_{12}O_4$, sehr visköses Öl vom $Kp_{0.2}$ 120—121°, $n_D^{20} = 1,4860$, $[\alpha]_D^{20} = +71,7$ bis $72,2^\circ$ (W.), von schwach bitterem Geschmack, grüne Fichtenspanrk., säureempfindlich, Fehling wird nicht reduziert, Br wird addiert, auf obige Formel ber. 3-Atome. — *Isoglucal*, $C_8H_{10}O_4$, entsteht bei der Barytverseifung des Diacetylisoglucals ohne vorherige Glucosidierung. Die Reinigung erfolgt am besten über das *Benzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}O_2N_2$, aus A. mk. Nadeln vom F. 121—122°,

ll. in w. CH_3OH , A., Eg., prakt. unl. in W., A., Bzl., PAe. $[\alpha]_D^{25} = -21,89^\circ$ (CH_3OH). Das daraus durch Spaltung mit Benzaldehyd erhaltene *Isoglucal* ist ein dicker Sirup vom Kp., 120–130°, sublimiert aber schon unterhalb 60°, $[\alpha]_D^{25} = +43,15^\circ$ (W.). Sehr empfindlich gegen Alkalien u. starke Säuren, schmeckt kühlend u. bitter, Fehling wird beim Kochen stark reduziert, grüne Fichtenspank. Ein Präparat kristallisierte nach 6 Monaten, F. 49–50°, $[\alpha]_D^{16} = +45,6^\circ$ (W.), rötet nicht fuchsinschweflige Säure. Br wird addiert u. neutrale sowie alkal. KMnO_4 -Lsg. sofort entfärbt, Benzopersäure ist ohne Wrkg.

Über 1-Rhamnosesose. Mit Stephan Ludewig. Die Darst. des *Diacetyl-rhamnals* aus Acetobromrhamnose wurde bei 0° u. allmählichem Eintragen der Br-Verb. ausgeführt. Ausbeute 75%. — 1-Rhamnosesose (2-Desoxy-1-rhamnose), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$, wird durch Säuren sehr leicht verändert. Diese Zers.-Prodd. wurden bei ihrer Darst. aus Rhamnal mit n.- H_2SO_4 kontinuierlich mit Ä. extrahiert, das Prod. kristallisierte aber nicht, gibt keine kristallisierten Hydrazone, aber deutliche Blaufärbung mit Fe-haltiger Eg.- H_2SO_4 , gibt grüne Fichtenspank. — *Methylcycloacetal*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$, Sirup vom Kp., 120–130°, $n_D^{20} = 1,4656$ reduziert nicht Fehling, wird schon von $\frac{1}{1000}$ -n. HCl leicht gespalten. Bei der Oxydation mit Br in W. bei Zimmertemp. entsteht *Rhamnosesonsäure*, deren Ba-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\text{Ba}$, aus W. + Aceton in Nadeln kristallisiert. — *Phenylhydrazid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$, aus W. Krystalle vom F. 172–172,5° (KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 656; C. 1908. I. 1263), gibt für das Hydrazid der Digitoxonsäure 123° an).

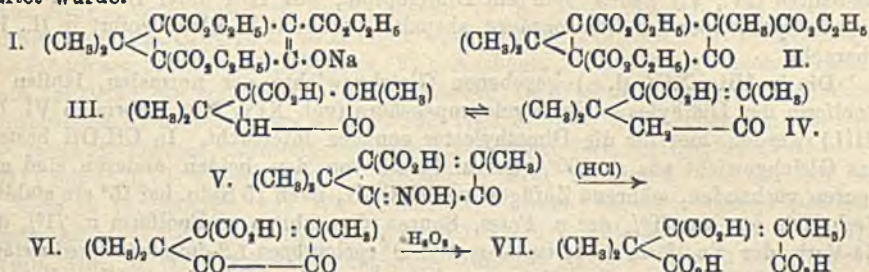
Notiz über eine Umwandlung des Maltals. Mit Maria Kobel. *Pentacetylmaltalhydrat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, aus Hexacetylmaltal mit sd. W.; aus CH_3OH Nadeln, F. 173–174°. Bei seiner Acetylierung in Pyridin entsteht das *Hexacetat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{16}$, vom F. 155–157°. (LIEBIGS Ann. 434. 79–110. 1923. Dresden, Kaiser-WILHELM-Inst. für Lederforschung) OHLE.

G. Malfitano und M. Catoire, *Löslichkeit und Unlöslichkeit der Stärke*. Die Beobachtungen sprechen für die Ansicht, daß die Stärke aus Komplexen von Stärkesubstanzen mit Salzen der Phosphor- u. Kieselsäure bestehe. Der am besten gel. Teil von Stärkekleister, der sich bei genügender Verd. als obere, völlig klare Schicht abscheidet, wird durch Eindampfen bis zur gallertigen Erstarrung wl. u. beim Trocknen unl. u. gibt eine Asche, die fast völlig unl. in W. ist u. nach Schmelzen mit NaOH einen in Säuren unl. Rückstand hinterläßt. Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der verschiedenen Stärketeile scheint von den Basen abzuhängen, die darin mittels der Phosphorsäure- u. Kieselsäurereste gebunden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1309–11. 1923.) SPIEGEL.

Walter Schrauth, *Zur chemischen Struktur des Lignins und der Kohle*. Die Best. der opt. Eigenschaften (durch EISENLOHR) der Hauptfraktion II aus der Red. des *Lignins* von WILLSTÄTTER u. KALB u. des *Perhydro-9,10-benzophenanthrens* (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 149; C. 1923. I. 1353) ergab Übereinstimmung. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 571. 1923. Berlin.) JUNG.

Robert Charles Grimwood, Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie polycyclischer Strukturen in Beziehung zu ihren homocyclischen Isomeren*. Teil V. *Orientierung in der gem-Dimethyldicyclopentenreihe*. (IV. vgl. INGOLD, SEELEY u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 853; C. 1923. III. 132.) Vff. beweisen an Hand des Methylierungsprod. (II), daß die von PERKIN u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 79. 729; C. 1901. II. 109) für die Verb. (I.) angenommene Konst. zutrifft. Bei der Hydrolyse geht II. über in die Monocarbonsäure (III. \rightleftharpoons IV.), die mit NOCl entsprechend der homologen Säure ohne die CH_3 -Gruppe (vgl. FARMER, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 128; C. 1922. III. 491) das Oximinoderiv. (V.) liefert, dessen Hydrolyse ein in einer bläulichroten u. einer gelben Form existierendes Diketon (VI.) ergibt, dessen Oxy-

dation zu *Trimethylaconitsäure* (VII.) führt, deren Struktur durch die Oxydation zu *Dimethylmalonsäure*, F. 189°, u. *Brennstraubensäure* mittels alkal. Permanganats erhärtet wurde.

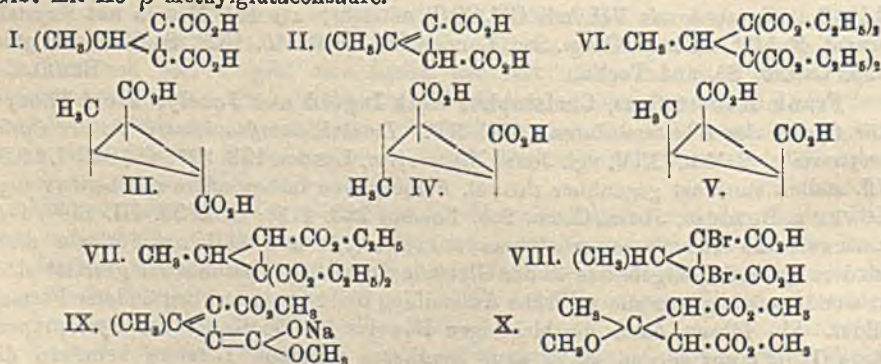


Versuche. (Wie in Mitt. IV. sind die Verbh. mit intraannularer Tautomerie mit den Namen ihrer Brückenmodifikationen gegeben.) — *2,5,5-Trimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure* (III \rightleftharpoons IV.). Aus dem nach PERKIN u. THORPE (l. c.) dargestellten K-Salz mit konz. HCl (180°, 1/2 Stde.). Liefert mit NOCl in Chlf. Krystalle der *4-Oximino-2,5,5-trimethyl- Δ^1 -cyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (V.), gelbe Nadeln aus sd. W., F. 207° (Zers.), während die *2,4-Dichlor-2,5,5-trimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure* oder *4,4-Dichlor-2,5,5-trimethyl- Δ^1 -cyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Cl}_2$, Blättchen aus W., F. 142°, in der Chlf.-Mutterlauge bleibt. Bessere Ausbeute, 30%, an (V.) wird durch Verwendung von Amylnitrit u. HCl in trockenem Ä. erhalten. Daneben bildet sich auch obige Dichlorsäure, die als einziges Prod. bei Anwendung eines Cl_2 -Stromes anstatt NOCl entsteht. — *2,5,5-Trimethyl- Δ^1 -cyclopentan-3,4-dion-1-carbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ (VI.). Aus V. mit HCl u. CH_3O . Es bildet sich eine Mischung der gelben u. bläulichroten Form, beim Erwärmen geht die gelbe in die bläulichrote vom F. 140° (aus Bzl.) über. — *α,γ,γ -Trimethylaconitsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6$ (VII.), aus VI. in wss. Soda mit H_2O_2 ; unl. in Bzl., aus Ä. + PAe. F. 120° unter Entw. von Dampf unter B. der *Anhydrosäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$, die auch aus VII. mit CH_2COCl entsteht, aus Bzl. Nadeln mit Krystallbenzol, F. 142°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3303—10. 1923. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) BEHRLE.

Frank Robert Goss, Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil XV. *Dreikohlenstofftautomerie in der Cyclopropanreihe*. 2. Mitt. (XIV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 327; C. 1923. I. 1309.) Vf. stellen zunächst gegenüber theoret. Folgerungen insbesondere von LOWRY (vgl. LOWRY u. BURGESS, Journ. Chem. Soc. London 123. 2116; C. 1923. III. 1388) fest, inwieweit die von ihnen erhaltenen teilweise mit den üblichen Formeln nicht wiederzugehenden Ergebnisse in der Glutaconsäurereihe experimentell gestützt sind, u. wenden sich gegen die zu frühe Aufstellung nicht genügend begründeter Formelnbilder. Sie führen dann die bisherigen Beweise für die Konst. der Cyclopropensäure (I., II.) auf, denen sie 2 neue Synthesen zufügen. Letztere benutzen die *3-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, die in 3 Formen, einer trans- (III.) u. zwei cis-Formen (IV. u. V.) vorkommt. Alle 3 Stereoisomeren entstehen bei der Hydrolyse des Esters (VI.), während nur 2, von denen die eine die trans-Form (III.) sein muß, aus dem Ester (VII.) sich bilden. Aus Besprechung der Ergebnisse früherer Forscher ergibt sich für die Säure F. 195° die trans-Form (III.), während Folgerungen, ausgehend von der von v. AUWERS u. WISSEBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 715; C. 1923. I. 1073) dargelegten trans-Struktur des Crotonäureäthylesters, mit nicht so starker Evidenz der Säure F. 132° die (trans)-cis-Struktur (IV.) u. der Säure F. 108° die (cis)-cis-Struktur (V.) zuerkennen. — Schnelle Bromierung von (III.) liefert die 1,2-Dibromsäure (VIII.), während bei Arbeiten bei tieferer Temp.

(90—100°) nur die bekannte 2,3-Dibromsäure, F. 244°, erhalten wird, die beide bei der Red. mit Na-Amalgam die Cyclopropensäure (II.) ergeben. Die beiden cis-Säuren (IV., V.) geben jede ein Dibromprod., das HBr unter B. von 1-Brom-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure abspaltet, die mit k. Alkali sofort in (I., II.) übergeht.

Die in Mitt. XIV. (l. c.) gegebenen Gleichgewichte der normalen, labilen u. Enolform der Diäthylester der Cyclopropensäure (vgl. XIV. Mitt., Formeln VI. bis VIII.) werden hier für die Dimethylester genauer untersucht. In CH₃OH besteht das Gleichgewicht aus ca 100% der n. Form, von den beiden anderen sind nur Spuren vorhanden, während Zufügen von NaOCH₃ nach 15 Stdn. bei 15° ein stabiles Verhältnis von ca. 29% der n. Form, Spuren der labilen u. Enolform u. 71% der Na-Verb. der Enolform (*Natrium-3-methyl-Δ²-cyclopropan-1,2-dicarbonsäuredimethylester*, C₈H₈O₄Na (IX.), gelbes Pulver, unl. in Ä. u. Bzl., liefert mit W. sofort den Enolester ergibt. Letzteres Gleichgewicht war bei 60° nicht zu ermitteln, da sich dabei 3-Methoxy-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäuredimethylester (X.) bildet. — Beim Gegeneinanderhalten allen Versuchsmaterials stellt sich heraus, daß keine gleichförmige Beziehung zwischen dem Additionsvermögen der normalen Glutaconsäureester u. dem ihrer labilen Isomeren besteht. Besonders bei kleinen Verdünnungen addiert in Chlf.-Lsg. der labile Dimethylester Br₂ viel rascher als der n. Ester, beide unter ausschließlicher B. von 2,3-Dibrom-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäuredimethylester, Nadeln F. 77°. Andererseits gibt der n. Ester beim Erwärmen mit methylalkoh. NaOCH₃ fast quantitativ die Verb. (X.), während unter denselben Bedingungen der labile Ester nicht angegriffen wird u. durch den unvermeidbaren Übergang in den Enolester höchstens etwas an (X.) bildet. Die Rk. des n. Esters mit w. methylalkoh. NaOCH₃ ist reversibel, da bei Behandeln des Methoxyesters (X.) mit einer äth. Suspension von NaOCH₃, sich CH₃OH abspaltet unter B. von (IX.) neben weniger des K-Salzes der 3-Methoxy-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure, C₇H₁₀O₆, Prismen aus Xylol, F. 158° (Zers.). Gibt mit HJ β-Methylglutaconsäure.



Versuche. *Crotonsäureäthylester*. Darst. ohne Schwierigkeit in 50% Ausbeute nach WAHL (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 693; C. 1901. I. 881) durch Zufügen von 100 g α-Brombuttersäureäthylester zu 150 g sd. Diäthylanilin (24 Stdn. Kochen). Gibt mit Br₂ in Chlf. im Sonnenlicht (1 Woche Stehen) in 93% Ausbeute den α,β-Dibrombuttersäureäthylester, Kp.₃₀ 110—120°, welcher mit Na-Malonester zu 96% den 3-Methylcyclopropan-1,1,2-tricarbonsäuretriäthylester (VII.), Kp.₃₀ 150—170°, liefert. Daraus mit sd. 20%ig. HCl (30 Stdn.) u. nochmaligem 2-std. Kochen der Fraktion Kp.₃₀ 120—140° mit 20%ig. HCl die *trans-3-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure*, C₆H₈O₄ (III.), F. 195°, Kp.₃₀ 180°, während im Filtrat die (*cis-cis-3-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure* (V.), F. 108° (vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc.

London 121 2687; C. 1923. I. 821), bleibt. — *Äthylidenmalonsäurediäthylester*. Besser als nach früheren Methoden aus 100 g Malonester, 100 g Acetanhydrid u. 57 g Acetaldehyd (30 Stdn., 100°) Ausbeute 70%, Kp.₉₀ 113–130°. — *Äthylidendmalonester*. Aus Äthylidenmalonester u. Na-Malonester in Ä. unter Rühren. Ausbeute 57%. Daraus mit NaOC₂H₅ in Ä. u. Zufügen von trockenem Br₂ der 3-Methylcyclopropan-1,1,2,2-tetracarbonsäuretetraäthylester (VI.), Ausbeute 80%. Daraus nach Behandeln wie bei (VII.) die trans-Säure (III.), während im Filtrat die (trans)-cis-3-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonssäure (IV.), F. 132° (vgl. INGOLD, l. c), neben (V.) sich findet. — *trans-1,2-Dibrom-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonssäure*, C₆H₈O₄Br₂ (VIII.). Aus (III) mit PCl₅ + wenig Fe u. J, Kochen 5 Min., Zutropfen von Br₂ bei 180°. Gießen in W. Nadeln aus W., F. 282°. — *Brom-3-methyl-Δ²-cyclopropan-1,2-dicarbonssäure*, C₆H₈O₄Br. Aus (IV.) oder (V.) durch Bromieren wie bei der vorigen Verb. Unl. in W. u. organ. Lösungsm. Aus dem Na-Salz mit HCl gefällt Pulver, F. 138° (starke Zers.). Geht in k. verd. Alkali so schnell in (I, II.) über unter B. von HOBr, daß Titration der Säure mit NaOH unmöglich ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3342–59. 1923. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

BEHRLE.

Arthur Henry Rheinlander, *Quantitative Messungen der Reaktionsfähigkeit von Halogenen in aromatischen Verbindungen*. Zur Prüfung der Frage, ob die erhöhte Rk.-Fähigkeit des Halogens in NO₂-substituierten Benzolderivv. auf die intermediäre B. von Additionsverb. zurückzuführen ist, oder ob die Rkk. bimolekular verlaufen, wurden verschiedene Halogennitroderivv. mit C₆H₅ONa oder Anilinbasen bei 50° in A. zur Umsetzung gebracht u. folgende Ergebnisse erhalten: Die Rk. zwischen den genannten Verb. ist bimolekular; der Geschwindigkeitskoeffizient ändert sich wenig mit der Ausgangskonz.; Additionsverb. werden in merkbarer Menge nicht gebildet. Vermehrung der Konz. der Basen oder der Halogennitrobenzole verkleinert die Rk.-Geschwindigkeit, wobei der Einfluß der ersteren sich deutlicher bemerkbar macht. Die *Mononitrohalogenbenzole* reagieren sehr träge mit Anilin. Die *2,4-Dinitrohalogenverb.* reagieren langsam mit Anilinsalzen, ziemlich schnell mit freiem Anilin. *2,4,6-Trinitrohalogenbenzole* reagieren sehr schnell mit Anilin u. weniger schnell mit dessen Salzen. Mit C₆H₅ONa reagiert *m-Mononitrobenzole* zu langsam, um die Rk. messend verfolgen zu können; besser reagieren o- u. p-Verb., u. zwar die p-Verb. fast doppelt so rasch wie die o-Verb. — Methyl-anilin reagiert mit allen Verb. langsamer als Anilin. Die Rk.-Fähigkeit der Halogene nimmt in folgender Reihenfolge ab: Br > Cl > J. Nur bei Pikrylhalogen u. Methylanilin ist die Rk.-Geschwindigkeit der J-Verb. größer als die der Br- oder Cl-Verb. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3099–110. 1923. London, Birkbeck-College.)

HABERLAND.

Harold James Page und Benjamin Richard Heasman, *Darstellung von 2,3-, 2,5- und 3,4-Dinitrotoluol*. I. 3,4- u. 2,5-Dinitrotoluol aus den entsprechenden Nitroaminotoluolen. 5-Nitro-*o*-toluidin aus Acet-*o*-toluidid + HNO₂ (D. 1,42), Temp. unter 20°, danach 1 Stde. auf 40–50°. Das entstandene Gemisch von 5-Nitro- u. 3-Nitroacet-*o*-toluidid wird mit H₂SO₄ hydrolysiert, aus A. umkrystallisiert erhält man die 5-Nitrobase, F. 133°. Die isomere 3-Nitroverb. ist nur in ganz geringer Menge vorhanden; sie wurde aus der Mutterlauge nicht isoliert. — 2,5-Dinitrotoluol durch Eintragen des vorigen in ein mit Eis u. NaCl gekühltes Gemisch von HNO₂ (D. 1,5; 3,5 Mol.) + SO₂ (1 Mol.), Eingießen in Eiswasser u. Zugeben zu eiskalter Lsg. von CuSO₄ (3,5 Mol.) + NaNO₂ (7 Mol.), nach 12-std. Stehen erwärmt, bis keine Gasentw. mehr stattfindet, brauner Nd. in HNO₂ gel.; nach Verd. mit W. öfter mit Chlf. extrahiert, Extrakt mit NaOH u. W. gewaschen. Chlf.-Rückstand aus PAe. weißes, mikrokrySTALLIN. Pulver, F. 48–49°. Nach derselben Methode kann aus 3-Nitro-*p*-toluidin 3,4-Dinitrotoluol hergestellt

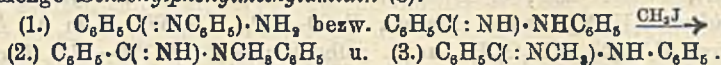
werden. II. 2,5- u. 2,3-Dinitrotoluol aus 2,5- u. 2,3-Dinitroaceto-p-toluidid. Durch Nitrieren von 2-Nitroaceto-p-toluidid mit HNO_3 (D. 1,5) entstehen die isomeren 2,5- u. 2,3-Dinitroacetotoluidine, aus h. Eg. scheidet sich hieraus 2,3-Dinitroacetotoluidid, F. 174°, ab, weiße Nadeln. Die 2,5-Verb. läßt sich aus der Mutterlauge nicht isolieren. Durch Verseifen des Isomerengemisches können die Toluidine erhalten werden; das 2,5-Dinitro-p-toluidin hieraus mittels A. + Bzl. umkrystallisiert, hat F. 189—190°. — 2,3-Dinitro-p-toluidin, aus A. goldgelbe rhomb. Prismen, F. 124°. — 2,3-Dinitrotoluol, durch Diazotieren des entsprechenden Toluidins bei Ggw. von absol. A. u. H_2SO_4 , F. 59,5—60°, fast farblos, ebenso 2,5-Dinitrotoluol, aus PAe., F. 50,2—50,5°. — III. 2,5- u. 3,4-Dinitrotoluol aus Nitroaminoverbb. durch Oxydation mit Caroscher Säure. 2,5-Dinitrotoluol, durch Eintragen von 5-Nitro-o-toluidin in Gemisch von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$, Eintragen des feuchten 5-Nitro-2-nitrosotoluols in rauchende HNO_3 u. Erhitzen. Die entsprechende 3,4-Verb. wird analog dargestellt aus 3-Nitro-p-toluidin. Die 2,5-Verb. kann auch erhalten werden aus 5-Nitroso-o-toluidin. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3235—42. 1923. Woolwich, Kgl. Arsenal.) HABERLAND.

Harold James Page und Benjamin Richard Heasman, Nitrierung von p-Dichlorbenzol. Das bei der Nitrierung von p-Dichlorbenzol zuerst entstehende 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol läßt sich durch weitere Nitrierung in ein nahezu gleiches Gemisch von 2,6- u. 2,3-Dinitro-1,4-dichlorbenzol verwandeln. 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol: das Nitriergemisch besteht aus 58% H_2SO_4 , 36% HNO_3 u. 6% W. Temp. nicht über 70°, erst nach Eintragen ca. $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° erhitzt, F. 54,5°. Die weitere Nitrierung erfolgt mit nachstehendem Gemisch: 78,5% H_2SO_4 , 16,7% HNO_3 u. 5,1% W., worin vorstehende Verb. bei 60° eingetragen wird (Temp. dabei nicht über 75°), dann 40 Min. auf 75—85° u. $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 120° gehalten u. danach W. langsam zufließen lassen. Die Dämpfe der geschmolzenen Substanz reizen stark Augen, Nase u. Hals, D. 30, 1,72. Die Trennung der beiden isomeren Dinitrodichlorbenzole geschieht am besten durch fraktionierte Fällung ihrer konz. Bzl.-Lsg. mittels PAe., indem die konz. Lsg. mit so viel PAe. versetzt wird, daß etwa die Hälfte der gel. Substanz ausfällt, wovon abfiltriert wird. Aus der Mutterlauge wird die Substanz ebenfalls gefällt, beide Fällungen wieder in Bzl. gel. u. mit PAe. gefällt, dieser Prozeß wird 2—3 mal wiederholt; die so erhaltenen weniger u. leichter l. beiden Fraktionen werden aus CCl_4 umkrystallisiert. Das schwerer l. Prod. ist 1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzol, F. 105—106°, u. ist leichter flüchtig als 1,4-Dichlor-2,3-dinitrobenzol, aus CCl_4 , F. 101—102°. Von der isomeren 2,5-Dinitroverb. können nur geringe Mengen entstanden sein. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3247—55. 1923. Woolwich, Kgl. Arsenal.) HABERLAND.

Maria de Angelis, Über die Krystallform des Nitrochlorbromacetanilids, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{Br}\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^2$. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 450; C. 1923. III. 1264.) Nitrochlorbromacetaniliddibromacetanilid: Die aus Nitrochlorbrom- u. Nitrodibromacetanilid erhaltenen Mischkrystalle sind dem Dibromderiv. isomorph: Triklin mit Zwillingsbildung nach {010} u. leichtester Spaltbarkeit nach {010}. D. 2,025. — Nitrochlorbromacetaniliddichloracetanilid: Die mit den Dichlorderiv. erhaltenen Mischkrystalle sind hingegen dieser Verb. isomorph, kommen also in zwei Modifikationen vor. — α -Modifikation: Metastabil. Durch Abkühlung aus Ä. Monoklin prismat. a : b : c = 1,2896 : 1 : 0,5658. D. 1,748; nach der Zers. trübe u. von der D. 1,768. — β -Modifikation: Stabil. Aus Ä. u. anderen Lösungsmm. Monoklin prismat. a : b : c = 1,4240 : 1 : 1,0915. D. 1,787. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 524—29. 1922.) DEHN.

Frank Lee Pyman, Die Tautomerie der Amidine. Teil III. Alkylierung offenkettiger Amidine. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 367; C. 1923. I. 1228.) Im Anschlusse an seine vorige Arbeit (l. c.) zeigt Vf., daß wie Benzenylphenyl-

methylamidin auch andere a. offenkettige Amidine mit CH_3J reagieren. *Benzenylphenylamidin* (1.) gibt mit CH_3J nicht nur *Methylphenylamidobenzylimidin* (2.) (vgl. v. FECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1782 [1897]), sondern auch eine geringe Menge *Benzenylphenylmethylamidin* (3.):



Aus *Benzenylphenylbenzylamidin* entsteht entsprechend *Methylphenylamidobenzylbenzylimidin* u. *Methylbenzylamidobenzylphenylimidin*. Aus *Benzenylmethylamidin* + CH_3J wurde erhalten: *Methylamidobenzylmethylimidin* u. *Dimethylamidobenzylimidin* u. analoge Verb. aus *Benzenylbenzylamidin*. Bei der Methylierung wurden außer den genannten Deriv. etwas unmethyliertes Amidin u. dimethylierte Verb. entweder in Form der tertiären Base oder als quaternäres Salz gebildet. Bzgl. des Mechanismus der Methylierung nimmt Vf. nach seinen experimentellen Feststellungen an, daß die Alkylgruppe an das an C doppelt gebundene N tritt, u. daß die B. zweier isomerer Methylderiv. auf 2 isomere Formen des Amidins zurückzuführen ist. Die verschiedene Ausbeute der isomeren Methylverb. kann nicht allein auf die verschiedene Basizität der Amine RNH_2 u. $\text{R}'\text{NH}_2$ zurückgeführt werden. Weiters, später zu veröffentliche Verss. des Vfs. haben ergeben, daß der polare Charakter der Gruppen R u. R' (auch in cycl. Amidinen) von Einfluß ist. Am wichtigsten scheint die Wrkg. positiver Gruppen (z. B. C_6H_5) auf die Stellung der doppelten Bindung zu sein. Man kann aus Analogiegründen (z. B. Übergang β, γ -ungesätt. Säuren in α, β - oder β -Phenylpropylen in α -Phenylpropylen) schließen, daß (3.) z. B. lieber in der Form: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NHCH}_3$ reagiert als nach: $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5:\text{NCH}_3$, woraus sich das beim Methylieren vorzugsweise bildende $\text{N}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5:\text{N}\cdot\text{CH}_3$ erklären würde, da die Methylierung vor allem an dem doppelt gebundenen N stattfindet. Die polare Beeinflussung der N-Atome durch die Gruppen R u. R' ist ebenfalls wichtig. Die Methylierung von Benzenylmethylamidin zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5:\text{NH}$ u. $\text{N}\cdot\text{CH}_3:$

$\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ zeigt, daß das Amidin mehr in der Form $\overset{+}{\text{H}}_2\text{C}=\overset{-}{\text{N}}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ reagiert, worin die Polarität des doppelt gebundenen N durch die CH_3 -Gruppe positiv beeinflusst wird.

Versuche. Bei der Methylierung von Benzenylphenylamidin (gewöhnliche Temp.) wurden mittels Pikrinsäure isoliert: A. *Methylphenylamidobenzylimidin-pikrat* aus A., F. 184° (korr.), B. wenig *Methylphenylamidobenzylmethylimidin-pikrat*, F. 174—176° (korr.), unveränderte Ausgangsverb. u. C. *Benzenylphenylmethylamidin*, aus A. F. 132—133°, Pikrat F. 169—170°. — Durch Methylieren der freien Verb. A. u. C. wurden erhalten C. 53,8%, A. 32,6% u. B. 51,4%. — Wird freies A. mit sd. CH_3J methyliert, so werden erhalten: 60% B., 13% A. — Methylieren von freiem B. u. Dimethylamidobenzylphenylimidin bei Wasserbadtemp. ergab ein Methyljodid, Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}$, aus h. W. Prismen, F. 177—179° (korr.), ll. in h., wl. in k. W., ll. in CH_2OH . — Durch Methylieren von C. wurden erhalten: *Methylphenylamidobenzylimidinhydrojodid* 88,8%, aus CH_3OH F. 232—233°, freie Base F. 89—90° (korr.), *salzsaures Methylbenzylamidobenzylphenylimidin*, F. 206 bis 207° (korr.), 2,5% u. 1% unveränderte Ausgangsverb. — *Benzenylmethylamidinhydrochlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONa} + \text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ durch Eintragen in salzsauren Benziminoäthyläther, aus W. Nadeln, F. 222—223° (korr.); Pikrat. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_5$, Nadeln, F. 130—132° (korr.); freie Base ölig. Methylierung führt zu *Dimethylamidobenzylmethylimidinhydrojodid*; *Dimethylamidobenzylimidin*, Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_5$, aus A. gelbe Tafeln, Sintern bei 122°, F. 134° (korr.); Hydrochlorid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$, aus A. Prismen, F. 252—253° (korr.), ll. in W. u. A.; freie Base ist ölig, nach mehrwöchigem Stehen B. von *Benzamid* u. flüchtigen

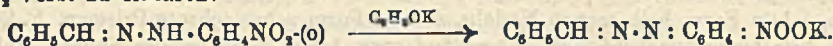
Aminen, die auch aus dem salzsauren Salz + NaOH entstehen; isoliert wurden: *NH₂Cl* u. *salzsaures Dimethylamin*. Durch Methylieren der freien Base wurden erhalten *Dimethylamidobenzenylmethylimidinhydrojodid*, C₁₀H₁₄N₂HJ, aus W. Nadeln, wl. in W., F. 258—262°, u. *Dimethylamidobenzenylimidin*; *Methylamidobenzenylmethylimidin*, C₉H₁₁N₂, aus A. Platten, F. 80—81°, l. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; Pikrat, C₉H₁₁N₂, C₆H₅O₇N₃, aus A. gelbe Krystalle; F. 171—172° (korr.); salzsaures Salz, C₉H₁₁N₂, HCl aus A., F. 255—256° (korr.). — *Dimethylamidobenzenylmethylimidinpikrat*, C₁₀H₁₄N₂, C₆H₅O₇N₃, aus A. Tafeln, bei 136° sintern, F. 138° (korr.). — *Benzenylbenzylamidinhydrochlorid*, aus salzsaurem Benziminoäthyläther in A. + Benzylamin, F. 229°; Pikrat, C₁₄H₁₄N₂, C₆H₅O₇N₃, aus A. prismat. Nadeln, F. 169—170°; freie Base F. 77—78°. — Nebenbei entsteht: *Benzenyldibenzylamidinhydrochlorid*, C₂₁H₂₀N₂, HCl, aus W. Prismen, F. 180—181°, ll. in h., wl. in k. W., wird durch sd. NaOH nicht zers.; Pikrat, C₂₁H₂₀N₂, C₆H₅O₇N₃, aus A. Nadeln, F. 146—147°. — Durch Methylieren von Benzenylbenzylamidin entstehen: *Methylbenzylamidobenzenylimidin*, Pikrat, C₁₅H₁₆N₂, C₆H₅O₇N₃, aus A. Prismen, F. 156—158° (korr.); salzsaures Salz, C₁₅H₁₆N₂, HCl, $\frac{1}{2}$ H₂O, aus verd. HCl Prismen, Erweichen bei 176°, F. 179—180° (korr.), ll. in W., außerdem entsteht: *Benzenylmethylbenzylamidin*, C₁₅H₁₆N₂, aus Ä. Nadeln, F. 71—73° (korr.), unl. in W. u. PAe., ll. in A. u. Ä.; Pikrat, C₁₅H₁₆N₂, C₆H₅O₇N₃, aus A. Nadeln, F. 118—122° (korr.). Red. der freien Base in A. + Na-Amalgam gibt *Methylamin* u. *Dibenzylamidin*. — *Methylbenzylamidobenzenylmethylimidinpikrat*, C₁₈H₁₈N₂, C₆H₅O₇N₃, aus A. goldgelbe Blättchen, F. 119—120° (korr.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 3359—75. 1923. Manchester, Univ.) HABERLAND.

Francis Arnall, *Studien über Nitrierung*. I. *Die Geschwindigkeit der Nitrierung von Phenol*. Die Nitrierung von C₆H₅OH wurde in Lsg. von absol. A., die 10% Phenol enthält, mit äquivalenten Mengen HNO₃ bei 25,5° untersucht u. festgestellt, daß die Rk. autokatalyt. verläuft infolge B. von HNO₂. Die Einw. von HNO₂ auf C₆H₅OH könnte danach folgendermaßen stattfinden:

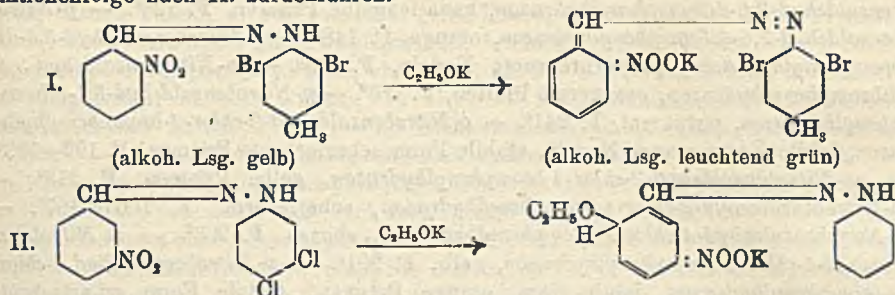
$\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} + \text{HNO}_2$. Die Nitrierung kann durch Zusatz von Hydrazinderivv. (0,5%) verhindert werden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3111—15. 1923. Chelsea, Polytechnikum.) HABEEL.

Frederick Daniel Chattaway und George Roger Clemo, *Die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution bei den Nitrobenzaldehydhydrazonen*. Von den genannten Verb. sind in festem Zustande die im Aldehydrest in o- oder p-Stellung NO₂-substituierten intensiv rot, die m-substituierten orange oder gelb. Ihre Lsgg. sind alle, bei genügender Verd., rein gelb. Die gelbe Farbe der m-Nitroderivv. wird durch negative Substituenten im Hydrazinrest nicht verändert, bei den o- u. p-Isomeren hängt die Farbänderung von der Stellung der substituierenden Gruppen ab, indem ein Substituent in o-Stellung das Rot in Orange verwandelt, zwei Substituenten in o-Stellung bringen die gelbe Farbe zum Verschwinden, es entsteht ein gelbes Hydrazon. Durch alkoh. KOH werden alkoh. Lsgg. primärer Nitrobenzaldehydhydrate grün, braun oder kobaltblau, je nachdem die NO₂-Gruppe im Aldehydrest in o-, m- oder p-Stellung sitzt; befindet sich die NO₂-Gruppe im Hydrazinrest, so werden die Lsgg. violett, braun u. magenta bei o-, m- oder p-Stellung. Alkoh. Lsgg. von Hydrazonen aus a-substituierten Hydrazinen bleiben durch alkoh. KOH unverändert. Zusatz von Säure fällt, auch aus den durch KOH veränderlichen Lsgg., die ursprünglichen Hydrazone wieder aus. Bei den im Aldehydrest o- oder p-NO₂-substituierten Hydrazonen ist zur Erzeugung farbiger alkal. Lsgg. erforderlich, daß ein primäres Hydrazin zur Rk. benutzt wird, im Hydraxon also noch die NH-Gruppe auftritt, ein Erfordernis, das bei den im Hydrazinrest NO₂-substituierten Hydrazonen nicht erfüllt zu sein braucht. Der Farbumschlag der gelben alkoh. Lsg. von in o- oder p- im Hydrazinkern substituierter Derivv. nach

braun auf Zusatz von alkoh. KOH ist durch chinoide Struktur der tautomeren NO_2 -Verb. zu erklären:



Die durch Alkali bewirkte Färbung der im Aldehydkern o- oder p-substituierten Nitrohydrazone kann durch Wanderung des Imino-H an den Aldehydkern u. B. einer Azogruppe nach I. erklärt werden. Die B. der tiefbraunen Alkalideriv. bei den in beiden Ringen m-substituierten Hydrazonen kann man vielleicht auf Reaktionsfolge nach II. zurückführen.



Die Farbe der kristallisierten Nitrohydrazone muß, da andere Erklärungs-möglichkeiten nicht stichhaltig sind, auf die dichte Lagerung der Moleküle in ihnen zurückgeführt werden. Wird die Dichte verringert, z. B. in alkoh. Lsg., so resultieren hell gefärbte, gelbe Lsgg. Diese dichte Lagerung wird bedingt durch eine über kleine Strecken wirkende Anziehung zwischen der NO_2 -Gruppe des einen u. der Iminogruppe eines anderen Mols. Außer zahlreichen schon bekannten Hydrazonen wurden folgende Verbb. neu dargestellt u. untersucht: *o*-Nitrobenzaldehyd-*o*-tolylhydrason, scharlachrote Prismen, F. 149,5°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-*o*-tolylhydrason, orangerote Prismen, F. 170°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-tolylhydrason, scharlachrote Prismen, F. 162°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*m*-tolylhydrason, granatrof, F. 129,5°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-*m*-tolylhydrason, hellgelb, F. 127,5°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*m*-tolylhydrason, dunkelrote Nadeln, F. 109°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*p*-tolylhydrason, dunkel granatrof Prismen, F. 150,5°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-*p*-tolylhydrason, orange-gelbe, rhomb. Tafeln, F. 150,5°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-tolylhydrason, orangerote Tafeln, F. 161,5°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*o*-chlorphenylhydrason, orange Prismen, F. 156°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-chlorphenylhydrason, scharlachrote Prismen, F. 194°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*m*-chlorphenylhydrason, F. 170°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-*m*-chlorphenylhydrason, orange Nadeln, F. 134°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*m*-chlorphenylhydrason, dunkel purpurrote Prismen, F. 147°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*p*-chlorphenylhydrason, F. 181°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-*p*-chlorphenylhydrason, orange Prismen, F. 153°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-chlorphenylhydrason, dunkelrote, rhomb. Prismen, F. 158°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*o*-bromphenylhydrason, orange Prismen, F. 158°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-*o*-bromphenylhydrason, hellgelbe Nadeln, F. 145,5°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-bromphenylhydrason, scharlachrote Prismen, F. 206°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*m*-bromphenylhydrason, labile Form scharlachrote Prismen, stabile Modifikation purpurrote, rhomb. Prismen, F. 181°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-*m*-bromphenylhydrason, labile Form orangerote Prismen, F. 124°; stabile Form hellgelbe Nadeln, F. 128°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*m*-bromphenylhydrason, purpurrote Nadeln, F. 150,5°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*o*-jodphenylhydrason, orange Nadeln, F. 149°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-jodphenylhydrason, scharlachrote Prismen, F. 203°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*m*-jodphenylhydrason, dunkel granatrof Prismen, F. 188°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-*m*-jodphenylhydrason, orange Tafeln, F. 150,5°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*m*-jodphenylhydrason, granatrof Prismen, F. 149,5°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrason,

azon, hell scharlachrote, rhomb. Prismen, F. 192,5°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydraton, gelb, F. 211,5°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydraton, labile Form hell orange Nadeln, stabile Form scharlachrote Prismen, F. 202°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2,5-dichlorphenylhydraton, labile Form orange Nadeln, stabile Form orange, rhomb. Prismen, F. 159°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-2,5-dichlorphenylhydraton, orange Tafeln, F. 173,5°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-2,5-dichlorphenylhydraton, ebenso, F. 222°.

o-Nitrobenzaldehyd-2,6-dibromphenylhydraton, orange Tafeln, F. 132°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-2,6-dibromphenylhydraton, kanariengelbe Prismen, F. 123°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-2,6-dibromphenylhydraton, orange, F. 148°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-3,4-dibromphenylhydraton, purpurbraunrote Nadeln, F. 218°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-3,4-dibromphenylhydraton, orangefarbene Platten, F. 176°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-3,4-dibromphenylhydraton, purpurrot, F. 241°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2-chlor-4-bromphenylhydraton, labile Form orange Nadeln, stabile Form scharlachrote Prismen, F. 192—193°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-2-chlor-4-bromphenylhydraton, gelbe Prismen, F. 213°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-2-chlor-4-bromphenylhydraton, scharlachrot, F. 196—197°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-4-chlor-2-bromphenylhydraton, ebenso, F. 203°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-4-chlor-2-bromphenylhydraton, gelb, F. 201°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-4-chlor-2-bromphenylhydraton, labile Form orange Prismen, stabile Form scharlachrot; F. 198—199°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydraton, gelb, F. 167°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydraton, labile Form gelbe Tafeln, stabile Form orangefarbene Prismen, F. 159°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydraton, kanariengelbe Prismen, F. 212°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-3,4,5-trichlorphenylhydraton, ziegelrote Nadeln, F. 273°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-3,4,5-trichlorphenylhydraton, orangefarbene Tafeln, F. 275°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-3,4,5-trichlorphenylhydraton, zinnoberrote Prismen, F. 305—308°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydraton, gelb, F. 169,5°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydraton, gelbe Platten, F. 171°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydraton, gelbe Nadeln, F. 200°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-tribromphenylhydraton, orange Nadeln, F. 220—221°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-tribromphenylhydraton, orangefarbene Tafeln, F. 250—251°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-tribromphenylhydraton, orange Nadeln, F. 261°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2-chlor-4-methylphenylhydraton, purpurrote Platten, F. 160°; *m*-Verb. orange Prismen, F. 174—175°; *p*-Verb. scharlachrote Prismen, F. 140°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-4-chlor-2-methylphenylhydraton, purpurrote Prismen, F. 184—185°; *m*-Verb. orangefarbene Tafeln, F. 235—236°; *p*-Verb. purpurrote Prismen, F. 224°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-4-jod-2-methylphenylhydraton, labile Form dunkel granatrote Nadeln, stabile Form purpurrote Prismen, F. 179°; *m*-Verb. orange Nadeln, F. 187,5°; *p*-Verb. granatrote Platten, F. 195°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2,6-dibrom-4-methylphenylhydraton, orangefarbene Tafeln, F. 136—137°; *m*-Verb. gelbe Platten, F. 141,5°; *p*-Verb. orange Nadeln, F. 186°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-trimethylphenylhydraton, dunkel purpurrote Prismen, F. 141,5°; *m*-Verb. rotbraune Tafeln, F. 171°; *p*-Verb. granatrote Prismen, F. 179°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-4-hydroxyphenylhydraton, dunkel purpurrote Prismen, F. 192—193°; *m*-Verb. ebenso, F. 174—175°; *p*-Verb. ebenso, F. 212°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2-methoxyphenylhydraton, rote Platten, F. 133°; *m*-Verb. labile Form orangefarbene Prismen, stabile Form etwas stärkere Prismen, F. 166,5°; *p*-Verb. dunkelrote Prismen, F. 161,5°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-3-methoxyphenylhydraton, granatrote Prismen, F. 150°; *m*-Verb. gelbe Prismen labile Form, orangefarbene Tafeln stabil, F. 127°; *p*-Verb. scharlachrote Prismen, F. 155°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-4-methoxyphenylhydraton, rotbraune Prismen, F. 183—184°; *m*-Verb. orange Tafeln, F. 130,5°; *p*-Verb. purpurrote Tafeln, F. 182°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-2-carboxyphenylhydraton, orangefarbene Platten, F. 242—243°; *m*-Verb. gelbe Prismen, F. 267°; *p*-Verb. orangefarbene Prismen, F. 283—285°. — *o*-Nitro-

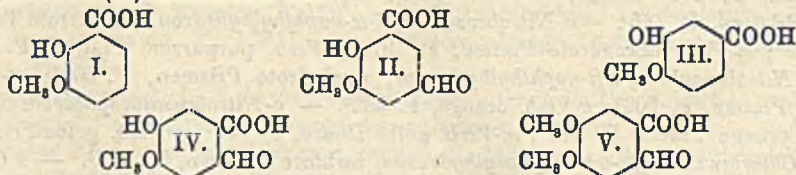
benzaldehyd-3-carboxyphenylhydrazon, labile Form braunpurpurreote Nadeln, stabile Form Prismen, F. 260° (Zers.); *m*-Verb. orange Nadeln, F. 252°; *p*-Verb. orangegelbe Platten, F. 272° (Zers.). — *o*-Nitrobenzaldehyd-4-carboxyphenylhydrazon, orangefarbene Prismen, F. 276° (Zers.); *m*-Verb. orange Platten, F. 278°; *p*-Verb. scharlachrote Prismen, F. 285°. — *o*-Nitrobenzaldehyd- α -naphthylhydrazon, purpurrote Tafeln, F. 148°; *m*-Verb. orangefarbene Platten, F. 197°; *p*-Verb. purpurrote Platten, F. 205°. — *o*-Nitrobenzaldehyd- β -naphthylhydrazon, dunkelrote Prismen, F. 208°; *m*-Verb. gelbe Platten, F. 202°; *p*-Verb. orange, F. 232°. — *o*-Nitrobenzaldehydcarbacylhydrazon, orange Tafeln, F. 149°; *m*-Verb. gelbe Haare, F. 195°; *p*-Verb. gelbe Prismen. — *o*-Chlorbenzaldehyd-*o*-chlorphenylhydrazon, farblose Prismen, F. 121°. — *o*-Chlorbenzaldehyd-*o*-bromphenylhydrazon, ebenso, F. 125°. — *o*-Chlorbenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, farblose Nadeln, F. 173°. — 2,4-Dichlorbenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, Nadeln, F. 172°. — 2,5-Dichlorbenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, F. 150°. — 2,6-Dichlorbenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, Prismen, F. 174°. — *o*-Chlorbenzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon, F. 150,5°. — *o*-Chlorbenzaldehyd-4-chlor-2-methylphenylhydrazon, schwach gelbe Nadeln, F. 150°. — *o*-Chlorbenzaldehyd-2-chlor-4-methylphenylhydrazon, ebenso, F. 123,5°. — *o*-Chlorbenzaldehyd-4-jod-2-methylphenylhydrazon, gelbliche Tafeln, F. 137°. — *o*-Chlorbenzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon, orange Tafeln, F. 249°. — 2,5-Dichlor-6-nitrobenzaldehydphenylhydrazon, orange Prismen, F. 153°. — 2,4-Dichlor-5-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, gelb, F. 237°. — 2,5-Dichlor-6-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, gelbe Prismen, F. 211°. — 2,6-Dichlor-3-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, ebenso, F. 170°. — 2,5,6-Trichlor-3-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, gelbe Nadeln, F. 233°. — 2,4-Dichlor-5-aminobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, farblose Prismen, F. 190°. — 2,4-Dinitrobenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, gelbe Platten, F. 258°. — 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, orange Nadeln, F. 208°. — *o*-Nitrobenzaldehyd-*p*-sulfophenylhydrazon, tief dunkelrote Prismen. — *o*-Nitrobenzyliden-4-methylaminovanilin, orangefarbene Prismen, F. 118°; *m*-Verb. gelbe Nadeln, F. 182°; *p*-Verb. purpurrote Tafeln, F. 203°. Die alkoh. Lsgg. dieser letzten drei Verbb. geben mit alkoh. KOH keine Verfärbungen, da in ihnen kein Imino-H vorhanden ist, das an das aldehyd. Methin-C wandern könnte. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3041–62. 1923. Oxford, The Queen's Coll.)

HABERLAND.

Paul Robin, *Über die Chloramidine*. Wie mit naszierender HJO jodierte Verbb. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 38; C. 1920. III. 377), entstehen aus Amidinen bei Einw. von Alkalihypo-chloriten gut krystallisierte Verbb., denen entsprechend die Formel $R \cdot C(NH_2) : NCl$ oder $R \cdot C(NHCl) : NH$ zugeschrieben wird, deren Cl aus KJ in saurem Medium 2 At. J freimacht. — *Benzchloramidin*, $C_6H_5 \cdot CN_2H_2Cl$, Nadeln (aus Lg. + Bzl.), Pulver reizt schwach zum Niesen, wl. in W., sl. in organ. Lösungsm. Entwickelt bei Kochen mit angesäuertem W. Cl₂, wird mit dest. W. im Rohr bei 100° schnell zers. unter Gasentw. u. B. von *Kyaphenin*, $(C_6H_5CN)_3$, Benzoesäure, deren Nitril, NH₂ u. Benzamidin, bleibt mit A. bei 100° größtenteils unverändert, nur kleine Mengen eines flüchtigen Cl-haltigen Prod. u. von Benzamidin bildend. Reagiert nicht mit Antipyrin, mit Essigsäureanhydrid erst in sd. Bzl. unter B. eines *Monoacetylderiv.*, F. 122°, swl. in organ. Lösungsm. — *p*-Tolylchloramidin, F. 96°, hat ähnliche Eigenschaften. — *Phenylacetylchloramidin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN_2H_2Cl$, F. 72°, gibt mit Essigsäureanhydrid kein krystallisiertes Deriv. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1304–6. 1923.) SPIEGEL.

William Henry Perkin jun. und Francis Wilbert Stoye, *Eine Synthese von m*-Opiansäure. Aus *o*-Veratrumssäure u. HBr erhielten Vf. *o*-Vanillinsäure (I.), woraus durch $CHCl_3 + KOH$ 2-Oxy-3-methoxy-5-aldehydbenzoesäure (II.) entsteht, deren Methylierung zu einer isomeren Opiansäure nicht gelang. Aus der ge-

wöhnlichen Vanillinsäure erhielten Vf. bei analoger Behandlung mit HBr als einziges Prod. *iso-Vanillinsäure* (III.), die mittels der Reimer-Tiemannschen Synthese *5-Oxy-4-methoxy-2-aldehydbenzoesäure* (IV.) gibt, die sich durch Methylieren in *m-Opiansäure* (V.) umwandeln läßt.



Versuche. *2,3-Dimethoxyzimtsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$, wurde neben *o*-Veratrylalkohol erhalten durch Stehenlassen alkoh. Lsgg. von *o*-Veratrumaldehyd u. KOH durch Ansäuern der alkal. Lsg., aus Bzl. Nadeln, F. 180°. Die Verb. entsteht wahrscheinlich dadurch, daß Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird, der sich mit *o*-Veratrumaldehyd zu *2,3*-Dimethoxyzimtaldehyd kondensiert u. durch Oxydation die Säure bildet. — *o*-Vanillinsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (I.), aus *o*-Veratrumensäure durch sd. HBr (D. 1,3), aus Bzl. Nadeln, F. 152°, wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 Blaufärbung; entsteht auch durch Schmelzen von *o*-Vanillin mit KOH, krystallisiert aus W. (Nadeln) mit 1 Mol. H_2O . — *2-Oxy-3-methoxy-5-aldehydbenzoesäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ (II.), aus voriger mittels CHCl_3 + NaOH, aus Aceton F. ca. 272°, wss. Lsg. wird durch FeCl_3 blau gefärbt u. reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *5-Oxy-4-methoxy-2-aldehydbenzoesäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ (IV.), B. analog voriger aus Isovanillinsäure; aus W. farbloses Krystallpulver mit H_2O , das bei 100° entweicht, F. dann ca. 178°. Durch Methylieren mittels CH_3ONa u. CH_3J hieraus *m-Opiansäure* (V.), aus W., F. 183—184°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3171—76. 1923. Oxford, DYSON PERRIN Lab.) HABERLAND.

Hertha von Pelchrzim, *Über neue Derivate des p-Äthoxyphenylurethans*. Von den hergestellten Derivv. des dem Dulcin im Aufbau verwandten *p*-Äthoxyphenylurethans schmeckt keines süß, dagegen scheinen einige Aminoderivv. wegen ihrer antipyret. Eigenschaften therapeut. verwendbar. Besonders wird hier auf die Allylthioharnstoffderivv. hingewiesen. Hergestellt u. beschrieben sind: *o*-Nitro-, *o*-Amino- u. *o*-Acetylamino-*p*-äthoxyphenylurethan, *1-Äthoxy-p-phenyl-2,4-diuurethan*, *1-Äthoxy-2-carbamido-4-phenylurethan*, *1-Äthoxy-3-carbamido-4-phenylurethan*, *1-Äthoxy-2-allylthiocarbamido-4-phenylurethan*, *1-Äthoxy-3-allylthiocarbamido-4-phenylurethan*. (Arb. a. d. pharm. Inst. d. Univ. Berlin 12. 105—10. 1921; Ber. ges. Physiol. 20. 167. 1923. Ref. RAMMSTEDT.) SPIEGEL.

N. Zelinsky, *Über die chemische Natur der Naphthensäuren*. I. Die aus kaukas. Naphtha stammenden *Naphthensäuren* hat Vf. gemeinsam mit A. Tschuksanowa eingehend untersucht. Aus den Säuren wurden jedesmal die Ester dargestellt, diese zu den Alkoholen reduziert, letztere in das Jodid u. dieses zum KW-stoff umgewandelt. Die KW-stoffe wurden der Dehydrogenisationskatalyse nach ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3678; C. 1913. I. 410) unterworfen. Da nach später zu veröffentlichenden Verss. sich ergibt, daß von allen cycl. Gebilden nur das Hexamethylen bezw. seine Derivv. katalyt. in H_2 u. den aromat. KW-stoff gespalten werden, kann man diese von den übrigen cycl. Systemen bequem trennen. Die Rohsäuren der Bakuer Naphtha wurden nach Reinigung mit NaOH u. Ä. behandelt, mit überhitztem Dampf bis 250° dest. u. bei 20 mm fraktioniert. Die Fraktionen wurden von 10 zu 10° innerhalb 145—215° aufgefangen; sie waren farblose Öle, frei von unangenehmem Geruch. Die einzelnen Säurefraktionen wurden in die Methyl ester übergeführt, diese mehrfach (zuletzt innerhalb 5°) fraktioniert u. die Fraktion 190—195° wieder in einzelne Fraktionen zerlegt; die Brechungs exponenten dieser Fraktionen wiesen mit steigender Temp. steigende

Zunahme auf. Bei der Red. der einzelnen Esterfraktionen wurde ein Teil zu den Alkoholen reduziert. Die nicht reduzierbaren Säureanteile wurden zwischen 144 u. 152° innerhalb enger Grenzen fraktioniert. Sie bestehen aus *Heptanaphthencarbonsäure*, $C_7H_{14}O_2$ u. *Oktanaphthencarbonsäure*, $C_8H_{16}O_2$. Der Methylester der ersteren, $C_7H_{16}O_2$, siedet innerhalb 186—200° (743 mm) u. stellt ein Gemenge verschiedener Isomeren dar. Besondere Unterss. zeigten, daß die Methylester der niederen Naphthensäuren erst von ca. 200° ab Anteile von Oktanaphthensäureester beigemischt enthalten. Die aus den Estern erhaltenen primären Naphthenalkohole wurden von 195—210° innerhalb 2—3° fraktioniert. Die von 195—207° übergehenden Anteile waren ziemlich einheitlich der Analyse nach, Vf. bezeichnet sie einstweilen als *Oktanaphthenalkohole*, $C_8H_{18}O$. Die Fraktion 207—210° enthält zur Hälfte *Nonanaphthenalkohol*. Nachdem die Alkohole (bei Abwesenheit von W.) in die Jodide u. diese in die KW-stoffe übergeführt waren, wurde fraktioniert, die Hauptmenge der KW-stoffe ging bei 132° über, höher sd. Fraktionen wurden nur aus Alkoholen vom Kp. 201—207° erhalten. Die gegen 132° sd. KW-stoffe entsprechen der Zus. C_8H_{16} , sie haben gesätt. Charakter u. benzinartigen, schwach arom. Geruch. Ein Teil der Fraktion 124,5—126,5° gab ein arom. *Perbromid*, F. 245°, infolge Anwesenheit geringer Mengen Hexahydroxylo. Nachdem diese mittels rauchender H_2SO_4 entfernt waren, wurden die KW-stoffe katalyt. dehydriert, wobei keine nennenswerte Veränderung stattfand; der Brechungsindex war nur wenig erhöht, Kp.₇₆₀ 130—132°. Die KW-stoff-Fractionen 136—138 u. 138—142°, analog behandelt, erwiesen sich als C_9H_{18} , untermischt mit Oktanaphthenen. Es ist somit erwiesen, daß die aus den Säuren erhaltenen Naphthene der Dehydrierung nicht unterliegen, mithin nur geringe Mengen hexahydroaromat. Verb. enthalten können, sie bestehen aus cycl. Gebilden, die keine substituierten Cyclohexane sein können. Die physikal. Konstanten von Hexahydro-o-xylol u. Oktanaphthen sind völlig verschieden. Die natürlichen Heptanaphthencarbonsäuren leiten sich wahrscheinlich vom Pentamethylen, vielleicht auch vom Tetramethylen ab. Die Annahme von ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1764 [1899]), daß die Naphthensäuren $C_7H_{14}O_2$ u. $C_8H_{16}O_2$ Glieder verschiedener Polymethylensysteme darstellen, kann nicht aufrecht erhalten bleiben; beide sind Derivv. desselben Polymethylenkerns. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 42—51. Moskau, Univ.) HABERLAND.

N. Zelinsky und E. Pokrowskaja, *Über die chemische Natur der Naphthensäuren* (II.). (I. vgl. vorst. Ref.). Die in voriger Arbeit erhaltenen über 200° sd. Methylester der Naphthensäuren wurden bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die zwischen 208—233° erhaltenen Fraktionen weisen auf die *Methylester* $C_{10}H_{18}O_2$, $C_{11}H_{20}O_2$ u. $C_{11}H_{22}O_2$, der *Okta-, Nona- u. Dekanaphthencarbonsäure* hin. Red. der Esterfraktion 208,5—211° ergab *Nonanaphthenalkohol*, $C_9H_{18}O$, Kp.₇₆₀ 211—213° u. 213—215°, Geruch angenehm blumenartig. Beide Fraktionen ergaben *Nonanaphthen*, C_9H_{18} , Kp. 142—144°, nicht dehydrierbar, D.²⁰₄ 0,7809, $n_{20} = 1,4306$; aus einer höher (144—148°) sd. Fraktion wurde eine Br-Verb. erhalten, aus Toluol F. 225 bis 230° (starke Zers.), woraus sich ergibt, daß kein arom. Perbromid vorliegt, da diese ohne Zers. schm. — Die Esterfraktionen 216—218,5, 218,5—220,5 u. 220,5 bis 223° wurden einzeln ebenfalls zu Alkoholen u. KW-stoffen red., die passenden Fraktionen vereinigt u. analysiert. Die so erhaltenen *Dekanaphthene*, $C_{10}H_{20}$, hatten Kp.₇₆₀ 155—157°, 157—159° u. 159—161°, sie sind cycl. Natur, enthalten aber höchstens Spuren hydroaromat. KW-stoffe. — Esterfraktionen 229—231° u. 231 bis 233° ergaben *Undekanaphthenalkohol*, $C_{11}H_{22}O$, Fraktionen mit Kp. 230—232° u. 232 bis 234°; sie wurden gemeinsam red., u. der KW-stoff erwies sich als *Undekanaphthen*, $C_{11}H_{22}$, Kp. 170—172°, D.²⁰₄ 0,7935, D.¹⁴₄ 0,7985; $n_{14} = 1,4378$, die Dehydrierung war erfolglos, mithin hydroaromat. Verb. nicht anwesend. — Die Naphthenester mit Kp. 239—255°, ebenfalls in die KW-stoffe verwandelt, erwiesen sich auch als

Undekaphthen, $C_{11}H_{22}$, Kp. 178—181° u. 181—184°, über Pt-Katalysator geleitet zeigte sich ganz schwache Anwesenheit arom. KW-stoffe. Die B. von Undekaphthen aus dieser Esterfraktion spricht für Vorhandensein einer ganzen Reihe von Dekanaphthencarbonsäuren, die schließlich zu den isomeren Undekaphthenen mit den Kpp. 165—181° führen. Diese Unters. zeigt aber ebenso wie die vorige, daß die Naphthensäuren in der Hauptsache keine Deriv. hydroaromat. KW-stoffe sein können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 51—58. Moskau, Univ.) HABERLAND.

Reginald Slater Hughesdon, Henry George Smith und John Read, *Piperiton*. Teil VI. *Die Reduktion von Piperiton*. (V. vgl. READ u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 123. 2267; C. 1924. I. 176.) Bei der Red. mit Na in alkoh. Lsg. ergab *d,l*-Piperiton ein krystallines Menthol vom F. 39—41°, also wahrscheinlich ein Isomenthol. Das daraus durch Oxydation gewonnene Keton war, nach dem F. des Semicarbazons (219—220°) zu schließen, wenigstens zum größten Teil Isomenthon. In Ggw. von kolloidalem Pd oder fein verteiltem Ni ließ sich Piperiton bei 25 bezw. 180° mit H_2 reduzieren, scheinend hauptsächlich zu *d,l*-Isomenthon. Wurde von den opt.-akt. Formen des Piperitons ausgegangen, so trat bei Anwendung von Ni teilweise Racemisation ein, mit Pd wurde aus l-Piperiton von $[\alpha]_D^{20} = -51,53$ d-Isomenthon von $[\alpha]_D^{20} = +65,14$, aus d-Piperiton l-Isomenthon von $[\alpha]_D^{20} = -63,64$ erhalten. Katalyt. Hydrierung unter 20 Atm. H_2 -Druck ergab dieselben Resultate, während bei elektrolyt. Red. hauptsächlich das dimolekulare Keton von BAKER u. SMITH (A Research on the Eucalypts, 2. Aufl. Sidney 1920, S. 393) entstand.

Experimentelles. *d,l*-Piperiton wurde in absol. alkoh. Lsg. mit Na reduziert, wobei die ursprünglich tiefrote Farbe in blaßgelb umschlug. Das ausgeätherte Prod. wurde fraktioniert, die Fraktion vom Kp.₁₇ 104—106° erstarrte in Blättchen vom F. 34—36°, die im H_2SO_4 -Exsiccator innerhalb von 14 Tagen in Nadeln vom F. 39—41° (*Isomenthol*) übergingen. Die Fraktion des fl. Rückstandes vom Kp.₁₇ 100—102° war eine FL. von D.₄²⁰ 0,9054, $n_D^{20} = 1,4642$, also $[RL]_D = 47,63$ (berechnet für Menthol 47,55). Red. von opt.-akt. Piperiton ergab dieselben Resultate, manchmal wurden schwach rechtsdrehende Prodd. erhalten, $[\alpha]_D^{20} = +0,06$. Das fl. Menthol lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure in 66% Ausbeute ein *Menthon*, Kp.₁₅ 89—90°, $[RL]_D = 46,34$ (berechnet 46,22), das feste Menthol ein *Menthon*, vom selben Kp. u. $[BL]_D = 46,31$. Das letztere lieferte mit Semicarbazid einen Nd., der bei 150° erweichte u. bei 205° schmolz. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren konnten das α -Semicarbazon von *d,l*-Isomenthon, F. 219—220°, u. das β -Semicarbazon des *d,l*-Isomenthons, F. 140—145°, erhalten werden. Die völlige Reinigung einer Fraktion vom F. ca. 170° gelang nicht. — dl-Piperiton wurde mit wss. kolloidalem Pd versetzt u. der Eiuw. von H_2 von 0,25 Atm. für 4 Stdn. ausgesetzt. Es wurde in ca. 60% der theoret. Ausbeute ein *d,l*-Isomenthon erhalten vom Kp.₁₄ 88—90°, D.₄²⁰ 0,8995, $[RL]_D = 46,28$. Durch fraktionierte Krystallisation des mit Semicarbazid entstehenden Nd. wurden 3 Verbb. erhalten, nämlich 1. ein Semicarbazon, das in Nadeln oder manchmal in warzigen Aggregaten krystallisierte, F. 219—220, unter Zers., wl. in den meisten organ. Lösungsm., ll. in Eg, unl. in k. verd. Säure oder Lauge; 2. ein isomeres Semicarbazon vom F. 177—178° ohne Zers., kleine Nadeln aus A., l. in Ä. bei längerem Erwärmen; 3. ein Semicarbazon vom F. 140 bis 145° ohne Zers., l. in w. Ae. Analoge Hydrierung von l-Piperiton, $[\alpha]_D^{20} = -51,53$ (aus *Eucalyptus dives*, vgl. V.) ergab ein *d*-Isomenthon von Kp.₁₀ 93,5 bis 95, D.₄²⁰ 0,8955, $n_D^{20} = 1,4530$, $[BL]_D = 46,51$, $[\alpha]_D^{20} = +65,14$. Es lieferte 2 Semicarbazone, nämlich *d,l*-Isomenthon- α -semicarbazon vom F. 219—220° (s. oben) u. *d*-Isomenthonsemicarbazon vom F. 143—145°, der bei Zusatz des oben beschriebenen β -Semicarbazons auf 134—136° sank, ll. in Ae., zl. in w. Lg., $[\alpha]_D^{20} = +11,2$. — d-Piperiton, $[\alpha]_D^{20} = +49,13$ (aus *Andropogon Iwarancusa*, vgl. V.)

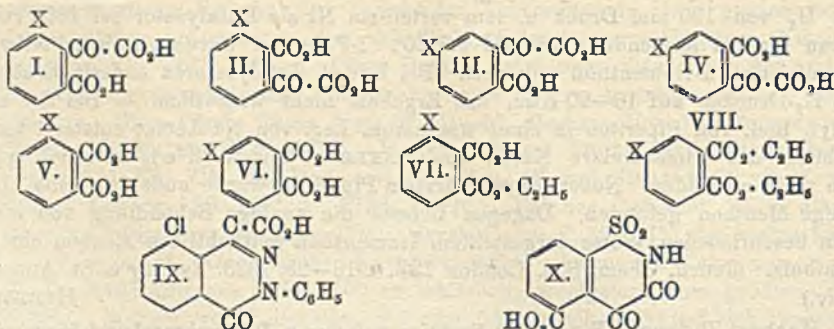
lieferte bei der Red. auf analogem Wege *l*-Isomenthon, Kp_{18} 95—100°, D_{20}^{20} 0,8995, $n_D^{20} = 1,4537$, $[B_L]_D = 46,37$, $[\alpha]_D^{20} = -63,64^\circ$. — Die Red. von *d,l*-Piperiton mit H_2 von 100 mm Druck u. fein verteiltem Ni als Katalysator bei 180° verlief genau wie bei Anwendung von Pd bei 20°. *l*-Piperiton wurde zu einem teilweise racemisierten *d*-Isomenthon reduziert. Bei beiden Katalysatoren änderte Erhöhung des H_2 -Druckes auf 18—20 Atm. das Ergebnis nicht wesentlich. — Bei der elektrol. Red. von Piperiton in einer wss.-alkoh. Lsg. von Na-Acetat entstand hauptsächlich das dimolekulare Keton von BAKER u. SMITH (l. c.), Menthol schien sich nicht zu bilden. Neben unverändertem Piperiton wurde außerdem eine kleine Menge Menthon gefunden. Dagegen lieferte die analoge Behandlung von in der oben beschriebenen Weise dargestelltem Isomenthon beträchtliche Mengen eines fl. Menthols. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2916—25. 1923. Sydney u. St. Andrews, Univ.)
HERTER.

Herbert Sheppard Pink, *Die Reaktion zwischen p-Dibrombenzol und Magnesium*. Verss. zur Darst. der Grignardverb. $C_6H_4(MgBr)_2$ schlugen fehl. Unter den verschiedensten Bedingungen entstand nur *p*-Br- C_6H_4MgBr , besonders bei niedriger Temp., u. aus dem dabei entstandenen braunen Öl konnten durch verd. Säure festgestellt werden: *p*-Dibrombenzol- u. -Phenol, Brombenzol u. besonders *p,p'*-Dibromdiphenyl. Geringe Menge *Bzl.*, die gefunden wurden, deuten auf B. von Spuren der Di-Mg-Verb. Findet die Einw. von Mg in der Hitze statt, so entsteht hauptsächlich *p,p'*-Dibromdiphenyl, da das entstandene BrC_6H_4MgBr mit unverändertem *p*- C_6H_4Br sich leicht umsetzt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3418—20. 1923. Nottingham, Univ.)
HABERLAND.

Leonard Beaumont Tansley, *Der Einfluß der Verdünnung auf die hydrolytische Dissoziation einiger Oximhydrochloride*. Vf. prüfte die hydrolyt. Spaltung der salzsauren Salze nachstehender Oxime: Benzophenonoxim, Acetophenonoxim, Benzylidenacetoxim u. Benzaldoxim bei 55,7° in Verdd. von $1/10$ -n. bis $1/100$ -n. u. kommt zu folgenden Ergebnissen: das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz u. das Massenwirkungsgesetz gelten für diese Substanzen nicht; die hydrolyt. Dissoziation, besonders bei größerer Verd., ist geringer, als sie sich nach der Gleichung $K = x^2/(1-x)$ ergeben müßte. Die Änderungen des hydrolyt. Dissoziationsgrades sind analog denen der elektrol. Dissoziation starker Elektrolyte. Die bei verschiedenen Verdd. erhaltene hydrolyt. Dissoziationskonstante kann errechnet werden nach folgender, von JAHN u. NERNST aufgestellter, vom Vf. etwas abgeänderter Formel: $K = C_2^2 e^{A C_2 + B C_2} / C_1$, worin C_2 die Konz. des hydrolysierten Mols, C_1 die des unhydrolysierten Anteils u. A u. B den von GOEBEL (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 59; C. 1902. II. 1381) aufgestellten Werten B_{12} u. B_{22} entsprechen. Die hydrolyt. Dissoziation derjenigen Hydrochloride, deren Oxime in W. nur teilweise l. sind, ist unabhängig von der Konz. Die Formel $K = x/1-x$ wird hier durch das Experiment gestützt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3164 bis 3171. 1923. Cheslea, Polytechn. Inst.)
HABERLAND.

Julius v. Braun, *Über Benzopolymethylenverbindungen*. X. Oxydativer Abbau von Tetralin und substituierten Tetralinen zu Phthalonsäuren und Phthalsäuren. (Mitbearbeitet von O. Braunsdorf, P. Engelbertz, E. Hahn, G. Hahn, O. Hainbach, W. Kredel und K. Larbig.) (IX. vgl. v. BRAUN u. STUCKENSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1724; C. 1923. III. 443.) Bei der alkal. Permanganat-oxydation geben α - u. β -Tetralinderivv. ein Gemisch von je 2 isomeren Phthalonsäuren (I.—IV.). I. u. II. lassen sich leicht trennen, I. entsteht überwiegend; I. gibt beim Esterifizieren mit A. u. HCl neutrale, II. in Soda l. saure Ester. — Alle substituierten Phthalonsäuren werden durch Permanganat in saurer Lsg. zu den entsprechenden Phthalsäuren V. u. VI. oxydiert, die sich mit A. u. HCl in den soda-

unl. neutralen Ester VIII. u. die sodal. Estersäure VII. überführen u. so voneinander trennen lassen.



Phthalonsäure (I, X = H), aus Tetralin mit W. auf dem Wasserbade u. KMnO_4 u. Zusatz von wenig mehr H_2SO_4 , als zur Bindung des K nötig ist. (Bearbeitet von O. Braunsdorf); F. 135–140°. — Wenn man nach der alkal. Oxydation mit H_2SO_4 so stark ansäuert, daß noch nach Zusatz der für 1 At. O ber. Menge KMnO_4 schwach saure Rk. bestehen bleibt, u. wiederum KMnO_4 zufügt, kommt man zu ganz reiner *Phthalsäure*. — *Hydrinden* gibt mit Permanganat immer im wesentlichen *Phthalsäure*. — β -Nitrotetralin gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 (bearbeitet von E. Hahn u. G. Hahn) wie oben eine Nitrophthalonsäure $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_7\text{N}$, die sich nicht in Einzelindividuen trennen läßt. Bei saurer Oxydation entsteht β -Nitrophthalsäure (VI, X = NO_2). — α -Nitrotetralin gibt mit KMnO_4 in 10% Überschuß, Zusatz von wenig Soda u. Ansäuern mit HCl die I., in kleinerer Menge II. u. in untergeordneter Menge V. entsprechende Verb. — *2-Nitro-6-carboxyphenylglyoxylsäure*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_7\text{N}$ (entspr. I.), F. 185°; ll. in W., A., Ä., kaum l. in PAe.; enthält aus W. $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das im Vakuum bei 100° abgegeben wird. $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_7\text{N} \cdot \text{Na}$: kaum l. in k. W., enthält 5 Mol. H_2O . — $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_7\text{N} \cdot (\text{NH}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$: wl. in W. — $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_7\text{N} \cdot \text{Na}_2$: kryst. mit 2 Mol. H_2O , ll. in W. — *Diäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$, aus A., F. 65–66°. — Gibt bei der Red. *Isatincarbonensäure* (vgl. folgendes Ref), mit KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. α -Nitrophthalsäure. — *3-Nitro-2-carboxyphenylglyoxylsäure*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ (entspr. II.), ll. in W., A., Ä., F. 191°; gibt bei der Oxydation α -Nitrophthalsäure (entspr. V.), F. 219°. — Das bei der Mononitrierung von Tetralin entstehende Gemisch von α - u. β -Nitrotetralin (Kp.₃₁ 176–192°) gibt mit $\text{KMnO}_4 +$ wenig Soda (auf 10 At. O ber.), Ansäuern mit H_2SO_4 u. Weiteroxydation mit KMnO_4 (entspr. 1 At. O), nach dem Verestern mit A. u. HCl den *4-Nitrophthalsäurediäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ (entspr. VIII.), Kp.₁₇ 213°, F. 35°, u. die *Estersäure* $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}$ (entspr. VII.), aus Ä.-PAe., F. 111°, l. in Soda.

(Bearbeitet von K. Larbig u. W. Kredel.) α -Chlortetralin, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$, aus ar.- α -Tetralylamin, Kp.₁₃ 115–116°. Gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 u. Esterifizieren zu fast $\frac{2}{3}$ einen neutralen Ester, zu $\frac{1}{3}$ eine Estersäure. Letztere gibt beim Verseifen α -Chlorphthalsäure u. eine Ketosäure (entspr. II.), die mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (IX.) gibt; gelb, F. 155°. — Der *Diäthylester* der Ketosäure (entspr. I.), Kp.₁₃ 195–197°, gibt nach dem Verseifen mit Phenylhydrazin Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$, gelb, aus A., F. 215°. — Tetralin gibt bei Ggw. von J mit Cl bei +10° ein Gemisch von α - u. β -Chlortetralin u. einen Cl-reicheren Rückstand, darin ar.-1,2,3,4-Tetrachlortetralin, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$ (B. auch aus Tetralin durch erschöpfende Chlorierung bei 15° in diffusum Tageslicht), aus Eg., F. 172°, Kp.₃₀ 180°. — *Dibromid* (vermutlich α, β -disubstituiert), F. 142°, gibt mit Na-Äthylat 1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4$, F. 198°. — Das Gemisch der zwei Chlortetraline (Kp. 117–130°) gibt bei der zuerst alkal., dann sauren Oxydation

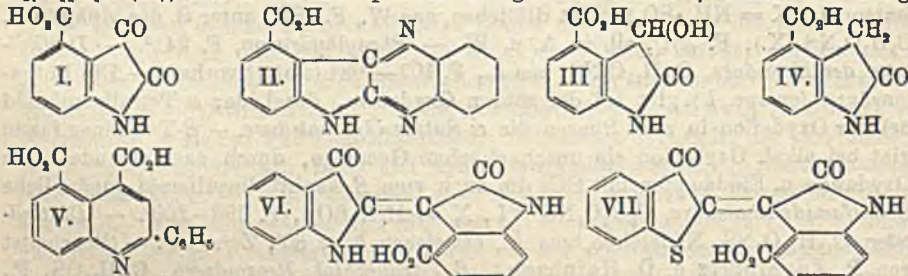
mit KMnO_4 zu $\frac{2}{3}$ einen neutralen, zu $\frac{1}{3}$ einen sauren Ester. Der neutrale Ester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}$, Kp.₁₆ 173—174°, gibt beim Verseifen mit Alkali u. Eindampfen mit HCl 4-Chlorphthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}$ (entspr. VI.), F. 157°. — Der saure Ester $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}$, Prismen, aus W., F. 118—119°, gibt beim Verseifen 3-Chlorphthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}$ (entspr. V.); F. 186—187°. *Imid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}$, aus dem *Anhydrid* (F. 123°) u. Harnstoff bei 170°; aus Eg., F. 233°. — 3-Chlorphthalsäurechlorid, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$, aus Anhydrid + PCl_5 bei 250°, Kp.₁₆ 169—171°. — (Bearbeitet von W. Kredel.) α -Bromtetralin gibt ein Gemisch der Ketosäuren I. u. II. u. etwas 3-Bromphthalsäure. Das Gemisch der Ketosäuren gibt beim Verestern zu ca. 60% den neutralen Ester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$ (entspr. I.), Kp.₁₃ 202—206°, u. zu 40% eine Estersäure. — Tetralin gibt beim Bromieren zu ca. 75% β - u. zu 25% α -Bromtetralin, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}$. Das bei alkal., dann saurer Oxydation des Gemisches entstehende Säuregemisch von V. u. VI. (X = Br) gibt beim Esterifizieren den neutralen Ester $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$, Kp.₁₆ 190—191° (gibt beim Verseifen 4-Bromphthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$, F. 171—172°) u. den sauren Ester $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$, Nadeln, aus Ä.-PAe., F. 127—128°; gibt beim Verseifen 3-Bromphthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$, in W. schwerer l. als die 4-Bromsäure; F. 188°.

(Bearbeitet von P. Engelbertz u. O. Hainbach.) Die Ketosäure $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}$ (entspr. I.; X = $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2$) bildet Blättchen, aus W., F. 181°; unter B. des *Anhydrids*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{NS}$ (X.); F. 261°, zll. in A. u. W. — *Phenylhydrazon*, F. 244°. — *Diäthylester der Ketosäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{C}_7\text{NS}$, aus Ä., F. 107—108° (sintert vorher). — Die Phthalonsäure (entspr. I.) gibt bei der sauren Oxydation, desgl. das α -Tetralinsulfamid bei der Oxydation in zwei Phasen die α -Sulfamidphthalsäure. — β -Tetralinsulfamid gibt bei alkal. Oxydation ein unscharf schm. Gemenge, durch nachfolgende saure Oxydation u. Eindampfen mit HCl die auch vom β -Naphthalinsulfamid zugängliche β -Sulfamidphthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}$ (VI., X = $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2$), F. 198—200°. — *Diäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS}$, Nadelchen, aus Ä., erweichen über 80°, Zers. 90°. — (Bearbeitet von P. Engelbertz u. O. Hainbach.) β -Tetralylthiol, *Benzoylverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}$, F., aus A., 98°. — *Disulfid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{S}_2$, F. 66°. — *Methyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}$, Kp.₁₀ 158—159°. — α -Tetralylthiol, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}$, aus dem Chlorid der α -Tetralinsulfonsäure, riecht schwach, Kp.₁₁ 141—143°. — *Methyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}$, Kp.₁₂ 158—160°. — Der β -Methyläther gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 (12 At. O) ein Gemisch der zwei Ketosäuren, bei gleich folgender saurer Oxydation die 4-Methylsulfonphthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{S}$ (VI.; X = $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2$); F. 191° unter B. des *Anhydrids* $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{S}$, F. 183 bis 184° (aus Bzl.), verflüchtigt sich unzers. oberhalb von 200°. — Das Anhydrid gibt mit NH_3 bei 200—210° das *Imid* $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$, aus Eg., F. 263°; K-Salz: swl. in W. — *Diäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}$, Kp.₁₁ um 250°. — Das Anhydrid gibt bei 80° mit Bzl. u. AlCl_3 anscheinend eine Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_5$, F. 230°, gibt bei 100° mit 5% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 2-Methylsulfonanthrachinon. — α -Tetralylmethyläther gibt bei der alkal. Oxydation (mit 12 Atomen O) die Phthalonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}$ (I.; X = $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2$) als Hauptprod., zers. sich von 250° ab; Ba-Salz: swl. in k. W., Blättchen + $3\text{H}_2\text{O}$. — *Diäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}$, Kp.₁₂ 230°. — Die Weiteroxydation der Phthalonsäure verläuft wenig glatt unter B. der Phthalonsäure $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{S}$ (V.; X = $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2$); zwl. in Ä.; F. 187° unter B. des *Anhydrids* $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{S}$, Kp.₁₁ ca. 240°. — *Imid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$, Blättchen, aus Eg., F. 264—266°; K-Salz swl. in W. — Die mittels m-Dimethylaminophenol aus den Phthalsäuren erhaltlichen *Rhodamine* zeigten, daß die Substitution im Phthalsäurerest ohne erheblichen Einfluß auf die Farbnuance ist (auch bei Einführung der S-haltigen Komplexe), daß aber die Waschechtheit erheblich erhöht wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2332—43. 1923 Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

Julius v. Braun und Georg Hahn, *Isatin-4-carbonsäure*. *Isatin-4-carbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ (I.), bei der Red. von Nitrophthalsäure mit alkal. FeSO_4 (vgl. vorst. Ref.); aus Nitrobenzol, Zers. von 200° ab; swl. in A., Ä., Bzl.; $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{NNa}_2$, Darst.

mit NaOC_2H_5 ; blauschwarz; l. in k. W. mit rotvioletter Farbe; beim Erwärmen schlägt die Farbe, zweifellos unter Ringöffnung, in gelb um. — I. gibt in A. mit HCl auf dem Wasserbade den Ester $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$; gelbe Blättchen, aus A., F. 140° ; ll. in organ. Lösungsm., l. in k. Alkali mit rotvioletter Farbe. — I. gibt mit 2 Mol. PCl_5 in Bzl. einen schwarzen, pulverförmigen Körper $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$, der mit HJ-Eg. indigoblaue Färbung zeigt. — β -Phenylhydraxon der Isatincarbonsäure, orangefarbige Nadeln, unl. in den meisten Lösungsm., Zers. von 200° ab; β -Anil, bordeauxrotes, krystallin. Pulver; Zers. von 200° ab; β -Oxim, gelb, Zers. von 200° ab. *Chinoxalinderiv.* (II.), leuchtend gelb, kaum l. in A.; gibt mit 2 Mol. sd. Na-Äthylat in A. das hellziegelrote Di-Na-Salz; die wss. oder wss.-alkoh. Lsg. des Salzes ist in der Kälte rot, wird beim Erwärmen gelb u. läßt mit Ä. ein gelbes Mono-Na-Salz ausfallen. — *Carboxyliertes Dioxindol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ (III.), durch Red. mit Na-Amalgam in Ggw. von W.; fast farblos, unl. in den meisten Lösungsm., beginnt sich über 220° zu zers. L. beim Kochen mit A. unter Rotfärbung u. B. von Oxindolcarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ neben I., entsteht auch aus III. mit Na-Amalgam in Ggw. von CO_2 ; schwach gelblich, Zers. oberhalb 280° . — *Atophancarbonsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (V.), aus I. mit Acetophenon in Ggw. von Alkali + stark verd. Essig-



säure. Die 2-Phenylchinolin-4,5-dicarbonsäure wirkt nach POEL viel schwächer als das Atophan; gibt beim Erwärmen mit W. (darin etwas l.) oder A., beim Erhitzen auf 210° oder Umkrystallisiertes aus Eg. das Anhydrid $\text{C}_{17}\text{H}_2\text{O}_4\text{N}$, gelbe Nadeln, F. 226° . — *Carboxyliertes Indirubin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (VI.), aus Indoxyl + Isatincarbonsäure in W., Kupferglänzende, blauschwarze Krystalle, unl. in organ. Lösungsm.; gibt bei der Alkalischemelze eine Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$, ll. in Ä., Zers. über 270° , die als Kondensationsprod. von Anthranilsäure mit carboxyliertem Indolaldehyd aufgefaßt werden kann, sodaß die Spaltung, wie in VI. angedeutet, verläuft. Die alkal. Lsg. von VI. färbt Baumwolle gut an u. zwar blau, aber waschunecht u. sehr wenig lichtecht. — Dieselbe Eigenschaft hat der Farbstoff $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{NS}$ (VII.), aus Isatincarbonsäure + Thionaphthen bei Ggw. von Eg. u. etwas konz. HCl ; dunkelrote Krystallmasse, etwas l. in A., Chlf., Eg. Die alkal. Lsgg. werden beim Erwärmen leicht unter Zers. entfärbt. Alkal. Hydrosulfit liefert eine schwach gelbliche Küpe, aus der Baumwolle hellrot angefärbt wird. — Das *carboxylierte Indophenin* kann man aus der in konz. H_2SO_4 gel. Isatincarbonsäure durch Schütteln mit in Bzl. gel. Thiophen in Form einer an den Gefäßwandungen haftenden blauen M. fassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2343—47. 1923. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

Sikhibhushan Dutt und Nirmal Kumar Sen, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenanthrenchinon. Aus den beiden Komponenten (in A.) entsteht, nachdem sie nach 24std. Stehen in verd. HCl gegossen werden, Phenanthron, aus verd. HCl -haltigem A. metall. glänzende Tafeln, F. 151° . Dieselbe Verb. entsteht auch beim Kochen der alkoh. Lsg. der Komponenten. Durch Kondensation von 1 Mol. Phenanthron u. 1 Mol. Phenanthrenchinon in Bzl. entstehen dunkelrote Prismen, F. 158° , die bei 150° mit HJ u. rotem P Tetraphenylfuran, F. 310° ,

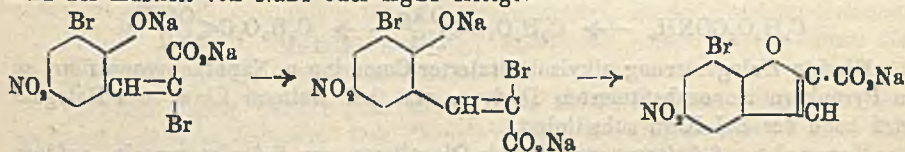
geben. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3420. 1923. Dacca [Ostbengalen], Univ.) HABERLAND.

Herbert Henstock, *Bromverbindungen des Phenanthrens*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 55; C. 1921. III. 165.) Der Grund für die bevorzugte B. von 10-Monobromphenanthren oder der Dibromverb. 10-4, 10-2, 10-8, in denen ein Br immer an einem Brücken-C sitzt, kann vielleicht in der Theorie der induzierten wechselnden Polarität der Atome von LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 121. 416; C. 1923. I. 398) gesucht werden. Gemäß nebenst. Formel wird ein zweites Br-Atom nur an den Stellen eintreten, wo negative C-Atome stehen; so werden die Dibromverb. 10-2, 10-4, 10-6,



10-8 u. 10-9 sich am leichtesten bilden. Die besonders bei hoher Temp. u. mit großem Br-Überschuß gebildete 2,7-Dibromverb. läßt sich nach demselben Prinzip erklären, wobei jedoch auffällig ist, daß sich nicht ebenso 2-1-, 2-3- u. 2-5-Verb. bilden. Vf. hat die Bromierung von *Phenanthren* unter verschiedensten Bedingungen (Temp., Lösungsm., Br-Konz.) untersucht u. dabei außer 10-Bromphenanthren folgende *Dibromide* erhalten: 10-2, 10-4, 10-6, 10-8 u. 10-9. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3097-99. 1923. Shrewsbury.) HABERLAND.

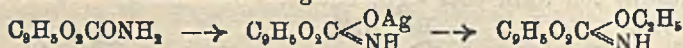
Biman Bihari Dey und Karnad Krishna Row, *Bromnitrocumarine und ihr Verhalten gegen Alkalien*. Die von Vf. untersuchten *Dibromnitrocumarine* (3,8-Dibrom-6-nitrocumarin, 3-Brom-6-nitrocumarin) sind unverändert l. in k. Na_2CO_3 -Lsg., indem sich die Na-Salze der Cumarinsäuren bilden unter Aufspaltung des Pyronrings. Beim längeren Kochen der alkal. Lsgg. jedoch wird NaBr abgespalten unter B. der Na-Salze der Cumarilsäuren. Die Disilbersalze der Cumarinsäuren sind beständiger als die freien Säuren, falls sie im Dunkeln aufbewahrt werden. Beim Erwärmen mit A. oder W., sowie an der Sonne wird unter Abspaltung von AgBr bromnitrocumarilsaures Ag gebildet. In beiden Fällen wird das labile Salz der Cumarinsäure langsam in das stabile der Cumarilsäure umgewandelt, woraus dann der Austritt von NaBr oder AgBr erfolgt:



Versuche: 3-Brom-6-nitrocumarin aus 3-Bromcumarin in Eg. + Mischung von rauchender HNO_3 + Eg., nach 1 Stde. zufügen von konz. H_2SO_4 u. auf Wasserbad erhitzen. — α -Brom-5-nitrocumarinsäure aus vorigem durch Schütteln mit 10%ig. KOH; aus Na_2CO_3 mit Säure F. 197-198° unter Zers. u. Rückb. des Cumarins, sehr unbeständig. Ag-Salz, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_6\text{NBr}_2\text{Ag}_2$, orangegelb, trocken aufbewahrt wird es nach 24 Stdn. weiß. Äthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$, aus vorigem + $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, aus 30%ig. A. Tafeln, F. 153°. — 4-Nitrocumarilsäure aus 3-Brom-6-nitrocumarin in A. + sd. wss. KOH; aus K-Salz (farblose Nadeln) durch Ansäuern gelatinös, aus h. verd. CH_3COOH -Nadeln, F. 274-275° (Zers.). Ag-Salz, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_6\text{NAg}$, farblos; Äthylester ident. mit vorigem. — 3,8-Dibrom-6-nitrocumarin, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_6\text{NBr}_2$, aus 6-Nitrocumarin + Br in sd. Eg. (Zusatz einer Spur J), aus sd. Eg. Nadeln, F. 215°. — 2-Brom-4-nitrosalicylsäure, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NBr}$, aus vorigem in NaOH durch KMnO_4 , aus h. W. F. 222°; Äthylester weiße Nadeln, F. 219°. — Einw. von Br auf sd. wss. Lsg. der freien Säure gibt 2,6-Dibrom-4-nitrophenol, aus A. Prismen, F. 143°. — 3,8-Dibrom-6-aminocumarin, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6\text{NBr}_2$, aus der Nitroverb. mittels SnCl_2 in saurer alkohol. Lsg.; aus h. Xylol hellgelbe Nadeln, F. 237°. — 3, α -Dibrom-5-nitrocumarin-

säure, aus Dibromnitrocumarin durch Schütteln mit NaOH u. Ansäuern bei 0°, cremefarbenes Pulver, sintert bei 188°, F. 196—196° (Gasentw.), sehr unbeständig; Ag-Salz, $C_9H_7O_6NBr_2Ag_2$, orangefot. — 6-Brom-4-nitrocumarilsäure, $C_9H_6O_6NBr$, aus vorigem Ag-Salz + HNO_3 bei 0°, aus h. W. Nadeln, F. 253—254°, wird auch aus Dibromnitrocumarin + sd. NaOH direkt erhalten; Na-Salz, $C_9H_5O_6NBrNa$, aus h. W. umkrystallisierbar; Äthylester, $C_{11}H_9O_6NBr$, aus A. Nadeln, F. 156°. — 3,8-Dibrom-6-nitro-4,7-dimethylcumarin, $C_{11}H_9O_6NBr_2$, aus 6-Nitro-4,7-dimethylcumarin in Eg. + Br, Prismen, F. 224°, unl. in A. u. Ae., wl. in sd. Eg., l. in k. verd. NaOH mit tiefroter Farbe. — Na-Salz der 6-Brom-4-nitro-2,5-dimethylcumarilsäure, $C_{11}H_7O_6NBrNa$, aus vorigem mit sd. NaOH, aus verd. A. Nadeln, F. 263 bis 264° (Zers.). — 3-Brom-6-nitro-4-methyl-1,2- α -naphthopyron, $C_{14}H_9O_4NBr$, aus 6-Nitro-4-methyl- α -naphthopyron in sd. Eg. + Br, aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. 291—292°; entsteht auch durch Nitrieren von 3-Brom-4-methyl- α -naphthopyron; unl. in üblichen Lösungsm., l. in h. $C_6H_5NO_2$ u. Pyridin. — 3-Brom-6-amino-4-methyl-1,2- α -naphthopyron, $C_{14}H_{10}O_4NBr$, aus h. absol. A. orangegelbe Nadeln, F. 222°; Acetylderiv. aus verd. A. farblose Nadeln, F. 287—288°. Einw. von NaOH auf die vorige Nitroverb. gibt tiefrote Lsg., beim Ansäuern bei niedriger Temp. gelber Nd., woraus freie Cumarinsäure mit Na_2CO_3 extrahiert wird; sie ist sehr unbeständig u. geht leicht wieder über in das Bromnitronaphthopyron, Zers. bei ca. 245° (Gasentw.), der dabei zurückbleibende Körper hat F. 290—291°; Ag-Salz, $C_{14}H_9O_6NBrAg_2$, tiefrot. — 4-Nitro-2-methyl- α -naphthofuran-1-carbonsäure, aus der letzten Nitroverb. + sd. KOH, aus h. A. Nadeln, F. 277° (Zers.); Na-Salz, $C_{14}H_9O_6NNa$, wl. in W.; Äthylester aus A. weiße Nadeln, F. 152°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3375—84. 1923. Madras, Presidency College.) HABERLAND.

Biman Bihari Dey und Haridas Dalal, *Diazowandlungen von Aminocumarinen und Aminonaphthopyronen*. Die Einführung von Halogen in den Benzolkern genannter Verb. gelingt leicht über die Diazoverb. Die Diazoniumsalze der Cumarine sind z. T. recht beständige Verb. Das aus der CN-Verb. zu erhaltende Ag-Salz des Cumarin-6-carboxamids reagiert in der tautomeren Form, durch C_4H_9J wird es in den freien Iminoäther umgewandelt:



Direkte Halogenierung alkylsubstituierter Cumarine u. Naphthopyrone führt zu im Pyronkern monosubstituierten Derivv.; erst bei weiterer Einw. des Halogens wird auch der Bzl.-Kern substituiert.

Versuche. 6-Chlorcumarin, durch Diazotieren von 6-Aminocumarin, zufügen zu eiskalter Lsg. von CuCl in konz. HCl, wenig Schütteln, Rk. auf Wasserbad bedenden; aus A. gelbliche Nadeln, F. 163°. — 6-Bromcumarin aus A., F. 160°. — 6-Jodcumarin, aus der Diazolsg. + KJ, aus A. Nadeln, F. 165°. — 6-Cyancumarin, $C_{10}H_7O_5N$, aus der Diazolsg. + CuCN, aus 50%ig. A. Nadeln, F. 220°. — Cumarin-6-carbonsäure, aus verd. A. Nadeln, F. 268°, wl. in h. W.; wss. Lsg. des Na-Salzes fluoresciert schwach blau; Äthylester, $C_{12}H_{10}O_4$, aus voriger oder aus alkoh. Lsg. der Cyanverb. + gasf. HCl, aus 50%ig. A. weiße Nadeln, F. 130°; Säurechlorid, $C_{10}H_7O_4Cl$, aus wenig sd. Chlf. Sintern bei 175°, F. 182°; Anilid $C_{12}H_{11}O_5N$, aus Eg. Krystalle, F. 194°. — Salzsaurer Salz des Cumarin-6-formaminodthers, $C_{12}H_{12}O_5NCl$, aus 6-Cyancumarin in absol. A. suspendiert + gasf. HCl (0°), nach Stehen über Nacht mit Ä. unter gutem Schütteln versetzt; Krystalle, ll. in W.; der freie Iminoäther, $C_{12}H_{11}O_5N$, Nadeln, F. 135°, ll. in A. — Cumarin-6-carboxamid, $C_{10}H_7O_6N$, aus dem salzsauren Iminoäther durch Sublimation im Vakuum bei 170 bis 200°, aus h. W. nach Digerieren mit A. Prismen, F. 203°; aus dem Ag-Salz dieses Amids (weiß) kann mittels sd. C_2H_5J der oben erwähnte Iminoäther ebenfalls dargestellt werden. — Cumarin-6-formamidinhydrochlorid, $C_9H_7O_6C(:NH)NH_2$,

HCl, aus dem salzsauren Iminoäther + alkoh. NH_3 , aus verd. HCl Nadeln, bei 130° weich u. durchscheinend werdend, F. $170-171^\circ$. — 6-Chlor-4,7-dimethylcumarin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, aus absol. A. gelbliche Prismen, F. 210° . — 6-Cyan-4,7-dimethylcumarin, aus CH_3COOH braungelbe Nadeln, F. 286° . — 3-Chlor-4,7-dimethylcumarin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, durch Chlorieren des entsprechenden Cumarins in sd. Eg., prismat. Nadeln, die Krystalleg. enthalten, der allmählich an der Luft entweicht, aus A. Nadeln, F. 134° . — Hieraus: 2,5-Dimethylcumarilsäure, Nadeln, F. 218° ; Ag-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$. — 3,6-Dichlor-4,7-dimethylcumarin, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2$, durch Chlorieren von 3- oder 6-Monochlorverb. in w. Eg., aus sd. Eg. prismat. Nadeln, F. 216° ; entsteht auch aus 6-Chlor-m-kresol + α Chloracetessigester + konz. H_2SO_4 bei 0° . — 4-Chlor-2,5-dimethylcumarilsäure, aus verd. CH_3COOH Nadeln, F. $264-265^\circ$ (Zers.); K-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{ClK}$, aus der Dichlorverb. + sd. alkoh. KOH. — 6-Amino-1,2- α -naphthopyron, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, aus der 6-Nitroverb., aus A. goldgelbe Nadeln, F. 193° ; Hydrochlorid, Nitrat u. Sulfat wl. in W.; Acetylverb., $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, aus A. Nadeln, F. 216° . — 6-Chlor-1,2- α -naphthopyron, $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, durch Diazotieren der Aminoverb., die zu diesem Zweck (da salzs. Salz wl. in W.) abwechselnd mit NaNO_2 in k. konz. HCl eingetragen wird; aus Eg. hellgelbe prismat. Nadeln, F. 106° . — 6-Chlor-4-methyl-1,2- α -naphthopyron, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, aus A. gelbe Nadeln, F. 212° . — 6-Brom-4-methyl-1,2- α -naphthopyron, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$, aus CH_3COOH braune prismat. Nadeln, F. 210° . — 6-Jod-4-methyl-1,2- α -naphthopyron, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{J}$, aus A. gelbliche Nadeln, F. 212° . — 6-Cyan-4-methyl-1,2- α -naphthopyron, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, aus A. gelbe Nadeln, F. 273° . — 4-Methyl-1,2- α -naphthopyron-6-carbonsäure, aus verd. A. Nadeln, F. 215° . — 3-Chlor-4-methyl-1,2- α -naphthopyron, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, durch Chlorieren des Methylnaphthopyrons in sd. Eg., aus CH_3COOH Prismen, F. 225° . — 3,6-Dichlor-4-methyl-1,2-naphthopyron, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2$, aus viel sd. CH_3COOH prismat. Nadeln, F. 258° , unl. in A. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3384—92. 1923. Calcutta u. Madras, Presidency College.)

HABERLAND.

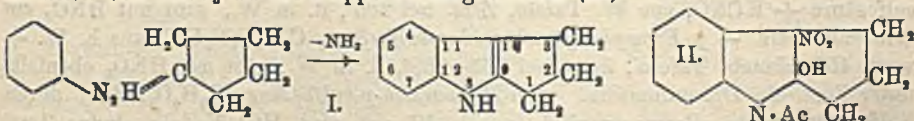
A. Schönberg, Darstellung des Biphenylensulfids durch Einwirkung von Natriumamid auf Biphenylsulfoxyd. Biphenylsulfoxyd,

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus 50 g Bzl. + 16 g SOCl_2 mit AlCl_3 + 20 g Bzl. bei Wasserbadtemp.; aus PAe., F. $70-71^\circ$. — Gibt in sd. Toluol mit NaNH_2 Biphenylensulfid (nebenst.); Nadeln, aus Lg., F. $97-98^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

56. 2275. 1923. Berlin, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

William Henry Perkin jun. und Sydney Glenn Preston Plant, Dihydropentindol und seine Derivate. Das Phenylhydrazon des Cyclopentanons kann unter dem Einfluß sehr verd. H_2SO_4 kondensiert werden zu Dihydropentindol (I); noch leichter findet die Kondensation des entsprechenden Methylphenylhydrazons zum 8-Methylderiv. statt. Das 8-Acetylderiv. gibt bei niedriger Temp. ein 4-Nitro-8-acetylprod., bei höherer Temp. 3 verschiedene Nitroderiv., von denen eins durch Addition von HNO_3 an die Doppelbindung entsteht (II).

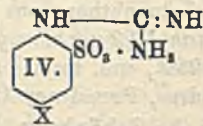
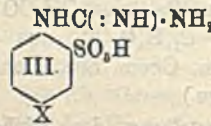
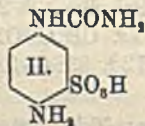
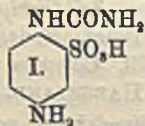


Versuche. Dihydropentindol, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ (I), aus Cyclopentanonphenylhydrazon in W. + H_2SO_4 (Wasserbad), durch Extraktion mit PAe. farblose Prismen, F. 103° , beim Aufbewahren rötlich werdend, Ausbeute 45%; Pikrat aus h. A. dunkelrote Nadeln, F. 160° . — 8-Methyldihydropentindol, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$, aus A. blaßrote Tafeln, F. 43° ; Pikrat aus h. A. stark dunkelrote Nadeln, F. 128° . — 8-Acetyldihydropentindol, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus A. Nadeln, F. 117° . — 4-Nitro-8-acetyldihydropentindol,

$C_{18}H_{19}O_2N_3$, aus vorigem in 45° warmem Eg. + HNO_3 (D. 1,4), hellgelbe Prismen, F. 195° . — 10-Nitro-8-acetyl-9-oxytetrahydropentindol, $C_{18}H_{19}O_4N_3$ (II.), B. analog vorigem bei 75° , zuerst sich abscheidende Krystalle aus A. farblose Prismen, F. 187° Zers.). Die aus der Eg.-Mutterlauge sich danach abscheidenden Krystalle sind das 4-Nitro-8-acetylderiv. mit F. 195° . Die Eg.-Mutterlauge dieser Verb. schied nach mehrtägigem Stehen ein drittes Nitroderiv., Verb. $C_{18}H_{19}O_4N_3$, aus, aus A. gelbe Nadeln, F. 154° , Konst. noch unbekannt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3242—47. 1923. Oxford, DYSON PERRIN-Lab.)

HABERLAND.

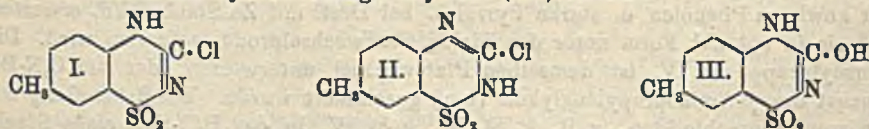
John Richard Scott und Julius Berend Cohen, *Die Kondensation aromatischer Aminosulfosäuren mit Isocyanensäure, Phenylcarbimid und Cyanamid*. Vff. haben früher (Journ. Chem. Soc. London 121. 2034; C. 1923. I. 585) festgestellt, daß bei Einw. von $HCNO$ auf p-substituierte Anilin-o-sulfosäuren je nach der Art des p-Substituenten entweder Carbamido- oder Biuretderiv. entstehen. Die Unters. des Einflusses der p-Gruppe wird jetzt fortgesetzt. Mit $COOH$ in p-Stellung wurde kein identifizierbares Prod. erhalten; Verb. I. oder II. entstehen, wenn die p-Stellung durch NH_2 besetzt ist. — 5-Chloranilin-o-sulfosäure gibt eine Carbamidoverb., dagegen die entsprechende 4-Chlorverb. ein Biuret. p-Bromanilin-m-sulfosäure gibt ein Carbamid, o-Bromanilin-p-sulfosäure ein Biuret. Es scheint danach, als ob Biuretverb. dann entstehen, wenn die o- u. p-Stellungen zur NH_2 -Gruppe besetzt sind, daß jedoch bei m-Substitution Carbamidoverb. entstehen. Die Einw. von Phenylcarbimid u. Cyanamid wurde gleichfalls geprüft; mit letzterem wurden Phenylguanidinderiv. (III. bzw. IV.) erhalten, mit ersterem Phenylcarbamidoderiv. Kondensation mit 2 Mol. dieser Verb. wurde nicht festgestellt.



Versuche. *p*-Amino-*m*-sulfobenzoesäure, $C_7H_7O_5NS$, aus *p*-Acetylaminobenzoesäure (bei 170°), aus h. W. Platten; Anilinsalz aus A. Nadeln, F. $228\text{--}229^\circ$ (Aufschäumen, Gelbfärbung); Äthylester, $C_9H_{11}O_5NS$, aus W. (worin wl.) Tafeln, F. 263° (Zers., orangefarbene Färbung). — *p*-Aminophenylcarbamid-*m*- (oder *o*-)sulfosäure, $C_7H_7O_4N_2S$ (I. oder II.), aus *p*-Phenylendiaminsulfosäure, $KCN O + HCl$ in W., aus W. Platten, schwach violett gefärbt (Verunreinigungen?), Zers. bei ca. 274° unter Aufschäumen u. tief purpurner Verfärbung; wl. in W.; gibt mit HNO_3 eine gelbe, flockige Verb. Zers. bei $171\text{--}173^\circ$, unl. in W., gibt mit alkal. β -Naphthol einen roten Azofarbstoff. Die Diazoverb. gibt mit $CuBr$ eine Verb. (*p*-Bromphenylcarbamidsulfosäure?), die sich bei 260° zu einer violett gefärbten M. zers. Einw. von $C_6H_5NH_2$ auf das Harnstoffderiv. (160°) führt zu *s*-Diphenylharnstoff. Das Hydrochlorid von I. oder II., Verb. $2 C_7H_7O_4N_2S, HCl$, bildet dicke, quadrat. Tafeln, Zers. bei 270° . — 5-Chlorphenylcarbamid-*o*-sulfosäure *K*, $C_7H_5O_4N_2ClSK, H_2O$, aus 5-Chloranilin-*o*-sulfosäure + $KCNO$, aus W. Tafeln, Zers. bei 285° , ll. in W., gibt mit HNO_3 ein Diazoniumsalz. — *p*-Bromphenylcarbamid-*m*-sulfosäure, $C_7H_7O_4N_2BrS$, aus h. W. + verd. HCl rhomb. Tafeln, Zers. bei $265\text{--}268^\circ$, ll. in W., gibt mit HNO_3 ebenfalls unter Zers. ein Diazoniumsalz. — *o*-Bromanilin-*p*-sulfosäure, $C_6H_5O_4NBrS$, durch Sulfurierung von *o*-Bromacetanilid, aus h. W. mit verd. HCl Nadeln, keine Zers. bis 300° , wl. in k., l. in h. W.; Anilinsalz aus A. Prismen, F. 221° (braune Fl., bald purpurrot werdend). — *o*-Bromphenylbiuret-*p*-sulfosäure, $C_6H_5O_5N_2BrS$, aus *o*-Bromanilin-*p*-sulfosäure (1 Mol.) + $KCNO$ (1,5 Mol.) aus verd. h. HCl Tafeln, Zers. bei $229\text{--}231^\circ$, ll. in W., gibt mit HNO_3 keine Zers. unter N_2 -Entw., mit alkal. β -Naphthol nur schwach orangefarbene Färbung. Anilinsalz aus A. weißes Pulver, F. $184\text{--}186^\circ$ (Zers.). — 5-Brom-*o*-carbamidbenzoesäure, $C_6H_4O_3N_2Br$, aus

5 Bromanthranilsäure, aus h. verd. A. Prismen, Zers. bei 182,5°, wl. in W., ll. in A. Mit verd. HCl erwärmt entsteht das *Hydantoin*, $C_8H_5O_2N_2Br$, cremefarbenes Pulver, unl. in W., wl. in A. — *p-Bromphenylguanidin-o-sulfosäure*, $C_7H_5O_2N_2BrS$, aus *p-Bromanilin-o-sulfosäure* (1 Mol.) + Cyanamid-Na (2 Mol.) + HCl (3 Mol.) + W., aus viel sd. W. Nadeln, bis 300° kein F. oder Zers., wl. in W. u. Eg., unl. in A. oder Aceton, l. in NaOH; K-Salz, $C_7H_4O_2N_2BrSK$, aus W. Nadeln oder Tafeln, leicht hydrolysierbar. — *p-Chlorphenylguanidin-o-sulfosäure*, $C_7H_5O_2N_2ClS$, B. analog vorigem, aus h. W. Nadeln, unverändert bis 300°, leichter l. in W. als vorige. K-Salz quadrat oder 8-eckige Tafeln, leicht hydrolysierbar. — *p-Guanidintoluol-m-sulfosäure*, $C_8H_{11}O_2N_2S$, aus h. W. + verd. HCl Nadeln, unverändert bis 300°, l. in W. u. A.; Na-Salz Nadeln, leicht dissozierbar. — *4-Brom-s-diphenylcarbamid-2-sulfosäures K*, $C_{14}H_{10}O_4N_2BrSK$, aus *p-Bromanilin-o-sulfosäure* (1 Mol.) in KOH (1 Mol.) + Phenylcarbimid (2 Mol.) in W., aus h. W. Nadeln, Sintern bei 126 bis 128°, F. 218–223° (Zers.), l. in h., wl. in k. W. — *s-Phenyl-p tolylcarbamid-2'-sulfosäures K*, $C_{14}H_{13}O_4N_2SK$, aus h. W. (wl.) Nadeln, Sintern bei 175–185°, teilweises Schmelzen bei 210–215°, dann wieder fest werdend. — *p-Toluidin-m-sulfosäure*, $C_7H_7O_2NS$, 0,5 H₂O (Druckfehler im Original), aus Aceto-p-toluidin + rauchender H₂SO₄ (mit 10% SO₃) bei 170°, aus h. W. schwach gelbe Nadeln. — *p-Chloranilin-o-sulfosäure*, $C_6H_5O_2NClS$, H₂O, durch Sulfurieren von *p-Chloracetanilid*, aus h. W. mit verd. HCl Nadeln; Anilinsalz rhomb. Platten, F. 211,5–212°. (Journ. Chem. Soc. London 123 3177–91. 1923. Leeds, Univ.) HABERLAND.

John Richard Scott, *Sulfurierung para-substituierter Phenylcarbamide*. Um *p*-substituierte Carbamid-sulfosäuren auf anderem Wege als dem von SCOTT u. COHEN (Journ. Chem. Soc. London 121. 2034; C. 1923. I. 585 u. vorst. Ref.) angegebenen zu erhalten, untersuchte Vf. verschiedene Rkk.; als die beste Methode erwies sich dabei die Sulfurierung von *p*-substituierten Phenylcarbaminen, während Einw. von NH₃ auf die entsprechenden Urethane oder Halogenierung von *o*-Carbamidobenzolsulfosäuren gar keine oder schlechte Ausbeuten lieferten. Die Überführung der *p*-Halogenphenylcarbamid-*o*-sulfosäuren in die entsprechenden Biurete mittels KCNO oder CO(NH₂)₂ gelang ebensowenig wie die Umsetzung mit Chlorkohlensäureester, woraus man schließen muß, daß diese Verb. iso-Carbamidstruktur, SO₂H·C₆H₄·X·NH·C(OH):NH, haben. Einw. verschiedener W.-entziehender Mittel (HCl, CH₂COCl, SOCl₂ u. C₆H₅COCl) auf *p*-Carbamidtoluol-*m*-sulfosäure zwecks B. hydantoinartiger Ringe ergab, daß die Ringbildung hier nicht so leicht stattfindet, wie bei den Carbonsäuren. Aus POCl₃ u. *p*-Carbamidtoluol-*m*-sulfosäurem K wurde etwas *3-Chlor-7-methyl-1,2,4-benzolsulfondiazin* (I., bezw. II.) erhalten, aus dem durch sd. NaOH die hydantoinartige Oxyverb. (III.) entsteht.

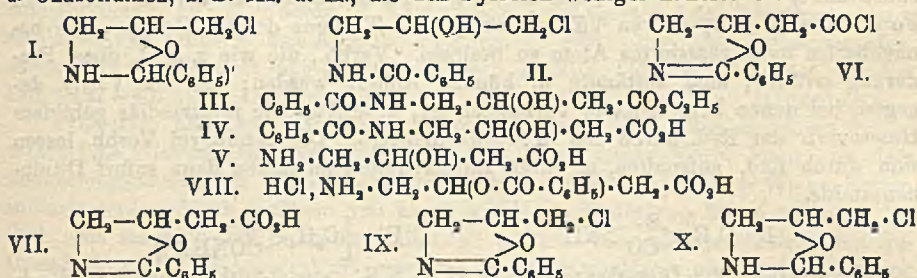


Versuche. *p*-Carbamidtoluol-*m*-sulfosäure, durch Sulfurieren von *p*-Tolylcarbamid (60°), aus h. W. mit verd. HCl farblose Prismen. — *p*-Carbamidtoluol-*o*-sulfosäure, $C_8H_{10}O_4N_2S$, aus dem Filtrat der vorigen durch Neutralisieren mit BaCO₃ u. H₂SO₄, aus h. W. mit verd. HCl rhomb. Tafeln, Zers. bei 255–256° (gegen 246° Gelbfärbung), ll. in W., wl. in HCl, wird durch HNO₃ zers. in N₂ u. Diazoniumsalz; K-Salz, $C_8H_9O_4N_2SK$, 0,5 C₂H₅O, aus A. Prismen. — Das K-Salz der *m*-Sulfosäure gibt mit sd. CH₂COCl *p*-Acetylcarbamidtoluol-*m*-sulfosäure, $C_{10}H_{13}O_5N_2S$, H₂O, Prismen, Zers. bei 189–201°. — Einw. von POCl₃ auf die freie Sulfosäure in Bzl. führte zu einer noch nicht aufgeklärten Verb., rhomb. Kristalle aus Aceton. Sintern bei 170–180°, F. 277° (braune Fl.), wl. in W. (neutral),

durch Na_2CO_3 nicht verändert. Einw. von POCl_3 auf das K-Salz der gleichen Verb. führt zu *3-Chlor-7-methyl-1,2,4-benzolsulfondiazin*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$, aus A. + W. (1 + 2). F. 273—274° (braune Fl., Gasentw.), wl. in W., ll. in A. u. h. Bzl., l. in NaOH u. Na_2CO_3 , wss. Lsg. reagiert sauer, wird durch HNO_3 nicht zers. Na-Salz, Nadeln, ll. in W., Ag-Salz, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{ClSAg}$, weiße, amorphe M., wenn aus wss. AgNO_3 ; mit alkoh. AgNO_3 Nadeln. *Nitroderiv.*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}$, gelbe Tafeln, F. 253° (Zers. zu brauner M.), l. in NaOH mit gelber Farbe. — *3-Oxy-7-methyl-1,2,4-benzolsulfondiazin*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (III.), aus vorigem Diazin mit sd. NaOH , aus A. Nadeln oder Tafeln, F. 300° (Zers.), wl. in W., ll. in A. — *p-Chlorphenylcarbamid-o-sulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NClS}$, 1,5 H_2O , aus p-Chlorphenylcarbamid, rhomb. Platten, bisweilen Nadeln, Zers. bei 253° zu dunkler M., ll. in W. u. A., wl. in HCl ; K-Salz, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NClSK}$, Tafeln oder Prismen, l. in h., wl. in k. W.; NH_4 -Salz aus W. Tafeln, F. 241° (Zers.); Anilinsalz aus A. Nadeln, F. 187° (geringe Zers.). Saure Lsg. der freien Säure wird durch HNO_3 zers. in N_2 u. Diazoniumsalz, das mit alkal. β -Naphthol rote Färbung gibt. — *p-Bromphenylcarbamid-o-sulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NBrS}$, rhomb. Tafeln oder Nadeln, Zers. bei 258—263° zu purpurroter M.; K-Salz, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NBrSK}$, H_2O , Tafeln oder prismat. Nadeln; NH_4 -Salz, Tafeln, F. 235 bis 236° (Zers.); Anilinsalz, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NBrS}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, Nadeln, F. 183—185°. — Einw. von rauchender H_2SO_4 auf p-Jodphenylcarbamid führte unter Zers. (B. von J) zu *p-Carbamidobenzolsulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, H_2O , aus verd. HCl braune Tafeln, Zers. bei 260—263° zu violetter M.; NH_4 -Salz aus W. Nadeln, F. 244—245° (Zers.) — *p-Bromphenylurethan-o-sulfosäure* K, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{NBrSK}$, 1,5 H_2O , aus p-Bromanilin-o-sulfosäure + K_2CO_3 in w. W. + Chlorkohlensäureester, aus h. W. Nadeln, F. 259 bis 259,5° (Zers.), ll. in h. W., wl. in k. W., nicht zers. durch HNO_3 . — *p-Bromphenylcarbamid-o-sulfosäure* entsteht auch durch Bromieren der Sulfosäure. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3191—202. 1923. Leeds, Univ.) HABERLAND.

Max Bergmann, Erwin Brand und Fritz Weinmann, Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. II. Derivate der γ -Amino- β -oxybuttersäure. (I. vgl. BERGMANN u. BRAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1280; C. 1923. III. 383.) α -Chlor- β -oxy- γ -aminopropan wird mit Hilfe seiner cycl. Benzaldehydverb. (I.) benzoyliert, der Aldehyd wieder abgespalten, in dem entstehenden substituierten Benzamid (II.) Cl durch CN ersetzt, das Nitril über den salzsauren Iminoäther in den Ester (III.) verwandelt, dieser durch gelinde alkal. Verseifung in das N-Benzoat (IV.) der γ -Amino- β -oxybuttersäure, das ebenso wie sein Ester bei Kochen mit starker HBr oder H_2SO_4 die benzoylfreie *Aminoxybuttersäure* (V.) liefert. Diese steht von den Isomeren der von DAKIN als Spaltprod. einiger Proteine aufgefundenen Oxyglutaminsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, am nächsten, gibt wie sie Farbrkk. mit gewissen Phenolen u. starke Pyrrolrk. bei Dest. mit Zn-Staub. Vff. erwarten, daß sie in opt.-akt. Form unter den biolog. Stoffwechselprodd. gefunden wird. Die Benzoylgruppe in IV. ist demselben Platzwechsel unterworfen, der am O,N-Dibenzoat des γ -Aminopropylenglykols (l. c.) geschildert wurde. Bei Behandlung mit gewissen Säurechloriden, z. B. k. SOCl_2 , geht IV. in das HCl -Salz eines Säurechlorids (VI.) über, aus dem mit W. sofort das Salz der Säure (VII.) entsteht, ein Oxazolinderiv., das schon durch geringe Mengen Säure unter Aufspaltung des Heteroringes in Salz der *O-Benzoylaminoxybuttersäure* (VIII.) übergeht, während dieses Salz in alkal. Medium wieder in IV. zurückverwandelt wird, III. liefert bei entsprechender Behandlung zwar auch zunächst das entsprechende Oxazolinderiv., also den Ester von VII., dann aber bei mäßigem Erwärmen mit 2 n. HCl statt des erwarteten Esters von VIII. eine Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$, HCl , deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Das aus dem Amid von IV. entstehende Oxazolinderiv. wird durch verd. Säure allmählich schon bei niedriger Temp., sehr schnell bei 100° in einen schön kristallisierenden Stoff vom F. 132°, der Fehlingsche Lsg. stark reduziert,

verwandelt. — Diese Umwandlungsmöglichkeiten werden in Verb. mit den in Eiweißkörpern anzunehmenden Gruppierungen erörtert. Mit Bezug auf die Ansicht von TROENSEGAARD (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 82. 127. 137; C. 1921. I. 907. 1923. III. 237), daß in diesen pyrrolartige Heterocyklen vorgebildet seien, wird darauf hingewiesen, daß die von ihm benutzte energ. Behandlung mit $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ dem hier eingeschlagenen Verf. sehr ähnelt, daher die erhaltenen Pyrrole Kunstprodd. sein könnten; ferner wird betont, daß alle hier beschriebenen Verbb. der Aminoxybuttersäure bei Dest., besonders mit Zn-Staub, rote Farbrk. auf Fichtenholz geben; diese gelingt auch, wiewohl etwas schwächer, mit anderen Oxazolin u. Oxazolidinen, z. B. IX. u. X., die den Pyrrolen weniger nahe stehen.

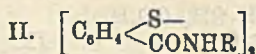
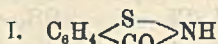


α -Cyan- β -oxypropyl- γ -benzamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$, aus der entsprechenden Cl-Verb. (II.), die besser als nach der früheren Vorschrift (BERGMANN, RADT u. BRAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1648; C. 1921. III. 787) aus 2-Phenyl-5-chlormethyloxazolidin (I.) durch sehr kurzes Schütteln mit rauchender HCl u. sofortige Abscheidung durch W. u. PAe. dargestellt wird, mit KCN, spießige Nadeln oder längliche Tafeln (aus Aceton), F. nach geringem Sintern 128–129° (korr.), ll. in w. W., A., Aceton, Essigester, Chlf., wl. in Ä. u. PAe. — γ -Benzamido- β -oxybuttersäureäthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ (III.), Blätter (aus W.), F. 99–100°, $\text{Kp}_{0.1}$ ca. 135° (Badtemp.), l. in Ä., Aceton, w. Bzl., h. Essigester, weniger l. in h. Lg., swl. in PAe. — γ -Benzamido- β -oxybuttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (IV.), feine Nadeln, F. 176–177° (korr.) nach geringem Sintern, wl. in organ. Lösungsm. außer Ä., fast unl. in Lg. u. PAe. — 2-Phenyl-5-carboxymethyloxazolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (VII.), aus seinem HCl-Salz mit Na-Acetat, F. 140–141° (korr.). HCl-Salz, aus dem Salze von VI. [F. 117–118° (korr.) unter Zers.] mit W., F. 179° (korr.) mit Zers., nur in W. u. CH_4O einigermaßen l. — HCl-Salz der γ -Amino- β -benzoyloxybuttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ (VIII.), Nadelchen, F. 215° (Zers.), ll. in h. W., sonst wl. — 2-Phenyl-5-carbäthoxymethyloxazolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, etwas dickfl. Öl, $\text{Kp}_{1.5}$ ca. 180° (Badtemp.), $n_D^{19.0} = 1,5283$. HCl-Salz, Nadeln (aus Chlf.-Lsg. durch Ä.), F. 118–119° (korr.). — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, HCl (?), aus dem vorigen mit w. HCl, feinfaserige Nadeln, F. ca. 205° (beginnende Zers.), bei 56° (0,1 mm) teilweise flüchtig, spielend l. in W., Lsg. schmeckt bitter; gibt mit Alkali in Kälte Cl-freie Krystalle, F. 175°. — γ -Benzamido- β -oxybuttersäureamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, aus dem entsprechenden Iminoätherchlorhydrat bei Erhitzen, kristallisiert aus W. in Prismen mit 1 H_2O , F. nach längerem Sintern 130°, ll. in W. u. Ä., schwerer l. in Aceton u. Essigester, swl. in Ä. — 2-Phenyl-5-carbamido-methyloxazolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadeln (aus Essigester), F. 168° (korr.). HCl Salz, Tafeln, F. 192°, swl. in SOCl_2 , ll. in h. W. u. Ä., zl. in w. Essigester u. Chlf., wl. in Ä. Wss. Lsgg. des Oxazolins u. der Salze geben mit vegetabil. Gerbrühen starke amorphe Ndd., Phosphorwolframat swl., mit KBi_4 starker, ziegelroter Nd. Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_5$, citronengelbe Krystalle (aus Ä.), F. 156–157° (korr.). — γ -Amino- β -oxybuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ (V.), F. 218° unter B. des Pyrrolidons, all. in h., auch zl. in k. W., sonst wl., schmeckt nicht süß. Die Salze mit Säuren u. Basen, auch Phosphorwolframat, sind in W. l. Gibt mit Phenolen in starker H_2SO_4 charakterist.

Färbungen (Thymol grün, Phloroglucin gelb, mit Resorcin bei Unterschichtung der wss. Lsg. unten gelber, oben violetter, mit Thymol so rotvioletter, nach unten grüner Ring.) HBr-Salz, Nadeln (aus verd. HBr), F. 78° zu trüber Fl., die bei 142° unter Gasentw. klar wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 1—17. 1923. Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforsch.)

SPIEGEL.

Ernest Wilson McClelland und John Longwell, *Die Einwirkung primärer Amine auf 2-Dithiobenzoyl*. Die früher von MC KIBBEN u. MC CLELLAND (Journ. Chem. Soc. London 123. 170; C. 1923. I. 931) gefundene Tatsache, daß bei Einw. von NH_3 auf 2-Dithiobenzoyl 2-Thiobenzimid (I.) entsteht, während die entsprechend substituierte heterocycl. Verb. aus Aminen sich nicht bildet, sondern Disulfide der Form II. entstehen, führen Vff. zurück auf die Tendenz der CO-Gruppe, ein benachbartes hydrogenisiertes Atom zu besitzen. Verbb., die wie z. B. I. diese Forderung erfüllen, sind beständig u. können isoliert werden; bei den Verbb. dagegen, bei denen kein H-Atom vorhanden ist, unterliegt die intermediär gebildete Heteroverb. der Red. durch den freiwerdenden H_2S . Die heterocycl. Verbb. lassen sich durch Red. aufspalten, u. durch Luftoxydation entstehen dann sofort Dithio-benzamide.



Versuche. 2,2-Dithiobenzamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$, aus 2-Dithiobenzoyl in A. + NH_4OH oder aus 2-Thiobenzimid (I.) mittels Eg. + Zn, die in letzterem Falle auf Zusatz von W. sich abscheidende weiße Substanz mit F. 145° wird in Eg. mit FeCl_3 oxydiert; aus Eg. Nadeln, F. 250°. — 2,2'-Dithiobenzomethylamid, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (II. R = CH_3), aus 2-Dithiobenzoyl in A. + CH_3NH_2 , aus A. F. 221°. — 2,2'-Dithiobenzopropylamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$, aus A. F. 200°; entsteht auch aus 2,2'-Dithiobenzoylchlorid + $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$. — Acetyl-2-thiobenzimid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$, aus Eg. weiße Nadeln, F. 138°, durch sd. W. sehr leicht hydrolysierbar. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3310—15. 1923. Belfast, Univ.)

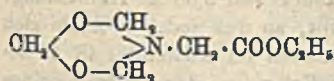
HABEBLAND.

Ronald Hamilton Curtis, James Nelson Edmund Day und Lionel George Kimmins, *Kondensation von Aldehyden mit Cyanacetamid*. α,α' -Dicyan- β -isopropylglutaramid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, aus 7,2 g i-Butylaldehyd, 16,8 g Cyanacetamid u. 0,5 ccm Diäthylamin in 100 ccm W., aus gleichen Teilen A. + Bzl. F. 151°, unl. in k. 2-n. HCl, ll. in Bzl., l. in A. Wird durch sd. A. oder W. zers. in Cyanacetamid. — β -iso-Propylglutarsäure aus vorigem durch sd. verd. HCl; aus W. oder verd. HCl Nadeln, F. 102°. — 6-Imino-3-cyan-5-carbamyl-4-isopropyl-2-piperidon, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, entsteht in geringer Menge neben vorigem Amid; l. in k. verd. HCl, aus A. mikrokristallin. weißes Pulver, F. 224° (Zers.). — 3,5-Dicyan-2,6-dioxy-4-isopropylpyridin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$, erhalten aus dem Filtrat der Kondensationslag., durch Ansäuern mit konz. HCl, ll. in W., aus verd. HCl Nadeln, F. 231°. — 6-Imino-3-cyan-5-carbamyl-4-isobutyl-2-piperidon, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, B. analog der Isopropylverb. in wss.-alkoh. Lsg., aus h. A. weißes Kristallpulver, F. 231° (Zers.), l. in verd. HCl. Durch Hydrolyse hieraus: 3-Cyan-2,6-diketo-4-isobutylpiperidin-5-carboxylamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$, aus W. Tafeln, F. 138°. — β -i-Butylglutarsäure, aus dem Piperidon mit sd. konz. HCl + gleichen Teilen W., aus verd. HCl Nadeln, F. 47°; Anhydrid ölig, unl. in NaHCO_3 ; Semianilid, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N} = (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus 50%ig. A. Nadeln, F. 138°. — 3,5-Dicyan-2,6-dioxy-4-isobutylpyridin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4$, aus W. + wenig verd. HCl Nadeln, hygroskop., F. 239°. — α,α' -Dicyan- β -hexylglutaramid, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, aus Heptaldehyd in A. + wss. Lsg. von Cyanacetamid, Kondensationsmittel Piperidin, aus A. Platten, F. 147°; gibt beim Kochen mit gleichen Voll. konz. HCl u. W. β -Hexylglutarsäure aus verd. HCl. F. 38°. Bei der Kondensation entsteht nebenbei 6-Imino-3-cyan-5-carbamyl-4-hexyl-2-piperidon, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, aus A. Platten, F. 225°

(Zers.), hydrolysierbar zu β -Hexylglutarimid, $C_{11}H_{19}O_2N$, aus h. W. Tafeln, F. 115°, u. β -Hexylglutarsäure. — α -Cyan- β -hexylacrylamid, $C_{10}H_{18}ON_2$, entsteht neben letztem Piperidon bei der Kondensation der Komponenten in wss. Lsg., aus A. Tafeln, F. 197° (braune Fl.), ll. in A. — α -Cyan- β -hexylacrylsäure aus Bzl. + PAe. F. 127°. — Cinnamylidencyanacetamid, $C_{13}H_{16}ON_2$, Kondensation in W. + wenig 50%ig. KOH, aus Bzl. + A. gelbe Nadeln, F. 161°, l. in A., wl. in Bzl. — Cinnamylidencyanessigsäure, aus Bzl. + A. oder Bzl. gelbe Nadeln, F. 210°, ll. in A. — α, α' -Dicyan- β -styrylglutaramid, $C_{15}H_{14}O_4N_4$, aus A. weißes Pulver, F. 230°. — α -Cyan- β -4-methoxyphenylacrylamid, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, aus Anisaldehyd, aus A. zitronengelbe Nadeln, F. 207°. — α -Cyan- β -2-hydroxyphenylacrylamid, $C_{10}H_8O_2N_2$, aus Salicylaldehyd, aus A. Nadeln, F. 191° (Zers.). — α -Cyan- β -4-oxy-3-methoxyphenylacrylamid aus Vanillin, aus A. gelbe Prismen, F. 209°. — α -Cyan- β -piperonylidencacetamid, aus Piperonal, aus A. gelbe Nadeln, F. 210°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3131—40. 1923. London, Univ.) HABERLAND.

Frederic Stanley Kipping, *Einige Derivate der Vinyldiacetonalkamine*. 4-Oxy-1,2,2,6-tetramethylpiperidin, die labile Phase dieser Verb. kann aus dem Reduktionsgemisch des Vinyldiacetonaminoxalats mit Na-Amalgam + W. am besten isoliert werden durch Zufügen von konz. NaOH an Stelle von Säure während der Red. Sie scheidet sich dabei krystallin. ab u. kann vom mitkrystallisierenden Na-Oxalat durch sd. Bzl. extrahiert werden. Ihr *N*-Methylderiv. wird erhalten durch Erwärmen mit mehr als der doppelten Menge HCHO (40%ig.) auf dem Wasserbad. Aus Ä. F. 78—79°, daneben entsteht ölige Substanz, wl. in sd. PAe. — Tropinsäureester aus verd. CH_3OH F. 110—111°, l. in verd. HCl. Mydriat. Wrgk. an Katzen ist hier besser als beim Euphlatmin, aber geringer als bei Atropin u. Homatropin. — Benzilsäureester, $C_{22}H_{22}O_6N$, aus Essigester spröde Prismen, F. 156 bis 157°, wl. in A. u. Ä., l. in verd. HCl. — Die Methylierung der stabilen Form des Vinyldiacetonalkamins (F. 138°) gelingt ebenso wie die der labilen Form; salzsaures Salz, F. 208°, ll. in W., wl. in A.; aus diesem pyramidenartige Krystalle mit F. 213—214°. — 4-Benzoyloxy-1,2,2,6-tetramethylpiperidin, ölig, krystallisiert ebenso wenig wie seine Salze (Sulfat oder Oxalat). Cinnamat, $C_{22}H_{21}O_4N$, aus wss. CH_3OH Tafeln u. Nadeln, F. 83—84°, wl. in W., ll. in wss. Aceton u. Essigester; Hydrochlorid der hieraus zu erhaltenden freien Base aus Aceton + Essigester Nadeln, F. ca. 195°, ll. in W., CH_3OH u. Aceton. Dieses salzsaure *N*-Methyl- β -eucain hat lokalanästhesierende Eigenschaften an der Cornea von Kaninchen, ist jedoch dem β -Eucain unterlegen; eine 2%ig. Lsg. war einer 0,5%ig. von β -Eucain gleichwertig. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3115—19. 1923. Nottingham, Univ.) HABERLAND.

Max Bergmann, M. Jacobsohn und H. Schotte, *Über Formaldehydverbindungen einfacher Aminosäurederivate*. Glykokolläthylester nimmt eine größere Menge CH_2O auf; das mit Ä. abgetrennte Reaktionsprod., farblose, dicke Fl., im Hochvakuum unzers. destillierbar, wenn der Überschuß von CH_2O möglichst vollständig entfernt wurde, enthält auf 1 Mol. Glykokoll 3 Moll. CH_2O , unter Austritt von 1 H_2O angelagert, es wird daher *Triformalglycinester* genannt u. ihm nebenst. Konst. unter Vorbehalt zugeschrieben. Durch Mineralsäuren wird der gebundene CH_2O leicht wieder abgespalten, mit HCl in A. fast vollständig. Mit $Ba(OH)_2$ entsteht in bescheidener Menge das Ba-Salz des *Methylglykokolls*, $(C_3H_4O_2N)_2Ba$, bei Einw. von NH_3 wird dagegen lediglich OC_2H_5 durch NH_2 ersetzt u. *Triformalglycinamid* gebildet. Auch der Ester des *Serins* scheint nicht, wie man erwarten könnte, ein Oxazolidinderiv., sondern wieder eine Triformalverb. zu geben, u. eine solche entsteht in befriedigender Ausbeute aus γ -Aminopropylenglykol; sie kann im Hochvakuum unzers. dest. werden, spaltet aber schon bei B. von Salzen mit Oxalsäure oder Pikrinsäure augenblicklich



CH_2O ab, so daß Salze einer (vermutlich cycl. gebauten) Monoformalverb. entstehen. Aus *Diketopiperazin* wurde eine kristallisierte Verb. vom F. 179—180° mit 1 Mol. CH_2O auf jedes N-Atom erhalten, die inzwischen auch von CHERBULIEZ u. FEER (Helv. chim. Acta 5. 678; C. 1923. I. 1034) beschrieben wurde. Das erwähnte Ba-Salz des Methylenglykokolls ist offenbar ident. mit einem von KRAUSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 136; C. 1918. I. 514) als Oxymethylglycinbarium betrachteten. Das von KRAUSE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1211; C. 1919. III. 320) unter anderen Versuchsbedingungen erhaltene Oxytrimethylenglycinbarium haben Vff. nicht erhalten können, an seiner Stelle immer nur das obige Salz; auch läßt sich KRAUSES Formulierung seiner Oxytrimethylenglycinverb. mit ihrer leichten Wiederaufspaltung unter B. von CH_2O nicht in Einklang bringen.

Triformaldehydglykokollester, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, schwach bas. riechende Fl., Kp., ca. 98 bis 100° (Badtemp.), zeigt bei Aufbewahren nach einigen Tagen Geruch von CH_2O , der teilweise auch schon bei Kochen mit W. frei wird. — *Ba-Salz des Methylenglykokolls*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Ba}$, auch aus der Lsg. von Glykokoll in h. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. u. CH_2O -Lsg. bei 50°, kristallisiert mit 5 H_2O . — *Triformalglycinamid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 140°, aus wss. Lsg. bei 0° unverändert, mit h. W. durchsichtige, knetbare Gallerte. — *Triformal- γ -aminopropylenglykol*, farbloses, sehr dickes Öl (daraus oft erhebliche Mengen durchsichtiger, fester MM., manchmal auch salmiakartig verzweigte Krystalle abgeschieden), Kp._{0,3} zwischen 120 u. 140—150° (Badtemp.). Daraus gewonnene Salze (vgl. oben): Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_4$, flache, gelbe, mkr. Krystalle, F. 143—144°, wl.; Oxalat, F. 143—144°. — *Serivnersterformaldehyd*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, nicht sehr dicke Fl., Kp._{0,7} 76—78°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 18—28. 1923. Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforsch.) SPIEGEL.

H. W. Gonell und H. Mark, *Röntgenographische Bestimmung der Strukturformel des Hexamethylentetramins*. Die Struktur des kub. kristallisierenden *Hexamethylentetramins* wurde nach der Drehkrystallmethode unter Heranziehung von Debye-Scherrer-aufnahmen bestimmt. Der Elementarkörper ist ein raumzentrierter Würfel mit $a = 7,02 \text{ \AA}$. Kantenlänge u. enthält 2 Moleküle $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Die nach dem kristallograph. Befund kub. hexakisoktaedr. Klasse O_h (Raumgruppe O_h^9) wurde nicht bestätigt, vielmehr trifft die hexakistetraedr. Klasse T_d (Raumgruppen T_d^2 u. T_d^4) oder auch die tetraedr.-pentagondodekaedr. Klasse T (Raumgruppe T^3) zu, eine eindeutige Entscheidung ist wegen der Unsicherheit in der Festlegung der Lage der H-Atome nicht möglich (chem. am wahrscheinlichsten T_d^2). Die konstituierenden Atome haben die Punktlagen: 1. N: auf trigonalen Drehungsachsen in (m, m, m) ; (m, \bar{m}, \bar{m}) ; (\bar{m}, m, \bar{m}) ; (\bar{m}, \bar{m}, m) ; $(m + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2})$; $(m + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{1}{2})$; $(\bar{m} + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{1}{2})$; $(\bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2})$ mit $m = (0,13 \pm 0,01)_a$. 2. C: $(0, 0, p)$; $(0, 0, \bar{p})$; $(0, 0, p + \frac{1}{2})$; $(0, 0, \bar{p} + \frac{1}{2})$; $(0, p, 0)$; $(0, \bar{p}, 0)$; $(0, p + \frac{1}{2}, 0)$; $(0, \bar{p} + \frac{1}{2}, 0)$; $(p, 0, 0)$; $(\bar{p}, 0, 0)$; $(p + \frac{1}{2}, 0, 0)$; $(\bar{p} + \frac{1}{2}, 0, 0)$ mit $p = (0,26 \pm 0,01)_a$. Die H-Atome besitzen eine 24zählige Punktlage, die nur in T^3 u. T_d^4 drei Freiheitsgrade aufweist. Die Beschreibung der Struktur erfolgt am einfachsten so, daß man ein Stickstofftetraeder von 2,58 Å. Kantenlänge mit je einem konzent. Kohlenstoffoktaeder umschreibt, so daß jedes N-Atom sich mitten zwischen drei in einer Ebene liegenden C-Atomen im Abstand 1,48 Å. befindet, u. die Schwerpunkte dieser Gebilde in die Ecken u. das Zentrum eines Würfels von 7,02 Å. Kantenlänge einordnet. Je 4 N- u. 6 C-Atome bilden demnach zusammen mit den H-Atomen eine räumlich zusammengehörige, dicht gepackte Anordnung, so daß ein deutliches Molekülgitter entsteht. Das im gel. Zustand einwandfrei nachgewiesene Mol. $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ ist somit im kristallisierten Zustand erhalten geblieben. Diese auf rein röntgenograph. Wege gefundene Struktur bestätigt die von DUDEN u. SCHARFF (LIEBIGS Ann. 288. 218 [1895]) aus chem. Gründen angegebene Strukturformel, wonach das Mol. aus Trimethylentriaminringen zu-

sammengesetzt ist. — Die Ergebnisse der Vff. sind unabhängig von den Unters. von DICKINSON u. RAYMOND (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 22; C. 1923 III. 151) aufgefunden. Die Übereinstimmung der Struktur u. Parameter ist in Anbetracht der verschiedenen Unters.-Methoden u. der bloßen Schätzung an Intensitäten durchaus befriedigend. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 181—218. 1923. Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)

SCHIEBOLD.

Hermann Leuchs, Werner Gladkorn und Emil Hellriegel, Verschiedene Beobachtungen an Brucinabkömmlingen. (Über Strychnosalkaloide 41.) (40. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1780; C. 1923. III. 1573.) *Dihydrobrucinonsäure* u. *Brucinolsäure* wurden mit methylalkoh. NH_3 gespalten. Dabei entsteht im 1. Falle in geringer Menge *Isobrucinolon*, im 2. *Brucinolon* u. *Glykolsäure*, in beiden als Nebenprod. *Aminodihydrobrucinolon*. — Bei der Oxydation des *Acetylisobrucinolons* mit KMnO_4 in Aceton bildet sich in geringer Menge (bis zu 12%) ein *Dioxydihydroacetylisobrucinolon*, das isomer ist mit der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 377; C. 1914. I. 985) aus *Acetylbrucinolon-b* erhaltenen Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}_2$. Diese nimmt noch 1 Acetyl auf; das 3. OH reagiert nicht mit Acetanhydrid + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ bei 100° , scheint also tertiär zu sein. Die sauren Oxydationsprodd. sind amorph, ebenso ihre Salze, geben mit FeCl_3 Rotfärbung, beim Erhitzen CO_2 -Abspaltung. Bei der sauren Hydrolyse ein Chlorhydrat, möglicherweise *salzsaures Curbin*, kein *Isocurbin*, u. eine N-freie Säure, wahrscheinlich *Malonsäure*, aber keine Oxalsäure. Vff. schließen daraus, daß *Isobrucinolon* u. *Brucinolon-b* wahrscheinlich dieselbe oxydierbare Gruppe: $\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}:\text{C}_2$ enthalten, die Oxydation des *Benzoylisobrucinolons* liefert keine günstigeren Resultate. — *O,N-Diacetylcurbin* reagiert mit alkoh. NH_4OH unter Abspaltung des *O-Acetyls* u. B. eines *N-Acetylcurbinoxims*, das mit CH_3COCl bei 100° in das *Triacetylderiv.* des *Curbinoxims* übergeht. Das 3. Acetyl dürfte in die $\text{=N}\cdot\text{OH}$ Gruppe eingetreten sein.

Versuche. *Dihydrobrucinonsäure* wird von methylalkoh. NH_3 auch bei 100° nur langsam gespalten. Nach 24 Stdn. sind erst 70% umgesetzt. Wss. 25%_{ig}. NH_3 spaltet bei 15° in 3 Wochen nur 20%, bei 100° schon nach 12 Stdn. weitgehend, jedoch sind die Ausbeuten an *Isobrucinolon* u. *Aminodihydrobrucinolon* viel schlechter. *Isobrucinolon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$, aus Eg. Krystalle von $[\alpha]_D^{20} = +35,9^\circ$ ($\pm 5^\circ$) (Eg.). Es läßt sich über die Acetylverb. u. Spaltung derselben mit 10 R.-Tln. methylalkoh. NH_3 bei 100° (1 Stde.) reinigen. Bei der Verseifung wurde Aminbildung nicht beobachtet. *Acetylderiv.* aus Eg., F. 312—315° u. $[\alpha]_D^{20} = +22^\circ$ (Eg.). — „*Chinon*“ aus *Isobrucinolon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, aus *Isobrucinolon* mit 5-n. HNO_3 bei 0° , leuchtend rote Prismen mit $\frac{1}{2}$ H_2O , meist unl., in Alkalien l. unter Zers.; verkohlt gegen 300° . — „*Hydrochinon*“, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, aus vorst. Verb. mit SO_2 , aus W. lange Prismen u. feine Nadeln, bei langsamem Abkühlen vorwiegend gedrungene Prismen, F. 325—328° (Zers.). — *Dioxydihydroacetylisobrucinolon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_2$, aus A. Prismen, aus W. feine Nadeln, ll. in Eg., Chlf., Alkalien, unl. in Sodalsg.; mit konz. HNO_3 Rotfärbung. — Die amorphen sauren Oxydationsprodd. des *Acetylisobrucinolons* schm. bei 180° unter CO_2 -Entw. Mit konz. HCl bei 100° entsteht daraus *salzsaures Curbin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl}$, verfilzte Nadeln, F. 270° . — *Benzoylisobrucinolon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$, aus A. Nadelchen, F. 250° (schnell erhitzt), ll. in Eg. u. Chlf., wl. in Aceton; $[\alpha]_D^{10} = +99^\circ$ (Eg.). — 20 g *Brucinolsäure* liefern mit 100 ccm methylalkoh. NH_3 bei 110° in 3 Stdn. 11 g. *Brucinolon*, F. $260\text{—}268^\circ$ u. $[\alpha]_D^{23} = -37,3^\circ$, 1,5 g. *Dihydrobrucinonsäure*, 2 g. *Glykolsäure* u. 0,9 g. *Aminodihydrobrucinolonchlorhydrat*. — 4 g *Brucinolsäure* gaben mit 40 ccm 25%_{ig}. wss. NH_3 nach 3 Tagen 2,75 g noch sehr unreines *Brucinolon* vom F. $260\text{—}272^\circ$ u. $[\alpha]_D^{23} = -32,5^\circ$. — *Benzoylbrucinolon-b*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$, aus A. Prismen, F. 235 bis 236° , sll. in Eg., Chlf., zl. in Essigester, wl. in k. Alkoholen u. Aceton, unl. in W.,

verd. Säuren u. Alkalien. $[\alpha]_D^{10} = -148^\circ$ (Eg.). — *Brucinolon-diäthylphosphat*, $C_{28}H_{31}O_8N_3P + H_2O$, aus Brucinolon-b mit PCl_5 in Chlf. bei -20° u. Behandlung des Reaktionsprod. mit A.; aus A. Blättchen, F. 232–235°, sl. in Eg., Chlf., ll. in w. A., weniger in Essigester u. Aceton, unl. in verd. Säuren u. Sodalg. — *Phenylisocyanatverb. des Brucinolonhydrats I*, $C_{28}H_{31}O_7N_3 + H_2O$, aus wasserhaltigem Aceton derbe Prismen, F. 191–192° (Aufschäumen), ll. in A. u. Eg., weniger in Aceton, Essigester, swl. in Chlf.; sehm. nicht in sd. W. — *Diacetyldioxydihydrobrucinolon-b*, $C_{25}H_{25}O_9N_3$, aus Eg. + doppeltes Vol. W. rechtwinklige oder trapezförmige Tafeln, F. ca. 280° (Zers.), wl. in h. W., A, Aceton, zl. in Chlf.; $[\alpha]_D^{20} = -149,2^\circ$ (Eg.). — *Diacetylcurbin* läßt sich bei 100° mit Acetanhydrid + CH_3CO_2Na nicht weiter acetylieren. — *Oxim des N-Acetylcurbins*, $C_{20}H_{22}O_6N_2$, aus W. Prismen mit H_2O , F. 185–187°. Ll. in Eg., Essigester, zl. in Aceton, w. Chlf., wl. in A.; ll. in verd. Alkalien, unl. in verd. HCl; HNO_3 färbt rot. — *Triacetylcurbinloxim*, $C_{24}H_{27}O_8N_2$, aus CH_3OH Prismen, F. 199–200° (Zers.; langsam erhitzt) bei raschem Erhitzen höher bis 210°. Ll. in Eg., Chlf., Aceton, wl. in A., Essigester, unl. in verd. Alkalien u. HCl. Mit konz. HCl bei 100° Hydrolyse zu Curbinchlorhydrat; F. 270°. — Als Nebenprod. bei der Darst. der Triacetylverb. entsteht eine *Substanz vom F. 275°* (Zers.), aus A. Doppelpyramiden, unl. in verd. Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2472–77. 1923. Berlin, Univ.) OHLE.

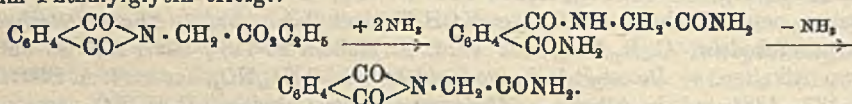
Edmund Speyer und Wilhelm Krauss, *Beiträge zur Kenntnis des Kodeins und seiner Isomeren*. Während Kodein u. Isokodein bei der *katalyt. Hydrierung* nur Dihydroverb. liefern, nimmt Pseudokodein u. *Allospseudokodein* 2 H_2 auf, unter B. von *Tetrahydroallospseudokodein* vom F. 137–138°, wobei 1 H_2 zur Absättigung der Doppelbindung, das 2. H_2 zur Sprengung der O-Brücke verwendet wird. — Bei Red. von *Pseudokodein* mit Na u. A. findet lediglich Sprengung der O-Brücke unter Aufnahme von 2 H statt. Das so erhaltene phenol. *Dihydrospseudokodein* entsteht auch bei der elektrolyt. Red. von Pseudokodein an präparierten Bleielektroden. Bei der katalyt. Red. nimmt dieses Prod. noch 1 H_2 auf, unter Anlagerung an die Doppelbindung, wobei das früher beschriebene Tetrahydrospseudokodein gebildet wird. $Na_2S_2O_4$ reduziert Pseudokodein nicht. — Verss., das *des-N-Methyltetrahydroallospseudokodein* u. das *des-N-Methyltetrahydrospseudokodein* zu N-freien Körpern abzubauen, führten lediglich zu nicht krystallisablen Stoffen auch dann, wenn das noch freie phenol. OH durch CH_3 geschützt wird. Bessere Resultate wurden beim Abbau des *Dihydrospseudokodeins* erzielt, wobei die Verb. $C_{17}H_{15}O_5$ entsteht, in der die O-Brücke noch intakt ist. Sie ist nicht ident. mit dem auf dem gleichen Wege aus Dihydrokodein von FREUND (Journ. f. prakt. Ch. 101. 15; C. 1921. I. 247) hergestellten Abbauprod., das Vf. nunmehr in krystallisiertem Zustand gewinnen konnten. Die räumliche Anordnung der sekundären Alkoholgruppe ist also beim Abbau unverändert geblieben. Die Chlorierung von Tetrahydroallospseudokodein mit $SOCl_2$ versagte. Das aus *Allospseudokodein* mit PCl_5 bereitete *Chlorokodid* liefert bei der katalyt. Red. u. darauffolgender Methylierung das Methylätherjodmethylat des α -Tetrahydrodesoxykodeins (vgl. FREUND, Journ. f. prakt. Ch. 101. 36; C. 1921. I. 247). Auch die bei der Red. des *Tetrahydrospseudochlorokodids* mit Na u. A. unter Austausch des Cl gegen H entstehende Verb. erwies sich ident. mit dem Freund-schen α -*Tetrahydrodesoxykodein*. — Vf. vervollständigen das Studium der *N-Oxydsulfosäuren der isomeren Kodeine*. Es gelang in allen Fällen, ein Paar isomerer Säuren zu isolieren, die durch die Präfixe α u. gewöhnlich unterschieden werden. — Die α -*Pseudokodein-N-oxydsulfosäure* geht mit konz. H_2SO_4 leicht in die *gewöhnliche Pseudokodein-N-oxydsulfosäure* über. Die reziproke Umwandlung gelang nicht. Von Br-Wasser wird aus allen 4 gewöhnlichen N-Oxydsulfosäuren die SO_3H -Gruppe unter Ersatz durch Br eliminiert, u. gleichzeitig treten 2 Br-Atome ein, wahrscheinlich an die Doppelbindung. Durch die darauffolgende Behandlung mit wss. SO_3 ,

wird der an N gebundene O abgelöst. — Auch die α -Pseudokodein-N-oxydsulfosäure liefert mit Br-Wasser unter Abspaltung der Sulfogruppe ein Tribromderiv., als gut kristallisierendes Bromhydrat, dessen Verschiedenheit von der aus der entsprechenden gewöhnlichen Säure hergestellten Verb. noch nicht sicher ist. — Bei der katalyt. Hydrierung des Tribrompseudokodeins werden 4 H₂ aufgenommen unter B. von Tetrahydropseudokodein. Es werden also alle 3 Br durch H ersetzt u. gleichzeitig die O-Brücke aufgesprengt. Die Dihydrokodein-N-oxydsulfosäure liefert bei der Bromierung nur ein Monobromderiv. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß in den Tribromderiv. der isomeren Kodeine 2 Br an die ursprüngliche Doppelbindung herangetreten sind.

Versuche: Die Trennung der isomeren Kodeine nach der Einw. von Alkali auf α -Chlorokodid nach KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 972; C. 1908. I. 1707), wurde vereinfacht. Die alkoh. Lsg. der nicht phenol. Fraktion der Reaktionsprodd. wird bis zur sauren Rk. mit alkoh. HCl versetzt: Nach 12 Stdn. vollständige Abscheidung des Pseudokodeins als Chlorhydrat. Mutterlauge + CH₃·CO₂K, von KCl filtriert, + alkoh. NaJ-Lsg.; nach 12 Stdn. vollständige Abscheidung von Allo-pseudokodeinjodhydrat. Mutterlauge davon + W., A. im Vakuum verjagt, Isokodein mit KOH gefällt u. über das Bioxalat gereinigt. Auch bei diesem Trennungsgang tritt die von LEES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4888. [1907]) beobachtete Doppelverb. von Allo-pseudokodein u. Isokodein vom F. 147,5° auf. Sie ließ sich durch katalyt. Red. in etwa gleiche Teile Tetrahydroallo-pseudokodein u. Dihydroisokodein zerlegen. — Tetrahydroallo-pseudokodein, C₁₅H₂₅NO₃ aus verd. A. Blättchen F. 137 bis 138°, [α]_D²¹ = -75°, (A.), l. in fixen Alkalien. — Dihydro-pseudokodein, C₁₅H₂₃NO₃, aus verd. A. Nadeln, F. 128°, l. in fixen Alkalien. — Tetrahydropseudokodein, [α]_D²¹ = -17,8° (A.). — Dihydro-pseudokodeinjodmethylat, C₁₅H₂₃NO₃·CH₃J, aus W. lanzettförmige Blättchen, Zers. bei 275°. Bei 15 Min. langem Kochen mit starkem Alkali (1:1) scheidet sich das K-Salz der Desbase ab; die daraus mit (NH₄)₂CO₃-Lsg. in Freiheit gesetzte Base ist ölig, ebenfalls ihr Jodmethylat; dieses spaltet beim Kochen mit 50%ig. KOH Trimethylamin ab. — Diacetyltetrahydroallo-pseudokodein, C₂₂H₃₁NO₅, aus verd. A. Nadeln F. 115°, mit 1 Mol. A. unl. in fixen Alkalien. — Diacetyltetrahydropseudokodein, C₂₂H₃₁NO₅, aus verd. A. Blättchen F. 137—138°, unl. in Alkali. — Monoacetyldihydroisokodein, C₂₀H₂₅NO₄, aus verd. A. Säulen F. 166°. — Monoacetyldihydroisokodeinjodmethylat, C₂₀H₂₅NO₄·CH₃J, aus verd. A. Blättchen F. 268—269°. — Tetrahydroallo-pseudokodeinjodmethylat, C₁₅H₂₃NO₃·CH₃J, aus W. Nadeln F. 252°. — Des-N-Methyltetrahydroallo-pseudokodeinjodhydrat, C₁₅H₂₇NO₃·HJ, aus A. + Ä. Blättchen F. 236°. Die freie Base kristallisiert nicht, auch nicht ihr Jodmethylat u. das daraus durch Kochen mit 50%ig. Alkali unter Abspaltung von N(CH₃)₃ entstandene N-freie Prod. — Des-N-Methyltetrahydropseudokodein, C₁₅H₂₁NO₃, aus A. + W. prismat. Krystalle F. 162—163°. Ihr Jodmethylat kristallisiert nicht, auch nicht das N-freie Abbauprod. — Tetrahydropseudokodeinmethylätherjodmethylat, C₂₂H₃₀NO₃J, aus W. Blättchen F. 247°. — Dihydroisokodeinjodmethylat, aus Dihydroisokodein u. Chlf. mit CH₃J 1 Stde. bei 100°, aus W. Blättchen F. 272°, Ausbeute fast quantitativ. — Des-N-Methyldihydroisokodein, C₁₅H₂₃NO₃, aus verd. A. Stäbchen F. 151°. — Des-N-Methyldihydroisokodeinjodmethylat, C₁₅H₂₃NO₃·CH₃J, aus W. spießförmige Nadeln F. 269°. — Das daraus erhaltene N-freie Abbauprod., C₁₇H₁₈O₃, Öl, kristallisiert mit Ä., aus verd. A. Nadelchen F. 74—75°, [α]_D²¹ = -160,5° (A.). — N-freier Körper aus des-N-Methyldihydrokodeinjodmethylat, C₁₇H₁₈O₃, aus A. + W. Öl, das nach Monaten erstarrt, F. 115°. — Allo-pseudochlorokodid, C₁₅H₂₀NO₂Cl, aus Allo-pseudokodein mit PCl₅ in Chlf.; aus abs. A. Blättchen F. 154—155°. — Tetrahydropseudochlorokodid, C₁₅H₂₄NO₂Cl, aus verd. A. Blättchen F. 103°. — Allo-pseudokodein-N-oxyd, C₁₅H₂₁NO₄, aus A. + Ä. Stäbchen F. 212° (Zers.) mit 1 Mol. A. — Isokodein-N-oxyd, C₁₅H₂₁NO₄, aus

A. + Ä. Säulen F. 219° (Zers.). — *Gewöhnliche Allopseudokodein-N-oxydsulfosäure*, $C_{18}H_{21}NO_7S$, fällt beim Eingießen der Reaktionsfl. in das doppelte Vol. 95%ig. A. aus; aus verd. NH_3 + verd. Essigsäure kleine Tafeln; schwärzen sich bei 280°. Aus den alkoh. Mutterlaugen mit viel Ae. die α -*Allopseudokodein-N-oxydsulfosäure* als Öl; Reinigen durch wiederholtes Umfällen aus A. mit Ä., F. 271°, sl. in W. — *Gewöhnliche Isokodein-N-oxydsulfosäure*, Blättchen; färben sich bei 300° schwarz. — Die α -Säure kristallisiert aus W. in Stäbchen, Zers. bei 290°. — *Gewöhnliche Pseudokodein-N-oxydsulfosäure*, Oktaeder, Zers. oberhalb 300°. — *Bromallopseudokodeinbromid*, $C_{18}H_{21}NO_7SBr$, aus verd. A. Stäbchen F. 206–207°. — *Brompseudokodeindibromid*, aus verd. A. Prismen F. 220°. — *Bromisokodeindibromid*, aus A. würfelförmige Aggregate F. 212°. — *Bromkodeindibromid*, F. 200°. — *Isomeres Brompseudokodeindibromid*, $C_{18}H_{21}NO_7SBr$, aus α -*Pseudokodein-N-oxydsulfosäure*, hellgelbes Öl, Bromhydrat, Prismen, Zers. bei 235°. — *Bromdihydrokodein*, $C_{18}H_{23}NO_7Br$, aus α -*Dihydrokodein-N-oxydsulfosäure*; *Jodmethylat* aus A. + Ae. Kristalle F. 230° (Zers.). — (LIEBIGS Ann. 432. 233–65. 1923. Frankfurt a. M., Univ.) OHLE.

Percy Brigl und Ernst Klenk, *Phthalsäureanhydrid als Spaltmittel von Eiweißkörpern*. Bei Erhitzen von Eiweißkörpern (Casein, Fibrin, Elastin u. Keratin) mit Phthalsäureanhydrid bis ca. 200° tritt rasche Lsg., zwar unter Braunfärbung, aber ohne stärkere Zers. ein, wobei in Form von Phthalylverb. eine Reihe noch recht hochmolekularer, die Biuretreaktion gebender Spaltstücke entstehen. Diglycin u. d,l-Leucylglycin werden unterhalb 200° nicht aufgespalten, bilden dabei lediglich Phthalylderiv., erst bei 220° entsteht aus Diglycin unter starker Verkohlung u. a. Phthalylglycin. Besser als teilweise die Phthalyldipeptide (Phthallyleucylglycin blieb amorph) kristallisieren deren leicht erhältliche Ester u. Amide. NH_3 liefert aus den Estern zunächst die Diamide der Phthaloylsäuren, die aber teils schon bei Erhitzen in Lösungsm., leichter bei Erhitzen bis zum F. (richtiger Zers.) in die Monoamide der ursprünglichen Phthalylverb. übergehen, wie dies auch schon beim Phthalylglycin erfolgt:



Die Aufspaltung der Phthalylverb. zur Phthaloylverb. macht sich auch bei der Titration der Säuren bemerkbar, indem sie bei Titration in k. alkoh. Lsg. mit Phenolphthalein scharf als Monocarbonsäuren, in h. wss. Lsg. als Dicarbonsäuren reagieren.

Die Hoffnung, auf Grund dieser Verhältnisse bei den Dipeptiden aus dem glycinreichen *Elastin* zu kristallisierten Abbauprodukten zu gelangen, erfüllte sich nicht. Die Möglichkeit zur Trennung der amorphen Prodd. ist aber größer als bei anderen Abbaumethoden, weil sie als Phthalylverb. in W. unl., in organ. Lösungsm. aber in ganz verschiedenem Grade l. sind. Weitere Aufteilung gelang durch den Umstand, daß nur ca. 30% der Prodd. durch Cu-Acetat in CH_2O fällbar sind. Als geeignetster Trennungsweg ergab sich nach eingehenden Vers. (Näheres in der Dissertation von KLENK, Tübingen 1923) nach fraktionierter Extraktion, die wesentlich nur zur Entfernung der Phthalsäure u. niederer Abbauprodukte diente, Cu-Fällung, dann weitere Reinigung der gewonnenen Fraktionen über die Ester, die ihrerseits durch Fraktionierung mit organ. Lösungsm. weiter gereinigt wurden. So wurden neben weniger charakterist. Zwischenfraktionen 5 Endfraktionen (vgl. untenstehende Tabellen) erhalten, von denen Vff. die wl. Fraktionen A_1 u. C_1 für chem. Individuen halten. Die bisherigen Ermittlungen über darin vorhandene Aminosäuren u. deren Verknüpfung zeigen die Tabellen. Es sind danach A_1 der Diäthylester einer Dicarbonsäure vom Mol.-Gew. 1800, A_2 derjenige einer Dicar-

bonsäure vom Mol.-Gew. 1100 mit je einem Phthalyrest im Mol., C_1 u. C_2 Äthylester entsprechender Monocarbonsäuren. Die Frage, welche Bindung bei der Phthalsäureschmelze gel. wird, wird erörtert. Daß es sich um Peptidbindungen handelt, ist bei der Widerstandsfähigkeit der untersuchten Dipeptide nicht wahrscheinlich. *Diketopiperazin* wird von Phthalsäureanhydrid überhaupt nicht angegriffen, erst bei Ggw. von relativ viel W. (Schmelzen mit großem Überschuß von Phthalsäure) teilweise in Phthalyldiglycin verwandelt. Vielleicht handelt es sich um die schon mehrfach angenommenen esterartigen Bindungen.

	Elastin	A_1	A_2	B	C_1	C_2
Glycin	25,75	0	2,0	16,6	20,4	25,3
Alanin	6,58	10,7	10,2	—	+ (?)	9,8
Valin	1,0					
Leucin	21,38	10,9	7,9	11,6	29,1	14,4
Phenylalanin	3,89					
Tyrosin	+	—	+	+	—	—
Glutaminsäure	0,76	+ (?)				
Prolin	11,5	3,8	?	?	?	4,7
Nicht aufgeteilter Rest	—	42,2	34,6	29,8	13,5	14,1

	A_1	A_2	C_1	C_2
% OC_2H_5	5,2—5,4	7,8	4,7	7,6
Äquiv.-Gew. aus OC_2H_5	823—865	574	964	594
Mol.-Gew. kryoskop. in Eg.	1800	—	835	700
Phthalsäuregehalt	10,5	15,5	17,5	29,0
Äquiv.-Gew. aus vorigem ber.	1752	1075	952	576

Versuchsteil. *Phthalylglycinester*, $C_{13}H_{11}O_4N$. Der von GOEDECKEMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2688) angegebne F. 111—113° trifft für die nach verschiedenen Verf. bereitete Verb. nach genügender Reinigung u. Umkrystallisieren aus Ä. oder W. zu. — *Diamid des Phthalylglycins*, $C_{10}H_{11}O_3N_2$, aus dem vorigen durch konz. wss. NH_3 -Lsg., F. 255° (F. des Phthalylglycins), unter Aufschäumen u. Entw. von NH_3 , die schon von 100° ab deutlich ist, wl. in k. W., CH_4O u. Aceton, noch weniger l. in Ä., Ä. u. Essigester, unl. in Bzl. u. Chlf. — *Phthalylglycyglycin*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, dünne Nadeln (aus Ä.), F. 232°, ll. in Eg., wl. in Alkoholen, swl. in k. W., Essigester, Ä., unl. in Bzl. u. Chlf. *Cu-Salz*, $(C_{12}H_9O_4N_2)_2Cu$, blaugrüne Nadelbüschel, swl. *Äthylester*, $C_{14}H_{14}O_5N_2$, Nadeln, F. 190°, ll. in Chlf. u. Bzl., wl. in Ä. u. Ä. — *Phthallyleucylglycin*, $C_{16}H_{18}O_6N_2$, amorph, Sintern von 35° an, klar geschm. bei 65°, ll. in Ä., Ä., Essigester, Chlf. u. Bzl., nicht in Lg., in W. bei Erwärmen etwas l. *Äthylester*, $C_{18}H_{22}O_7N_2$, Krystalle, F. 126°, zll. in Ä., Essigester, Chlf. u. Bzl., etwas weniger l. in Ä., unl. in Lg. — *Diamid des Phthallyleucylglycins*, $C_{16}H_{18}O_6N_4$, F. 211° unter lebhafter Entw. von NH_3 , l. in Ä. u. CH_4O , unl. in Ä. — *Monoamid des Phthallyleucylglycins*, $C_{16}H_{18}O_6N_3$, rhomb. Tafeln (aus Essigester), F. 211°, Lösungsverhältnisse wie bei obigem Diamid. (Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 68—96. 1923. Tübingen, Univ.)

SPIEGEL.

E. Biochemie.

Hans Handovsky, *Das Ionenproblem*. Die ionale Zus. der die Zellen umspülenden Fl. ist sehr konstant u. wird zähe festgehalten. Der Ionengehalt der Organe ist dagegen recht verschieden. Die Organtätigkeit hängt vor allem vom gegenseitigen Verhältnis der Ionen in ihrer Umgebung in für jedes Organ besonderer Weise ab. Der eigene Ionengehalt der Organe ist weniger bedeutungsvoll. — Die Ionen wirken auf osmot. Vorgänge regulierend u. kolloid-chem. —

Die physikal. Ursachen der Ionenwrkg. sind ihre elektr. Ladung u. ihr Wasserbindungsvermögen. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1410—12. 1923. Göttingen.) Mt.

Oscar Loew, *Über eine labile Eiweißform und ihre Beziehung zum lebenden Protoplasma*. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 71. 306; C. 1915. II 1147.) Vf. hat die von ihm *Proteosomen* genannte Eiweißform in verschiedenen Pflanzen feststellen können. Die Hauptunterschiede dieses labilen Eiweißstoffes von dem gewöhnlichen, stabilen, passiven bestehen in folgendem: Er wird durch den Dunst von Ä. u. Chlf. koaguliert; auch durch neutrale konz. Salzlsgg. wird er allmählich unl.; er bindet stark W., verbindet sich leicht mit Basen zu unl. Verb., besonders charakterist. mit *Hydrazin*, *Hydroxylamin* u. verd. NH_3 , unter Verlust der Labilität. Bei Einw. gewisser schwacher Basen, wie *Coffein* u. *Antipyrin*, scheidet er sich in lockerer Bindung dieser Basen im labilen Zustande in Form von wasserreichen Tropfen aus seiner Lsg. im Zellsafte vieler Pflanzen aus. Er wird durch *HCN* in eine unl. Verb. übergeführt. (Biochem. Ztschr. 143. 156—60. 1923. München.)

WOLFF.

E₁ Pflanzenchemie.

John Campbell Earl, *Die Chemie der Posidoniasfaser*. I. Die an den austral. Küsten zahlreich angeschwemmten Fasern von *Posidonia australis* geben bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 (2%ig.) nach dem Neutralisieren mit $BaCO_3$ eine Lsg., die Feblingsche Lsg. stark reduziert, $\alpha_D^{20} + 1,10^\circ$. Aus dieser Lsg. konnte ein *Pentosephenylosazon*, $C_{17}H_{20}O_8N_4$, isoliert werden; aus Bzl. + A. zitronengelbe Nadeln, F. 160—161°, aus verd. A. + Pyridin F. 166—167°, Blättchen, deren F. nach einigen Wochen auf 162° sank. Die Substanz ist opt.-inakt., der F. entspricht dem des dl-Arabinosephenylosazons. Hefe bewirkte keine Änderung der opt. Drehung der Lsg. Wird ein Teil der Lsg. zu Sirupkonsistenz eingedampft, wiederholt mit CH_3OH behandelt, dieser verdampft u. der sirupöse Rückstand mit CH_3OH verrieben, so wird er pulvrig; dieses Pulver enthält 14,8% Asche, seine wss. Lsg. reduziert Fehlingsche Lsg. — Die erhaltene Pentose rührt wahrscheinlich von leicht hydrolysierbaren Pentosen her, die auch in der durch Cl-Behandlung erhaltenen „Cellulose“ noch reichlich vorhanden sind. Durch wss. Alkali werden die Pentosane von der Faser nicht abgelöst. Der Cellulosegehalt der mit Säure behandelten Faser betrug 48,7%. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3223—26. 1923. Sydney, Univ.)

HABBELAND.

Nicolaus N. Iwanoff, *Über die Anhäufung und Bildung des Harnstoffs in Champignons*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 136. 9; C. 1923. III 864.) Bei künstlicher Zucht kann die Harnstoffmenge in reifen Champignons bis 13,19% des Trockengewichts erreichen. Beim Reifungsprozeß finden bis zum Augenblick der Sporenbildung im Fruchtkörper autolyt. Vorgänge statt, welche zur Entstehung des NH_2 -N führen, der dann in *Harnstoff* übergeht. Bei Behandlung des Fruchtkörpers mit Chlf. bleibt der autolyt. Prozeß im Stadium der B. von Aminosäuren stehen u. die Harnstoffmenge nimmt nicht zu. Der hohe Harnstoffgehalt in reifen u. alternden Pilzen kann durch die überschüssige N-Ernährung bei künstlicher Zucht erklärt werden. Wie für die sekundäre B. von Asparagin ist auch für Harnstoff ein Oxydationsprozeß u. Aminosäuren notwendig. (Biochem. Ztschr. 143 62—74. 1923. Petersburg, Univ.)

WOLFF.

Hartwig Franzen, Adolf Wagner und Artur Schneider, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. 13. Mitteilung. *Über die flüchtigen basischen Stoffe grüner Pflanzen*. (12 vgl. FRANZEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 301; C. 1921. III 112 — 14. vgl. FRANZEN u. SCHUHMACHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 115 9; C. 1921. III 1430.) In 28 untersuchten Pflanzen sind ausnahmslos flüchtige bas. Bestandteile enthalten, die im wesentlichen aus NH_3 bestehen, so daß dieser Körper oder

ein ihn leicht abspaltender Stoff wahrscheinlich zu den normalen Bestandteilen der grünen Pflanze gehört. (Biochem. Ztschr. 116 208—14 1921. Karlsruhe.) BEHRLE.

Hamilton Mc Combie und **Harold Archibald Scarborough**, *Die chemische Konstitution von Bakterienpigmenten. I. Die Isolierung von Pyocyanin und Darstellung seiner Salze.* Der von *Bacillus pyocyaneus* produzierte blaue Farbstoff (*Pyocyanin*) entspricht, den Salzen nach zu schließen, der Formel $C_{28}H_{28}O_3N_4$; außer von dieser Verb. haben Vf. auch Salze dargestellt, die sich von einer um 1 u. 2 Mol. W. ärmeren Form ableiten. Aus geeigneten Kulturen wird der Farbstoff nach folgendem Verf. dargestellt: Zu der mit W. verd. Kultur wird etwas Na_2CO_3 gegeben u. 4 mal mit Chlf. extrahiert. Die klare, schwach blaue Chlf.-Lsg. wird mit 1% verd. H_2SO_4 geschüttelt, wodurch das wasserlösliche Sulfat des Pyocyanins (rot) entsteht; im Chlf. bleibt die gelbe *Pyoxanthose* zurück. Die rote schwefelsaure Lsg. wird mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit Chlf. extrahiert u. der Extrakt mit 1% verd. H_2SO_4 versetzt. Aus dieser Lsg. werden die zu untersuchenden Salze dargestellt. Durch Zers. des Perchlorats mit Na_2CO_3 u. Extrahieren mit Chlf. wurde das *Pyocyanin* als dunkelblaue, indigoähnliche Nadeln erhalten, ebenso aus W. (nicht über 60°), F. 130° (Zers.); bei längerem Stehen im Vakuum findet Zers. statt, wobei ein gelbes Prod. entsteht. Das Pyocyanin ist l. in h. W., Chlf., Aceton, Essigester, unl. in Ä., Bzl., Xylol, CCl_4 , PAe. u. CS_2 ; starke Base, deren Salze dunkelrot sind. Mit h. KOH NaOH oder $Ba(OH)_2$ wird NH_3 entwickelt, die Farbe schlägt in Purpurrot um u. durch Ansäuern werden verschiedene Zers.-Prodd. erhalten. Mit k. HNO_3 wird eine Pyocyaninlsg. grün u. unter N_2 -Entw. scheidet sich ein festes Prod. ab. Von den 4 N-Atomen wird auf diese Weise eins entfernt. — Aus den Salzen bildet sich durch sd. konz. HNO_3 ein blauer Farbstoff, der mit verd. H_2SO_4 kein rotes Sulfat gibt. Pyocyanin wird durch NaOCl in alkal. Lsg. nicht verändert, beim Ansäuern wird die Farbe zerstört, ebenso durch $KMnO_4$ in neutraler, alkal. oder saurer Lsg.; $FeSO_4$ in neutraler Lsg. vernichtet auch den Farbstoff, $K_4Fe(CN)_6$ ist wirkungslos, mit SO_2 entsteht eine rotbraune Lsg., die durch NH_4OH grünlich wird. Mit $Zn + H_2SO_4$ entsteht eine anfangs rotbraune, dann grasgrüne Lsg., die sofort durch $SnCl_2$ entsteht. $Na_2S_2O_4$ zerstört die blaue Farbe sofort, nach einiger Zeit wird die Lsg. grasgrün. Durch Phosphormolybdänsäure kann Pyocyanin aus verd. Lsg. gefällt werden. — Salze: *Perchlorat*, $C_{28}H_{28}O_3N_4$, $2HClO_4$, aus $HClO_4$ haltigem h. W. dunkelrote Nadeln, F. 221—223° (Zers.), beim Erhitzen auf 120° werden 2 Mol. W. abgespalten. — *Chloroplatinat*, $C_{28}H_{28}O_3N_4$, H_2PtCl_6 , aus verd. HCl dunkelrotes Pulver. — *Chloraurat*, $C_{28}H_{28}O_3N_4$, $2HAuCl_4$, dunkel rotbraunes Pulver, nicht umkrystallisierbar. — *Pentajodid*, $C_{28}H_{28}O_3N_4J_5$; *Heptajodid*, $C_{28}H_{28}O_3N_4J_7$, braunes Pulver, F. 152—153°. — *Mercurichlorid*, $C_{28}H_{28}O_3N_4$, $2HCl$, $2HgCl_2$, aus verd. HCl dunkelrote Nadeln, aus h. W. umkrystallisierbar. — *Pikrat*, $C_{28}H_{28}O_3N_4$, $2C_8H_5O_7N_8$, $2C_2H_5OH$, aus A. tief violette Blättchen, F. 194—195° (Zers.). — *Pikrolonat*, $C_{28}H_{28}ON_4$, $2C_{10}H_8O_5N_4$, C_2H_5OH , aus A. dunkelrote Krystalle, F. 195—196°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3279 bis 3285. 1923. Cambridge, Univ.)

HABERLAND.

Knut Sjöberg, *Beiträge zur Kenntnis der Amylase in Pflanzen.* III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 133. 294; C. 1923. III. 161.) Zu der Beobachtung, daß der Amylasegehalt in den wenig Stärke bildenden Nadelhölzern kleiner ist als in anderen Pflanzen, wird an ziemlich stärkefreien Blattpflanzen ein Analogiefall gesucht. Die Best. der Amylasewrkg. erfolgt bei 40° in 50 ccm Lsg., welche 25 ccm 2%ig. Stärkelsg. u. 10 ccm 5%ig. Phosphatpuffer ($pH = 5,5$) enthalten; hiervon werden dann 5 ccm zur Zuckerbest. nach BERTRAND genommen. — Bei *Tulipa* ist die Amylasemenge in jüngeren Teilen größer als in älteren. Auch in ganz stärkefreien Kelchblättern findet Vf. große Amylasewrkg. Im Licht u. im Dunkeln gezogene Pflanzen zeigen trotz des verschiedenen Stärkegehaltes keine größere Ver-

schiedenheit der Enzymwrkg. — Die ebenfalls stärkearme Wurzel von *Pisum sativum* enthält Amylase, jedoch weniger als die oberird. Teile der gleichen Pflanze. (Biochem. Ztschr. 142. 274—79. 1923. Stockholm, Hochschule.) A. R. F. HESSE.

J. L. Pech, *Extraktion eines Produktes aus Ölfrüchten, das die Emulsion gewisser Öle in Wasser ermöglicht*. Pericarp von Oliven oder süßen Mandeln, auf dem Höhepunkt des Wachstums, aber vor Beginn der Reife gepflückt, wird sorgfältig zerkleinert u. in das Innere eines porösen Tongefäßes gebracht, das in ein Gefäß mit dest. W. taucht, u. es wird ein elektr. Strom von 110 Volt hindurchgeschickt mit Pt-Anode im Tongefäß, Pt-Kathode im Außengefäß. Die Operation wird durch Herausziehen des Tongefäßes vor Abstellung des Stromes unterbrochen. Das leicht gelbbraun gefärbte W. im Außengefäß läßt dann keinen bekannten Stoff mittels chem. Rkk. nachweisen u. zeigt auch nur bzgl. Leitfähigkeit u. kryoskop. Punktes merkliche Änderungen der physikal.-chem. Eigenschaften, hat aber die Fähigkeit, viele fette und äth. Öle mit größter Leichtigkeit zu emulgieren. Diese Emulsionen sind sehr beständig, jahrelange Aufbewahrung, Zentrifugieren, Kochen, Filtration durch Papier ändert sie nicht. Das emulgierende W. verliert diese Fähigkeit, wenn man es mit ebenso, aber unter Umkehrung der Pole gewonnenem versetzt. (C. r. soc. de biologie 89. 983—84. 1923. Paris.) SPIEGEL.

E. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

L. Pincussen und N. Katô, *Fermente und Licht*. III. (II. vergl. Biochem. Ztschr. 134. 470; C. 1923. III. 251.) Naosaburo Katô, *Urease II*. Untersucht wird, ob die früher beschriebene Schädigung der Sojaurease durch Licht auf Beeinflussung der Urease oder des Bestandteiles X (KATÔ, Biochem. Ztschr. 136. 499; C. 1923. III. 788) beruht. Ohne Zusatz eines Puffers (p_H der Lsg. 6,4) schädigt Sonnenlicht beide Bestandteile des Fermentpräparates; die Schädigung des fermentativ wirksamen Teiles wird durch Zusatz von KH_2PO_4 (p_H 5,6) herabgesetzt, während der Bestandteil X durch das Phosphat schon im Dunkeln geschädigt wird. Quarzlampe Licht schädigt die Urease sowohl mit als ohne Phosphatzusatz, während der Bestandteil X nicht so deutlich beeinflußt wird. — Best. der Urease erfolgt bei p_H 7,2. Über die Verss. zur mittelbaren Best. des Bestandteiles X s. Original. (Biochem. Ztschr. 142. 228—38. 1923, Berlin, Urbankrankenh.) A. R. F. HESSE.

A. Maige, *Bemerkungen zur Bildung und Verdauung von Stärke in Pflanzenzellen*. Beide Vorgänge hält Vf. für katalyt. Prozesse verschiedener Natur. Der amylogene Prozeß hat seinen Ursprung in den Plastiken des Stromas u. besteht aus einem Kondensationsprozeß u. einer Hemmungswrk. auf die Amylase im Cytoplasma. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 646—49. 1923.) LEWIN.

René Wurmser, *Über die Energieerzeugung bei der Chlorophyllassimilation*. Bei der Photosynthese liegt das Maximum der Energieerzeugung in der Gegend des Spektrums, in der das Chlorophyll am wenigsten absorbiert. Unter optimalen Bedingungen kann der Energiegewinn 80% betragen u. ist am größten, wenn das Licht die Respiration steigert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 644—46. 1923.) LEWIN.

E. und G. Nicolas, *Neue Beobachtungen über den Einfluß des Hexamethylentetramins und des Formaldehyds auf die Bohne*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 404. 175. 836; C. 1923. III. 566. 1030.) Es wird bestätigt, daß Hexamethylentetramin von der Pflanze ausgenutzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1062—64. 1923.) LEWIN.

J. C. Bose, *Einfluß verschwindend kleiner Mengen chemischer Substanzen auf die Photosynthese*. Vf. weist einleitend auf eine von ihm herrührende neue Anordnung hin, bei der gleiche Voll. O_2 automat. auf einer rotierenden Trommel elektromagnet. registriert werden u. auf diese Weise den normalen Verlauf einer

Photosynthese zu bestimmen gestattet. Diesbezügliche Einzelheiten finden sich in einem demnächst erscheinenden Werke über die Physiologie der Photosynthese des Vfs. — 3 Kurven zeigen den Einfluß von verschwindend kleinen Mengen HNO_3 , *Schilddrüsenextrakt* u. CH_2O auf die photosynthet. Aktivität. Insbesondere zeigen die Verss. mit CH_2O , daß Spuren von CH_2O nicht giftig sind, vielmehr die photosynthet. Aktivität erhöhen. (*Nature* 112. 95—96. 1923. Calcutta, Bose-Inst.)

K. WOLF.

Albert Frouin, *Eisen und Zink haben keinen Einfluß auf die Entwicklung von Aspergillus niger in Gegenwart von Glucose*. Der günstige Einfluß von Zn^{++} u. Fe^{++} , den Raulin in Ggw. von Saccharose festgestellt hat, besteht nicht in Ggw. von Glucose, die im übrigen für das Wachstum des *Aspergillus* mindestens ebenso günstig ist. Fe^{++} setzt sogar die Ausbeute an trockener Pilzmasse etwas herab, scheint zugleich die B. von Sporen zu fördern. (*C. r. soc. de biologie* 89. 986—88. 1923. Paris.)

SPIEGEL.

W. Kopaczewski, *Physikochemische Verhältnisse der Mikrobenvitalität*. An einer Anzahl pathogener Mikroben wurden die Veränderungen festgestellt, die sie in gewöhnlicher Nährbrühe bzgl. Oberflächenspannung, Viscosität, elektr. Leitfähigkeit u. $[H^+]$ bei ihrem Wachstum hervorbringen. Danach besitzt jede Mikrobenart oder -gruppe eine spezif. Wrkg. Die herbeigeführten Änderungen machen schließlich das Wachstum der betreffenden Art unmöglich. Sie erklären zahlreiche Fälle von Mikrobenantagonismus u. können auch manches in der Wrkg. auf den Organismus erklären. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 177. 1336—38. 1923.)

SPIEGEL.

Stefania Lichtenstein, *Hefenährböden aus einem Hefepreparat der Fabrik Cenovis in München*. Das feine gelbliche Pulver wird nach beigegebener Vorschrift von MANDELBAUM mit entsprechender Menge W., in dem es sich restlos löst, versetzt, gut durchgeschüttelt, ca. $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemp. belassen, dann 2 Stdn. im Dampfkochtopf, mit Na_2CO_3 -Lsg. neutralisiert u. noch 1 Stde. im Dampfkochtopf sterilisiert. Agar, Gelatine u. andere Zusätze können zugefügt werden. Die so hergestellten Nährböden haben sich ohne Pepton- u. $NaCl$ -Zusatz als vollwertiger Ersatz für solche aus Fleisch und Fleischextrakt erwiesen. Cellulosebakterien, die auf gewöhnlichem Nähragar gar nicht zum Wachstum gebracht werden konnten, bildeten auf Cenovisagar recht üppigen Rasen, Diphtheriebakterien gediehen darauf nicht schlechter als auf Glycerinagar. Das Cenovishefepreparat ist auch zur Herst. von Malachitgrünagar für Prüfung der Typhus-Coligruppe geeignet. Die Agglutinierbarkeit der Bakterien bleibt dabei erhalten. (*Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk.* I. Abt. 90. 389—91. 1923. Berlin, Univ.)

SPIEGEL.

P. C. Flu, *Über die angebliche auslösende Wirkung des Pankreatins auf das bakterio-phage Prinzip*. Vf. fand diese Wrkg. von Pankreaspräparaten, auch bei Kombination mit Extrakt der Darmschleimhaut nach Angabe BORCHARDTs (*Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie* I. 37. 1; C. 1923. III. 1033) nicht bestätigt. Nach Unterss. von PONDMAN im Institut des Vfs. (vgl. Dissertation, Leyden) konnte auch durch verschiedene andere Einwirkungen (Emulsion u. Bebrütung in dest. W. u. physiolog. Lsg.; Filtration u. Wiederimpfung alter Bouillonkulturen; Züchtung in Symbiose mit *Bac. pyocyaneus*; Wrkg. von Methylviolett; wiederholte Filtration junger Bouillonkulturen; Wrkg. von Trypsin, Papain u. Papain) unter 13 Stämmen von *Y-Pseudodysenterie* nur bei einem (durch die *Pyocyaneus*- u. Methylviolettwrkg.) das Auftreten von Bakteriophagen festgestellt werden, der auch spontan zur B. solcher neigte (vgl. *Nederl. Tijdschr. Geneeskunde* 67. II. 226; C. 1923. III. 1033). Es kommt also nicht auf die Art der einwirkenden Stoffe, sondern auf die Natur des Bakterienstammes an. (*C. r. soc. de biologie* 89. 970—72. 1923. Leyden, Tropeninst.)

SPIEGEL.

P. C. Flu, *Die Natur des Bakteriophagen und die Bildung von Bakteriophagen in alten Bouillonkulturen pathogener Mikroorganismen.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **90**. 362—74. 1923. Leiden, Inst. f. Tropenmedizin. — C. 1923. III. 1033.) SPIEGEL.

P. C. Flu, *Das Verhalten eines inagglutinablen Flexnerbakteriums gegenüber Antiflexnerbakteriophagen.* Der betreffende Stamm, K. B., isoliert aus Fäces eines an Sprue leidenden Kranken, erwies sich bis auf die fehlende Agglutination durch Flexnerserum als echter Flexnerbacillus, wurde aber durch einen kräftigen Flexnerbakteriophagen nicht beeinflusst. Besondere Verss. zeigen, daß diese Resistenz nicht durch Auftreten eines Antibakteriophagen, sondern durch Bindung u. Unschädlichmachen des Bakteriophagen bedingt ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **90**. 374—81. 1923. Leiden, Inst. f. Tropenmedizin.) SPIEGEL.

Isidore Bay, *Über die Produkte der Tätigkeit der Bierhefe in Abhängigkeit von ihrer N-Ernährung.* Die Gärung ist am stärksten, gibt am meisten Alkohol u. Säure bei 15° u. bei einer Bouillon mit 0,1% NH_4HCO_3 . (C. r. soc. de biologie **89**. 1044—45. 1923. Lyon, Bakteriöl. Inst.) WOLFF.

Emil Baur, *Notiz zur Milchsäuregärung der Glucose durch Peptone.* Vf. bestätigt die von BARTHEL u. VON EULER (Ztschr. f. physiol. Ch. **128**. 257; C. 1923. III. 1035) geäußerte Vermutung, daß bei den von ihm festgestellten „künstlichen“ Gärungsvorgängen bakterielle Prozesse mitspielten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 65. 1923. Zürich.) GUGGENHEIM.

Oskar Acklin, *Die Rolle der Bakterien bei der „Milchsäuregärung“ der Glucose durch Peptone.* IV. (III. vgl. S. 351.) Das in den vorangehenden Mitteilungen beschriebene System Pepton-Glucose- NaHCO_3 wird durch Sterilisation bei 108° im Autoklaven nicht seiner charakterist. Gärfähigkeiten beraubt. Vf. empfiehlt auch die Anwendung von de Haenschen Membranfiltern zur Sterilisation. (Biochem. Ztschr. **142**. 351—59. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.) A. R. F. HESSE.

Lemoigne, *Über die Butylenglykolvergärung von Calciumlactat durch Bakterien der Gruppe Bac. subtilis.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176** 1761; C. 1923. III. 1094.) Milchsäure wird unter B. von 2,3-Butylenglykol u. Acethylmethylcarbinol gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 652—54. 1923.) LEWIN.

E₄ Tierphysiologie.

Ludwig Pincussen, *Über den Einfluß von Kolloiden auf Fermente.* I. Mit ungereinigten Fermentpräparaten des Handels, *Pepsin, Labferment, Trypsin, Amylase, Malsamylase, Takadiastase* u. *Speichelamylase* wird untersucht, ob die Einw. von Ferrum oxydatum dialysatum vom p_H abhängig ist; denkbar ist, daß bei einer bestimmten p_H Schädigung, bei einer anderen Begünstigung der Enzymwrkg. durch Adsorption eintritt. Die Verss. wurden mit der Reihenmethode durchgeführt, indem zu absteigenden Mengen Enzymlg. gleichbleibende Mengen des elektropositiven Kolloides, des Puffers u. des Substrates bei 37° gegeben u. nach bestimmter Zeit ohne Abtrennung qualitativ untersucht wurden. — Für die Wrkg. eines Kolloides auf enzymat. Vorgänge läßt sich keine für alle Fälle gültige Erklärung geben. Der Einfluß der p_H spielt eine Rolle, die durch Nebenbedingungen getrübt ist. Auch ist die Wrkg. des Kolloides auf das Substrat wichtig. Die schädigende Wrkg. des kolloidalen Eisens findet sich häufig im isoelekt. Punkt. (Biochem. Ztschr. **142**. 212—21. 1923. Berlin, Urbankrankenh.) A. R. F. HESSE.

Jitsuchi Hagihara, *Über den Einfluß von Kolloiden auf Fermente.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit den Methoden der vorangehenden Arbeit wird die Einw. von kolloidalem *Cholesterin* u. *Lecithin* auf Amylasen untersucht. Malz-, Taka-, Speichelamylase werden durch Cholesterin bei saurer Rk. bis p_H 6,0 nicht beeinflusst, bei alkalischerer Rk. gehemmt. Lecithin hemmt als negatives Sol die Amylasewrkg.

außer in sehr geringen Konz., bei denen es bei saurer Rk. unwirksam ist. (Biochem. Ztschr. 142. 222—27. 1923. Berlin, Urbankrankenh.) A. R. F. HESSE.

N. Waterman, *Hämolyse und Metallsalze*. Von als Chloriden verwendeten Metallen wirken Ba u. Ca gar nicht, Zn u. Cd noch in Konz. von $\frac{1}{4000}$ — $\frac{1}{10000}$ hindernd auf die Ätherhämolyse, Cu noch in weit stärkeren Verd., während HgCl₂ unter denselben Verdünnungsgraden eine bedeutende Verstärkung hervorruft. (Biochem. Ztschr. 116. 165—70. 1921. Amsterdam.) BEHLE.

E. Lesné, *Hasard und Langle, Über den Gehalt des Serums und der Spinalflüssigkeit an Harnsäure bei Kindern*. Im Blutserum von Kindern zwischen 3 Monaten u. 12 Jahren fanden Vf. für Harnsäure einen Mittelwert von 0,035 g %₀₀ gegenüber 0,049 g %₀₀ bei Erwachsenen. Für die Spinal-Fl. betrug der Wert bei Kindern im Mittel 0,018 g %₀₀. Bei tuberkulöser Meningitis war der Harnsäuregehalt der Spinal-Fl. kaum erhöht, bedeutend dagegen bei Meningokokken-Meningitis (0,038 g). (C. r. soc. de biologie 89. 891—93. 1923.) LEWIN.

L. E. Walbum, *Einfluß der Metallsalze auf die baktericide Kraft des Blutplasmas*. (Vgl. Kong. Danske Vid. Selsk. biol. Medd. 3. Heft 6. 1; C. 1923. III. 635.) Wurden frischem Citratplasma Metallchloride zugesetzt, dann ein Tropfen 24std. Bouillonkultur von B. coli, so trat bei 37° zunächst beträchtliche Verminderung der Bakterienzahl ein, 30—60 Min. anhaltend, dann wieder Vermehrung, so daß nach ca. 2 Stdn. die Zahl größer als die ursprüngliche war. Vergleiche der Wrkg. nach 20—30 Min. zeigen, daß innerhalb der einzelnen Gruppen der Metalle Beziehungen zu den At.-Geww. bestehen. In den Gruppen des Mg, Ca, Ag u. für Fe⁺⁺⁺ u. Cr⁺⁺⁺ steigt der Effekt mit sinkendem At.-Gew., in der Pt-Gruppe u. für Co⁺⁺, Ni⁺⁺ u. Mn⁺⁺ umgekehrt. — Intravenöse Injektion von MnCl₂ steigerte bei einer Ziege die baktericide Kraft ihres Blutes sehr beträchtlich. (C. r. soc. de biologie 89. 1007 bis 1010. 1923. Kopenhagen, Staatl. Serotherapeut. Inst.) SPIEGEL.

P. Lecomte du Nouÿ, *Spontanabfall der Oberflächenspannung des Serums und seiner Lösungen*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 37. 659; C. 1923. III. 571.) Wird Serum mit isoton. Salzlag. oder reinem W. verd., so markiert sich jede Verd. um das 10fache durch einen bestimmten Abfall der Oberflächenspannung; das Maximum wird bei 1:10000 erreicht; bei noch stärkerer Verd. dann wieder Anstieg der Oberflächenspannung. Bei geringer Verd., 1:10 bis 1:1000, ist die Konz. groß genug, um die fast augenblickliche B. einer Schicht mit schwacher Oberflächenspannung zu gestatten. Die Adsorption von Moll. wird also, als Funktion der Zeit, diese Spannung nicht sehr vermindern können, der Abfall also schwach sein. Dagegen ist bei 1:10000 die Zahl der Micellen in der oberflächlichen Schicht anfangs gerade ausreichend, um die Oberflächenspannung der Salslg. ein wenig zu vermindern; die Anfangsspannung ist groß, der Abfall stark. Bei noch größerer Verd., z. B. 1:100000, ist die Anfangsspannung auch groß, aber die Zahl der Micellen in Suspension ungenügend für eine ununterbrochene Schicht; daher geringerer Abfall. (C. r. soc. de biologie 89. 1015—17. 1923. New York, ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

G. Ramon, *Über die Flockungsfähigkeit und die immunisierenden Eigenschaften eines anatoxisch gemachten Diphtherietoxins (Anatoxins)*. Vf. hat früher (C. r. soc. de biologie 88. 167; C. 1923. IV. 85) gezeigt, daß ein Diphtherietoxin, das durch gewisse Einflüsse, z. B. kombinierte Wrkg. von Erwärmen u. Formol, seine toxische Wrkg. auf Tiere ganz verloren hatte, noch Antitoxin auszuflocken vermag. Mit derartigem Toxin konnte Immunisierung von Meerschweinchen u. B. von antitox. Serum beim Pferde durchgeführt werden, u. zwar ist die immunisierende Kraft im Verhältnis zur flockenden. Wegen der Unschädlichkeit u. des hohen Immunitätsgrades, der damit zu erreichen ist, dürfte es sich auch zur Antidiphtherieimpfung von Kindern empfehlen. — Auf Grund noch nicht abgeschlossener Verss. läßt sich

sagen, daß auch für andere Toxine, besonders Tetanustoxin, mit einigen Modifikationen gleiches gilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1338—40. 1923.) SPIEGEL.

Johann Hugo Botteri, *Über Echinokokkenanaphylaxie*. II. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 30. 199; C. 1923. III. 81.) Die Hydatidenfl. enthält neben albuminoiden auch lipide Substanzen. Die Proteine wurden mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ausgesalzen u. in NaCl-Lsg. wieder gel.; sie ergaben dann bei Echinococcuskranken positive Rk., die auch positiv blieb, wenn die koagulierbaren Proteine aus der Lsg. entfernt wurden. Selbst Hydatidenfl. vom Rinde, welche keine Sulfosalicylsäure u. keine Biuretrk. gab u. nur mit Ninhydrin positiv reagierte, erwies sich als biol. akt. Die Stärke der Rk. scheint mit dem Eiweißgehalt parallel zu gehen u. von der Beschaffenheit des Eiweißmol. abhängig zu sein. Die isolierten *Euglobuline* reagierten am stärksten, die *Pseudoglobuline* etwas schwächer, die *Albumine* fast gar nicht. — Die mit Ä. aus der Hydatidenfl. ausgezogenen Lipide gaben keine positive Rk., auch nicht mit dem acetonunl. Anteil; die Ggw. von Eiweißabbau-prodd. war auszuschließen, da die Ninhydrinrk. negativ ausfiel. Ebenso fielen Kontrollverss. mit lipidartigen Stoffen u. mit Bestandteilen der Hydatidenfl. sämtlich negativ aus (*Bernsteinsäure, Cholesterin, Lecithin, Na-Glykocholat, Lebertran, Glycerin, Pepton, Eiweiß, Milch*). Die Echinococcuslipide scheinen daher biol. unwirksam zu sein. — Die positive Intrakutanrk. mit Hydatidenfl. dürfte demnach entweder an minimale Proteinmengen geknüpft sein, die serolog., aber nicht chem. reagieren, oder an anaphylaktogene Eigenschaften auch anders gebauter Eiweißstoffe. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 175—83. 1923. Agram.) WOLFF.

Hanns Löhr, *Die Reduktion aromatischer Nitrogruppen durch Meerschweinchen-gewebe nach Vorbehandlung mit Proteinkörpern und während des anaphylaktischen Schocks*. (IX. Mitteilung zur Proteinkörperwirkung.) (VII. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 31. 19; C. 1923. III. 685.) Die Fähigkeit isolierter Zellen, Nitrogruppen (benutzt: *m-Dinitrobenzol*) zu reduzieren, kann nach Vorbehandlung der Meerschweinchen durch Milch u. Serum gesteigert werden. Die „Aktivierung“ geht in der Reihenfolge Niere, Muskulatur, Gehirn; die Leber bleibt fast unverändert. Peptoninjektionen setzen die Fähigkeit zur Red. stark herab; am wenigsten Einfluß wieder beim Lebergewebe. Peptonzusatz zu Muskelzellen in vitro hemmt entsprechend seiner Konz. die Reduktionsfähigkeit, die auch im anaphylakt. Schock sehr stark beeinträchtigt ist, wobei wieder die Leberzellen keine wesentliche Veränderung zeigen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 442—53. 1923. Kiel, Univ.) WOLFF.

L. Lescoeur und L. Moquet, *Beziehungen zwischen den Erdalkalimetallen und Urinacidität*. Aus einer Tabelle des Originals, die den Ca- u. Mg-Gehalt in Beziehung zum pH u. zum spezif. Gewicht des Harns setzt, geht hervor: Die sauersten Harnen haben das höchste spezif. Gew. u. enthalten mehr Erdalkali- u. andere Salze als weniger saurer Harn. Namentlich die Mg-Ausscheidung steigt mit zunehmender Acidität, Ca paßt sich dem nicht so scharf an. (C. r. soc. de biologie 89. 1036 bis 1038. 1923. Paris, Med. Fak.) WOLFF.

H. Isaachsen, *Die Verdaulichkeit und der Wert des Salzherings für die Milchproduktion*. Von der Trockensubstanz der Salzheringe sind ca. 32% Eiweiß, 20% Fett, 39% NaCl. Die Verdaulichkeitskoeffizienten betragen für organ. Trockensubst. 86,6, Eiweiß 98,5, Fett 83,1, Asche 95,4. Bei Ernährung von Kühen mit den gut ausgewässerten Heringen (2,2 kg auf eine Fetteinheit gerechnet) nahm der Fettgehalt der Milch teilweise stark ab. In mehreren Fällen wurde sie auch ungünstig beeinflusst. Das Gewicht der Tiere war in der Heringsperiode verringert. (Meldinger fra Norges Landbruksheiskole Nr. 1. 14 Seiten. 1923. Sep.; Ber. ges. Physiol. 20. 187. Ref. SCHOLZ.) SPIEGEL.

F. Honcamp, St. Koudela und E. Müller, Harnstoff als Eiweißersatz beim milchgebenden Wiederkäuer. Der Harnstoff ist ebenso wie andere Amide befähigt, beim Wiederkäuer unter bestimmten Bedingungen die Rolle des Nahrungseiweißes bei der Milchsekretion in einem gewissen Umfange zu übernehmen. (Biochem. Ztschr. 143. 111—55. 1923. Rostock, Landw. Vers.-Stat.) WOLFF.

Pierre Lavialle, Beitrag zum Studium der Vitamine, namentlich der Kuhmilch. Nach Verss. an Tauben u. Meerschweinchen zerstören Temp. von 140° u. Austrocknung vollständig das antineurit. u. das antiskorbut. Vitamin der Kuhmilch, dagegen schwächen Temp. von 105 u. 110° nur die Wrkg. dieser Vitamine, u. zwar in Abhängigkeit von der Dauer der Erhitzung. So ist auch die geringe Zahl der Fälle von kindlichem Skorbut trotz sterilisierter Milch erklärlich. Das antiskorbut. Vitamin keimender Getreidekörner wird durch Trocken an der Luft bei gewöhnlicher Temp. nicht oder zumindest nicht ganz zerstört. (C. r. soc. de biologie 89. 1031—33. 1923.) WOLFF.

A. Fockstein und A. v. Szily, Lactation und Vitaminmangel. Die Avitaminose erzeugt bei den saugenden Tieren außer schweren Wachstumsstörungen usw. auch stets Linsenkatarrakt, der also eine neue Form der Mangelkrankheiten vorstellt, dabei war stets Ca in der Linse nachweisbar. Bei 6—7 Wochen alten Ratten konnte mit der gleichen von Vitamin, Fett u. P freien Nahrung Rachitis erzeugt werden, vor oder nach dieser Altersperiode keine echte Rachitis; bei den älteren Ratten mit oder ohne Rachitis fehlte Schädigung der Linse, fand sich aber zuweilen Keratomalacie. Bei qualitativ genügender, quantitativ aber ungenügender Ernährung des lactierenden Muttertieres oder, wenn nur wenig Junge an dem Muttertier saugten, wurden keine Störungen der Entw. beobachtet. (Klin. Wchschr. 3. 15—17. Freiburg i. B., Univ.) SPIEGEL.

Franz Groebbels, Untersuchungen über die Rolle der Vitaminfaktoren. Bei Avitaminose von Mäusen ist der Gaswechsel anfangs ohne Steigerung der Motilität oder des Appetits gesteigert. Der Gaswechsel sinkt in diesem Stadium durch Ernährung mit Hefe, nicht durch Butter oder Citronensaft. Im Inanitionsstadium mit sinkendem Verbrauch bewirkt Hefe Steigerung im Verbrauch u. Gewicht. — Hafer, der alle drei Vitamine enthält, wirkt anscheinend wie Hefe (Faktor B) allein, doch wird nur durch Hafer, nicht durch Hefe allein, die Lebensdauer n. — Die drei Vitamine beeinflussen sich gegenseitig in ihren Gesamteffekten, die aber nicht der Summe der Einzeleffekte entsprechen. (Klin. Wchschr. 2. 1987—88. 1923. Hamburg.) MÜLLER.

Fernand Arloing und A. Dufourt, Avitaminose der Tauben und chemische Gifte (Arsenik, Quecksilber und Phosphor.) (Vgl. C. r. soc. de biologie 89. 235; C. 1923. III. 952.) Bei einer durchschnittlichen Lebensdauer der n. Tiere von 43 Tagen bei gleichen Gaben sterben avitaminot. Tauben nach Gaben von Fowler'scher Lsg. in 46 Tagen, nach Gaben von Phosphoröl 1:1000 in 35 Tagen, nach Gaben von HgCl₂ 1:1000 in 43 Tagen. Der P ist also am wirksamsten. (C. r. soc. de biologie 89. 1050—51. 1923. Lyon.) WOLFF.

Hanns Raida, Kalkbewegung durch Neutralsalze. Die Löslichkeitserhöhung von CaCO₃ in NH₄Cl verläuft wahrscheinlich nach: $\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Auch andere Salze lösen CaCO₃ beträchtlich, z. B. NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂CO₃, (NH₄)₂HPO₄, essigsäures, weinsäures, malonsäures, bernsteinsäures u. adipinsäures Ammon, KCl, KNO₃, K₂SO₄, NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, essigsäures, weinsäures, adipinsäures Na, LiCl, MgCl₂, BaCl₂; salzsaures Hydroxylamin u. einige Alkaloidsalze lösen zum Teil sogar noch mehr Kalk als NH₄Cl. — Bei Hunden u. Kaninchen folgt auf Salmiakgaben eine, wenn auch nur geringe Vermehrung des im Harn ausgeschiedenen Kalkes, u. zwar etwa am 1.—3. Tage. Am Versuchstag ist die Menge des ausgeschiedenen Phosphats vermindert bei ver-

mehrtem Kalkgehalt des Harns. Das zugeführte NH_4Cl wird von Kaninchen quantitativ in *Harnstoff* übergeführt. Zusatz von wl. Kalk zur Nahrung (gepulvertes CaCO_3 u. große Caseinmengen) konnte die NH_4Cl -Wrkg. nicht verstärken. Aus stark verkalkten Organen (Knochen, Gefäße) von Arteriosklerotikern wurden durch 1%ig. NH_4Cl -Lsg. auch in Wochen keine nennenswerten Mengen Kalk gel. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37 266—73. 1923. Breslau, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

W. Faure und S. Loewe, *Zur Frage der Stoffwechselgewöhnung an den Alkohol*. Nach langer Gewöhnung verbrennen Kaninchen per os gegebenen A. nicht schneller als n. Auch die Resorptionsgeschwindigkeit bleibt unverändert. (Klin. Wchschr. 2. 1986—87. Dorpat) MÜLLER.

H. Beumer und Fr. Lehmann, *Über die Cholesterinbildung im Tierkörper*. (Vgl. BEUMER, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 328; C. 1923. III. 1652.) Neugeborene, mit einer cholesterinarmen Nahrung 4 Wochen lang gefütterte Hunde wiesen nach dieser Zeit einen Zuwachs an Cholesterin auf, der die mit der Nahrung zugeführten Cholesterinmengen um das 20fache übertraf. Die Cholesterinbilanz in der Versuchsperiode war negativ. Das Cholesterin des Organismus entsteht daher wohl ausschließlich durch intermediäre Neubildung aus Nahrungsbestandteilen, die nicht in das Ätherextrakt übergehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 274—80. 1923. Königsberg i. Pr., Univ.) WOLFF.

H. Barthélémy, *Über die Wirkung von Wasser, NaCl, NaBr und CaCl_2 auf die Spermatozoiden von Rana fusca und Bufo vulgaris*. Konz. von 1,2 u. 2,5%₀₀ NaCl aktivieren Spermatozoiden. Nach Lähmung der Spermatozoiden durch Konz. von 3—7% NaCl tritt die Beweglichkeit bei Verdünnung auf 1—2%₀₀ wieder ein. In analoger Weise wirkt NaBr, nur ist die Resistenz der Spermatozoiden etwas geringer. CaCl_2 wirkt in ausgesprochener Weise tox. In einer CaCl_2 -Lsg., die einer 2%₀₀ig. NaCl-Lsg. isoton. ist, bleiben die Spermatozoiden dauernd immobilisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 654—57. 1923.) LEWIN.

Robert Heilig, *Über Urandiurese*. Subcutane Gaben von Urannitrat von 3—15 mg rufen bei Hunden stärkste Diurese hervor, ohne — abgesehen von einer ganz kurzen Periode — die NaCl-Ausscheidung zu vermehren. In den ersten Tagen dieser Wrkg. tritt Wasserverlust des Blutes, Hämoglobin- u. Erythrocytenvermehrung sowie starkes Ansteigen des Rest N ein; alle diese Veränderungen gehen bei fortdauernder Diurese zu den Ausgangswerten zurück, ohne eine deutliche Abhängigkeit der Diurese von den Veränderungen im Blute aufzuzeigen. Diese Veränderungen erscheinen renal bedingt, aber wohl unter Mitbeteiligung extrarenaler Faktoren; sie sind lange Zeit reversibel. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 163—74. 1923. Wien, I. med. Klin.) WOLFF.

Edwin Carleton Mac Dowell, *Versuche mit Alkohol und weißen Ratten*. Aus eingehenden Verss. werden folgende Schlüsse gezogen: Alkoholisierung der Tiere selbst oder ihrer Ascendenten verringert stets die Anzahl Tiere eines Wurfes; die Anzahl der Würfe sinkt bei den Alkoholikern selbst, steigt bei ihren unbehandelten Nachkommen. — Alkoholiker u. alkoholisierte Alkoholikerkinder sind leichter, unbehandelte Kinder u. Enkel von Alkoholikern schwerer als die entsprechenden Kontrollen. — Der Labyrinthvers. zeigte die größten Differenzen gegen die Norm bei alkoholisierten Alkoholikerkindern, etwas geringere bei Alkoholikern u. n. Alkoholikerenkeln, am undeutlichsten oder gar keine bei n. Alkoholikerkindern; eine etwas schärfere Versuchsanordnung ließ auch die Unterlegenheit der letzten klar hervortreten. (Americ. naturalist 56. 289—311. 1922; Ber. ges. Physiol. 20. 183—84. 1923. Ref. KOEHLER.) SPIEGEL.

Georg Constam, *Über den Einfluß peroraler Einnahme von Glucose auf Blutzucker und Glucurese beim Gesunden*. Auf eine gemischte Mahlzeit folgt deutliche Glucurese, auf reines Leitungswasser eine Ausschwemmungsglucurese (Maximum

nach 1 Stde.). Die Assimilationsgrenze ist bei dem gleichen Individuum variabel; sie ist nach 5std. Hungern bedeutend höher als nach 14std. Schwächere Lagg. bewirken nur Ausschwemmungsglucose, stärker konz. rufen eigentliche Glucosurie hervor. Die Blutzuckerkurve erreicht ihren maximalen Wert ca. $\frac{1}{2}$ Stde. vor der Harnzuckerkurve. Bei der Ausschwemmungsglucose handelt es sich möglicherweise um die Ausschwemmung von Stoffen, die mit dem Kohlenhydratstoffwechsel direkt nichts zu tun haben. (Biochem. Ztschr. 143. 75—104. 1923. Zürich, Univ.) WF.

Ch. Richet fils, *Über die Wirkung verschiedener Substanzen auf die Gefäße eines isolierten Gliedes*. In Durchströmungsverss. mit kochender Fl. an der Hinterpfote des Hundes studierte Vf. die vaskuläre Komponente in der pharmakolog. Wrkg. verschiedener Substanzen. In einer Konz. von 5% wirkte A. vasokonstriktorisch. *Sparteinsulfat* war in Konz. von 1%, *Coffein* von 0,5% unwirksam. Ferner wirkten vasokonstriktorisch *Veratrin* in 1%ig., *Eserin* in 1%ig., *Hypophysenextrakt* in 1,5%ig. Lsg., *Adrenalin* in Konz. von 1:100000. Substanzen, die in vivo vasodilatierend wirken, wie *Chlf.*, *NaNO₂* u. *Chloralhydrat*, wirkten am isolierten Gefäß vasokonstriktorisch. Je nach dem Verh. der lokal vasokonstriktor. wirkenden Substanzen gegenüber *Atropin sulf.* zerfallen diese in zwei Gruppen. Die Vasokonstriktion durch Adrenalin, Hypophysenextrakt u. *NaNO₂* wird durch Atropin gehemmt, die der zweiten Gruppe (*Eserin*, A., *Chloralhydrat*, *Chlf.*) wird kaum beeinflusst. Erstere Gruppe wirkt auf die Nervenendigungen, letztere wahrscheinlich auf die Muskelemente. (C. r. soc. de biologie 89. 890—91. 1923.) LEWIN.

H. Staub, Fr. Günther und R. Fröhlich, *Veränderungen im Ionengehalt des Blutes unter Insulin*. Beim n. Hund u. beim komatösen Diabetiker erfolgt nach hohen Insulindosen neben Rückgang der Acidose, Steigen der pH, Zunahme der Alkalireserve, von Na, K, Ca u. wenig von Mg im Blut. Besonders auffallend ist die starke Abnahme des anorgan. P im Blut. (Klin. Wchschr. 2. 2337—38. 1923. Basel.) MÜLLER.

C. G. Sundberg, *Über die Wirkung des Insulins nach Entfernung der Nebennieren*. Wenn man bei Kaninchen die Nebennieren entfernt u. zunächst eine Drüse in die Bauchhaut einpflanzt, später auch entfernt, so wirkt Insulin stärker als n., besonders sind die nervösen Erscheinungen ausgesprochener schon nach niedrigeren Dosen. Das Nebennierenmark ist auf diese nervöse Überempfindlichkeit von bestimmendem Einfluß. (C. r. soc. de biologie 89. 807—10. 1923. Upsala.) MÜLLER.

A. Bickel und J. A. Collazo, *Über den Mechanismus der Insulinwirkung. Beobachtungen an der Kohlenhydratstoffwechselstörung bei Avitaminose*. Bei Avitaminose der Tauben sind Leber u. Muskeln fast glykogenfrei u. der Blutzucker ist hoch. Durch Insulin sinkt der Blutzucker, die Tiere erholen sich nach mehrmaliger Injektion u. bleiben bei späterer Zuckerzugabe am Leben. Leber u. Muskulatur sind nach 6 Stdn. glykogenhaltig. Gleichzeitig ist der Fett- u. Aminosäuregehalt des Blutes herabgesetzt. — Die Wrkg. einmaliger Insulininjektion ist nach 24 Stdn. verschwunden. — Insulin scheint die Glykogenspeicherung zu fördern. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1408—10. 1923. Berlin.) MÜLLER.

F. Fischler, *Insulintherapie, „hypoglykämische Reaktion“ und „glykoprive Intoxikation“*. Schon v. MERING hat durch *Phlorhizin* beim Hungerhunde den Symptomenkomplex erzeugt, den wir heute als hypoglykäm. Rk. bezeichnen. v. MERING hielt ihn für Acidose, da der Harn β Oxybuttersäure enthält. — Das gleiche hat Vf. früher beim Hungern von Hunden mit Ecksher Fistel gefunden: Herabgehen des Blutzuckers auf 50 mg%, mit *Phlorhizin* sogar bei 20 mg%. Die von ihm sogenannte „glykoprive Intoxikation“ zeigt auch Glykogenschwund in Leber, Muskeln u. Herz neben Sinken der Harnstoff- u. NH_3 -Ausscheidung. — Die Kohlenhydratverarmung des Blutes führt also sowohl bei Leberausschaltung, wie durch *Insulin*

zu Krämpfen, die durch Zuckerzufuhr sofort behoben werden unter Beseitigung der Lebensgefahr. (Münch. med. Wchschr. 70. 1407—9. 1923. München.) MÜLLER.

C. Nenberg, A. Gottschalk und H. Strauss, *Das Eingreifen von Insulin in Abbauvorgänge der tierischen Zelle*. Mit Hilfe des Abfangverfahrens (durch CaSO_4) gelingt es, bei der Autolyse von Leberbrei, Acetaldehyd nachzuweisen (15 mg auf 100 g Organ). Setzt man zur Aufschwemmung in physiol. NaCl-Lsg. 1,5 ccm *Insulin* hinzu, so findet man nach 24 Stdn. die doppelte bis vierfache Menge Acetaldehyd gegenüber der Kontrolle. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1407—8. 1923. Berlin-Dahlem.) MÜLLER.

C. Berkeley, *Bildet sich die Pentose der Nucleotide durch Insulin?* Die Insezellen des Teleostiers *Ophiodon elongatus* enthalten besonders viel Pentosenucleotide, mehr als sonst ein Gewebe. Vf. stellt die Hypothese auf, daß vielleicht im Diabetikerblut Adennucleotid vorhanden ist, aus dem Insulin Traubenzucker bilden würde. (Nature 112. 724—25. 1923. Nanaimo.) MÜLLER.

H. Feyertag, *Über den Grundumsatz beim Diabetes mellitus und seine Beeinflussung durch Insulin*. Es wird gezeigt, daß unter Wrkg. von Insulin der Grundumsatz der Diabetiker sich nicht ändert. Die diabet. Stoffwechselstörung ist demnach, entsprechend der Ansicht von FALTA, nicht mit Steigerung des Grundumsatzes verbunden. (Klin. Wchschr. 3. 17—19. Wien, Kaiserin Elisabethspital.) SPIEGEL.

Emil Aberhalden, *Nach ihrer Struktur bekannte Inkretstoffe*. Im Anschlusse an Betrachtungen über Insulin, dessen Struktur nicht bekannt ist, wird über *Adrenalin*, *Thyroxin*, dem ebenso wie der Schilddrüsensubstanz bzgl. Entw. von Kaulquappen *3,5-Dijodtyrosin* (*Jodgorgon* der Firma WILHELM KATHE, Halle) gleichwertig ist, Prodd. aus Hypophyse, Geschlechtsdrüsen, Placenta, *Cholin* u. seine Ester, *Gallensäuren*, *Sekretin* unter Aufwerfung verschiedener biolog. Fragen gesprochen. Zum Schluß wird auf die von der Firma MERCK in Darmstadt nach Vorschriften des Vfs. hergestellten *Optene*, vollkommen eiweißfreie Prodd. aus allen Organen mit Inkretfunktion, u. ihre mögliche Verwendung zur Kombinationstherapie hingewiesen. (Wien. med. Wchschr. 74. 5—9. Halle a. S., Univ.) SPIEGEL.

Rudolf W. Rigler und Richard Ringel, *Eine vergleichende Studie über die Narkose mit Chloroform und Dichloräthylen und ihren Einfluß auf den Eiweißstoffwechsel*. *Versuche an Ratten*. Von Dichloräthylen wurden die beiden Isomeren *cis-Acetyldichlorid* (nicht ganz rein, Kp._{760} 52° statt 48°) u. die *trans-Verb.* (vgl. CHAVANNE, Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 287; C. 1912. II. 1005) angewandt. Chlf. bewirkt eine starke Herabsetzung der Atemfrequenz, die bei *cis-Dichloräthylen* nicht zu beobachten ist; der Anstieg der N-Kurve im Harn ist bei Chlf. stärker u. klingt bei der *cis-Verb.* am gleichen Tage wieder ganz ab. Auch die *trans-Form* scheint nicht schädigend auf den Stoffwechsel zu wirken, dagegen zu Spätfolgen der Narkose zu führen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 429—41. 1923. Wien, Univ.) WOLFF.

A. M. Skorodumow, *Über die Wirkung der Eiweißstoffe auf die Gefäße und das Herz*. Untersucht wurden *Casein*-Kahlbaum, *Caseosan*-Heyden, *Legumin*, *Albumin*-Nencky, *Pepton*-Merck u. *Aminosäuren* nach FISCHER. Am isolierten Froschherzen wirken *Casein* u. *Caseosan* erregend (Amplitude, Rhythmus), namentlich deutlich am ermüdeten Organ, noch stärker u. anhaltender ausgeprägt, wenn zuvor *Adrenalin* durch das Herz geleitet wurde. Werden aber zuerst *Casein* oder *Caseosan* u. dann *Adrenalin* durchgeleitet, so ist des letzteren Wrkg. verändert; statt der üblichen Erregungsperiode tritt sofort die tox. Wrkg. ein (Abnahme der Amplitude). Am isolierten Kaninchenherzen gleiche Ergebnisse. Es genügt schon milliardenfache Verd. An Gefäßpräparaten wurde Gefäßverengung beobachtet. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 259—65. 1923. Petersburg, Mil.-med. Akad.) WOLFF.

Ralph H. Mc Kee, „Intarvin“. Ein neues synthetisches Heilmittel gegen Diabetes. Es handelt sich um kein „Heilmittel“ gegen Diabetes, sondern um ein synthet. Fett aus einer Fettsäure mit ungerader C-Anzahl, $C_8H_{15}(COO \cdot C_8H_{15})_2$, das bei der Verbrennung im Organismus keine Acetessigsäure bildet. Der F. wird auf Körpertemp. erniedrigt durch 12% Mineralöl. (Naturwissenschaften II. 938. 1923. Columbia Univ.) MÜLLER.

M. A. Rakusin und A. N. Nesmejanow, Über das Verhalten der wässrigen und alkoholischen Sublimatlösungen gegen verschiedene Adsorptionsmittel. (Ein Beitrag zur Toxikologie der Quecksilbersalze.) In w. Lsgg. von $HgCl_2$ adsorbiert Kaolin u. Tonerdehydrat nicht, aktivierte Holzkohle 96%, in alkohol. Lsgg. nur 46%. Tierkohle wirkt schwächer. Beim Schütteln ist diese Adsorption innerhalb 20 Min. vollendet, sie gelingt auch bei der Kohlefiltration. — $HgCl_2$ adsorbiert von allen Metallsalzen am leichtesten entsprechend seinem minimalen Dissoziationsgrade. Aus einer Lsg. von HgJ_2 , 2KJ wird nur HgJ_2 adsorbiert. (Münch. med. Wchschr. 70. 1409—10. 1923. Moskau.) MÜLLER.

J. Chevalier und E. Dantony, Über die toxische Wirkung des insektiziden Prinzips von Pyrethrum. (Vgl. CHEVALIER u. MERCIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1847; C. 1923. III. 637.) Als toxisches Prinzip betrachten Vf. das Pyretol oder Pyrethron. Die tox. Wrkg. dieses Äthers ist größer als die der von SCHLAGDENHAUFEN u. REEB isolierten Pyrethrotoxinsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1077—78. 1923.) LEWIN.

Robert Lévy, Über den Mechanismus der Hämolyse durch das Gift des Tausendfußes. Das Gift einiger Tausendfußarten wirkt ganz analog dem der Cobra (vgl. DELEZENNE u. LEDEBT, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1101; C. 1913. I. 313) hämolyt. für sich unsicher, sicher im Verein mit Eigelb, besonders nach längerem Kontakt mit diesem, indem es ein *Lysocithin* erzeugt. Ob dieses mit dem durch Cobragift gebildeten (vgl. DELEZENNE u. FOURNEAU, Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 421; C. 1914. II. 52) ident. ist, mit dem es bzgl. Art der Isolierung u. Wirkungsstärke übereinstimmt, konnte wegen zu geringer Menge verfügbaren Giftes nicht sichergestellt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1326—28. 1923.) SPIEGEL.

G. Analyse. Laboratorium.

A. Regenbrecht, Bemerkung über das Falten von Filtern. Es werden, nachdem das runde Filter wie üblich auf die Hälfte zusammengefaltet worden ist, bei dem weiteren Zusammenfalten auf ein Viertel die runden Kanten nicht zur Deckung gebracht, sondern man läßt die eine gegen die andere etwas zurücktreten, wodurch der Mittelpunkt der Filterscheibe etwas aus der Mitte gedrängt wird. Derartig gefaltete Filter ermöglichen ein besseres Anschmiegen an den Trichter, ohne besondere Beanspruchung des Papiers durch Zug, u. damit guten Abschluß von Luft. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 39. 21. Sugar Land [Texas].) RÜHLE.

Gustav F. Hüttig, Über die Verwendung von Filterplatten aus gesintertem Glas im chemischen Laboratorium. Durch Zusammensintern von feingepulvertem u. gesiebttem Glas, das sich wiederum mit gleichartigen Glassorten verschmelzen läßt, können Filterplatten, Glastiegel u. Nutschen hergestellt werden, die in der quantitativen, präparativen u. physikal. Chemie anzuwenden sind. Auch über glasierte Porzellantiegel mit filtrierendem Boden aus Porzellan für quantitative Zwecke wird berichtet. (Keram. Rdsch. 31. 394—95. 1923. Jena.) WECKE.

D. F. Farrar, Selbsttätiger Filtrierapparat. Man befestigt einen Scheidetrichter mit der zu filtrierenden Fl. über dem Filter, so daß der Stiel des Scheidetrichters weit in das Filter hineinragt. Von der oberen Öffnung des Scheidetrichters führt ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr (a) ebenfalls, aber nur bis in die obere

Schicht des Filters. Sobald die im Filter filtrierende Fl. die untere Öffnung des Rohres *a* schließt, hört der Zufluß aus dem Scheidetrichter allmählich auf, bis das Rohr nicht mehr eintaucht, worauf das Spiel von neuem beginnt. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 39. 21—22. Nashville [Tenn.]) RÜHLE.

Floyd de Eds, *Ein einfacher Apparat zur fortlaufenden Extraktion von Flüssigkeiten mit solchen, die leichter sind als Wasser.* Der App. (Figur) ist konstruiert nach Art des Thieleschen Extraktionsapp., indem in einem Kölbchen das Extraktionsmittel in gleichem Maße verdampft, durch einen Kühler kondensiert u. unten in die zu extrahierende Fl. eingeführt wird, worauf es durch ein auf den Spiegel der Extraktionsmittelschicht eingestelltes Abflußrohr zurückfließt. (Journ. of laborat. and clin. med. 8. 125—27. 1922. San Francisco, STANFORD Univ. school of med.; Ber. ges. Physiol. 18. 290. Ref. ELLINGER.) SPIEGEL.

Fraschina, *Ein neuer Extraktionsapparat mit Vorrichtung zur automatischen Wiedergewinnung des Lösungsmittels.* (Vgl. TWISSELMANN, Chem.-Ztg. 47. 506. 598; C. 1923. IV. 485. 845) Die Vorr. zur automat. Wiedergewinnung des Lösungsm. hat sich Vf. 1907 patentieren lassen. (Chem.-Ztg. 47. 873. 1923.) JUNG.

Twisselmann, *Ein neuer Extraktionsapparat mit Vorrichtung zur automatischen Wiedergewinnung des Lösungsmittels.* (Vgl. vorst. Ref.) Entgegnung. (Chem.-Ztg. 47. 873. 1923.) JUNG.

Walter Block, *Über die Vereinheitlichung von Aräometern.* Vf. berichtet über die Vorarbeiten u. Vorschläge zur Vereinheitlichung der Aräometer u. Standgläser dazu. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 11—13.) JUNG.

F. V. v. Hahn, *Entgegnungen auf die „Bemerkungen“ des Dr. A. Adler.* (Vgl. ADLER S. 364.) Polemik. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 571. 1923. Hamburg.) JUNG.

E. Ramann und H. Sallinger, *Über amerikanische und deutsche Indicatoren zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Ein Vergleich der Indicatorenreihe für verschiedene $[H^+]$ von MERCK, Darmstadt, mit den amerikan. Präparaten ergab vollkommene Übereinstimmung der Wrkgs.-Werte. (Chem.-Ztg. 47. 877. 1923. München, Forschungsanstalt f. Bodenkunde.) JUNG.

D. M. Strickland, *Bemerkungen über Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung.* Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung der von ihm dazu benutzten App. Der O geht, bevor er in das Si-Rohr, in dem die Verbrennung der Eisenspäne vor sich geht, gelangt, durch 2 Hg-Ventile u. ein mit KOH u. einer Schicht Natronkalk gefülltes Waschgefäß. Die Eisenspäne befinden sich in einem C-freien Ni-Schiffchen. Das Trocknen der Verbrennungsgase geschieht durch P_2O_5 . Die Vorteile des App. werden erörtert. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 39. 18—20. Middle-town [O.].) RÜHLE.

D. Stavorinus, *Das registrierende Thomascalorimeter.* Bei registrierenden Gas-calorimetern müssen dauernd Korrekturen für Temp. u. Druck angebracht werden, das fällt bei dem Thomascalorimeter fort. Es erinnert an den *Thomasgasmesser*, in dem Gas elektr. erwärmt wird u. — gleichbleibende spezif. Wärme vorausgesetzt — die für eine konstante Temp.-Erhöhung erforderliche Elektrizitätsmenge der Strömungsgeschwindigkeit des Gases proportional ist. Beim Thomascalorimeter wird eine konstante Gasmenge mit einer konstanten Luftmenge verbrannt u. die Wärme an eine konstante, mit Wasserdampf gesätt. Luftmenge abgegeben; die Temp.-Erhöhung ist der Verbrennungswärme des Gases proportional; Druck u. Temp. fallen dabei heraus. Die Gasmesser für das Gas, die Verbrennungs- u. die Calorimeterluft sind mit gekoppelten Achsen (halb in W.) in einem geräumigen Kasten angebracht. Die Temp.-Erhöhung durch die Verbrennung wird mit Hilfe eines Widerstandsthermometers gemessen, während sich ein zweites Thermometer in dem Zuleitungsrohr für die Calorimeterluft befindet; Messung u. Registrierung

mittels der üblichen Wheatstoneschaltung, die Eichung geschieht mit einem Gas von bekannter Verbrennungswärme. Der Temp.-Koeffizient des Nickeldrahts, der als Widerstandsthermometer dient, bewirkt einen kleinen Fehler, der sich dadurch kompensiert, daß die spezif. Wärme der Luft bei höherer Temp. infolge des höheren Feuchtigkeitsgehaltes etwas steigt. — Stromverbrauch 75 Watt pro Stde.; brauchbar für Gase mit Verbrennungswärme von 900—13500 kcal. pro m³. Genauigkeit 1%. Bezugsquelle: The Cambridge & Raul Instrument Co., Ltd., London. (Het Gas 43. 420—24. 1923. Amsterdam.)

W. A. ROTH.

Wilhelm Traube und Richard Justh, *Über die Verwendbarkeit der Chlorsulfonsäure für die Absorption des Äthylens aus Gasgemischen*. Vf. gehen von den Verss. MÜLLERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 229) aus, nach denen Chlorsulfonsäure mit Äthylen den Chlorsulfonsäureester gibt, u. versuchen die Rk. für die Zwecke der Gasanalyse u. für techn. Zwecke nutzbar zu machen. Sie stellten fest, daß die Chlorsulfonsäure in ihrer Wrkg. der konz. H₂SO₄ u. rauchenden H₂SO₄ gleichartig ist. Die Anwendung der Rk. für den Großbetrieb ist durch D. R. P. 342898 (C. 1922. II. 572) geschützt, für die Zers. des Esters wird nach D. R. P. 362741 (C. 1923. II. 741) konz. HCl vorgeschlagen. (Brennstoffchemie 4. 150—54. 1923. Berlin.)

FRANCKENSTEIN.

W. H. Patterson und L. T. Duckworth, *Eine Anomalie in der Standardisierung der Schwefelsäure*. Bei einer besonderen Probe von H₂SO₄, hergestellt bei WIDNES, wurde experimentell gefunden, daß die Best. der H₂SO₄ als BaSO₄ sowohl durch Fällung mit BaCl₂, als auch mit Ba(OH)₂ um 1% höhere Werte gibt als die Titration mit NaOH. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 471. 1923. London, Univ.) Jo.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Zoltán Kertész, *Bestimmung des bleichenden Chlors mit Nitritlösung*. Zu niedrige Werte bei dem Verf. nach PENOT-LUNGE werden durch NH₃-Gehalt des Dicarbonates (B. von Chloramin oder Hydrazin) verursacht. Vf. teilt ein Verf. zur Best. des Hypochlorits mit, das auf der Red. mit NaNO₂ beruht. NH₄OH stört die Rk. Wenn die Chlorkalklg. zuviel Ca(OH)₂ enthält, muß man erst alles Ca(OH)₂ in CaCO₃ umsetzen. Die Blaufärbung von Jodstärke mit dicarbonathaltiger Nitritlg. in Ggw. von Chlorkalklg. u. von NH₄OH ist eine empfindliche Rk. auf NH₃. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 595—96. 1923. Torda [Siebenbürgen].) JUNG.

J. B. Firth und F. S. Watson, *Die Verteilung von Jod zwischen Chloroform und Stärkelösung mit und ohne Zusatz von Jodkalium*. Es sollten die Verhältnisse festgestellt werden, die vorliegen, wenn Stärkelsg. mit oder ohne Gehalt an JK zu schwachen Lsgg. von J in Chlf. solcher Konz. gegeben werden, wie sie gegen Ende von Jodtitrationen gerade vor der Zugabe der Stärkelsg. als Indicator bestehen. Bei den meisten daraufhin angestellten Verss. wurde deshalb mit Jodlsgg. von unter 1/500-n. gearbeitet. Die Ergebnisse sind, daß Stärkelsgg. unmittelbar Blaufärbung mit Jodlsgg. in Chlf. geben, die höhere Konz. als 1/1000-n. haben. Die Blaufärbung der Stärkelsg. kann durch Schütteln mit reinem Chlf. in solcher Menge, daß die Konz. des J 1/1000-n. nicht übertrifft, aufgehoben werden. Das in die Stärkelsg. übergehende Jod ist der Konz. der Stärke proportional. Eine geringe Menge (0,192 in 1 l) von JK vermehrt die in Stärke übergehende Menge Jods beträchtlich; bei weiterer Zugabe von JK nimmt die in die Stärke gehende Menge Jods zu, aber nicht proportional der Menge des zugesetzten JK, sondern in geringerem Umfange. Beim Titrieren von J in Chlf. mit Na-Thiosulfat wird die Stärkelsg. zuerst entfärbt, während bei Ggw. von JK die Lsg. in Chlf. zuerst entfärbt wird. Eine Stärkelsg., die 4 g Stärke u. 0,384 g JK in 1 l enthält, läßt Jod noch in einer Verdünnung von 1/32000-n., oder angenähert 1 in 160000 erkennen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 308—10. 1923. Nottingham.) RÜHLE.

W. Strecker und A. Jungk, Über die gewichtsanalytische und titrimetrische Bestimmung des Kaliums. Die bei 100° getrockneten Ndd. von K' mit Natriumkobaltnitrit erwiesen sich als wasserhaltig u. von wechselnder Zus., sodaß sie nur zur Fällung verwendet werden können, wenn die Best. des in dem Nd. enthaltenen K durch ein anderes Fällungsmittel erfolgt. — Die Titration des sauren Kaliumtartrats mit NaOH gab gute Resultate. — Eine Fällung mit gesätt. alkoh. Lsg. von Pikrinsäure erwies sich als vollständig (vgl. MINOVICI u. JONESCU, Bulet. Soc. de Chimie din România 3. 25; C. 1921. IV. 735). $K_2CuPb(NO_2)_6$ (vgl. LUDWIG u. SPIRESCU, Bulet. Soc. de Chimie din România 2. 78; C. 1921. II. 1008) ist für quantitative Best. nicht verwendbar, ebenso die Salze der Phosphorwolframsäure, -molybdänsäure u. Kaliumwismutthiosulfat. Zur Best. als $KClO_4$ durch Titration des Cl kann die Red. mit $NaHSO_3$ u. Zn (vgl. TOMMASI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1701 [1879]) wegen des Gehaltes aller Präparate von $NaHSO_3$ u. Natriumhydrosulfat an Cl nicht angewandt werden. Die Red. gelang mit Titanosulfat nach ROTHMUND (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 62. 108; C. 1909. I. 1831). Am einfachsten erwies sich die Schmelze mit Salpeter u. Soda oder Soda u. Hydrazinsulfat. Zur Best. von Na u. K nebeneinander wird das Gesamthalogen mit $AgNO_3$ gefällt unter titrimetr. oder gewichtsanalyt. Best. ohne Rücktitration mit Rhodan ammonium. Nach Ausfällung des Überschusses von $AgNO_3$ kann K als Perchlorat gefällt u. titriert werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 161—180. 1923. Marburg, Chem. Inst.)

JUNG.

Hugo Dubovitz, Bestimmung der Kieselsäure im Ferrosilicium. Zum Aufschluß des Ferrosiliciums löst man die fein zerteilte Probe in einem Nickeltiegel in starker NaOH oder KOH. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 13. Budapest.)

JUNG.

Alfred Kropf, Beiträge zur Qualitätsstahlanalyse. II. Mangan. (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 192; C. 1922. IV. 77.) Nach den Unterss. des Vf. erfolgt die Permanganatbildung bei Silbernitrat-Persulfat-Verf. durch Silberperoxyd u. ist stets quantitativ. Zersetzende Einww. von Säureüberschüssen werden bei Verd. durch Ggw. von Ag_2O_2 aus überschüssigem Persulfat hintangehalten. Nach den bisher angewandten Bedingungen erfolgt die Rk. $HmNO_4 + H_2AsO_5$ zu nicht genau definierbaren Mn-Verbb., deren Zus. von Säureart u. -menge abhängig ist. Die theoret. Umsetzung erfolgt nur in Ggw. von HCl. Die Trennung des Mn von Cr, W, Mo, V usw. kann durch die Zinkoxydfällung erfolgen, wenn das Filtrat angesäuert wird. Bei Ggw. von Co muß die Trennung durch $KClO_4$ geschehen, W wird mit HNO_3 abgeschieden. Das Permanganatverf. wird am besten nur für hochprozentige Mn-Legierungen in salpetersaurer Lsg. angewandt. Vf. gibt Vorschriften u. eine Zusammenstellung über die Anwendung der Verf. bei den verschiedenen Legierungen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 611—13. 1923. Wien.)

JUNG.

Th. Schauer, Die Sodaschmelze als Nachweis des Mangan- und Mangani-Ions. Durch kurzes Schmelzen im zugedeckten Tiegelofen können in einer Manganverb. mit Kalium-Natriumcarbonat, ohne Zusatz von Salpeter, Mangan- u. Manganisalze festgestellt werden. (Sprechsaal 56. 475. 1923. Lauchhammer.)

WECKE.

Fuchs, Wie lassen sich genaue Messungen am einfachsten mit ungenauen oder beliebigen Geräten ausführen. (Vgl. BRUHNS, Chem.-Ztg. 46. 725; C. 1923. IV. 698.) Vf. hat das von BRUHNS beschriebene Verf. mit Erfolg zur Best. des Feingehaltes von Ag-Legierungen angewendet. (Chem.-Ztg. 47. 873. 1923. Glauchau i. Sa.)

A. W. Beshgetoor, Bemerkung über die Fällung von Kupfer. Sie erfolgt schnell in H_2SO_4 - oder HCl-Lsg. durch Verwendung von Mg. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 39. 7. Midland [Mich.])

RÜHLE.

W. H. Jacobson, Analyse raffinierten Zinns. Zur Best. des Pb löst man 20 g des Sn in 200 ccm HCl u. wenig HNO_3 , engt auf 90 ccm ein, verd. mit W. auf 500 ccm u. gibt NaOH-Lsg. zu, bis sich das ausgefallene Sn wieder gel. hat. Dann

gibt man 80 ccm Na_2S -Lsg. zu, läßt über Nacht stehen u. filtriert vom Nd. ab, den man mit 5%ig. Na_2S -Lsg. wäscht. Der Nd. enthält Fe, Pb, Cu, Bi u. noch etwas Sn, das man entfernt durch Lösen des Nd. in wenig h. HNO_3 (D. 1,1) u. einigen Tropfen HCl . Die Lsg. raucht man mit 12 ccm H_2SO_4 ab; man verd. dann mit W., läßt absitzen, löst den Nd. in NH_4 -Acetat u. titriert mit einer schwachen Lsg. von NH_4 -Molybdat, Tannin als Indicator. Im Filtrat vom Pb fällt man Fe, Cu u. Bi mit H_2S , löst die Sulfide in h. HNO_3 (D. 1,2), fällt Bi mit NH_3 u. wenig $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, kocht u. läßt absitzen; man fällt Bi nochmals als Sulfid in alkal. Lsg., löst dieses in h. HNO_3 (D. 1,2), macht mit NH_3 gerade neutral (bleibende Trübung), gibt 3 Tropfen HCl zu, verd. u. läßt absitzen. Man sammelt den Nd. auf einem Goochschen Tiegel, trocknet bei 110° u. wägt als BiOCl . Im Filtrate von den Sulfiden des Cu u. Bi kocht man H_2S weg, oxydiert FeO mit H_2O_2 , fällt Fe_2O_3 mit NH_3 , löst in HCl , reduziert mit Stannochlorid, kühlt ab, gibt Überschuß an HgCl_2 zu u. titriert Fe mit K-Dichromat (K-Ferricyanid als Indicator). — Da Cu wahrnehmbar in Na_2S -Lsg. in Ggw. von Sn l. ist, kann man den oben erhaltenen Cu-Nd. nicht gebrauchen. Man gibt deshalb zu 4mal je 5 g in einem Literbecherglas 50 ccm W. u. 40 ccm HCl , die 4 ccm HNO_3 enthält, kocht mäßig bis zur Lsg. Man kühlt dann ab, verd. auf 200 ccm mit W., neutralisiert mit NH_3 , gibt 12 g Oxalsäure u. 12 g NH_4 -Oxalat zu, verd. auf 300 ccm W., kocht u. leitet etwa 10 Minuten H_2S ein. Man erhitzt, filtriert, löst den Nd. in h. HNO_3 (D. 1,1) u. bestimmt Cu nach einem der üblichen Verff. — Zur Best. von As u. Sb löst man 8 g Sn in 40 ccm u. 40 ccm HCl , die 4 ccm HNO_3 enthält. Man engt auf 50 ccm ein, verd. auf 200 ccm mit k. W., neutralisiert mit NH_3 , gibt 85 g Oxalsäure zu, verd. auf 500 ccm mit h. W., kocht u. leitet 20 Minuten H_2S ein. Man löst die Sulfide des As u. Sb in h. HNO_3 (D. 1,1), raucht mit 12 ccm H_2SO_4 ab u. bestimmt As nach einem der üblichen Verff. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 39. 10—12. Staten Island [N. Y.] RÜHLE.

A. Steigmann, *Neue Fällungsverfahren für Silber und Gold*. Mit Hydrosulfit (Hyposulfit) kann Ag aus ammoniakal. Komplexsalzen u. Thiosulfatlsgg. ausgefällt werden. Photograph. Bäder werden regeneriert u. können wieder verwendet werden, wenn das Hyposulfit durch Stehen, Erhitzen oder mit Formaldehyd entfernt wird. Aus Cyanidlaugen fällt Ag nur aus bisulfitsauren Lsgg. Au fällt aus Cyanidlaugen erst nach Oxydation mit Cl oder Br. Das Verf. ermöglicht die Trennung von Au u. Ag u. von Au u. Pt. (Chem.-Ztg. 47. 872—73. Gießen.) JUNG.

Organische Substanzen.

I. M. Kolthoff, *Der Nachweis und die colorimetrische Bestimmung von Cyanwasserstoff als Rhodanid*. Die von KURTENACKER u. FRITSCH (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 262; C. 1921. III. 947) angegebene Überführung des CN' in CNS' mit $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ kann zum Nachweis u. colorimetr. Best. von HCN benutzt werden, da die Rk. unter den vom Vf. ausgearbeiteten Bedingungen quantitativ verläuft. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 188—90. 1923. Utrecht, Univ.) JUNG.

F. Schmid, *Bestimmung des Harnstoffs mit Natriumhypobromit*. Benutzt wurde der App. von AMBARD u. HALLION mit Glaskugeln (ohne Hg). Man kann sich von den physikal. Konstanten unabhängig machen, wenn man gleichzeitig eine Best. in Harnstofflsg. von bekannter, möglichst gleicher Konz. macht. Die Lsg. hält sich bei Zusatz von Thymol monatelang unverändert. Bei 5 Min. langem Schütteln kommt von anderen N-Verbb. von Blut u. Harn nur NH_3 , das dabei gleichfalls quantitativ zers. wird, in Betracht. Im Blute ist der Fehler gering, wenn man einfach 10 mg pro Liter vom Harnstoff abzieht, im Harn muß das NH_3 für sich bestimmt werden. Vergleichende Verss. nach der Hypobromit- u. der Xanthhydrolmethode gaben dann ausgezeichnete Übereinstimmung. (Arch. des maladies des

reins et des org. génitourin. 1. 481—88. 1923. Straßburg, Fac. de méd.; Ber. ges. Physiol. 20. 167. Ref. STRAUSS.)

SPIEGEL.

Walter Parry, *Über eine Farbreaktion der Phenole*. Auf frische 0,5%ig. Lsg. von NH_4 -Metavanadat in kons. H_2SO_4 bringt man etwas festes Phenol oder besser 1—2 Tropfen seiner alkoh. Lsg., verd. nach eingetretener Färbung (1) mit 4—5 Voll. W. (2), neutralisiert u. übersättigt schließlich mit NaOH oder KOH (3). Es wurden folgende Erscheinungen beobachtet:

Substanz	1.		2.	3.	Bemerkungen
	kalt	warm			
Phenol	intensiv blau	braunrot	hellolivgrün	orangerot	negativ
Phenylsulfosäure	gelblich	braun	verschwindet	gelblich	
o-Nitrophenol . .	orange	"	"	lebhaft rot u Nd.	negativ
p-Nitrophenol . .	—	—	—	—	
Phenacetin . . .	—	braun	Nd.	gelblich	"
Lactophenin . . .	—	"	verschwindet	rötlich	"
Salicylsäure . . .	gelb	grün	farblos	gelbgrün	negativ
Sulfosalicylsäure	—	—	—	—	
Brenzcatechin . .	intensiv grün	blaugrün	abgeschwächt	grün	negativ
Hydrochinon . . .	braungelb	schwarzbraun	"	brauner Nd	
Phloroglucin . . .	schwarzgrün	schwarz	"	fleischfarb. Nd.	negativ
Resorcin	blau	braun	—	gelb	
Gallussäure . . .	braun	"	entfärbt	intensiv grün	negativ
Gerbsäure	rötlich	schwarzbraun	—	gelb	

Vf. vergleicht die Rk. mit der Liebermannschen, die er ausführlich bespricht, u. hält sie in Analogie damit für einen Kondensationsvorgang nach Art einer Chinonimidkondensation, wobei das V an den Benzolkern treten u. analog dem N reagieren soll. Der Oxydation, die bei anderen Anwendungen der Vanadinschwefelsäure (MANDELINS Reagens auf Alkaloide) die Hauptrolle spielt, wird hier nur nebensächliche Bedeutung beigemessen. (Giorn. Farm. Chim. 72. 245—55. 1923.

SPIEGEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Ch. Auguste, *Nephelometrische Mikrobestimmung des Harnstoffs in biologischen Flüssigkeiten*. Sie beruht auf der Kondensation mit Xanthydrol. Der Nd. wird in der für nephelometr. Best. erforderlichen Suspension gehalten durch die in allen biolog. Fl. vorhandenen Kolloide, die daher nicht, wie bei der gewichtsanalyt. Best., vorher beseitigt werden dürfen. Zur Kondensation dient ca. 50%ig. Essigsäure, von der z. B. für 0,1 cem Serum 2,3 cem verwendet werden. (C. r. soc. de biologie 89. 991—93. 1923. Lille.)

SPIEGEL.

M. Goldwasser, *Untersuchungen über einige grundsätzliche Fragen für die Bestimmung der oberflächenaktiven Stoffe im Harn*. Zur Beurteilung der Menge der im Harn befindlichen oberflächenakt. Stoffe muß neben der Oberflächenspannung auch der Menge der Fl., auf die diese Stoffe verteilt sind, Rechnung getragen werden, denn Erhöhung u. Erniedrigung der Tropfenzahl verlaufen proportional der Harnkonz. Man bezieht am besten auf 100 cem. Schaum reißt die oberflächenakt. Stoffe mit; der Harn kann somit von diesen Stoffen ohne Änderung seiner chem. Zus. befreit werden. Diese Stoffe können auch durch Schäumen angereichert werden; Resturin u. Schaumurin haben dabei das gleiche spezif. Gew. wie der Ausgangsurin. Für das spezif. Gew. sind demnach andere Stoffe verantwortlich wie für die Oberflächenspannung; diese beiden Gruppen stehen zu einander nicht

in festen Beziehungen. Schwankungen der $[H]$ in recht weiten Grenzen sind ohne wesentliche Einw. auf die Tropfenzahl. Das *Eiweiß* im Harn hat einen Einfluß auf die Oberflächenspannung, der wahrscheinlich außer von der Konz. des Eiweißes auch von dessen Dispersitätszustande abhängig ist. Durch Schäumen bis $\frac{1}{16}$ Vol. kann man auch bei eiweißhaltigem Harn die oberflächenakt. Stoffe entfernen. Die Tropfenzahl des Resturins zeigt dann den Einfluß des Eiweißes auf die Oberflächenspannung des gegebenen Harns an. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 481 bis 496. 1923. Berlin, Univ.) WOLFF.

C. W. Lueders und Olaf Bergeim, *Die quantitative Bestimmung von Trypsin und Lipase im Mageninhalt*. Die Methoden dienen für Fälle, in denen eine größere Zahl von Proben zu untersuchen ist, u. geben demnach eine handliche Ausführung der Bestat. auf folgenden Grundlagen: Trypsin: Formoltitration der durch 1 ccm filtrierten Mageninhalts aus 10 ccm 2,5%ig. Gelatinelsg. in gegen Phenolphthalein eben alkal. Lsg. bei 37° in 1 Stde. gebildeten Aminosäuren. Die Veränderung einer ohne Mageninhalt ebenso bebrüteten Probe von 10 ccm Gelatinelsg. u. der Aminosäuregehalt von 1 ccm Mageninhalt werden gleichzeitig bestimmt u. die erhaltenen Werte von dem der Hauptprobe abgezogen. — Lipase: Best. der durch 1 ccm Mageninhalt in 5 ccm 20%ig. Olivenölemulsion in 1 Stde. bei 37° gebildeten Säure u. Abzug der in einer gleich behandelten Probe mit gekochtem Magensaft entstandenen. (Amer. Journ. Physiol. 66. 297—303. 1923. Philadelphia, JEFFERSON Med. Coll.) SPIEGEL.

C. W. McClure und E. Mortimer, *Der Cholesteringehalt der Galle bei Gesunden und Kranken*. I. *Methoden zur Sammlung und Bestimmung im Duodenalinhalt des Menschen*. Der Darminhalt wird in näher beschriebener Weise mittels Einhornscher Sonde unter Einfließenlassen von $MgSO_4$ -Lsg. gewonnen. In einen Schüttelzylinder von 100 ccm bringt man 75 ccm 95%ig. A., füllt bis Marke 100 mit Chlf. auf, fügt mittels Pipette 20 ccm Duodenalinhalt zu, schüttelt 2 Min. kräftig, dann nach Zusatz von festem wasserfreien Na_2SO_4 bis Marke 25 noch 1 Min. Von der klar abgesetzten oberen Schicht 15 ccm in Becherglas mit 2,5 ccm gesätt. alkoh. Lsg. von C_2H_5ONa zur Trockne gebracht, getrocknete M. in 15 ccm Chlf. aufgenommen, nach Einengen auf 3 ccm filtriert, mit noch 2 weiteren in gleicher Weise hergestellten Extrakten vereinigt, auf 10 ccm aufgefüllt, dann 5 ccm der Lsg. nach Mischen mit 2 ccm Essigsäureanhydrid u. 0,1 ccm konz. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. im Dunkeln stehen lassen u. im Dubosqschen App. colorimetriert. (Boston med. and surg. journ. 188. 633—35. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 169—70. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

N. Waterman, *Zur Meiostagminreaktion*. Die Rk. ist brauchbar. Es werden einige Modifikationen u. techn. Verbesserungen angegeben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 249—58. 1923. Amsterdam, Niederländ. Inst. f. Krebsforsch.) WOLFF.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Harry D. Rankin, Oakland, Calif., übert. an: Louis Sloss, San Francisco, Calif., *Zersetzen, Transportieren, Lösen oder Löslichmachen schwerlöslicher Körper*. Man erhitzt die Körper auf Rotglut u. unterwirft das Gemisch dieser Körper mit Alkali alsdann einer Pressung. (A. P. 1471751 vom 26/6. 1918, ausg. 23/10. 1923.) KAUSCH.

Cyrus Howard Hapgood, Nutley, N. J., übert. an: De Laval Separator Company, New York, *Aufhebung von Emulsionen*. Zwecks Zerlegung einer Emulsion in ihre Bestandteile leitet man sie nach Zusatz eines die Trennung der Bestand-

teile erleichternden Mittels in einen Zentrifugalseparator, wobei man den durch diesen ausgeübten Rückdruck zur Regelung der Strömungsgeschwindigkeit der Emulsion u. des Zuflusses des Trennungsmittels benutzt. (A. P. 1474670 vom 25/3. 1922, ausg. 20/11. 1923.) OELKER.

T. P. Hilditsch, Grappenhall, Cheshire, H. J. Wheaton und J. Crosfield & Sons., Ltd., Warrington, Lancashire, *Reinigen von Flüssigkeiten*. Beim Regenerieren von basenaustauschenden Stoffen für das Weichmachen von W. wird die Regenerierfl. in mehreren Portionen verwendet. Hierbei sind die ersten Portionen der Lsg. solche, die bereits in einem früheren Verf. zum Teil erschöpft wurden, die letzte Portion besteht dagegen aus frischer Lsg. (E. P. 203497 vom 14/8. 1922, ausg. 4/10. 1923.) KAUSCH.

Ezechiel Weintraub und Société Alsacienne de Constructions Mécaniques à Belfort, Frankreich, *Erzeugung der Luftleere in Metallbehältern*, Die Metallbehälter bezw. in Behältern, in denen eine hohe Luftleere erzeugt u. dauernd aufrecht erhalten werden soll, angeordnete Metallteile werden im ganzen oder in einzelnen Teilen unter Evakuieren einer Erhitzung auf hohe Temp., zweckmäßig Rotglut, unterworfen. Die Erhitzung kann in beliebiger Weise erfolgen, geschieht jedoch zweckmäßig auf elektr. Wege, vorzugsweise durch Induktion. Die Maßnahme dient zur Entfernung der okkludierten Gase, welche bei gewöhnlicher Temp. erst bei wochenlangem Evakuieren vollständig entweichen. (F. P. 562218 vom 5/4. 1922, ausg. 7/11. 1923.) KÜHLING.

Frans Georg Liljenroth, Stockholm, *Gaserzeugung*. W. wird elektrolysiert, der erhaltene O₂ mit Dampf zum Betreiben eines Wassergasgenerators verwendet u. das in dem so erhaltenen Gase befindliche CO₂ ausgeschieden. (Can. P. 230198 vom 18/10. 1922, ausg. 10/4. 1923.) KAUSCH.

Albert Klein, Stuttgart, *Behandlung fester oder flüssiger Körper mit Gasen oder Dämpfen*. Das Gasgemenge, das den Behandlungsraum erfüllt, wird zum Umlauf über das zu behandelnde Gut durch eine in den Raum zugeführte kleinere Gas- oder Dampfmenge veranlaßt. (Schwz. P. 100004 vom 3/9. 1921, ausg. 2/7. 1923.) KAUSCH.

Rudolf Ferdinand Mewes und Rudolf Karl Eduard Mewes, Deutschland, *Verflüssigen und Trennen von Gasgemischen*. (F. P. 562260 vom 15/2. 1923, ausg. 8/11. 1923. — C. 1923. II. 1176.) KAUSCH.

Soc. Anon. Appareils et Evaporateurs Kestner, Frankreich, *Konzentrationsapparat für saure Flüssigkeiten*. (F. P. 562352 vom 19/2. 1923, ausg. 9/11. 1923. Belg. Prior. 24/3. 1922. — C. 1923. IV. 90.) KAUSCH.

Joakime Kobseff, Frankreich, *Mittel zur Verhütung der Krustenbildung*, welche beim Behandeln pflanzlicher Samen mit Dampf entstehende schleimige Stoffe an den Wänden der Behandlungsgefäße u. der Ableitungsröhren verursachen. Das Mittel besteht aus einer Mischung von gepulvertem Graphit, Petroleum u. NaOH, zweckmäßig aus 6 Teilen Graphit, 3 Teilen Petroleum u. 1 Teil NaOH. (F. P. 562718 vom 26/2. 1923, ausg. 17/11. 1923.) KÜHLING.

III. Elektrotechnik.

Georges François Jaubert, Frankreich, *Wasserelektrolysator*. (F. P. 562957 vom 5/3. 1921, ausg. 9/11. 1923. — C. 1923. IV. 642.) KAUSCH.

Richard Rodrian, V. St. A., *Schmelzapparat und Elektrolyse*. (F. P. 563000 vom 2/3. 1923, ausg. 23/11. 1923. A. Prior. 3/3. 1922. — C. 1923. IV. 90.) KAUSCH.

Max Schlötter, Berlin, *Mit Zinküberzug versehene Kupferwaren*, die zum Zweck der Isolation mit nichtleitenden Körpern überzogen werden sollen, 1. dad. gek., daß der Zinküberzug nur galvan. erfolgt ist. — 2. dad. gek., daß der

Zinküberzug nachträglich mit Hilfe des Sudverf. oder des elektr. Stromes mit Sn überzogen ist. — Legierung zwischen dem Cu u. dem Zn findet nicht statt, u. infolgedessen auch keine Veränderung der Leitfähigkeit von Kupferdrähten. Auch ein Zusammenbacken verseilter Drähte erfolgt nicht. (D. R. P. 363 604 Kl. 21 c vom 13/2. 1916, ausg. 10/11. 1922 u. D. R. P. 365 999 Kl. 21 c [Zus.-Pat.] vom 15/5. 1919, ausg. 27/12. 1922.)

KÜHLING.

Artur Grönqvist, Dänemark, *Heizwiderstände*. Die Widerstandsdrähte, besonders aus Fe bestehende, werden auf einem feuerfesten, vorzugsweise aus MgO oder Al₂O₃ bestehenden Träger, der von Al-Dämpfen nicht angegriffen wird, aufgewickelt, mit dem Träger in Höhlungen des Gebrauchsgegenstandes eingeführt, zu dessen Erhitzung er dienen soll, z. B. in Ofenkacheln, elektrisch zu beheizende Gefäße n. dgl., u. der nicht ausgefüllte Teil des Hohlraums mit einer Mischung von Al oder Cr u. Al₂O₃ beschickt, worauf die M. in einer H₂-Atm. gegläht wird. Die Erzeugnisse sind infolge der ständigen Anwesenheit der Schutzm. erheblich dauerhafter als die bekannten Drähte dieser Art, bei denen der dünne Überzug von Al₂O₃ leicht schmilzt. (F. P. 560 273 vom 21/11. 1922, ausg. 2/10. 1923.)

KÜHLING.

Robert W. Earle, Chicago, übert. an: *The Dover Manufacturing Comp., Dover, Ohio, Isoliermasse für Widerstandsdrähte*. Bauxit bzw. eine Mischung von Bauxit oder einem ähnlich zusammengesetzten Stoff u. Ton wird im Lichtbogenofen geschmolzen, das Erzeugnis fein gepulvert u., z. B. auf magnet. Wege, von Anteilen, z. B. metall. Fe, befreit, welche die Elektrizität gut leiten. Ferner wird ein hochfeuerfester Stoff von hoher dielekt. Kraft, wie Kaolin, in fein verteilte Form übergeführt u. ebenfalls von vorhandenen, die Elektrizität leitenden Beimengungen befreit. Beide Stoffe werden dann sorgfältig gemischt u. der Mischung soviel dest. oder wenigstens salzfreies W. zugefügt, daß eine knetbare M. entsteht. In diese wird der zu isolierende Widerstandsdraht eingeführt u. die M. zunächst bei niedriger Temp. getrocknet u. dann auf etwa 650° erhitzt. (A. P. 1402 750 vom 27/6. 1918, ausg. 10/1. 1922.)

KÜHLING.

Hugo Gari Wagner, Philadelphia, *Sammlerelektroden*. (D. R. P. 386 321 Kl. 21 b vom 15/2. 1922, ausg. 7/12. 1923. A. Prior. 27/12. 1921. — C. 1923. IV. 283.)

KÜHLING.

Soc. anon. Le Carbone, Levallois-Perret, Frankreich, *Porige Elektroden* u. andere porige Körper werden gegen das Eindringen von Fl. dadurch geschützt, daß sie mit einer oder mehreren Lagen peptisierter Kolloide, wie Cellophan oder mit kolloider SiO₂, beladenem Asbestgewebe umhüllt werden. Zweckmäßig bringt man zwischen die einzelnen Lagen der Umhüllung mit W. befeuchtetes Graphitpulver. (E. P. 206 471 vom 11/5. 1923, Auszug veröff. 31/12. 1923. Prior. 3/11. 1922.)

KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Niederlande, *Formbare Körper aus schwer schmelzbaren Metallen*. Einzelkrystalle aus W oder anderen schwer schmelzbaren Metallen werden, zweckmäßig im Vakuum, in der Atmosphäre einer Verb. eines schwer schmelzbaren Metalls auf Temp. erhitzt, bei denen diese Verb. dissoziiert u. das hierbei entstehende Metall sich mit dem vorhandenen Einzelkrystall zu einem einheitlichen Krystall vereinigt. Z. B. wird in einem evakuierbaren Gefäß ein Einzelkrystall von W u. ein Schiffchen angeordnet, welches außer W-Pulver eine kleine Menge von WCl₆ enthält, u. auf Temp. von 1200—2400° erhitzt, wobei das WCl₆ sich verflüchtigt u. dissoziiert, das entstehende Metall den ursprünglichen Krystall vergrößert u. das frei gewordene Cl₂ neue Mengen von WCl₆ bildet. Die Ggw. kleiner Mengen anderer Stoffe, wie Fe, Ni, P oder Si kann empfehlenswert sein. Der dissoziierende Stoff kann auch die Verb. eines zweiten Metalls sein, der ursprüngliche Krystall bildet dann die Seele des Erzeug-

nisses u. kann entfernt werden. (F. P. 561169 vom 18/1. 1923, ausg. 17/10. 1923. E. Prior. 24/3. u. 4/11. 1922. Holl. Prior. 25/3. 1922.) KÜHLING.

Société anonyme Le Carbone, Frankreich, *Flüssigkeitselemente*. Um bei Flüssigkeits-, besonders Braunsteinkohle-Zn-NH₄Cl-Elementen die Entstehung kristallin. oder flockiger Ndd. im Elektrolyten zu vermeiden, welche den Stromdurchgang erschweren, wird die porige Hülle bzw. der Sack, welche die Depolarisationsmasse umgeben, gegebenenfalls auch der nicht von Depolarisationsmasse umgebene Teil der positiven Elektrode mit einem Kolloid, wie Kollodium, Stärkekleister o. dgl. umhüllt, z. B. in der Weise, daß die im übrigen gebrauchsfertige Elektrode in das durch Erhitzen verflüssigte Kolloid getaucht wird. Bei Elektroden, welche nur teilweise von Depolarisationsm. umgeben sind, kann die Umhüllung mit dem Kolloid sich nur auf einen Teil des außerhalb der Depolarisationsmasse befindlichen Elektrodenteils erstrecken. In diesem Fall wird dieser Teil der Elektrode entweder vom Elektrolyten unmittelbar berührt, oder er taucht in Hg. (F. P. 562871 vom 26/4. 1922 u. 562894 vom 4/5. 1922, ausg. 21/11. 1923.) KÜHLING.

Société anonyme Le Carbone, Frankreich, *Trockenelement*. Innerhalb eines isolierenden, mit Öffnungen — für die Leitungsdrähte, den Zutritt der Luft u. der Elektrolytsg. — versehenen Behälters sind eine Anzahl von scheibenförmigen Schichten übereinander angeordnet, welche der Reihe nach bestehen aus metall. Zn, mit dem Elektrolyten u. zweckmäßig der Lsg. eines hygroskop. Salzes — ZnCl₂ oder CaCl₂ — getränktem Fließpapier, einer den Elektrolyten enthaltenden Paste üblicher Art u. poriger, mit einem Kolloid überzogener Kohle. Das die positive Kohleelektrode umhüllende Kolloid soll den Zutritt von W. zur Kohle verhindern. Oberhalb der Kohleelektrode des letzten Systems ist noch eine Zn-Scheibe angeordnet, an welcher ein Leitungsdraht befestigt ist; der zweite Leitungsdraht führt zu der dem Boden des Behälters aufliegenden Zn-Elektrode. Nach Erschöpfung des Elements braucht es nur in eine frische Elektrolytsg. getaucht zu werden, um wieder brauchbar zu werden. Spannungsabfall soll nicht erfolgen. (F. P. 563113 vom 1/5. 1922, ausg. 27/11. 1923.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Ozon Hoohfrequenz G. m. b. H., Deutschland, *Ozon*. (F. P. 562334 vom 17/2. 1923, ausg. 8/11. 1923. D. Prior. 18/2. 1922. — C. 1923. IV. 92 [VON WARTENBEG u. STARKE].) KAUSCH.

Charles Stanley Robinson, Somerset-West, Südafrik. Union, *Gewinnen und Läutern von Schwefel* aus ihn in freiem Zustande enthaltenden Stoffen durch Schmelzen u. Verdampfen, 1. dad. gek., daß der wesentlich geringere Teil der ganzen S-haltigen M. verbrannt wird, um die ganze für die Verdampfung des übrigen Teils S erforderliche Hitze zu erhalten, worauf die S-Dämpfe verdichtet werden. — 2. dad. gek., daß die den S enthaltenden Stoffe während der Behandlung in Bewegung gehalten werden. (D. R. P. 384104 Kl. 12i vom 30/12. 1922, ausg. 25/10. 1923. E. Prior. 12/6. 1922. F. P. 557437 vom 14/10. 1922, ausg. 8/8. 1923. E. Prior. 12/6. 1922.) KAUSCH.

Richard Rodrian, New York, übert. an: **The Rodrian Elektro Metallurgical Company, Incorporated**, New York, *Elektrolytische Herstellung von Sulfiden*. Man elektrolysiert eine Lsg. eines Alkali- oder Erdalkalihydroxyds, stäubt zerkleinerten S auf diese Lsg. u. elektrolysiert bis zur B. der Sulfide weiter. (Can. P. 230269 vom 9/5. 1922, ausg. 10/4. 1923.) KAUSCH.

Chance & Hunt, Ltd., Oldbury, Worcestershire, **W. A. S. Calder** und **W. H. Palmer**, Birmingham, *Schwefelsäure*. Zwecks Kondensation der beim Konzentrieren entstehenden H₂SO₄-Dämpfe wird der Wassergehalt in letzteren bis auf 20—35 Volumprozent erhöht. (E. P. 206229 vom 1/8. 1922, ausg. 29/11. 1923.) KAUSCH.

- William Francis Lamorceaux**, V. St. A., *Schwefelsäure*. (F. P. 562641 vom 23/2. 1923, ausg. 15/11. 1923. — C. 1923. IV. 390 [A. P. 1456064].) KAUSCH.
- William Francis Lamorceaux**, V. St. A., *Schwefelsäure*. (F. P. 562642 vom 23/2. 1923, ausg. 15/11. 1923. A. Prior. 29/5. 1922. — C. 1923. IV. 399 [E. P. 198332].) KAUSCH.
- George O. Curme, jr.**, und **Harold E. Thompson**, Clendenin, W. Va., übert. an: **Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, Clendenin, *Beinigen von Chlor und anderen korrodierenden Gasen*. Man komprimiert das Gas auf nicht über 2 Atm., kühlt es ab, so daß der korrodierende Bestandteil sich zum größten Teil verflüssigt, u. bringt die erhaltene Fl. mit verhältnismäßig w. Gas in Berührung. (A. P. 1472294 vom 26/9. 1921, ausg. 30/10. 1923.) KAUSCH.
- Lewis B. Skinner**, Denver, Colorado, *Salesäure und Bisulfat*. (Can. P. 230032 vom 22/7. 1922, ausg. 3/4. 1923. — C. 1923. II. 129.) KAUSCH.
- Fred W. Wagner**, Pittsburgh, Pa., *Reinigung von Abfallflüssigkeiten der Ammoniakdestillation*. Die Fl. wird mit Säure neutralisiert, von dem dadurch entstehenden Nd. getrennt u. dann mit Koksofengasen behandelt. (A. P. 1473750 vom 18/5. 1922, ausg. 13/11. 1923.) OELKER.
- Henkel & Cie.** und **Walter Weber**, Deutschland, *Behandlung von Laugen, die Chlorammonium enthalten, in eisernen Apparaten*. (F. P. 563006 vom 2/3. 1923, ausg. 24/11. 1923. D. Prior. 22/4. u. 15/11. 1922. — C. 1923. IV. 400.) KAUSCH.
- Georges Claude**, Frankreich, *Stickstoffperoxyd*. (F. P. 562390 vom 15/4. 1922, ausg. 9/11. 1923. — C. 1923. IV. 400.) KAUSCH.
- Werner Siebert**, Laufenburg, Aargau, übert. an: **Nitrumaktiengesellschaft**, Zürich, *Gewinnung reiner Salpetersäure aus nitrosen Gasen*. (A. P. 1472343 vom 13/5. 1922, ausg. 30/10. 1923. — C. 1923. II. 621. [Nitrum Akt.-Ges.]) KAUSCH.
- Antonin Germot**, Asnières, Frankreich, *Antimon*. (A. P. 1475294 vom 11/9. 1922, ausg. 27/11. 1923. — C. 1923. IV. 400.) KAUSCH.
- A. Germot**, Asnières, Seine, *Antimonoxyd*. (E. P. 203519 vom 8/9. 1922, ausg. 4/10. 1923. — C. 1923. IV. 360.) KAUSCH.
- C. Weizmann** und **J. Blinmenfeld**, London, *Titanoxyd und -sulfat*. Ilmenit wird mit H₂SO₄ (70% ig.) auf 150–180° erhitzt, dann das feste Prod. mit einer beschränkten Menge W. in Ggw. eines reduzierenden Mittels (schwammiges Fe) ausgelaugt, wobei der größte Teil des FeSO₄ ungel. bleibt. Dann wird die Lsg. hydroliert u. das ausgefallene Ti(OH)₃ zunächst mit durch H₂SO₄ angesäuertem W. ausgewaschen. Das Prod. wird dann unter oxydierenden Bedingungen (Durchblasen von Luft) calciniert. (E. P. 203352 vom 1/3. 1922, ausg. 4/10. 1923.) KA.
- H. H. Buckman**, Jacksonville, Florida, *Titanverbindungen*. Man unterwirft ein Titanerz, Rutil oder Ilmenit in gemahlenem Zustande, der Flotation mit W. oder Luft, erhitzt unter Druck mit H₂SO₄, setzt alsdann W. zu u. erhitzt wieder unter Druck. Das Reaktionsprod. ist nl. u. weiß. (E. P. 206284 vom 29/8. 1922, ausg. 29/11. 1923.) KAUSCH.
- Paul Andreu** und **René Paquet**, Paris, *Titanoxyd und Ammoniak*. (Schwz. P. 100512 vom 22/2. 1922, ausg. 1/8. 1923. F. Prior. 23/2. 1921. — C. 1922. IV. 27.) KÜHLING.
- H. E. Cooksedge**, Hartford, Cheshire, *Saures Natriumcarbonat*. Um Na₂CO₃ · 3NaHCO₃ zu erhalten, leitet man mit W. bei 82° gesätt. CO₂ über reines trockenes Na₂CO₃ bei 95° unter Rühren. (E. P. 206372 vom 15/11. 1922, ausg. 29/11. 1923.) KAUSCH.
- Herbert J. Krase**, Clarendon, Va. und **Jew Yam Yee**, Washington, *Calciumnitrat*. Man stellt eine 30,5% W. enthaltende Ca(NO₃)₂-Lsg. her, bringt die letztere in einen kühlbaren Behälter u. rührt unter Abkühlung auf den Gefrier-

punkt der Lsg., bis die sich ausscheidenden Anteile in runde Körner übergegangen sind. (A. P. 1475492 vom 28/6. 1921, ausg. 27/11. 1923.) KAUSCH.

Louis Charles Drefahl, Lakewood und Charles H. Sakryd, Cleveland, Ohio, übert. an: The Grasselli Chemical Company, Cleveland, *Calciumarsenat*. Calciumarsenat wird in einem Medium bei 120–160° F. gefällt. (A. P. 1475545 vom 30/1. 1922, ausg. 27/11. 1923.) KAUSCH.

Benjamin Talbot Brooks, Bayside, N. J., übert. an: Mathieson Alkali-works, New York, *Reinigung von Salzsolen*. Man fällt in den Solen Ca u. Mg als Carbonate u. Sulfate mit Hilfe von BaS. (A. P. 1475563 vom 8/2. 1921, ausg. 27/11. 1923.) KAUSCH.

Fred W. Manning, Brooklyn, N. Y., übert. an: Manning Refining Equipment Corporation, Delaware, *Regenerieren feinverteilter Bleicherde, Knochenkohle u. dgl.* Man transportiert u. dispergiert Teile des Materials in einem Verbrennungsprodd. enthaltenden Gasstrom u. erhöht dabei die Temp. (A. P. 1475502 vom 16/6. 1922, ausg. 27/11. 1923.) KAUSCH.

VI. Glas, Keramik, Zement, Baustoffe.

Funk, *Müssen die Farbkörper für die keramische Industrie rein sein?* Erörterung der Frage, bis zu welchem Grade die Farben rein sein müssen. Es gibt jedoch Verunreinigungen, die für bestimmte Verwendungszwecke nicht störend wirken. Die beste Prüfung ist die prakt. Probe. Die Färbemittel sind unbrauchbar, die nicht mind. 800° ohne Zers. u. nachteilige Veränderung ihres Farbtones aushalten. (Metallbörse 13. 1973. 2021. 1923. Meißen.) WECKE.

Bergau, *Gasöfen und Gaserzeuger*. (Vgl. Tonind.-Ztg. 47. 557. C. 1923. IV. 963.) Die Tatsache, daß man mit minderwertiger Steinkohle, Braunkohlenpreßsteinen u. Preßtorf im Gasbetriebe die höchsten in Frage kommenden Temp. erzielen kann, während diese Brennstoffe für das Erbrennen von Schamotte sonst gar nicht in Betracht kommen, bedingt den dauernden Vorteil des gasbeheizten Ofens. (Tonind.-Ztg. 47. 619. 1923.) WECKE.

Otto Schott, *Selbsttätiger Schachtofen oder Drehofen?* Für die Wahl des einen oder anderen Ofensystems ist maßgebend: 1. die Eigenschaften des Rohmehls u. die Festigkeit der daraus erzeugten Formlinge; 2. die Art u. der Preis des zur Verfügung stehenden Brennstoffes; 3. die Güte der erbrannten Klinker. Ferner müssen für die Entscheidung dieser Frage folgende Punkte herangezogen werden: Ofenleistung, Kraftbedarf, Anlagekosten, Lohn- u. Unterhaltungskosten u. a. m. (Tonind.-Ztg. 47. 648. 1923. Heidelberg.) WECKE.

E. W. Stoll, *Ursachen und Vermeidung des Anbackens beim selbsttätigen Schachtofenbetrieb*. (Die Hauptursachen des Anbackens u. deren Vermeidung werden erörtert; für diese am wichtigsten ist die Anwendung eines hochbas. Ofenfutters. Hier wird *Dynamidon* empfohlen. (Tonind.-Ztg. 47. 677–78. 1923. Berlin.) WECKE.

P. de Groot, *Betrachtungen über einen wichtigen Faktor der Brennstoffersparnis bei keramischen Bränden*. Jeder Brand im keram. Ofen muß so sehr als möglich beschleunigt werden. In jedem einzelnen Falle u. für jede Art von keram. Prodd. gibt es eine bestimmte Brenndauer. (Céramique 26. 341–45. 1923. Sèvres.) WE.

Josef Wolf, *Zur Kenntnis von neuen, schwer zerbrechlichen, kochfesten Gläsern*. Das böhm. „Resistaglas“ ist ein Borosilicat von gewisser Ähnlichkeit mit den Pyrexgläsern; gegenüber diesen ist sein Bortrioxyd- u. MgO Gehalt höher, der an Al₂O₃ u. CaO geringer. Das Glas ist kochfest. (Sprechsaal 56. 439–40. 1923. Teplitz.) WE.

Friedrich Dettmer, *Ergänzende Mitteilungen über den Gasbetrieb der Porzellanröndöfen*. (Vgl. Sprechsaal 56. 197; C. 1923. IV. 403.) Vf. gibt eine genaue Gegenüberstellung von Kohle- u. Gasbrand. Der hohe Wärmeverbrauch des Rund-

ofens, 2,5—4 kg Kohle pro kg Porzellan, läßt es nicht verantworten, größere Rundofenbetriebe auf Gas umzustellen. (Sprechsaal 56. 409—10. 1923. Freiberg i. Sa.) WE.

A. Granger, *Studien über Weichporzellan*. Der Ausdruck „Weich“ bezieht sich auf die schwache Widerstandsfähigkeit dieser Porzellane gegen hohe Temp. u. auf die Weichheit der Glasur, die sich mit Stahl ritzen läßt. Diese Porzellane zerfallen in künstliche Weich-(Fritten-)Porzellane u. natürliche Weichporzellane. Die Grundlage der letzteren bildet das Kaolin. Vf. bespricht die Herst. der verschiedenen Arten u. den Fabrikationsgang. (Keram. Rdsch. 31. 368—69. 382—84. 1923.) WECKE.

Georg Unger, *Anlage einer Kaolinschlammerei*. Eine solche Anlage zerfällt in einen bergbautechn. u. fabriktechn. Abschnitt; für beide werden Anleitungen gegeben. (Keram. Rdsch. 31. 367—68. 1923. Kraubath.) WECKE.

O. Schott, *Über die Zuführung der erforderlichen Verbrennungsluft beim Schacht-ofen zum Brennen von Portlandzement*. Erörterung über die zweckmäßige Einrichtung solcher Anlagen. (Zement 12. 293—95. 1923. Heidelberg.) WECKE.

V. Rodt, *Über Zementforschung*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten von MUTH, LE CHATELIER, AMBRONN, RANKIN, BATES, KEISERMANN u. BLUMENTHAL über den Abbinde- u. Erhärtungsprozeß des Portlandzements. — Für die Unters. des Umstandes, daß sehr kleine Mengen verschiedener organ. Stoffe das Abbinden des Zementes behindern, sind vor allem organ. Stoffe mit OH-Gruppen in verschiedenartiger Bindung heranzuziehen; Vf. vermutet hier katalyt. Vorgänge. (Zement 12. 288—89. 1923. Berlin-Dahlem.) WECKE.

Hans Kühn und **Hans Albert**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung des Calciumsulfoaluminats*. (Vgl. Zement 12. 201; C. 1923. IV. 405.) Die Verss. der Vff. zeigen, daß die B. des Calciumsulfoaluminats nach der von CANDLOT u. MICHAELIS ermittelten Formel nur bei niederen Temp. ohne Störung vor sich geht, daß das Aluminat eine mit steigender Temp. zunehmende Löslichkeit besitzt u. daß seine B. bei den höchsten Versuchstemp. durch andersgeartete Rkk. verdeckt wird. Diese Beobachtungen erklären die oben zitierten techn. Verss.: in dem Maße, wie die Löslichkeit des Calciumsulfoaluminats zunimmt u. seine Bildungsbedingungen sich mit steigender Temp. verschieben, bleibt die Entstehung des Gipstreibens mehr u. mehr zurück, bis es schließlich bei den höchsten Temp., bei denen Ndd. entstehen, die in ihrer Zus. von der Zus. des Calciumsulfoaluminats weit abweichen, gänzlich verschwindet. (Zement 12. 279—80. 285—88. 1923. Berlin.) WECKE.

H. Burchartz, *Traß als Ersatz für Zement und als Zusatz zum Zementmörtel*. Bei Ersatz von Zement durch Traß wird die Festigkeit des Mörtels u. Betons herabgesetzt. Durch Kalkzusatz zu mit Traß gemagerten Zementmischungen wird die Zugfestigkeit erhöht, die Druckfestigkeit kaum beeinflusst. Durch Zusatz von Traß wird die Festigkeit erhöht, wenn der Zusatz ein bestimmtes Maß nicht überschreitet; die Erhöhung ergibt sich sowohl bei fetten wie bei mageren Mischungen. Die Wrkg. von Traß auf Zementmischungen ist nur zum Teil eine mechan., indem der Traß sie verdichtet, hauptsächlich ist sie chem. durch die Bindung des freien Kalkes des Zements mit der Kieselsäure des Trasses. (Zement 12. 269—71. 275—79. 283—85. 291—93. 1923. Berlin-Dahlem.) WECKE.

E. Berl und **W. Urban**, *Beiträge zur Kenntnis der hydraulischen Bindemittel*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 273; C. 1923. IV. 197.) Ein Erklärungsvers. des unterschiedlichen Verh. zweier Traßproben auf Grund verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeiten erwies sich nach Verss. mit granulierten Schmelzprodd. steigender Basizität als hinfällig. Die Analyse ergab bei fast gleicher Zus. einen höheren Gehalt an l. SiO₂, Al₂O₃ u. gebundenem W. in hydraul. höherwertigem Gestein.

Die hydraul. Eigenschaften werden von zersetzlichen Silicaten (wasserhaltige Zeolithen) mit basenaustauschenden Fähigkeiten bedingt, welche mit CaO erhärtende Spaltungsprodd. ähnlich dem künstlichen Permutit liefern. Der Grund des Unterschieds in der Erhärtungsfähigkeit liegt nach den Analysen, nach den vergleichenden Verss. der Basenaustauschfähigkeit u. nach opt. Beobachtungen in den verschiedenen Mengenverhältnissen dieser zersetzlichen Silicate. Anreicherungsverss. der hydraul. Silicate durch Schlämmen oder Schwimmaufbereitung hatten keinen Erfolg. Eine tiefgehende Veränderung der Zeolithe: Traß u. Permutit durch Glühen wurde durch Bewässerungsverss. festgestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 568—71. 1923. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

Georg W. Fredl, *Beiträge zur Kenntnis des Trasses*. Erörterung über die Bedeutung des Zeolithwassers u. über die Zersetzbarkeit der Zeolithe, sowie Bericht über Laboratoriumsverss. des Vf. mit rhein. u. bayer. Traß. (Tonind. Ztg. 47. 633. 655—56. 679—80. 702—03. 717—18. 1923. Harburg-Schwaben.) WECKE.

Otto Graf, *Aus neueren Versuchen über die Druckfestigkeit des Betons*. Die Druckfestigkeit von Sandbeton wird durch Schotterzusatz nicht vermindert, sondern erhöht. Die beste Festigkeit gibt ein Zusatz von 6% W.; hierfür wird eine Formel aufgestellt. Das Gemisch von Zement u. Sand ist zweckmäßig so zu gliedern, daß $\frac{1}{4}$ durch das 900-Maschensieb, $\frac{1}{8}$ durch das Sieb mit 1 mm Lochweite, $\frac{3}{8}$ durch das Sieb mit 3 mm Lochweite fallen. (Tonind.-Ztg. 47. 715—16. 1923. Stuttgart.) WE.

M. Gary †. *Mechanische Untersuchungen der keram. Fertigprodukte*. Beschreibung der zu empfehlenden bisher angewandten Methoden zur Unters. keram. Massen bezgl. Raumgewicht, D., Dichtigkeitsgrad, Undichtigkeitsgrad, Wasseraufnahmevermögen, Aufsaugfähigkeit, Zugfestigkeit, Biege-, Schlagbiege-, Druck-, Kugeldruck- u. Stoßfestigkeit, Annetzbarkeit. (Sprechsaal 56. 429—33. 1923. Berlin-Dahlem.) WECKE.

Johannes Sobawa, Brieg, *Muster auf Glas, Porzellan u. dgl.* (Schwz. P. 100213 vom 20/10. 1921, ausg. 16/7. 1923. — C. 1922. IV. 731.) KÜHLING.

Yong K. Lee, Chicago, übert. an: *The Borromite Company of America*, Chicago, *Basenaustauschendes Silicat*, bestehend aus einem natürl. basenaustauschenden Silicat mit einem Überzug von künstlichen basenaustauschenden Silicaten. (A. P. 1472011 vom 8/10. 1920, ausg. 23/10. 1923.) KAUSCH.

August Hühne, Gandersheim, *Brennen von keramischem Gut im Kanalofen*, bei welchem das Gut auf der Ofensohle gleitend vorwärts geschoben wird, 1. dad. gek., daß die Formlinge mit Zwischenraum auf Unterlagen gestellt werden, die um den Zwischenraum in der Vorschubrichtung breiter sind als die Formlinge, u. die dicht aneinanderliegend auf der Ofensohle vorgeschoben werden. — 2. Kanalofen zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Ofensohle muldenförmig vertieft ist u. beiderseits der Vertiefung Gleitbahnstreifen besitzt, auf denen die Unterlagen gleiten. — Es wird der Nachteil der bisherigen Verf. im Kanalofen vermieden, daß die Formlinge nicht allseitig von den Brenngasen umspült werden; auch ist der Kraftbedarf geringer als bei den bekannten Verf. (D. R. P. 385712 Kl. 80c vom 19/9. 1922, ausg. 28/11. 1923.) KÜHLING.

René Paquet und Joseph Richard, Frankreich, *Gläserne Massen* werden erhalten durch Verschmelzen von Kaolin, Bauxit, Feldspat oder anderen Al₂O₃ enthaltenden Stoffen, in solchen Mengen, daß ihr Gehalt an Al₂O₃ 14—40% vom Gewicht des herzustellenden Erzeugnisses beträgt, mit Na₂CO₃, SiO₂ u. CaF₂, wobei das CaF₂ auch ersetzt werden kann durch Calciumphosphat oder SnO₂, das Na₂CO₃ durch Na₂SO₄, BaO, ZnO oder PbO bezw. durch Salze dieser Metalloxyde. Die Erzeugnisse sollen sich durch Härte, Festigkeit, Beständigkeit gegen atmospbär. u.

chem. Einflüsse u. hohe Dielektrizität auszeichnen. (F. P. 562920 vom 10/5. 1922, ausg. 22/11. 1923.) KÜHLING.

A. Sidler, Zürich, *Glasartige Schmelzen aus Tonerdekalksilicaten*. Natürlichem, hauptsächlich aus CaO, Al₂O₃ u. SiO₂ bestehenden Gesteinen wird so viel eines oder zweier dieser Oxyde zugesetzt, daß die Mischung der Zus. eines binären Eutekticums des ternären Systems CaO—Al₂O₃—SiO₂ oder eines ternären Eutekticums dieses Systems entspricht. Binäre Eutektica dieser Art sind z. B.: CaO·Al₂O₃·2SiO₂; CaO·SiO₂ (F. 1299°), CaO·Al₂O₃·2SiO₂; SiO₂ (F. 1359°); 2CaO·Al₂O₃·SiO₂·3CaO·5Al₂O₃ (F. 1552°), ternäre Eutektica sind z. B. CaO·Al₂O₃·2SiO₂; CaO·SiO₂; SiO₂ (F. 1165°); 2CaO·Al₂O₃·SiO₂; 3CaO·2SiO₂; CaO·SiO₂ (F. 1310°) u. 2CaO·Al₂O₃·SiO₂; CaO·Al₂O₃; 3CaO·5Al₂O₃ (F. 1505°). Die Mischungen werden in der bei der Glasbereitung üblichen Weise zusammengeschmolzen. (Schwz. PP. 100128 u. 100612 [Zus.-Pat.] vom 21/8. 1922, ausg. 17/9. 1923.) KÜHLING.

Hugo Ammann, Schweiz, *Künstlicher Marmor*. Quarz, Silex, Dolomit, Talk, Kryolith u. dgl. werden gepulvert, einzeln oder gemischt auf 120° erhitzt, mit der gleichen Menge Zement gemischt u. der Mischung unter fortgesetztem Rühren bis zur B. eines dicken Breis eine wss. Lsg. zugegeben, welche je 10 Teile Borax u. Dextrin u. etwas Alaun enthält. Die M. wird entweder durch u. durch gefärbt oder sie wird mit farbigen Linien versehen. Im letzteren Fall bereitet man einen Brei aus 100 Teilen Zement, je 10 Teilen SiO₂, Dolomit, Feldspat, Quarz, MgO u. Farbstoff u. fügt diesen der Grundmischung in einer geeigneten Form zu. Die Mischung bleibt 1—2 Tage in der Form, trocknet 10—14 Tage an der Luft u. wird dann poliert. Soll das Erzeugnis zu Isolationszwecken dienen, so werden die Grundstoffe mittels Magnete von metall. Fe befreit. (F. P. 562803 vom 1/3. 1923, ausg. 20/11. 1923.) KÜHLING.

Nicolas Leclerc, Deutschland, *Zement*. Gekörnte Hochofenschlacke wird in h. Zustände mit ungelöschtem CaO vermahlen. Es soll ein besseres Erzeugnis gewonnen werden als beim Vermahlen von k. Hochofenschlacke mit gelöschtem CaO. (F. P. 562314 vom 28/6. 1922, ausg. 8/11. 1923. D. Prior. 29/6. 1921.) KÜ.

Charles Tronillot, Frankreich, *Keramische Erzeugnisse*. Eine leicht zusammenschmelzende Mischung, welche aber dabei ein sehr feuer- u. bruchfestes, nicht poriges Erzeugnis liefern soll, wird erhalten durch Schmelzen der Mischung eines Schmelzmittels, wie Schwefel, eines feuerfesten Stoffes, wie Zement, eines Füllmittels, wie Bitumen, eines Absorbens, wie Erde, u. gegebenenfalls eines sich oxydierenden Stoffes, wie Eisenfeilspäne. (F. P. 562511 vom 21/2. 1923, ausg. 12/11. 1923.) KÜHLING.

Jan Kozak, Krakau, und Maximilian Friedrich Weinberger, Wien. *Kunststein aus Torf und Zement*. (D. R. P. 386375 Kl. 80b vom 1/8. 1922, ausg. 8/12. 1923. — C. 1923. IV. 941.) KÜHLING.

Emilien Martin, Frankreich, *Kalk-Kieselsäureziegel*. Um das Formen der CaO·SiO₂-Ziegel u. ihr Lösen von den Wänden der Formen zu erleichtern, wird die Grundm. mit SiO₂ oder Al₂O₃ oder einem Gemisch beider Stoffe gegebenenfalls unter Zusatz von Fe₂O₃, CaO u. anderen Stoffen gemischt. Besonders geeignet ist der Zusatz einer Mischung von 70—80% SiO₂, 10—20% Al₂O₃, 1—4% Fe₂O₃, 2 bis 5% CaO, 0,5—20% MgO u. 0,1—1% TiO₂. Die Erzeugnisse sind sehr dicht u. bruchfest. (F. P. 559019 vom 13/10. 1922, ausg. 8/9. 1923.) KÜHLING.

Cecil Stevenson Garnett, William Allen Reid, Frederick Edward Stanley Greenwood und Frank Salmon Cowlshaw, England, *Feuerfeste Ziegel*. Dolomit wird gebrannt, das Erhitzen aber vor völligem Austreiben der CO₂ unterbrochen, z. B. dann, wenn das Gut noch etwa 8% CO₂ enthält. Das Erzeugnis wird dann zerkleinert u. mit zerkleinertem Kalk, Augit, Olivin, Labradorit, Serpentin, Kaolin, Feldspat o. dgl. oder (besser) Mischungen dieser Stoffe vermenget, mit W.

zum Brei angerührt, getrocknet u., z. B. bei 1500°, gebrannt. (F. P. 562730 vom 27/2. 1923, ausg. 17/11. 1923. E. Prior. 18/3. 1922.) KÜHLING.

C. Seidel, Paris, und N. Boter, Choisy-le-Roi, *Glasperlen* u. dgl. werden irisierend gemacht, indem sie mit Harz oder einem harzartigen Stoff überzogen, bis zum Schmelzen des Überzuges erhitzt u. dann aus SnCl₄, TiCl₄ oder anderen Metallverb. entwickelten weißen Dämpfen ausgesetzt werden. (E. P. 204627 vom 22/1. 1923, ausg. 25/10. 1923. F. P. 560091 vom 20/12. 1922, ausg. 28/9. 1923.) KÜHLING.

Compagnie Générale du Basalte (C. G. B.), Frankreich, *Basalthaltige Massen*. Mischungen von Basalt u. Ton oder tonigem Sand werden entweder zusammengesmolzen u. dann geformt, oder die bei gewöhnlicher Temp. hergestellte innige Mischung wird zunächst geformt u. dann in der in der Keramik üblichen Weise hohen Hitzegraden oder hohen Preßdrücken ausgesetzt. Die Erzeugnisse können in üblicher Weise glasiert werden. (F. P. 562948 vom 23/2. 1923, ausg. 22/11. 1923.) KÜHLING.

J. Weibel, Glotten-Sirnach, Schweiz. *Bauelemente*. Kleinkörnige vegetabil. Stoffe, wie Sägemehl, gepulverte Gerberlohe, Korkmehl o. dgl. werden mit W. CaCl₂-Lsg., Wasserglas o. dgl. angefeuchtet u. so lange mit einem Gemisch von CaO u. Zement durchgearbeitet, bis sich die einzelnen vegetabil. Stoffteilchen mit einer dünnen mineral. Haut überzogen haben, worauf die M. mit weiteren Mengen Zement u. W. gemischt, geformt u. zum Abbinden gebracht wird. Die Erzeugnisse besitzen geringe D. u. Wärmeleitvermögen; sie sind volumbeständig, nagelbar, schalldämpfend, wasserdicht u. können durch geeignete Imprägnierung auch feuersicher gemacht werden. (Schwz. P. 100122 vom 6/6. 1922, ausg. 2/7. 1923.) Kt.

Jean Paiseau, Paris, *Künstliche Perlen*. Um die übliche Zerstörung der Metallfäden mittels Säuren zu vermeiden, auf denen bei der Herst. künstlicher Perlen die glase oder emailartige M. aufgebracht wird, werden die Metallfäden bezw. -stäbe mit einem leicht zerreiblichen Überzug feuerfester Stoffe, z. B. einer Mischung von Kaolin u. Al₂O₃ versehen. (Schwz. P. 100430 vom 25/4. 1922, ausg. 1/8. 1923. F. Prior. 3/5. 1921.) KÜHLING.

Buffalo Refractory Corporation, Buffalo, *Feuerfeste Massen*. (Schwz. PP. 100657 u. 100658 vom 4/11. 1920. ausg. 16/8. 1923. — C. 1923. IV. 583 [JOHN L. OHMAN].) KÜHLING.

Artur Grönqvist, Dänemark, *Überzüge auf feuerfesten Gegenständen*. Die Grundstoffe, welche Silicate, TiO₂, ZrO₂ oder Oxyde von Schwermetallen enthalten, werden in einer Atm. eines reduzierenden Gases, zweckmäßig H₂, mit einer Mischung von fein gepulvertem Al u. Mg oder von Legierungen dieser Metalle u. Al oder MgO auf Temp. erhitzt, welche oberhalb der FF. des Al oder Mg, aber unterhalb des F. der feuerfesten M. liegen. Hierbei findet im Gegensatz zum *Thermitverf.* eine langsame Einw. des Al bezw. Mg auf die genannten Oxyde statt. Stellen der Grundstoffe, auf welche keine Einw. stattfinden soll, werden vorher mit Al oder MgO bedeckt. Um feuerfeste MM., besonders zwecks Verwendung als Katalysatoren auch in tiefer liegenden Teilen mit Überzügen zu versehen, werden die MM. vor dem Brennen mit geeigneten Oxyden, Sulfiden oder Halogenen vermischt. Beim Brennen entstehen dann porige MM., welche dem vorher beschriebenen Verf. ausgesetzt werden. (F. P. 560272 vom 21/11. 1922, ausg. 2/10. 1923.) KÜHLING.

A. Forster, Kullebund bei Christiania, *Kunstholz*. Ein Gemisch von Sägemehl u. fein pulverisierten Füllstoffen, wie Kalk, Talk, wird mit einer verd. Lsg. von Leim, der ein Härtungsmittel, K₂Cr₂O₇, u. Eg. zugesetzt ist, angefeuchtet. Das Gemisch wird unter hohem Druck geformt. (E. P. 205808 vom 17/10. 1923, Auszug veröff. 12/12. 1923. Prior. 17/10. 1922.) FRANZ.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

K. L. Meissner, *Fortschritte der hüttenmännischen Gewinnungsverfahren der wichtigsten Metalle während des Krieges und nach dem Kriege*. Zusammenfassender Bericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 1—4. Essen.) JUNG.

Maurice Cook, *Die Rekrystallisation von kaltbearbeitetem Cadmium*. Ausführliche Angaben zu den Verss. nach Metal Ind. [London] 22. 195 (C. 1923. IV. 1025) insbesondere auch für Anlassen des Cd auf Temp. unter 295°. (Journ. Inst. Metals 29. 119—137. 1923. Cambridge, Kings Coll.) BEHRLE.

Albert M. Portevin, *Die Struktur der Eutektica*. (Journ. Inst. Metals 29. 239—78. 1923. — C. 1923. IV. 1026.) BEHRLE.

Marie L. V. Gayler, *Die Konstitution und Alternhärtung der ternären Legierungen von Aluminium mit Magnesium und Kupfer*. (Journ. Inst. Metals 29. 507 bis 528. 1923. — C. 1923. IV. 1027.) BEHRLE.

R. Genders, *Der Stanzfehler in Messingstäben, die mit einer zusammengesetzten Stanze ausgestoßen werden*. (Journ. Inst. Metals 29. 279—83. 1923. — C. 1924. I. 100.) BEHRLE.

F. C. Lea, V. A. Collins und E. A. F. Reeve, *Der direkte Elastizitätsmodul kalt gezogener Metalle als eine Funktion der Anlaßtemperatur*. (Journ. Inst. Metals 29. 217—37. 1923. — C. 1923. IV. 1029.) BEHRLE.

K. Daeges, *Stetige Gefügeanalyse*. Die kontinuierliche Gefügeanalyse ist ein für die Beurteilung von Metallen bisher wenig angewandtes Verf. der Metallographie, welches aber ermöglicht, daß gewissermaßen ein kinematograph. Bild von den Vorgängen in dem Metall gewonnen wird. An einem in einem elektr. Ofen erhitzten eisernen Rundstab wird die Methode erläutert. (Stahl u. Eisen 43. 1137—1138. 1923. Düsseldorf.) FRANKENSTEIN.

W. Rosenhain, S. L. Archbutt und S. A. E. Wells, *Die Herstellung und Wärmebehandlung von Schalengüssen an einer Aluminiumlegierung („Y“)*. (Journ. Inst. Metals 29. 191—216. 1923. — C. 1924. I. 373.) BEHRLE.

B. Haas, *Beizen mit Zellstoffablauge*. Zellstoffablauge kann zum Beizen von Metallen verwendet werden, wenn man durch Zusatz von Glaubersalz Gips u. Harzmassen abscheidet. (Metall 1923. 105—6. 1923.) JUNG.

Rehmann, *Emailierofen mit Vollgasfeuerung für Großbetrieb*. Beschreibung des Gasbetriebes u. seiner Vorteile gegenüber dem Rost- u. Halbgasbetrieb. (Keram. Rdsch. 31. 359—68. 1923.) WECKE.

Reinhold Froelich, *100 Jahre technisches Email*. Der Umstand, daß zu viel Wert auf Aussehen, Glanz u. Farbe des techn. Emails gelegt wurde u. zu wenig auf seine Widerstandsfähigkeit u. Dauerhaftigkeit, hat seine Entw. hinten angehalten. Vf. teilt die Emails nach einem prakt. Widerstandskoeffizienten ein, der sich auf Feuer, W., Säuren usw. bezieht, u. gibt erprobte Massen an. (Keram. Rdsch. 31. 375—76. 381—82. 392—93. 1923. Meißen.) WECKE.

Alexander T. Elliott, Los Angeles, Calif., *Gewinnung von Metallen aus Erzen*. Die Erze, insbesondere solche, welche V u. Ur enthalten, werden in Ggw. eines sauren Mittels mit der Lsg. eines Alkalimetallnitrats behandelt, worauf man die Fl. von dem Rückstand trennt, aus der ersteren andere Metalle als V u. Ur abscheidet u. das Filtrat mit einem Alkalimetallhydrat behandelt, um das Ur auszufällen. Nach Abtrennung des Nd. wird die übrige Fl. mit einem Metallsalz versetzt, von dem dabei ausfallenden Vanadat getrennt u. zum Auslaugen frischer Erze benutzt. (A P. 1471514 vom 13/2. 1920, ausg. 23/10. 1923.) OELKER.

A. A. Lockwood, London, *Behandlung von Erzen*. Durch magnet. Scheidung erhaltene Konzentrate von Sn-Erzen, welche magnet. sind oder in denen gewisse

Bestandteile durch Rösten magnet. gemacht sind, werden, bevor sie einer zweiten magnet. Scheidung unterworfen werden, mit einem nicht magnet. Material, wie z. B. Sand, gemischt, dessen Teilchen hinsichtlich ihrer Größe von den Teilchen der nicht magnet. Bestandteile des Konzentrats verschieden sind, u. das nach der magnet. Scheidung von dem Rückstand durch Sieben getrennt wird. Das Verf. bezweckt eine Erleichterung der Erzkonz. (E. P. 205122 vom 12/4. 1922, ausg. 8/11. 1923) OELKER.

International Process & Engineering Corporation, New York, Behandlung von Erzen. Um aus Erzen u. dgl., welche Pb, Zn, Cu, Ag, Au oder andere Metalle enthalten, vor der Weiterbehandlung unerwünschte kohlenstoffhaltige Substanzen zu entfernen, behandelt man die Erze mit Lösungsm., wie Petroleum, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff o. dgl., oder man unterwirft sie der Dest. oder einem direkten Verbrennungsprozeß. — Die ausgeschiedenen kohlenstoffhaltigen Prodd. können wiedergewonnen u. für Beheizungs Zwecke bei der Weiterbehandlung der Erze nutzbar gemacht werden. (E. P. 205269 vom 15/8. 1922, ausg. 8/11. 1923.) OEL.

P. Gredt, Luxemburg, Anreicherung von Eisenerzen. Die Erze werden zwecks Trennung von Metallverb. u. Gangart gemahlen u. dann auf nassem Wege oder magnet. geschieden. CaCO₃ enthaltende Erze werden geglüht, verschlackt, gemahlen u. dem Windsichtungsverf. unterworfen. (E. P. 206509 vom 1/11. 1923, Auszug veröff. 31/12. 1923. Prior. 4/11. 1922.) KÜHLING.

W. W. Tullis, Claremont, und Minerals Separation, Ltd., London, Anreicherung oxydischer Eisenerze. Die Erze werden zunächst auf mindestens 500° erhitzt, um vorhandene Hydroxyde in Oxyde zu verwandeln, abgeschreckt u. sehr fein gemahlen. Dann werden sie unter Zusatz von Öl-, Stearin-, Palmitinsäure o. dgl. dem Schaumschwimmverf. unterworfen, wobei die metallhaltigen Teile in den Schaum übergehen, während die Gangart zurückbleibt. Bei Verwendung weichen W. setzt man zweckmäßig dem Schwimmbade etwas Wasserglas, bei hartem W. etwas H₂SO₄ zu. Es kann sich auch empfehlen, zunächst in saurer Lsg. u. dann unter Zusatz von Wasserglas zu arbeiten. Nach Befreiung des Schaumes vom W. wird das Gut gesintert oder unter Zusatz von Bindemitteln zu Briquets geformt u. dann geschmolzen. (E. P. 206565 vom 3/8. 1922, ausg. 6/12. 1923.) KÜHLING.

Ervin W. Mo Cullough, Indianapolis, und Roger E. Wilson, Minneapolis, übert. an: Peter C. Reilly, Indianapolis, Schaumschwimmverfahren. Als Schaummittel werden über 700° sd. Kohlenteerdestillate u. ein Lösungsm. für diese verwendet. (A. P. 1476530 vom 14/12. 1920, ausg. 4/12. 1923.) KÜHLING.

A. L. Stillman, Plainfield, N. J., Brikkettieren und Agglomerieren von pulverförmigen Substanzen. Die betreffenden Substanzen, wie z. B. feinpulverige Erze, Flugstaub, Phosphaterde u. dgl., werden mit solchen Mitteln, z. B. Säuren oder Salzen, gemischt, welche geeignet sind, mit jenen Substanzen ein Bindemittel zu erzeugen, worauf das Gemisch noch während der B. des Bindemittels gepreßt u. aus der Presse entfernt wird, bevor die B. des Bindemittels vollendet ist. — Bei Verwendung von Flugstaub, welcher wenigstens 10% FeO enthalten soll, setzt man z. B. HCl, H₂SO₄ oder MgCl₂ zu, durch deren Wrkg. das FeO in Fe₂O₃ übergeführt wird, das dann als Bindemittel wirkt. — Es können bei diesem Verf. selbstverständlich auch andere Bindemittel, wie Teer, Pech, Asphalt, mitverwendet werden. (E. P. 205063 vom 18/9. 1923, Auszug veröff. 28/11. 1923. Prior. 3/10. 1922.) OELKER.

C. Giesecke, Bad-Harzburg, Brikkettieren von Erzen, Gichtstaub, Kiesabbränden u. dgl. mit feinem Brennstoff. (Schwed. P. 53749 vom 31/12. 1920. D. Prior. vom 20/12. 1917. — C. 1922. II. 384.) OELKER.

Frederick D. S. Robertson, Toronto, übert. an: The Toronto Power Company, Ltd., Toronto, Ontario, Canada, Reduktion von sulfidischen Erzen. Die

Erze werden in einem Strom eines reduzierend wirkenden Gases auf eine Temp. erhitzt, welche unter dem F. des zu gewinnenden Metalles liegt, aber hoch genug ist, um S, As u. dgl. zu verflüchtigen. Die Dämpfe, welche den Überschuß des reduzierenden Gases enthalten, werden von den verflüchtigten Stoffen befreit u. dann von neuem zur Reduktion der Erze benutzt. Das Metall wird hierbei in unoxydiertem Zustand erhalten. (Can. P. 230596 vom 21/10. 1919, ausg. 24/4. 1923.) OELKER.

Daniel Werner Berlin, Schweden, *Reduktion von Metalloxyden*. (F. P. 562719 vom 26/2. 1923, ausg. 17/11. 1923. Schwed. Prior. 13/6. 1922. — C. 1923. IV. 108.) KÜHLING.

The Grasselli Chemical Company, V. St. A., *Metallsulfide*. (F. P. 562599 vom 30/1. 1923, ausg. 14/11. 1923. — C. 1923. IV. 454. [HOWARD u. ALVORD].) KA.

Charles H. Schuh, Brooklyn, N. Y., *Zur elektrolytischen Raffinierung von Metallen dienende Kathode*, welche zwei Hauptniederschlagsflächen besitzt u. an den peripheren Rändern mit einem nichtleitenden Material ausgestattet ist, das mit den Niederschlagsflächen in gleicher Ebene liegt. (A. P. 1470883 vom 22/11. 1922, ausg. 16/10. 1923.) OELKER.

Stanley B. Mathewson und Walter K. Jamison, übert. an: Walter K. Jamison, Stanley B. Mathewson, Howard F. Marston und Lecar Carbon Company, Springfield, Ohio, *Mittel zum Kohlen von Metallen*, welches aus einem festen kohlenstoffhaltigen Material u. einer flüchtigen Substanz besteht, welche letztere als Überträger des C in das Metall dient. (A. P. 1471563 vom 3/4. 1922, ausg. 23/10. 1923.) OELKER.

Takeo Miyaguchi, Tokyofu, Japan, *Zementation von Eisen- und Stahloberflächen mit Bor*. Man bedeckt die zu zementierenden Flächen der Fe- oder Stahlgegenstände mit einer Mischung von Kohlenpulver u. B₂O₃ u. erhitzt sie dann in einer reduzierenden Atmosphäre. (A. P. 1472850 vom 19/10. 1921, ausg. 6/11. 1923.) OELKER.

Takeo Miyaguchi, Tokyofu, *Zementation von Eisen- und Stahloberflächen mit Bor*. Man bringt die Fe- oder Stahlgegenstände in einen geschlossenen Ofen, bedeckt die zu zementierenden Flächen mit einer, fein gepulvertes B enthaltenden Substanz, schützt die übrigen Teile durch Fe-Pulver, Ton u. dgl. u. erhitzt dann die Gegenstände in Ggw. von Cl-Gas auf 800—900°. (A. P. 1472851 vom 19/10. 1921, ausg. 6/11. 1923.) OELKER.

P. R. Kuehnrich, Sheffield, *Härtungsverfahren*. Um Gegenstände aus Fe u. Stahl zu härten, bringt man sie in ein Salzschnmelzbad, das zu 95% aus BaCl₂ oder einer Mischung von BaCl₂ u. CaCl₂ u. zu etwa 5% aus einer Mischung von Calciumborat, K₂CO₃, Fe(CN)₆K₄ oder KCN in etwa gleichem Mengenverhältnis zusammengesetzt ist. Das Schmelzbad wird vorzugsweise auf elektr. Wege erhitzt. (E. P. 204759 vom 1/7. 1922, ausg. 1/11. 1923.) OELKER.

Maschinenfabrik Esslingen, Esslingen a. N., *Verhinderung der Garschaumgraphitbildung bei der Herstellung siliciumhaltiger Eisengußlegierungen*. (Dän. P. 31216 vom 14/3. 1921, ausg. 5/2. 1923. D. Priorr. 19/11. 1917 u. 3/9. 1918. — C. 1923. II. 400. 1922. II. 871.) OELKER.

Stefanus Johannes Verinaes, Delft, Niederlande, übert. an: Syndicaat „Electro-Staal“, Haag, *Herstellung von Eisen aus seinen Erzen*. (A. P. 1472860 vom 26/4. 1920, ausg. 6/11. 1923. — C. 1922. IV. 547.) OELKER.

William C. Klein, Allentown, Pa., *Herstellung von Stahl oder Halbstaahl für Wagenräder*. Stahlabfälle werden geschmolzen, die Schmelze im elektr. Ofen raffiniert, mit einem die Härte u. Zähigkeit erhöhenden Legierungsmetall vermischt u. in Formen gegossen. (A. P. 1473480 vom 19/10. 1921, ausg. 6/11. 1923.) OE.

O. Dony und X. de Spirlet, Brüssel, Herstellung von Eisen und Stahl unter gleichzeitiger Gewinnung von Kohlensäure. Fein gepulverte Fe-Erze werden mit in fein verteiltem Zustande befindlichen Kohlenstoffträgern gemischt, ohne Zusatz von W. oder Bindemitteln zu Briketts gepreßt u. dann in luftdichten Retorten auf eine Temp. von 700–800° erhitzt, wodurch harte Metallkörper erhalten werden, welche im Hochofen verarbeitet werden können. Wenn man in der Retorte über die Briketts eine Schicht von Fe₂O₃ bringt, so entwickeln sich beim Erhitzen Gase, die prakt. reine CO₂ enthalten. Man reinigt diese Gase, indem man sie in eine Fe₂O₃ enthaltende Retorte u. aus dieser in einen Wäscher leitet, welcher NaHCO₃, Kalkstein u. dgl. enthält. (E. P. 205150 vom 28/6. 1922, ausg. 8/11. 1923.) OELKER.

Nitrogen Corporation, V. St. A., Herstellung von Stahl unter Gewinnung von Stickstoffverbindungen. Gußeisen wird in einer Bessemerbirne geschmolzen u. mit Luft verblasen, bis der gesamte Gehalt an Si oder dessen Hauptmenge verflüchtigt ist. Die Birne wird dann durch eine Haube geschlossen, welche mit einer Rohrleitung verbunden ist, die zu einer skrubberartigen Kühlvorr. führt. Nun wird an Stelle der Luft reiner N₂ oder CO- u. CO₂-freies bzw. -armes Wassergas eingeblasen, im ersteren Fall unter gleichzeitiger Zuführung von geschmolzenem metall. Na. Hierbei wird der gesamte oder die Hauptmenge des Gehalts an S, P u. C in Form flüchtiger Verbb. entfernt, welche in der Vorlage aufgefangen werden. Die entweichenden C-Verbb. sind Abkömmlinge der CNH, aus ihnen wird in üblicher Weise NH₃ oder Nitrate gewonnen. Das gereinigte Gußeisen wird auf Stahl verarbeitet. (F. P. 563031 vom 3/3. 1923, ausg. 24/11. 1923.) KÜHLING.

Carbonex Limited, England, Härten von Eisen und Stahl. Als Mittel zum Härten von Fe u. Stahl werden vergorene Exkrementa von Pflanzenfressern verwendet, welche vor oder nach ihrer Vergärung mit gepulverter pflanzlicher oder tier. Kohle u. BaCO₃ vermischt worden sind, u. denen nach der Vergärung zweckmäßige Koks, BaCO₃, Graphit u. eine Lsg. von K₂CO₃ zugesetzt wird. (F. P. 562784 vom 28/2. 1923, ausg. 19/11. 1923. E. Prior. 22/11. 1922.) KÜHLING.

Philip Alexander Mackay, London, Behandlung sulfidischer, Blei und Zink enthaltender Erze. (A. P. 1473193 vom 23/8. 1920, ausg. 6/11. 1923. — C. 1921. IV. 1321.) OELKER.

André Minne, Frankreich, Gewinnung von Kupfer und Metalloxyden aus Abfällen. Messing-, Bronze- oder Abfälle anderer Metallegierungen, welche neben Cu geringere Mengen von Metallen, wie Zn, Sn, Al o. dgl. enthalten, die unter lebhafter Wärmeentw. verbrennen, werden auf eine Temp. erhitzt, bei der sich diese Metalle oxydieren, u. dann Luft oder O₂ eingeleitet. Die hierbei auftretende Wärmeentw. ist beim Messing u. den meisten Bronzen ausreichend, um das vorhandene Cu zu schmelzen, das dann abgezogen wird. Ist das nicht der Fall, so wird eine ausreichende Menge Messing, Zn oder Al zugefügt. Die Oxydation wird in einer Bessemerbirne ausgeführt, diese ist mit einer Auffangvorr. für die entweichenden Oxyddämpfe u. einem Schornstein oder Ventilator verbunden. (F. P. 560182 vom 23/3. 1922, ausg. 29/9. 1923.) KÜHLING.

Frederic M. Becket, Niagara Falls, übert. an: Electrometallurgical Company, Niagara Falls, Legierung aus Magnesium, Silicium u. Mangan. Si u. Mg sind in äquimolekularen Mengenverhältnissen vorhanden; der Gehalt an Mn im Verhältnis zum Si ist dagegen geringer, als den molekularen Verhältnissen entspricht. (A. P. 1461643 vom 22/11. 1920, ausg. 10/7. 1933.) KAUSCH.

Alvah W. Clement, East Cleveland, Ohio, übert. an: The Cleveland Brass Manufacturing Company, Cleveland, Ohio, Säurebeständige Legierung, welche im wesentlichen aus Ni, Co, Cr u. Fe zusammengesetzt ist. Der Gehalt an Ni u. Co soll zusammen 50% nicht übersteigen; der Gehalt an Cr soll beträchtlich, aber

nicht größer als 15% sein. Auch Mo kann bis zu 10% vorhanden sein. (A. P. 1473208 vom 17/12. 1917, ausg. 6/11. 1923.) OELKER.

R. A. Hadfield, Westminster, *Eisen- und Stahllegierungen*. Eine Schmelze von reinem geschmolzenen Fe oder Stahl wird in einem bas. elektr. Ofen, der während des Prozesses verschlossen gehalten wird, mit einem Desoxydationsmittel, wie Ferrosilicium, u. einem schlackenbildenden Material längere Zeit erhitzt. Danach wird die Schlacke entfernt, nochmals ein Desoxydationsmittel zugesetzt, welches geeignet ist, eine reduzierende u. raffinierende Schlacke zu bilden, u. weiter erhitzt, bis die Schmelze in bezug auf S u. P den gewünschten Reinheitsgrad zeigt. Dieser reinen Schmelze werden dann je nach der gewünschten Zus. Legierungsmetalle, wie Ferrochrom, Ni etc. zugesetzt. (E. P. 204110 vom 19/6. 1922, ausg. 18/10. 1923.) OELKER.

J. M. Skelley und Continuous Reaction Company, Ltd., London, *Legierungen*, welche außer Fe 12—24% Cr, 0,4—3% Mo, 0,85% oder weniger C u. 1,3% oder weniger Si enthalten. Der Prozentsatz an C hängt von dem Gehalt an Cr u. Mo ab u. steigert sich mit diesem. — Die Legierungen eignen sich besonders zur Herst. von Gegenständen, welche verschiedenen atmosphär. Einflüssen ausgesetzt werden. (E. P. 205125 vom 6/5. 1922, ausg. 8/11. 1923.) OELKER.

William Robert Saltrick, England, *Legierungen*. Legierungen des Fe mit Cr, W, Mo, V oder Mn werden von vorhandenem C befreit, indem sie in geschmolzenem Zustande, zweckmäßig in einer Bessemerbirne mit einem Gasstrom behandelt werden, welcher gebundenen O₂, aber keinen oder nur geringe Mengen N₂ enthält. Geeignet sind Dampf, CO₂, ein Gemisch von beiden, bei niederen Temp. bereitetes Wassergas o. dgl. Der Gasstrom kann auch H₂ enthalten. Es ist zweckmäßig, Legierungen diesem Verf. zu unterwerfen, welche nur geringe Mengen C enthalten. Diese erhält man, wenn man die Ausgangsstoffe (Erze) mit einem C-freien oder -armen Reduktionsmittel, Si oder einer Si-Verb. behandelt. Als Flußmittel können angewendet werden CaO, Haloidsalze o. dgl. Der Gehalt an Si wird vor oder nach der Gasbehandlung mittels reduzierbarer Metalloxyde entfernt. (F. P. 562351 vom 17/2. 1923, ausg. 9/11. 1923, E. Prior. 18/2. 1922.) KÜHLING.

William Robert Saltrick, England, *Legierungen*. Zwecks Herst. C-freier oder -armer Legierungen des Fe mit hochschmelzenden Metallen, wie Cr, W, Mo u. V, werden geeignete Erze, wie Chromit, oder Mischungen in gepulvertem Zustande mit einem Flußmittel wie CaO u. einem C-freien oder -armen Si enthaltenden Reduktionsmittel, Si selbst, Ferrosilicium von hohem Si-Gehalt, gegebenenfalls unter Zusatz eines B-haltigen Stoffes, wie Colemanit u. von CaC₂ o. dgl. geschmolzen. Die hierbei entstehende Legierung wird von stets vorhandenem Si u. anderen unerwünschten Beimengungen, wie Schwefel u. P durch Blasen mit einem O-haltigen Gas, CO₂, Dampf o. dgl., gegebenenfalls unter Mitverwendung geringer Mengen von H₂ u. von Halogensalzen des Ca befreit. (F. P. 562941 vom 17/2. 1923, ausg. 22/11. 1923. E. Prior. 18/2. 1922.) KÜHLING.

Compagnie de Produits Chimiques et Electro-Métallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Legierungen*, bestehend aus Al, Si u. Co. Der Zusatz von wenigstens 0,1% Co bewirkt wesentlich verbesserte Gleichmäßigkeit der Legierung. Krystalle sind auf Bruchflächen mit bloßem Auge nicht zu erkennen. Dem schädlichen Einfluß von vorhandenem Fe wirkt das Co entgegen. (F. P. 559246 vom 29/11. 1922, ausg. 12/9. 1923. A. Prior. 31/3. 1922.) KÜHLING.

W. Bennett, Wellington, Neu-Seeland, *Legierungen*. (E. P. 204977 vom 21/12. 1922, ausg. 1/11. 1923. — C. 1923. II. 905.) OELKER.

André Geyer, Frankreich, *Aluminiumlegierungen*. (F. P. 563119 vom 2/5. 1922, ausg. 27/11. 1923. — C. 1923. IV. 327.) KÜHLING.

Artur Grönqvist, Dänemark, *Überzüge auf Metallen*. Um die Schuppenb. von Metallen, wie Fe, Stahl, Ni, Co, Cu oder ihren Legierungen beim Erhitzen auf hohe Temp. zu verhindern, werden die Metalle, zweckmäßig in der Druckatm. eines reduzierenden Gases innerhalb einer Mischung von gepulvertem Mg u. MgO erhitzt, wobei sich das Mg mit dem zu bedeckenden Metall legiert u. sich eine hitzebeständige Schutzschicht von MgO bildet. (F. P. 560274 vom 21/11. 1922, ausg. 2/10. 1923.) KÜHLING.

Abraham Baewskin, Chicago, Ill., *Schweiß- oder Lötmetall*, welches aus 7 Teilen Zinkphosphid, 3 $\frac{1}{2}$ Teilen ZnO, 14 Teilen NaHCO₃, 10 $\frac{1}{2}$ Teilen H₃BO₃ u. 10–20 Teilen Vaseline zusammengesetzt ist. (A. P. 1472781 vom 17/2. 1923, ausg. 6/11. 1923.) OELKER.

Umberto Donini, Frankreich, *Lötmetall für Aluminium*. Sn, Cu u. Al werden, z. B. im Verhältnis 50–60 : 5–15 : 25–40 Teilen zusammenschmolzen, die Schmelze mit z. B. 15–25 gepulvertem Si vermischt u. zu Stäben gegossen. (F. P. 536788 vom 6/12. 1920, ausg. 9/5. 1922. It. Prior. 2/8. 1920.) KÜHLING.

Jean Herbert Louis de Bats, V. St. A., *Verlöten von Stählen verschiedener Härte*. Aus dem weniger harten, aber bruchfesteren Stahl wird in der Längsrichtung ein Teil ausgeschnitten, die Schnittflächen geglättet, mit einem die Verb. vermittelnden anderem Metall, z. B. Cu, zweckmäßig in Pulverform u. einem geeigneten Flußmittel belegt, das Stück bis zum Verschmelzen des Stahls mit dem zweiten Metall erhitzt, in eine Form gebracht, welche einen dem Ausschnitt entsprechenden Hohlraum besitzt, u. der härtere Stahl, z. B. Schnellstahl, in diesen Hohlraum eingegossen. (F. P. 558195 vom 2/11. 1922, ausg. 23/8. 1923.) KÜ.

Société Renard et Cie., Frankreich, *Vernickeln von Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die zu vernickelnden Gegenstände werden sorgfältig geglättet, mit h. KHO-Lsg., dann mit sd. reinem W. u. schließlich mit einer wss. Lsg. gewaschen, welche auf 10 l W. 1 kg Ammoniakalaun u. 200 g SnCl₄ enthält. Die so gereinigten Gegenstände werden dann in der für andere Metalle üblichen Weise galvanoplast. vernickelt. (F. P. 563194 vom 19/5. 1922, ausg. 28/11. 1923.) KÜ.

Société Renard et Cie., Frankreich, *Verkupferung*. Zwecks galvanoplast. Verkupferung werden die zu verkupfernden metall. oder nicht metall. (dann in üblicher Weise leitend gemachten) Gegenstände als Kathoden in einer Elektrolysezelle verwendet, deren Elektrolyt aus einer wss. Lsg. besteht, welche HF, Ammoniakalaun, ein Sn-Salz, ein Ni-Salz, ZnSO₄ u. CuSO₄ enthält. Der gebildete Überzug zeigt die Farbe des Cu u. verleiht den Gegenständen die Widerstandsfähigkeit von aus reinem Cu bestehenden MM. (F. P. 563195 vom 19/5. 1922, ausg. 28/11. 1923.) KÜHLING.

Glen Lenardo Williams, Detroit, Michigan, übert. an: **The Rex Products & Manufacturing Company**, Detroit, *Rostentfernungsmittel*. (Can. P. 230267 vom 31/3. 1922, ausg. 10/4. 1923. — C. 1923. IV. 151.) KAUSCH.

IX. Organische Präparate.

Elektrizitätswerk Lonza (Erfinder: **Heinrich Danneel** und **Emil Lüscher**), Basel, Schweiz, *Halbarmachung von Metaldehyd für höhere Temperaturen*. (Schwed. P. 53383 vom 16/12. 1922, ausg. 10/1. 1923. Prior. 3/4. 1921. — C. 1923. IV. 590 [DANNEEL, LÜSCHER u. Elektrizitätswerk Lonza].) SCHOTTLÄNDER.

Ernst Heinrich Zollinger, gen. **Ernst Zollinger-Jenny**, Schweiz, *Verfahren zum Verestern organischer Säuren*. (F. P. P. 532666 u. 532667 vom 24/3. 1921, ausg. 9/2. 1922. Schwz. Prior. 8/1. 1917 u. 29/11. 1919, E. Prior. 8/1. 1918. — C. 1923. II. 1247. IV. 616.) FRANZ.

The Silica Gel Corporation, Baltimore, V. St. A., *Trennen nichtwässriger*

Lösungen von den gelösten Stoffen. (Schwz P. 100699 vom 23/2. 1922, ausg. 16/8. 1923. A. Prior. 25/2. 1921. — C. 1923. II. 989.) KAUSCH.

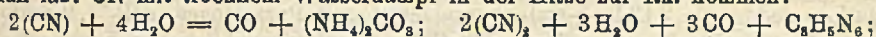
Hermann Plauson, Hamburg, *Hexamethylenetetramin*. (Schwed. P. 53524 vom 26/3. 1921, ausg. 24/1. 1923. D. Prior. 9/9. 1919. — C. 1923. IV. 665.) SCH.

Deutsche Gold- & Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., *Entwickeln von Blausäure aus Cyaniden* oder solche enthaltenden Salzgemischen mittels Säuren, dad. gek., daß zur Zers. HNO₃ verwendet wird, wobei im Falle der Verarbeitung von Erdalkalisalze enthaltenden Salzgemischen, wie solche z. B. durch Umschmelzen von Kalkstickstoff mit Chloralkalien entstehen, die Rückstandslaugen in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Alkalisalzen, deren Säuren mit Erdalkalien wl. oder schwerl. Verbb. liefern, von Erdalkalien befreit werden können. (D. B. P. 386396 Kl. 12k vom 22/11. 1921, ausg. 8/12. 1923.) KAUSCH.

Food von Bichowsky, Glendale, Calif., *Synthetische Herstellung von Alkylcyaniden*. Man erhitzt ein Nitrid mit einem Carbid u. Na₂CO₃ derart, daß ein Verlust an N₂ vermieden u. NaCN erzeugt wird. (A. P. 1472403 vom 1/6. 1921, ausg. 30/10. 1923.) KAUSCH.

Horace Freeman, Vancouver, Canada, *Cyanverbindung*. Man erhitzt ein Gemisch von NaCl u. Calciumcyanamid mit Kohle hoch u. kühlt dann rasch ab. Bei Anwendung von genügenden Mengen an NaCl u. Calciumcyanamid bildet sich ein Ca(CN)₂ enthaltendes Prod. (Can. P. 229767 vom 6/6. 1922, ausg. 27/3. 1923.) KA.

Orlando Orlandi, Italien, *Ammoniumcarbonat, Cyanuramid und Dicyandiamid*. Man läßt CN mit trockenem Wasserdampf in der Hitze zur Rk. kommen:



(F. P. 563101 vom 6/3. 1933, ausg. 27/11. 1923. It. Prior. 13/1. 1923.) KAUSCH.

William M. Dehn, Seattle, Wash., *Ammoniumpikramat*. Man läßt auf Pikrinsäure eine wss. NH₃-Lsg. einwirken, deren Menge zur vollkommenen Neutralisation der Pikrinsäure nicht ausreicht, u. behandelt das Rk.-Prod. alsdann mit einer wss. Lsg. von (NH₄)₂S. (A. P. 1472791 vom 9/1. 1920, ausg. 6/11. 1923.) OELKER.

J. Schindelmeyer, Dorpat, Esthland, *Borneol, Isoborneol*. Man vermischt die Fettsäureester des Borneols oder Isoborneols (Bornylacetat) mit festem trockenem NaOH, versetzt mit h. W. u. hält die Temp. auf 100°. (E. P. 204662 vom 6/4. 1923, ausg. 25/10. 1923.) FRANZ.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

International Takamine Ferment Co., New York, *Entschlichten und Entgummieren von Geweben, Garnen usw.* (Vgl. F. P. 554675; C. 1923. IV. 666.) Man behandelt die Faserstoffe mit einem Bade, das proteolyt. oder diastat. Enzyme enthält. Die Enzyme werden durch wss. Extraktion von Kulturen von Aspergillum, Penicillium oder Mucor u. besonders von Eurotium Oryzae gewonnen. Man züchtet die Sporen auf geschrotetem Getreide, das vom größten Teil der stärkehaltigen Stoffe befreit ist, u. setzt als Nahrungsmittel Glucose, Peptone, Na₂HPO₄, NaCl, Mg-Salze zu. Der Extrakt kann direkt oder nach vorheriger Sterilisation durch Hitze oder Zusatz von antisept. wirkenden Stoffen benutzt werden. (E. P. 205587 vom 24/7. 1922, ausg. 15/11. 1923.) FRANZ.

René Clavel, Augst-Basel, Schweiz, *Färben von Celluloseacetat*. Man erzeugt auf Kunstfäden, Filmen usw. aus Celluloseacetat Entwickelfarben oder Eisfarben zwischen 75 u. 100°. Man behandelt Celluloseacetatseide mit einer Lsg. von Dianisidinchlorhydrat u. Na-Acetat u. erhitzt auf 75—95°, nach dem Waschen mit k. W. wird diazotiert u. dann h. mit 2,3-Oxynaphthoesäure usw. entwickelt. Man kann den Base- oder Entwicklerbädern leicht hydrolysierbare Salze starker Basen,

MgCl₂, NH₄Cl, ZnCl₂ u. Schutzkolloide Gelatine, Bastseife, Salze sulfonierter Fettsäuren usw. zusetzen. (E. P. 204179 vom 28/7. 1922, ausg. 18/10. 1923.) FRANZ.

J. B. Geigy, A. G. und Karl Lüttin, Basel, Schweiz, *Farbstofflösungen zum Färben und Drucken von Geweben usw.* Man löst einen Farbstoff in einer wss. Lsg. von Eg. u. einer Chloressigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure oder Oxalsäure oder einer Mischung dieser Säuren. Die Lsgg. dienen zum Färben von Wolle, Baumwolle, Papier, Stroh, Leder, Holz, Federn, Pelzen, Haaren usw. in der Kälte. Zum Drucken setzt man Verdickungsmittel zu. (E. P. 205166 vom 7/7. 1922, ausg. 8/11. 1923. D. Prior. 29/7. 1921. Zus. zu E. P. 183813; C. 1922. IV. 1087. Schwz. P. P. 100154 vom 13/6. 1922, ausg. 2/7. 1923, 100613, 100614, 100615, 100616 vom 13/6. 1922, ausg. 1/8. 1923. D. Prior. 29/7. 1921.) FRANZ.

Allgemeines Deutsches Metallwerk G. m. b. H., Berlin-Oberschöneweide, *Druckwalze.* (D. R. P. 373131 Kl. 151 vom 21/9. 1921, ausg. 3/4. 1923. — C. 1923. IV. 719.) KÜHLING.

Filip Tharaldsen, Norwegen, *Zinkweiß und andere Metalloxyde* werden durch Behandeln der Metalle oder ihrer Legierungen in festem oder dampfförmigem Zustande mit fl. W. oder Wasserdampf erhalten. Z. B. wird Zn verdampft u. mit Wasserdampf behandelt, wobei sich Zinkweiß am Boden des Behälters sammelt, während H₂ entweicht u. zwecks geeigneter Verwendung aufgefangen wird. (F. P. 562874 vom 26/4. 1922, ausg. 21/11. 1923.) KÜHLING.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Monoazofarbstoffe.* Man vereinigt die Diazoverb. von *m*-Aminobenzaldehyd oder seinen Substitutionsprodd., wie 2 Chlor-5-aminobenzaldehyd, mit Pyrazolonen, z. B. 1,4'-Sulfo-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, 1,2'-Chlor-5'-sulfo-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1,5'-Sulfo-3'-carboxy-2'-oxyphenyl-3-methylpyrazon. An Stelle des *m*-Aminobenzaldehyds kann man auch das Oxim, Hydrazon oder Aldazin benutzen. Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade in gleichmäßigen licht-, alkali- u. waschechten grünstichig gelben Tönen an. (E. P. 205503 vom 12/10. 1923, Auszug veröff. 12/12. 1923. Prior. 12/10. 1922.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Benzanthronküpenfarbstoffe.* Man kondensiert Benzanthron oder seine in 1¹-Stellung nicht substituierten Derivv. mit einem arom. Säurechlorid in Ggw. eines Katalysators oder kondensierend wirkenden Mittels. Das durch Kondensation von Benzanthron mit Benzoylchlorid in Ggw. von AlCl₃ mit oder ohne Zusatz von ZnCl₂ erhaltliche Prod. ist wahrscheinlich 3,4,8,9-Dibenzopyren-5,10-chinon. An Stelle des Benzanthrone kann man α -Oxybenzanthron, Benzanthronechinolin, anstatt des Benzoylchlorids Chlorbenzoylchlorid, Nitrobenzoylchlorid verwenden. Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe gelb bis orange. (E. P. 205502 vom 12/10. 1923, Auszug veröff. 12/12. 1923. Prior. 12/10. 1922.) FRANZ.

Chemische Fabrik Bohner A.-G. Pratteln, Pratteln (Schweiz), *Acridinfarbstoffe.* Man kocht 2,7-Dimethyl-3,6-diamino-10-methylacridinsumchlorid mit starker Ameisensäure, gegebenenfalls in Ggw. von Na-Formiat. Der erhaltene Farbstoff, l. in H₂SO₄ mit grügelber Farbe u. blaugrüner Fluorescenz, färbt tannierte Baumwolle in goldgelben Tönen, die echter sind als die des Ausgangsstoffs. (Schwz. P. 100188 vom 13/4. 1922, ausg. 2/7. 1923.) FRANZ.

Aktiengesellschaft der Anilinfarben- und Chemikalienfabrik, Zgierz, und Karol Dzięwoński, Krakau, Polen. *Darstellung eines Küpenfarbstoffes*, dad. gek., daß man die durch Einw. von H₂SO₄ auf Dekacyklen erhaltliche Sulfonsäure mit Ätzalkalien verschmilzt. — Der Farbstoff färbt Baumwolle u. andere Fasern aus der Hydrosulfitküpe oder Na₂S-Lsg. in olivgrünen Tönen, die durch Nachbehandeln mit K₂Cr₂O₇ oder anderen Oxydationsmitteln in eine tiefschwarze Färbung übergehen. (D. R. P. 385956 Kl. 22e vom 16/7. 1921, ausg. 27/11. 1923.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zur Überführung von Küpferfarbstoffen der Anthrachinonreihe in besonders fein verteilte Form. Die in wss. Fl. suspendierten Hydroverbb. der Farbstoffe werden in Ggw. von aussalzend wirkenden Körpern, NaCl, Na₂SO₄, KNO₃, NaOH usw. oxydiert. Die Hydroverbb. gehen von ihrer festen Form direkt in die feste Form des Farbstoffs über, worauf das erhaltene Prod. mechan. zerkleinert werden kann. (Schwz. P. 98313 vom 12/6. 1922, ausg. 2/7. 1923.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, Indigoide Farbstoffe. Die durch Kondensation von α -Derivv. des Naphthisatins mit α -Naphthol oder α -Anthrol oder ihren Derivv. mit einer freien o-Stellung zur OH-Gruppe erhältlich indigoide Farbstoffe werden mit Sulfurylchlorid gegebenenfalls in Ggw. indifferenten Lösungsm., Chlorbenzol, chloriert, das Chlor tritt in den Naphthol- oder Anthrolrest, die chlosubstituierten Farbstoffe färben in tieferen u. koch-echteren Tönen als die nichthalogениerten Farbstoffe. Der durch Einw. von Sulfurylchlorid auf das aus β -Naphthisatin- α -chlorid u. α -Anthrol erhaltliche Prod. in Chlorbenzol entstehende Farbstoff färbt die Faser aus der Küpe in blauschwarzen Tönen. (E. P. 205790 vom 2/8. 1923, Auszug veröff. 12/12. 1923. Prior. 19/10. 1922.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., übert. von: Richard Herz, Frankfurt a. M. und Hans Balhorn, Höchst a. M., Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe. Man kondensiert p-Arylchinone der Benzol- oder Naphthalinreihe oder ihre Halogenderivv. mit o-Aminoarylmecaptanen oder ihren Äquivalenten. Oder man oxydiert p-Hydrochinone mit o-Aminoarylmecaptanen. An Stelle der o-Aminoarylmecaptane kann man o-Aminoarylthiosulfonsäuren, o,o-Diaminodiarlyldisulfide, o,o-Dinitrodiaaryl-disulfide, oder die Einwirkungsprod. von S₂Cl₂ auf primäre aromat. Amine, oder die hieraus durch Einw. von W. u. Alkali erhaltlichen Verbb. verwenden. Chloranil liefert bei der Kondensation mit o-Aminothiophenol in W., A. oder Eg. einen Farbstoff, der Wolle aus der Hydrosulfatküpe in echten rötlich- bis violettbraunen Tönen färbt. — Die so erhaltenen Farbstoffe liefern beim Erwärmen mit Alkalipolysulfiden Farbstoffe, die Baumwolle aus Na₂S-Lsg. oder aus der Küpe in echten Tönen anfärben. (E. P. 204108 vom 19/6. 1922, ausg. 18/10. 1923. A. P. 1452805 vom 25/7. 1922, ausg. 24/4. 1923.) FRANZ.

British Dyestuffs Corporation, London, und H. H. Hodgson, Bradford, Dihalogensfluoranfarbstoffe. Man kondensiert m-Chlorphenol mit Phthalsäureanhydrid in Ggw. von konz. oder rauchender H₂SO₄ oder SO₂HCl. (E. P. 205254 vom 29/7. 1922, ausg. 8/11. 1923.) FRANZ.

Louis Finet, Aube, Frankreich, Färbeapparat für Versuchslaboratorien. Auf der einen Hälfte eines Metallsockels ist ein Elektromotor, auf der anderen eine Pumpe mit darüber befindlichem Färbebehälter angeordnet. Dieser enthält ein siebförmig durchlöcheretes Gefäß, das zur Aufnahme des Färbegutes dient, am Boden des Behälters befinden sich elektr. Heizkörper zum Heizen des Bades; die Pumpe dient zum Einbringen der Fl. in den Behälter. Der Elektromotor dient zum Antreiben der Pumpe u. zur Erzeugung des Heizstromes für das Färbebad; die hierzu nötigen Schalter u. Widerstände sind im Sockel untergebracht. (E. P. 554540 vom 28/7. 1922, ausg. 12/6. 1923.) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

John Andrew Daly, New Rochelle, übert. an: Gold Sealed Denture Process Co., New York, Überziehen von Hartkautschuk mit Metallen. Man erweicht die Oberfläche des Hartkautschuks mit chem. Mitteln u. schlägt auf die erweichte Oberfläche Metalle nieder. (A. P. 1472244 vom 1/5. 1922, ausg. 30/10. 1923.) FR.

Plantation Rubber Manufacturing Co., Ltd. und M. M. Dessau, London, Bedrucken und Verzieren von Kautschuk. Man überzieht raue Rohkautschuschichten mit einer lichtempfindlichen photograph. Schicht; nach dem Kopieren des Negativs, Entwickeln u. Fixieren überzieht man das Bild mit einer dünnen durchsichtigen Schicht von Latex u. vulkanisiert kalt z. B. nach dem Peachey-Verf. Man kann Rohkautschuk auch mit Anilinfarben, die in den Rohkautschuk eindringen vermögen, bedrucken. (E. P. 204080 vom 20/3. 1922, ausg. 18/10. 1923.) FRANZ.

Plantation Rubber Manufacturing Co., Ltd. und M. M. Dessau, London, Färben und Verzieren von Kautschuk. Rohkautschuk mit rauher Oberfläche wird mit einer Druckfarbe bedruckt, die in den Kautschuk eindringt; zur Vermeidung des Auslaufens der Druckfarbe wird der bedruckte Kautschuk unmittelbar nach dem Bedrucken k. vulkanisiert, z. B. nach dem Peachey-Verf. Die Druckfarbe kann aus einem Anilinfarbstoff u. Naphtha oder dgl. oder aus einem in W. l. Pigment u. Latex bestehen. Zur Erleichterung des Eindringens der Druckfarbe wird der Kautschuk erwärmt oder mit einer dünnen Schicht Latex überzogen. Das Bedrucken kann auch auf photograph. Wege erfolgen. Das Verf. dient zur Herst. von Wandüberzügen usw. (E. P. 204668 vom 20/3. 1922, ausg. 25/10. 1923.) FR.

The Dunlop Rubber Company, Limited, London, Douglas Frank Twiss, Sutton Coldfield, und Fred Thomas, Erdington, Warwick, Vulkanisieren von Kautschuk. Man vulkanisiert Kautschukmischungen unter Zusatz von Zn- oder Cd-Alkylxanthogenaten wie Zn-Methyl-, -äthyl-, -propyl-, -butyl-, -amylxanthogenat bei niedrigen Temp., 60–110°; man vermeidet die Übervulkanisation; die erhaltenen Vulkanisate besitzen bessere Eigenschaften als die bei höheren Temp. hergestellten. (E. P. 204757 vom 30/6. 1922, ausg. 1/11. 1923.) FRANZ.

Herbert Skellon, Walcot, Tom Hartley Roberts, Isbells, und Hubert Bryan Rankin Clarke, Lincluden, Vulkanisieren von Kautschuk. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die durch Einw. von NH₃ auf ZnSO₄ oder CdSO₄ erhältlichen Verbb., wie ZnSO₄, 5NH₃, unter Zusatz von ZnO, falls dies nicht bereits in ausreichender Menge in dem Einw.-Prod. vorhanden ist. (E. P. 204902 vom 6/10. 1922, ausg. 1/11. 1923.) FRANZ.

Harry L. Fisher, Akron, Ohio, übert. an: The B. F. Goodrich Company, New York, Vulkanisation von Kautschuk. Man vulkanisiert unter Zusatz der durch Einw. von NH₃ oder aliphat. Aminen auf aliphat. Ketone in Ggw. W. entziehender Mittel erhältlichen Verbb. (A. P. 1473285 vom 16/5. 1922, ausg. 6/11. 1923) FR.

P. M. Matthew, Edinburgh, Schottland, Vorrichtung zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Gummi. (D. R. P. 386576 Kl. 39a vom 16/8. 1922, ausg. 13/12. 1923. E. Prior. 23/11. 1921. — C. 1923. II. 1156.) FRANZ.

John Jaques, Wanstead, England, Nahtlose Kautschukartikel. Man taucht die Formen in Latex, dem zur Verhinderung der Koagulation NH₃ zugesetzt ist, trocknet in einem h. Luftstrom u. vulkanisiert durch Eintauchen in eine Lsg. von Schwefelchlorid in CS₂, oder in geschm. Schwefel. (E. P. 201601 vom 6/4. 1922, ausg. 30/8. 1923.) FRANZ.

Laurent Idoux, Seine, Frankreich, Wiederverwertung von Altkautschuk. Altkautschuk wird mit einem Lösungsm., wie Bzl., Ä., PAe., Petroleum, Schmieröl, Chlorkohlenwasserstoffen CS₂ usw. u. der Lsg. eines Oxydationsmittels, Oxyde des N, CrO₃, Manganate, Permanganate usw. erhitzt, hierauf trennt man die Fl. von den Fasern, bleicht, wäscht durch Rühren mit W. u. schleudert von den Füllstoffen ab. Die erhaltene Kautschuklsg. wird durch Eindampfen konz., sie dient zum Imprägnieren von Geweben. Der Lsg. kann man alkal. Stoffe, wie Harzseifen, Metallresinate, Amine, NH₃ zusetzen u. in Mischung mit Faserstoffen, Füllmitteln auf Kunstleder verarbeiten. Der Kautschuk kann aus der Lsg. durch Fällen mit

A. oder Aceton gewonnen werden. Die Lsg. des gefällten Kautschuks in Bzl., CS_2 , dient als Klebmittel. (F. P. 562309 vom 17/2. 1923, ausg. 8/11. 1923.) FR.

T. Gare, Hazel-Grave, Stockport, Cheshire, *Verwendung von Kautschukabfall*. Mit vulkanisiertem Weichkautschuk überzogene pflanzliche Fasern werden mit geringen Mengen von vulkanisiertem Kautschuk gemischt, gepreßt u. unter Ausschluß von Luft u. Aufrechterhaltung des Druckes auf etwa 220° 30 Min. erhitzt u. erst nach dem Erkalten aus der Form entfernt. (E. P. 205201 vom 14/7. 1922, ausg. 8/11. 1923.) FRANZ.

E. Hopkinson, New York, *Kautschukmischungen*. Man emulgiert, suspendiert oder löst die Vulkanisierstoffe, Füllmittel usw. in W. vermischt mit Kautschukmilch (Latex) u. entwässert. Unl. feste Stoffe, wie Harze, Kunsthharze, Stearinsäure, Paraffin, Wachse werden zunächst in einem organ. Lösungsm. gel. u. dann in W. emulgiert. Vulkanisationsbeschleuniger, wie Oxybutylthiocarbonsäuredisulfid u. Dibenzylamin können in der gleichen Weise angewendet werden. Feste Füllstoffe, wie Ruß, Ton, Holzmehl, Baumwolle usw. werden in der Kolloidmühle gemahlen. (E. P. 205487 vom 8/10. 1923, Auszug veröff. 5/12. 1923. Prior. 16/10. 1922.) FR.

J. H. Stedman, Braintree, Massachusetts, V. St. A., *Kautschukmassen*. Textilfasern usw. werden mit Kautschuk, Füllstoffen u. Farbstoffen gemischt u. zu dünnen Schichten ausgewalzt. Verschieden gefärbte Schichten werden gleichzeitig durch w. Walzen geführt u. vulkanisiert. Die erhaltenen Prodd. dienen zur Herst. von Fußbodenbelag oder Wandbekleidung. (E. P. 205091 vom 3/10. 1923, Auszug veröff. 28/11. 1923, Prior. vom 4/10. 1922.) FRANZ.

René Oppenheim, Seine, Frankreich, *Kautschukmasse*. Man vermischt Kautschuk mit Kreide, ZnO, Schwefel u. Carborund u. vulkanisiert. Die M. dient zur Herst. nicht gleitender Radreifen. (F. P. 560226 vom 31/3. 1922, ausg. 1/10. 1923.) FRANZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

The Silica Gel Corporation, V. St. A., *Extraktion von Flüssigkeiten*. (F. P. 563021 vom 3/3. 1923, ausg. 24/11. 1923. A. Prior. 16/3. 1922. — C. 1923. IV. 298 [PATRICK u. MILLER].) KAUSCH.

Patenta Aktiengesellschaft zur Verwertung von Erfindungen und Verfahren, Schweiz, *Reinigung von Fetten und Ölen*. Zum gleichzeitigen Raffinieren u. Neutralisieren von Fetten u. Ölen wird eine Lsg. eines neutralisierenden Stoffes verwendet, der gleichzeitig als Oxydationsmittel wirkt, wie z. B. Lsgg. von Na_2O_2 , oder von NaOH u. H_2O_2 , u. dgl. (F. P. 557953 vom 30/10. 1922, ausg. 20/8. 1923. E. Prior. 3/12. 1921.) OELKER.

Carl M. Page, Chicago, Ill., *Hydrierung von Fetten*. Bei der Hydrierung ungesätt. Verb. enthaltender Fette u. Öle durch H_2 in Ggw. einer katalyt. wirkenden M. wird diese durch Einleiten eines elektr. Stromes regeneriert. (A. P. 1472281 vom 24/2. 1921, ausg. 30/10. 1923.) OELKER.

Wheeler P. Davey, Schenectady, N. Y., übert. an: **General Electric Company**, New-York, *Herstellung von Emulsionen*. Man erhitzt ein Öl mit einer was. Alkalilsg. auf eine Temp., welche genügt, um die Verseifung zu bewirken, verdampft den größten Teil des W. der Seifenm., setzt eine asphaltartige Substanz hinzu, erhitzt, bis eine homogene M. entstanden ist, fügt W. hinzu u. rührt die M. bei etwa 100° so lange, bis der Emulsionszustand erreicht ist. (A. P. 1472716 vom 27/2. 1923, ausg. 30/10. 1923.) OELKER.

Klarit, Ltd., England, *Entfärben von Fetten, Ölen, Zuckerlösungen u. dgl.* (F. P. 557384 vom 13/10. 1922, ausg. 8/8. 1923. — E. Prior. 14/10. 1921. — C. 1923. IV. 422. [A. C. CUMMING u. KLARIT, LTD.]) OELKER.

Emil N Petersen, Flensburg, *Einrichtung zum Kühlen von Margarine-emulsionen mittels kalter Preßluft*, bestehend aus einer die Emulsion aufnehmenden Rinne mit an deren Boden der Länge nach angebrachten Austrittsschlitz, dessen Weite durch verstellbare Längsbleche beliebig eingestellt werden kann, wobei diese Längsbleche mit nach unten gebogenen, halbkreisförmigen Verlängerungen ausgestattet sind, in denen je ein Luftrohr mit nach der Mitte u. schräg nach unten gerichteten Austrittslöchern angeordnet ist, so daß die in Form eines langen, eckmalen Streifens aus dem Schlitz der Rinne austretende Emulsion auf beiden Seiten von den aus den Luftrohren strömenden Luftstrahlen getroffen u. durchdrungen wird. — Es wird eine schnelle u. vollkommen gleichmäßige Kühlung der Emulsion erreicht. (D. R. P. 385810 Kl. 53h vom 18/10. 1921, ausg. 30/11. 1923.) OELKER.

Chemische Fabrik Aktiengesellschaft vorm. Moritz Milch & Co., Posen, *Verfahren, um Terpentinöl in Seifenlösungen zu lösen oder in feinsten Form zu verteilen*, nach Pat. 294728, dad. gek., daß man das Terpentin mit einer Seifenmenge, welche weniger als 10% des Terpentinöls an Fettsäuren enthält u. zur Lsg. des Terpentinöls ungenügend ist, unter Zusatz von W. emulgiert u. die erhaltene Emulsion den zum Waschen bestimmten Seifenlsgg. bezw. Waschlaugen, in denen das Terpeatinöl für sich allein nicht l. sein würde, beimischt. — Die Vorteile des Verf. sind die gleichen wie die im Hauptpat. angegebenen. (D. R. P. 297241 Kl. 23c vom 17/9. 1910, ausg. 14/2. 1923. Zus. zu D. R. P. 294728; C. 1918. I. 55.) OELKER.

John W. Bodman, Western Springs, Ill., übert. an: **William Garrigue & Company, Inc.**, New York, *Herstellung von Seife*. Man behandelt Soapstock mit einer zur Neutralisation der gesamten Fettsäuren ungenügenden Menge Alkali, wobei eine wasserunlösliche Emulsion entsteht, die Seife u. nicht neutralisiertes Fett enthält. Letzteres wird nun gespalten, das Glycerinwasser abgetrennt u. dann soviel Alkali zugesetzt, daß eine vollkommene Verseifung erfolgt. (A. P. 1473396 vom 20/1. 1921, ausg. 6/11. 1923.) OELKER.

Theodor Legradi, Österreich, *Herstellung schwer löslicher Seifen*. Um die Lagerfähigkeit der Seifen zu erhöhen, wird ihre Quellungsfähigkeit herabgesetzt. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß man Seifen zum Erstarren bringt, welche bedeutend höher als bisher üblich entwässert sind, oder indem man die Quellung herabsetzende Stoffe, z. B. ein nicht hygroskop. Salz, dem Endprod. einverleibt. Auch durch schwache Zers. der Oberfläche der Seifen durch vorsichtige Überbitzung läßt sich dieselbe Wrkg. erreichen. (F. P. 558187 vom 2/11. 1922, ausg. 23/8. 1923. D. Priorr. 7/3. u. 7/10. 1922.) OELKER.

Theodor Legradi, Österreich, *Wasserarme Seifen*. Die Herst. der Seifen wird in Ggw. von nicht oder schwer verseifbaren Stoffen vorgenommen, worauf man die gebildete Seife in diesen Stoffen (Paraffin, Vaseline, Ceresin, Wachs etc.) so lange erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. (F. P. 558188 vom 2/11. 1922, ausg. 23/8. 1923. D. Prior. 8/8. 1922.) OELKER.

Hermann F. Willkie, Baltimore, Md., übert. an: **U. S. Industrial Alcohol Co.**, West Virginia, *Glyceringewinnung*. Substanzen, welche der alkoh. Gärung unterworfen wurden, werden durch Verdampfen des W. in eine poröse M. übergeführt, aus der nach geeigneter Zerkleinerung das Glycerin mittels überhitzten Wasserdampfes u. unter Anwendung eines Vakuums abdest. wird. (A. P. 1474750 vom 20/9. 1919, ausg. 20/11. 1923.) OELKER.

Herman Hausamann und **Jacob Lund**, Fredrikstad, Norwegen, übert. an: **De Nordiske Fabriker De-No-Fa, Aktieselskap**, Christiania, *Polymerisation ungesättigter Fettsäuren*. (Can. P. 230458 vom 6/11. 1920, ausg. 17/4. 1923. — C. 1922. IV. 73.) OELKER.

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

Fritz Moeller, Deutschland, *Schwerbenetzbar machen von Cellulose*. (F. P. 554395 vom 24/7. 1922, ausg. 9/6. 1923. D. Prior. 12/8. 1921. — C. 1923. II. 1006.) FRANZ.

George Warren Cole jr., V. St. A., *Behandeln von Seide*. Vor dem Verweben u. Färben wird die Seide in einem Seifenbad, darauf mit W., alsdann mit HCl u. hierauf mit einer SnCl₄-Lsg. gebracht, gewaschen, mit Na₃PO₄-Lsg., W., HCl-Lsg., schließlich mit einer Na₂PO₄-Lsg., einer Alkalilsg. u. einer Alkalisilicatlg. behandelt. (F. P. 562658 vom 23/2. 1923, ausg. 16/11. 1923. A. Prior. 20/11. 1922.) KAUSCH.

Wilbur L. Wright, Fulton, V. St. A., *Papierbehälter* werden zugleich fett- u. wasserdicht gemacht, indem ihre Innenseite mit einem fettgedichteten Mittel überzogen u. dieses Essigsäuredämpfen ausgesetzt wird. (A. P. 1476562 vom 22/5. 1920, ausg. 4/12. 1923.) KÜHLING.

Elwood Eble und **George A. Richter**, übert. an: **Brown Company**, Berlin, New Hampshire, *Bleichen von Cellulose*. Vorgebleichte Cellulose wird zur Verbesserung des Weiß mit Cl₂ behandelt. (A. P. 1470556 vom 17/11. 1921, ausg. 9/10. 1923.) FRANZ.

J. Billwiller, Rohrschach, u. **J. Billwiller**, Seebausen, Altmark, *Zellstoffgewinnung*. (E. P. 206570 vom 4/8. 1922, ausg. 6/12. 1923. — C. 1923. IV. 545.) Kt.

L. Lilienfeld, Wien, *Herstellung von wasserarmen und einen Überschuss an Alkali enthaltenden Alkalicellulosen*. Man trinkt Cellulose mit Alkalilauge oder W., preßt möglichst vollständig ab u. vermischt den Rückstand mit der gewünschten Menge von festem Alkali oder konz. Ätzalkalilaugen. Die erhaltene Alkalicellulose eignet sich besonders zur Herst. von Alkylcellulosen. (F. P. 532944 vom 29/3. 1921, ausg. 15/2. 1922. Oe. Prior. 26/9. 1919. N. P. 36611 vom 30/12. 1920, ausg. 22/1. 1923. Oe. Prior. 26/9. 1919.) FRANZ.

Société Industrielle pour l'Application de Brevets et Procédés, Seine, Frankreich, *Dehydratisieren von Cellulosehydrat*. (F. P. 554459 vom 25/7. 1922, ausg. 12/6. 1923. — C. 1923. IV. 860.) FRANZ.

F. Schmidt, Troisdorf b. Köln, *Celluloid*. Abfälle von Celluloid oder celluloidartigen Massen werden durch Behandeln auf h. Walzen ohne Zusatz erheblicher Mengen von Lösungsmitt. plast. gemacht u. durch Pressen in der Wärme, am besten bei solchen Tempp., die in der Nähe des F. der M. liegen, zu Gegenständen geformt. (E. P. 205463 vom 22/3. 1923, Auszug veröff. 5/12. 1923. Prior. 13/10. 1922.) FRANZ.

R. Schwarzkopf, Berlin-Friedenau, *Ungereifte Alkalicellulose zur Verarbeitung auf Viscosae*. (D. R. P. 377120 Kl. 12o vom 1/7. 1920, ausg. 15/6. 1923. — C. 1922. IV. 1148.) FRANZ.

Emile Bronnert, Mulhouse, Frankr., *Viscoseseide*. (A. P. 1471513 vom 8/7. 1920, ausg. 23/10. 1923. — C. 1922. IV. 964 [Schwz. P. 94431].) KAUSCH.

Curtis C. Meigs, Bala, Pa., *Kunstseide*. Man löst Cellulosematerial u. Celluloseacetat in einer Lsg. von NH₃ u. Cu(OH)₂, verspinnit die erhaltene Lsg. u. fällt das versponnene Material. (A. P. 1471699 vom 15/5. 1922, ausg. 23/10. 1923.) KAUSCH.

B. H. Marriott, Hackbridge, Surrey, *Kunstseide*. Kautschuk wird in Lsg., als Latex, als vulkanisiertes Gel oder als plast. Teig durch feine Öffnungen gepreßt. Bei Anwendung von Kautschuklag. oder Latex preßt man die Fäden in erwärmte Luft, Dampf oder ein Koagulationsbad u. geht dann nötigenfalls durch eine Lsg. von Schellack in A. oder von Seife in W., um die Klebrigkeit zu beseitigen. Die Vulkanisation kann bewirkt werden, indem man die mit dem Vul-

kanisiermittel versetzte Kautschuklsg. unter solchen Bedingungen zu Fäden preßt, daß hierbei Vulkanisation stattfindet; oder man behandelt die Fäden mit Schwefelchlorür. (E. P. 205532 vom 13/6. 1922, ausg. 15/11. 1923.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, *Kunstseide*. Man verwendet zum Füllen der Celluloseesterlsg. zwei übereinander gelagerte Fll. von verschiedener Temp. u. verschiedener D. (h. u. k. W.). (E. P. 559993 vom 18/12 1922, ausg. 25/9. 1923. D. Prior. 1/3. 1922.) KAUSCH.

C. F. Cross und E. J. Bevan †, übert. an: J. P. M. Syndicate Limited, London, England, *Hydratisierte Cellulosederivate*. (A. P. 1459616 vom 26/4. 1919, ausg. 19/6. 1923. — C. 1923. II. 275.) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, *Plastische Massen, Filme, Lacke usw. aus Celluloseäthern*. Als Lösungs- oder Gelatinierungsmittel für Celluloseäther benutzt man *Trichlor-tert.-butylalkohol (1,1,1-Trichlor-2-methylpropanol-2)*, erhältlich durch Kondensation von Aceton mit Chlf., F. 96—97°, Kp. 167°, swl. in W., l. in vielen organ. Fl. Man kann auch andere Lösungsm. u. Gelatinierungsmittel verwenden. (E. P. 205195 vom 13/7. 1922, ausg. 8/11. 1923.) FRANZ.

E. Nishina, Japan, *Festmachen von Faserbrei*. (F. P. 554364 vom 24/7. 1922, ausg. 9/6. 1923. Japan. Prior. 1/9. 1921. — C. 1923. II. 111.) FRANZ.

Frank T. Lahey, Akron, Ohio, *Plastische Masse*, bestehend aus Fasern, zerkleinertem Kautschukgewebe, einem emulgierten Öl u. Schwefel. (A. P. 1474482 vom 10/10. 1921, ausg. 20/11. 1923.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

F. Heyd, *Über die Ursachen der Schwerverbrennlichkeit von Koks*. Die Schwerverbrennlichkeit von Koks ist auf die Oberflächenentw. u. die chem. Konst. dieser Oberfläche zurückzuführen. Letztere ist gekennzeichnet durch die organ. u. anorgan. Verbb., welche als Reaktionsprodd. der Kokssubstanz u. Koksasche bei der Verkokung entstehen. Als Reaktionsprodd. kommen komplexe Verbb. zwischen C-N-O u. Si in Betracht, die durch den Einfluß des am Schluß der Gärung entstehenden H gebildet werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß durch die Einw. des H in statu nasc. auf C u. Si CH₄ und SiH₄ entstehen, die wiederum infolge Zers. an der glühenden Koksm. diese schwerverbrennlich machen. Für Holzkohle kommt eine B. derartiger Reaktionsprod. nicht in Betracht, da die Asche aus Alkalisilicaten besteht. Die Leichtverbrennlichkeit eines Koksens wird durch Erhitzen in neutraler Atm. kaum beeinflußt, wird dagegen dem Koks Pech beigemischt u. dieser dann erhitzt, so werden durch den Einfluß des aus den KW-stoffen entstehenden H aus Koks u. Asche neue schwerverbrennliche Verbb. gebildet. Zur Klärung der Frage schlägt Verf. noch einige weitere Vers. vor. (Brennstoffchemie 4. 198—200. 1923. Witkowitz.) FRANCKENSTEIN.

A. Than, *Wege zur Verbesserung der Koksbeschaffenheit*. Die Beschaffenheit von Koks läßt sich einerseits durch gründliches Zumischen von Kohlenschlamm, Halbkoksstaub u. Dickete zu nicht backender Kohle u. andererseits durch Regelung der Temp.-Verhältnisse in bestimmter Richtung bzw. Änderung der Ofenkonstruktion verbessern. (Stahl u. Eisen 43. 1127—1136. 1923. Deuben.) FRKSTEIN.

Egon Eichwald, *Zur Einwirkung von Glimmentladungen auf Urteere*. Entsprechend der Voltolisierung fetter Öle (vgl. EICHWALD u. VOGEL, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 505; C. 1922. III. 1122) wirken Glimmentladungen auf ungesätt. KW-stoffe in gleicher Weise ein. Bei der Verarbeitung von Gemischen aliph. u. aromat. Öle (z. B. Urteeröl) tritt eine Bk. zwischen den aliph. u. aromat. Teilen ein. Es ist möglich, Urteeröle reicher an aliph. Stoffen zu machen u. ihnen dadurch den Charakter echter Mineralöle zu verleihen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 611. 1923. Hamburg, Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G.) JUNG.

P. K. Breuer und Hans Broche, Über das Vorkommen eines sehr teerergiebigen Ölschiefers in Deutschland. Ein von der Gewerkschaft „Gottesegen“ bei Lugau u. Ölsnitz gefundener Ölschiefer ergab bei der Schwelung ca. 70% Teer, welcher 11,6% Phenole, 35,6% Gesamtschmieröle u. 22,4% festes Paraffin enthielt. In Extraktionsmitteln war das Bitumen fast unl. Infolge des niedrigen Aschegehaltes u. des hohen Gehaltes an flücht. Bestandteilen u. disponiblen H kommt das Material den schott. Boghead- bzw. böhm. Blattelkohlen sehr nahe. (Brennstoffchemie 4. 200—201. 1923. Mülheim-Ruhr.) FRANKENSTEIN.

Soc. Ricard Allenet et Cie., Distilleries des Deux Sèvres, Melle, Deux Sèvres, Frankreich, Flüssiger Brennstoff, KW-Stoffe, wie Gasolin, Petroleum, usw. u. A. werden gemischt u. das Gemisch entwässert, indem man es durch eine Reihe von Türmen leitet, die mit K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Ca_2C_2 oder anderen entwässernden Mittel u. mit inerten Stoffen, wie Koks, Asbest, usw., gefüllt sind. Die sich am Boden der Türme sammelnde wss. Lsg. des K_2CO_3 usw. wird in einen Sammelbehälter geleitet, etwa abgeschiedenes Gasolin wird zurückgeleitet. Dem Gemisch von A. u. Gasolin kann man geringe Mengen A., Bzl., Toluol, Xylol, Butylalkohol, Isopropylalkohol zusetzen, um das Mischen zu erleichtern. Das Gasolin kann vor dem Vermischen mit A. mit Alkali gewaschen werden. Man erhält ein wasserfreies, beständiges Gemisch von A. u. KW-Stoffen. (E. P. 204697 vom 14.9. 1923, Auszug veröff. 21/11. 1923. Prior. 30/9. 1922.) FRANZ.

René Porte, Paris, Einrichtung zur Gewinnung der bei der Meiserverkohlung anfallenden flüchtigen Destillate. (D. R. P. 385368 Kl. 10a vom 17/3. 1922, ausg. 6/12. 1923. F. Prior. 19/3. 1921. — C. 1922. IV. 198.) KÜHLING.

Charles Howard Smith, Short Hills, V. St. A., Schrägkammerofen zum Destillieren von Kohlenmaterial. (D. R. P. 385545 Kl. 10a vom 20/3. 1920, ausg. 27/11. 1923. A. Prior. 3/4. 1918. — C. 1922. II. 543.) KÜHLING.

W. E. W. Richards und Siluminite Insulator Co., Ltd., London, Behandeln von Teer, Man erhitzt Teer auf etwa 100°, versetzt mit H_2SO_4 u. bläst Luft ein, bis die M. dick wird, das am Boden abgeschiedene Pech wird von der darüber befindlichen Ölschicht getrennt; das Öl liefert beim Destillieren bis 400° ein Brennöl u. einen pechähnlichen Rückstand. (E. P. 204976 vom 19/12. 1922, Ausg. 1/11. 1923.) FRANZ.

Albert Vita, Friedenshütte, O.-S., Herstellung von gereinigtem Rohbenzol durch Ausfrieren, dad. gek., daß das Ausfrieren stufenweise in der Weise durchgeführt wird, daß ein von ungesätt. KW-Stoffen u. von Thiophen prakt. freies Rohbenzol entsteht, welches die bisherige Reinigung durch H_2SO_4 nicht mehr erfordert. — Das gereinigte Rohbenzol, Kp. 80°, D. 0,875 kann ohne weitere Reinigung als Motorenbenzol u. zu Reinigungszwecken verwendet werden. Das stufenweise Ausfrieren erspart H_2SO_4 , es ermöglicht die Gewinnung wertvoller Nebenprodukte u. vermeidet die B. wertloser Abfallprodd. (D. R. P. 384846 Kl. 12o vom 28/9. 1919, ausg. 9/11. 1923.) FRANZ.

J. H. Brégeat, Seine, Frankreich, Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel. (F. P. 554327 vom 21/7. 1922, ausg. 8/6. 1923. — C. 1923. IV. 900.) FRANZ.

G. Pfarrius, Cottbus, Plastische Massen aus Sägemehl, Torf Sägemehl, Torf usw. wird durch trocknes Erhitzen auf 120—150° bzw. 105—130° wasserbeständig gemacht. Die Prodd. werden mit Bindemitteln, wie Pech, Teer, Zement, Kalk, Gips usw., mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen, wie Sand, vermischt u. geformt oder halbf. aufgetragen. Die Prodd. dienen als Bau-, Isolierstoffe u. dgl. Das durch Erhitzen von fein verteiltem Torf erhaltene Prod. kann zum Einstäuben von Formen benutzt werden. (E. P. 206266 vom 14/8. 1922, ausg. 29/11. 1923.) FR.

Ernest V. Owen, übert. an: The Hoover Company, Chicago, Illinois, *Verfahren und Vorrichtung zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen in Gegenwart eines Katalysators und zu Wiedebrauchbarmachung desselben*. Das Gemisch von KW-stoffen u. AlCl_3 wird in einer Kammer gegebenenfalls in Ggw. hydrierend wirkender Gase erhitzt, die Dämpfe werden vom AlCl_3 getrennt, die hoch sd. Anteile werden zu der Spaltkammer zurückgeleitet. Das AlCl_3 wird durch Sublimation wiedergewonnen u. mit KW-stoffen vermisch in die Kammer zurückgeleitet. (A. P. 1427626 vom 31/3. 1922, ausg. 29/8. 1922.) FRANZ.

Frederick W. Bayard, Chester, Pennsylvania, übert. an: E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, *Trennen von Kohlenwasserstoffölen*. Zur Entfernung von Olefinen u. anderen ungesätt. Verbb. wird die Bzl., Toluol, Naphtha usw. enthaltende Fraktion der Steinkohlenteeröle mit H_2SO_4 von 70–75° behandelt; nach dem Absetzen trennt man von Säureteer u. scheidet aus dem Säureteer die arom. KW-stoffe ab; man vermeidet hierbei größere Verluste an arom. KW-stoffen. (A. P. 1474136 vom 17/8. 1918, ausg. 13/11. 1923.) FRANZ.

Planson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung kolloider Asphalt- oder Pechdispersionen*, 1. dad. gek., daß Asphalt oder Pech gegebenenfalls in Anwesenheit geringer Mengen eines Lösungsm. bis zum Schmelzen erhitzt u. dann mit W. in Ggw. von dispersionsbeschleunigenden Mitteln in Kolloidmühlen oder ähnlich wirkenden, schnellaufenden Mühlen bearbeitet wird. — 2. Verarbeitung der nach Anspruch 1 erhaltenen Dispersion u. ihre Verwendung zur Straßenpflasterung, dad. gek., daß sie zuerst mit Zement- oder Mörtelmassen zu einem dicken Brei vermisch u. dann in k. Zustand vor dem Abbinden ausgewalzt wird. — Als Dispersionsbeschleuniger sind Naphthensulfosäuren, Sulfitabläuge u. dgl. geeignet. (D. R. P. 385860 Kl. 80b vom 1/12. 1921, ausg. 30/11. 1923.) KÜHLING.

Felix Nathanson, Berlin-Lichterfelde, *Entharzung und Reinigung von Montanwachs*, dad. gek., 1. daß man aus dem in Bzl. gelösten Montanwachs das Harz durch Zusatz von verd. A. ausscheidet. 2. daß man das entharzte Montanwachs mit Lösungsmm. in der Wärme löst u. durch Ausfallenlassen in der Kälte eine Trennung von Wachs u. Verunreinigungen herbeiführt. (D. R. P. 386632 Kl. 23b vom 19/8. 1922, ausg. 14/12. 1923.) FRANZ.

Fred Esling und S. H. Johnson & Co., Ltd., London, *Reinigen von Paraffin und ähnlichen wachstartigen Stoffen*. Die Vorr. besteht aus einer Reihe von Kammern, die zur Aufnahme des Paraffins bestimmt sind, zwischen den einzelnen Kammern sind Kammern angeordnet, die zum Erwärmen oder Kühlen dienen; die Heizkammern besitzen Einlaß- u. Ablaßrohre für die Heiz- oder Kühlflüssigkeit. Die Wachskammern haben getrennte Ablaßrohre für das angeschwitzte u. für das geschmolzene Wachs. Das geschmolzene Wachs wird in die Wachskammern eingelassen u. dort durch k. W., Salzlg., NH_3 usw. gekühlt; nach dem Festwerden des Paraffins wird die Kühlflüssigkeit abgestellt u. eine w. Fl. durchgeleitet; die niedrig schm. Anteile des Wachs es schmelzen u. sammeln sich am Boden der Kammer, von wo sie abgelassen werden. Alsdann wird der Rest des Wachs es geschmolzen u. getrennt aufgefangen. (E. P. 205245 vom 26/7. 1922, ausg. 8/11. 1923.) FR.

Erdöl- und Kohle-Verwertung Aktiengesellschaft und Edgar Erlenbach, Berlin, *Katalytisches Spalten von schweren Kohlenwasserstoffen, Mineralölen, Ölrückständen, Teer u. dgl.* In einer Destillierblase ist der Katalysator auf einem Sieb untergebracht. Der zu spaltende KW-stoff wird stetig mittels einer Pumpe durch die Blase gepumpt u. dort auf 350–380° bei gewöhnlichem Druck erhitzt, die gebildeten Spaltungsprodd. werden am oberen Ende der Blase durch einen Dephlegmator abgeleitet. Durch den ständigen Umlauf des zu spaltenden KW-stoffs wird die Abscheidung von Koks vermieden. Als Katalysator verwendet man: Ni, Fe, CaO , AlM_3 , Bimsstein, Kieselgur, Hydrosilicate, fein gepulverten Koks oder

akt. Holzkohle. Aus Paraffin erhält man z. B. in 80% Ausbeute ein Öl, D. 0,755 von niedrigem Kp. (E. P. 204458 vom 1/8. 1922, ausg. 25/10. 1923) FRANZ.

Clarence Parshall Byrnes, V. St. A., *Gewinnung von Aldehydsäuren, Aldehyden, Kohlenwasserstoffen.* (F. P. 546189 vom 28/12. 1921, ausg. 2/11. 1922. A. Prior. 6/1. 1921. — C. 1922. IV. 1153 [James.]) FRANZ.

Planson's (Parent Co.) Limited., England, *Ölemulsionen.* (F. P. 548702 vom 10/3. 1922. ausg. 22/1. 1923. E. Prior. 15/3. 1921. — C. 1923. II. 650.) FRZ.

Walter T. Schreiber, Baltimore, Maryland, übert. an: U. S. Industrial Alcohol Co., West Virginia, *Motortreibmittel*, bestehend aus A., Gasolin 15%, Bzl., Ä., Toluol; der Erstarrungspunkt liegt unter — 45°. (A. P. 1474982 vom 2/4. 1919, ausg. 20/11. 1923.) FRANZ.

J. de Cosmo, Neuilly-sur-Seine, Frankreich, *Motortreibmittel*, bestehend aus einem Gemisch von A., Naphthalin, Kresol, Naphthalinderivv., wie Nitro- oder Aminosaphthalin, Bzn. u. Ä. (E. P. 205070 vom 27/9. 1923, Auszug veröff. 28/11. 1923. Prior. 3/10. 1922. Zus. zu E. P. 11167 [1913].) FRANZ.

Albert Ernest Dunstan und Ferdinand Bernhard Thole, Sunbury-on-Thames, *Motortreibmittel.* Man vermischt Mineralöledestillate mit gewöhnlichem A. oder CH₂OH, kühlt auf — 10° bis — 20° ab u. trennt von der ausgeschiedenen wss. Schicht; man erhält eine gleichmäßige, beständige Mischung von Mineralölen u. A. (E. P. 205367 vom 16/10. 1922, ausg. 8/11. 1923.) FRANZ.

Percy Lennox und James Charles Calder, London, *Motortreibmittel.* Man vermischt z. B. 46% A. mit 50% W. u. 4% eines KW-stoffes, oder 47,5% A. mit 50% W. u. 2,5% Bzl. oder 46% A. mit 50% W. 2 1/2% Bzl. u. 2 1/2% Pyridin. Dem Brennstoff können kleine Mengen BaO₂ u. HCl u. Pikrinsäure zugesetzt werden. (E. P. 205582 vom 21/7. 1922, ausg. 15/11. 1923.) FRANZ.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

H. Brunswig, *Kurzer Abriss der Geschichte des rauchlosen Pulvers in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* Geschichtl. Rückblick. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 18. 85—87. 1923.) ZAHN.

C. A. Taylor und W. H. Rinkenbach, *Das Erstarrungspunkts-Löslichkeits-Diagramm des Systems TNT-Pikrinsäure.* Gemenge von TNT mit Pikrinsäure dienen als Sprengstoffe. Das untersuchte TNT bildet sehr weiche, faserige, weiße Krystalle, deren Farbe nach 6 Monate langem Aufbewahren im Dunkeln unverändert war. E. 80,27°. Aus dem F.-Diagramm des Systems TNT-Pikrinsäure geht hervor, daß die beiden Stoffe keine Verb. mit einander bilden. Der eutekt. Punkt ist 59,6°; das Eutekticum enthält 66,3—69,8% TNT. (Ind. and Engin. Chem. 15. 795. 1923. Pittsburg [Pa.], Bureau of Mines.) BÖTTGER.

C. A. Taylor und William H. Rinkenbach, *Das Schmelzpunkt-Löslichkeitsdiagramm des Systems Tetryl-Pikrinsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Gleichgewichtszustand ist erreicht, sobald 1 Mol. Tetryl u. 1 Mol. Pikrinsäure zusammengetreten sind; F. 85,5°. Da die geschmolzenen Gemische äußerst starke Unterkühlungserscheinungen aufwiesen, wurde außer der Abkühlungskurve auch noch die Erhitzungskurve aufgenommen. Zwischen 44—63% Tetryl ist es schwer, genaue Haltepunkte zu erzielen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1070—71. 1923. Bureau of Mines, Pittsburg.) Z.

Charles E. Munroe und Spencer P. Howell, *Pikrinsäure als Sprengstoff.* Kurze Charakteristik der chem., physikal., sprengtechn. u. militär. Eigenschaften. (Reports of Investigations des Bureau of Mines, 1921; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 18. 87—89. 1923.) ZAHN.

Karl Heimpel und August Besler, Mödling, *Abscheidung flüchtiger Explosiv-*

stoffe aus sie enthaltenden Gasgemischen. (Oe. P. 92701 vom 14/11. 1916, ausg. 25/5. 1923. — C. 1921. IV. 446.) OELKER.

Edmund Bitter von Herz, Charlottenburg, *Darstellung von Sprengstoffen und Zündsätzen*, dad. gek., daß *Anhydroenneheptit* der Nitrierung unterworfen wird u. die erhaltenen Nitrate, besonders das Pentanitrat, für sich allein oder im Gemenge mit anderen Sprengstoffen Verwendung finden. — Die Sprengstoffe zeichnen sich durch große Stabilität u. hohe Unempfindlichkeit gegen mechan. Einww. aus, was sie besonders geeignet macht zur Herst. von Sprengladungen für Brisanzgeschosse, Torpedos, Seeminen usw. (D. R. P. 286527 Kl. 78c vom 25/12. 1913, ausg. 22/12. 1922.) OELKER.

Alfred Wohl, Danzig-Langfuhr, *Herstellung von Explosivstoffen* gemäß Pat. 352838, 1. dad. gek., daß als O-Träger HNO₃ oder HClO₄ verwendet wird. — 2. dad. gek., daß die Herst. des Sprengstoffs an der Verbrauchsstelle oder im Bohrloch stattfindet. — Es wird ein Sprengstoff von hoher Unempfindlichkeit erhalten, der aber durch starke Initiierung zur Explosion gebracht werden kann. (D. R. P. 385708 Kl. 78c vom 28/6. 1922, ausg. 27/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 352838; C. 1922. IV. 199.) OELKER.

William B. Sturgis, Chicago, Ill., übert. an: *General Explosives Company*, Chicago, *Herstellung von Sprengstoffen*. Glycerin u. Monochlorhydrin, von denen das eine oder andere ein Kohlenhydrat gel. enthält, werden gesondert nitriert, worauf die beiden Prodd. miteinander vermischt werden. (A. P. 1473685 vom 23/7. 1919, ausg. 13/11. 1923.) OELKER.

Walter O. Snelling, Allentown, übert. an: *Trojan Powder Company*, New York, *Sprengstoff*, welcher außer einer detonierenden Substanz ein Oxydationsmittel u. ein harzsaures Salz enthält. (A. P. 1473257 vom 14/11. 1921, ausg. 6/11. 1923.) OELKER.

Walter O. Snelling, Allentown, Pa., übert. an: *Trojan Powder Company*, New York, *Sprengstoff*, welcher aus Nitrostärke u. Pb(NO₂)₂ zusammengesetzt ist. (A. P. 1472691 vom 14/10. 1922, ausg. 30/10. 1923.) OELKER.

Ermanno Pessina, *Sprengpulver*, welches aus KClO₃, Holzmehl, Pikrinsäure u. einem geeigneten Bindemittel (Leim, Dextrin, Harz, Caseinlg. etc.) zusammengesetzt ist. (F. P. 557468 vom 16/10. 1922, ausg. 9/8. 1923.) OELKER.

John Marshall, Swarthmore, Pa., übert. an: *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, O. N. CHR. CH₂. NO₂, Wilmington, Del., *Sprengstoff zur Füllung von Sprengkapseln*, O. N. CH. R. CH₂. NO₂, welcher durch Einw. von Stickstoffsquioxid auf ein Olefin erhalten wird u. wahrscheinlich nebenstehende Formel (R = H oder Alkyl) besitzt. (A. P. 1473825 vom 5/10. 1921, ausg. 13/11. 1923.) OELKER.

Leopold Lisse, Berlin, *Sprengpatronen*, welche fähig sind, verflüssigte Gase zu absorbieren, werden in der Weise hergestellt, daß man aus Kohlenstoffträgern u. sonstigen Explosivstoffkomponenten poröse Körper in Patronenform herstellt. (A. P. 1473994 vom 19/7. 1920, ausg. 13/11. 1923.) OELKER.

Les Petits Fils de F. de Wendel et Cie., Hayange, Moselle, Frankreich, *Sprengpatronen aus flüssiger Luft und Absorptionskörpern*. (E. P. 204312 vom 27/8. 1923, Auszug veröff. 14/11. 1923. Prior. 22/9. 1922. — C. 1924. I. 528.) OELKER.

Clarence I. B. Henning, Wilmington, übert. an: *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, Wilmington, Del., *Initialzündsatz* für Handwaffenmunition, welcher als Hauptbestandteil *Hexanitrodiphenylamin* enthält. (A. P. 1473818 vom 17/11. 1920, ausg. 13/11. 1923.) OELKER.