Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I. Nr. 23. 4. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Copaux, *Biographische Notiz über André Brochet* (1869—1923). Lebensbeschreibung u. Zusammenstellung der von BROCHET veröffentlichten Arbeiten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 81—86.) MORTENSEN.

A. Haller, *Biographische Notiz über A. de Gramont.* Lebensbeschreibung u. Zusammenstellung der von DE GRAMONT veröffentlichten Arbeiten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 73—80.) MORTENSEN.

A. Damiens, *Die Allotropie.* Zusammenfassender Vortrag über genanntes Thema. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 87—125. Paris, Univ.) HABERLAND.

Niels Bjerrum, *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.* - Im Hinblick auf BRÖNSTEDS (Ztschr. f. physik. Ch. **102**. 169; C. **1923**. I. 562) Theorie für den Einfluß der Totalionenkonz. auf die Geschwindigkeit von chem. Rkk., versucht Vf. einen neuen Weg aufzuweisen, um zu dessen Formel zu gelangen. Vf. nimmt an, daß ein ganz bestimmter Bruchteil der im Zusammenstoß befindlichen Moll. in der Zeiteinheit umgewandelt wird, unabhängig davon ob die Konz. oder die Aktivität der Komponenten größer oder kleiner ist. Zwei zusammenstoßende Moll. faßt Vf. als einen physikal., sogenannten S-Komplex auf. Bei Best. des Aktivitätskoeffizienten ist die wahrscheinliche Lage der Ladungen im S-Komplex zu berücksichtigen. Die chem. Rk. verläuft nun mit einer der Konz. des Mol.-Komplexes proportionalen Geschwindigkeit. Diese Annahmen gestatten eine glatte kinet. Ableitung der Brönstedschen Formel. Nicht das Potential eines Systems, sondern nur durch äußere Kräfte hervorgebrachte Änderungen im Molekülsystem können eventuell die Umwandlungsgeschwindigkeit ändern. Hier schließt das Gebiet der *Katalyse* an. Außer den „stöchiometr.-katalyt." Wrkk. sind auch „deformator.-katalyt." Wrkk. für die Umwandlungsgeschwindigkeit eines reagierenden Komplexes zu berücksichtigen. — In der chem. Kinetik läßt sich demnach nicht die Konz. durch den osmot. Druck oder die Aktivität ersetzen. (Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 82—100. Kopenhagen, Tierärztl. u. Landw. Hochsch.) ULMANN.

P. Lasareff, *Über eine physikalische Theorie chemischer Reaktionen.* Vf. nimmt an, daß die Reaktionsbeschleunigung immer stattfinden muß, wenn Ursachen vorhanden sind, durch die die Atomenergiemenge zunimmt. Eine Energiezunahme erfolgt nach BOHR beim Übergang der Elektronen von nahen nach entfernteren Bahnen; Vf. schließt hieraus auf eine gleichzeitige Zunahme der Fähigkeit von Atomen, chem. zu reagieren. Unter den Bedingungen des therm. Gleichgewichts erfolgt Strahlung der Gase durch den Elektronenübergang aus entfernten nach nahen Bahnen. Die Existenz dieses Gleichgewichtszustands fordert die Annahme von Ursachen, die die großen Atome zurückbilden. Geschwindigkeitszunahme der Molekularbewegung bewirkt Zunahme der Atomenergie. Es ist wahrscheinlich, daß Gasatome großer Dimension bei gewöhnlichen Bedingungen viel seltener sind als die kleinen Atome. Die Zahl strahlender Atome pro Sek. nimmt bei abnehmenden Atomdimensionen zu. (Vgl. Philos. Magazine [6] **45**. 430; C. **1923**. III. 594.) Erhöhung der Temp. erhöht die Geschwindigkeit der Molekularbewegung u. demnach die relative Zahl reaktionsfähiger großer Atome. Der Temperaturkoeffizient der Rk. muß abnehmen mit der Temperaturerhöhung. Bei photochem. Rkk. bewirkt das

Licht den Elektronenübergang nach äußeren Bahnen u. demnach die Dimensionszunahme des Atoms. Demnach muß die Verteilung verschieden großer Atome unter Lichtwrkg. u. unter Einfluß erhöhter Temp. eine analoge sein. Hieraus kann man die Gleichheit der Temperaturkoeffizienten von Rkk. bei erhöhten Temp. u. der Koeffizienten photochem. Rkk. schließen. Hinsichtlich der Zunahme des Vol. eines Gases bei konstantem Druck infolge den Zunahme der Atome unter dem Einflusse des Lichtes, stützt Vf. sich auf Beobachtungen von BUNSEN, aus denen hervorgeht, daß bei einer photochem. Rk. eine von der Erwärmung des Gases unabhängige Zunahme des Vol. best. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 773—75.) K. WOLF.

G. A. Williams und **J. B. Ferguson**, *Die Löslichkeit von Helium und Wasserstoff im erhitzten Quarzglas und dessen Beziehung zur Durchlässigkeit.* Vff. messen die Löslichkeit von H_2 u. He im Quarzglas bei 515°, indem sie über die erhitzten Proben das Gas streichen lassen, dann das Glas abkühlen, den Gasrest abpumpen u. von neuem auf 515° erwärmen. Aus der Drucksteigerung wird auf die Menge des adsorbierten Gases geschlossen. Es lösten sich in 1 ccm Quarzglas im Mittel 0,0097 ccm H_2 u. 0,0102 ccm *He*, in 1 ccm Pyrexglas 0,0083 ccm He. Diese geringen Löslichkeitsunterschiede beider Gase reichen nicht aus, um die beträchtlichen Unterschiede im Diffusionsvermögen durch Glas zu erklären. Dagegen lassen sich an einer Anzahl von anderen Beispielen Diffusionsunterschiede durch Löslichkeitsunterschiede deuten. Es spielt bei diesen Vorgängen aber auch die Größe des Mol. eine Rolle. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 635—39. Toronto, Univ.) BECKER.

Edward Blankenstein, *Gleitungskoeffizient und Übertragung des Moments in Wasserstoff, Helium, Luft und Sauerstoff.* Der Gleitungskoeffizient wurde in einem App. mit zwei konzentr. Zylindern mit blanker Ag_2O-Oberfläche, von denen der äußerste sich mit konstanter Geschwindigkeit drehte, für spektroskop. reinen H_2, O_2, *He* u. für über $CaCl_2$ u. P_2O_5 getrocknete *Luft* nach der Ablenkungsmethode bestimmt. Nach 2 Errechnungsarten wurde ermittelt f = 1,00 bezw. 0,99 für H_2, 1,00 bezw. 0,99 für He, 0,99 bezw. 0,96 für O_2 u. 0,98 bezw. 0,97 für Luft. Die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichung (Scientific Papers **2**. 708) kann demnach als erwiesen gelten. (Physical Review **22**. [2] 582—89. 1923. RYERSON Phys. Labor.) HERTER.

Wm. J. Pope, *Krystallinische Flüssigkeiten.* Vf. erörtert kurz den Unterschied zwischen festen Krystallen, amorphen Fll. u. *krystallin. Fll.* Es werden eine Anzahl Verbb. beschrieben, die zu krystallin. Fll. schmelzen u. an einem Umwandlungspunkt in gewöhnliche, einfach brechende Fll. übergehen: *p-Azoxyanisol*; *p-Azoxyphenetol*, *Äthyl-p-azoxybenzoat*. *Cholesterylchlorid*, *-acetat* u. *-benzoat*, *Cholesterylcinnamat*. — Vf. bespricht weiter an Hand älterer Arbeiten die Theorien des fl. krystallin. Zustandes, die Zusammenhänge mit der Länge der C-Ketten bezw. der Molekularstruktur sowie die Viscositätsanomalien. (Chemistry and Ind. **42**. 809—11. 1923.) K. LINDNER.

T. W. Jones, *Ein Versuch, gewisse Löslichkeitstheorien in Beziehung zu setzen.* Vf. zieht Parallelen zwischen den Theorien der *Löslichkeit* von ARMSTRONG u. von J. J. THOMSON. (Chemistry and Ind. **43**. 4—6.) BEHRLE.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

J. D. Main Smith, *Atomstruktur.* BOHR hat, um seine Theorie mit mannigfachen Anomalien in den Spektren der Elemente in Einklang zu bringen, die ellipt. Elektronenbahnen in 2 Typen *a* u. *b* untergeteilt, wobei Elektronenübergänge nur von *a* nach *b* oder *b* nach *a*, nicht aber von *a* nach *a* oder *b* nach *b* vorkommen. Dadurch wird aber das Schema der Quantenuntergruppen verletzt, bei denen die

Elektronenzahl in einem Niveau $= 2n$ ist, u. Vf. stellt im Hinblick auf die chem. Evidenz, insbesondere auf Valenz u. Residualaffinität, ein neues Elektronenverteilungsschema für jedes Element auf, das sich von dem von BOHR hauptsächlich in der Zahl der Elektronen in den Untergruppen mit radialer Quantenzahl unterscheidet, während die Untergruppen, die ihre ganze Energie im azimutalen Quantum haben, mit denen von BOHR ident. sind. — Im einzelnen geht Vf. ein auf die Koordinationsverhältnisse beim zwei- u. dreiwertigen *Cr*- u. *Co*-Atom, in bezug auf die Verteilung der Elektronen im Atom. (Chemistry and Ind. **43.** 323—25.) BEHRLE.

Oskar Klein, *Über die gleichzeitige Wirkung von gekreuzten homogenen elektrischen und magnetischen Feldern auf das Wasserstoffatom.* I. Vf. bringt die Berechnung der säkularen Störungen u. die daraus folgenden Beststt. der stationären Zustände bei dem in Frage stehenden System. (Ztschr. f. Physik. **22.** 109—18. Michigan, Univ.) ULMANN.

Franz Simon und **Clara von Simson**, *Die Krystallstruktur des Chlorwasserstoffs.* Es wird eine Apparatur beschrieben, die es ermöglicht, die Krystallstruktur kondensierter Gase mit Hilfe von Röntgenstrahlen zu ermitteln. Das Wesentliche ist, daß das zu untersuchende Gas an einer durch die Achse einer vakuumdichten DEBYE-SCHERRER-Kamera geführten Capillaren kondensiert wird. Die Kühlung der Capillaren geschieht durch Hindurchleiten von in fl. Luft gekühltem Wasserstoffgas. — Auf diese Weise wurde der nach EUCKEN in zwei Modifikationen krystallisierende HCl untersucht. Die über 98° absol. stabile Modifikation zeigt ein kub. flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten 5,50 ± 0,05 Å., in Übereinstimmung mit der pyknometr. neu bestimmten $D._{T=107°}$ 1,46$_6$. Die zweite Modifikation ($D._{T=81°}$ 1,50$_7$), die unterhalb 98° absol. stabil ist, zeigte eine kompliziertere Struktur, die sich aus der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme nicht deuten ließ. — Berechnet man nach BRAGG den Raumerfüllungsradius des H unter Annahme eines Ionengitters, so erhält man einen sehr unwahrscheinlichen Wert u. damit einen neuen Anhaltspunkt für ein Molekülgitter. Die Tatsache, daß HCl mit steigender Temp. in ein symmetrischeres Gitter übergeht, wird dadurch erklärt, daß bei höherer Temp. das Kraftfeld der Mol. durch dessen Rotation symmetrischer wird; für eine solche Rotation spricht auch die sprunghafte Zunahme der spezif. Wärme am Umwandlungspunkt. (Ztschr. f. Physik **21.** 168—77.) SIMON.

Ch. Mauguin, *Über die Krystallstruktur von Korund und Blutstein.* (Vgl. BRAGG, X-Strahlen u. Krystallstruktur, 3. Aufl. S. 169). Die mit der K_α-Strahlung von Mo ($\lambda = 0{,}708 \cdot 10^{-8}$ cm) erhaltenen, tabellar. geordneten Zahlenwerte bestätigen die Hypothese einer Atomanordnung nach 2 Arten enantiomorpher Gitter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 785—87.) K. WOLF.

A. Günther-Schulze, *Die Stromdichte des normalen Kathodenfalls.* (Vgl. S. 1892.) Will man definierte Werte der normalen Stromdichte des Kathodenfalls erhalten, so muß man über die 3 größen: 1. Größe u. Form des Entladungsraumes u. Anordnung der Elektroden, 2. Temp. der Kathode, 3. Gestalt der Kathodenoberfläche, bestimmte Festsetzungen treffen. — Eine vollständig von der Entladung bedeckte *Pt*-Kathode nimmt in Luft von 5,26 mm Druck bei n. Stromdichte eine Endtemp. von 500° an. Definierte Werte der Stromdichte ergeben sich nur in 2 Fällen. (Vgl. Original) Bei 5 mm Druck ist die normale Stromdichte an einer durch Kühlung auf Zimmertemp. gehaltenen Pt-Kathode in H_2 2,8mal u. in *Luft* 6,3mal so groß als an einer nicht gekühlten, auf ihrer Endtemp. befindlichen Kathode. (Ztschr. f. Physik **19.** 313—32. 1923. Charlottenburg.) K. WOLF.

R. Seeliger, *Über die Hysteresis der Glimmentladungscharakteristik.* (Vgl. RÜTTENAUER, Ztschr. f. Physik **10.** 269; C. **1923.** I. 996.) Es wird die negative *Hysteresis* eingehend untersucht u. gezeigt, daß sich diese durch einen Temp.-Effekt an der Kathode erklären läßt. Durch die Erwärmung der Kathode sinkt die Gas-

dichte u. es steigt der (anomale) Kathodenfall. In Übereinstimmung mit RÜTTENAUER (Ztschr. f. Physik **15**. 33. [1923]) ergibt sich, daß negative Hysteresis in verunreinigten Edelgasen auftritt, daß hingegen in sehr reinen Edelgasen die Hysteresis positiv ist. Einzelheiten über die Methode der experimentellen Unters. u. über die Beobachtungen negativer Hysteresis (zusammen mit SOMMER), die an Hand graph. Darstst. eingehend besprochen werden, sind im Original nachzulesen. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **20**. 353—97.) K. WOLF.

F. H. Newman, *Das Potentialgefälle in der Na-K-Dampfbogenlampe.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **44**. 944; C. **1923**. IV. 559.) Vf. hat in der früher beschriebenen Dampfbogenlampe mittels Sonden u. Elektrometer den Potentialabfall bestimmt. Die Legierung der Elektroden bestand aus 2 Gew.-Teilen Na u. einem Gew.-Teil *K*. Al-Drähte mit Siegellack eingekittet, dienten als Zuleitungen; die Sonde bestand aus einem Pt-Draht. Der Potentialabfall ist gleichförmig, der Kathodenfall größer als der Anodenfall, beide klein, verglichen mit den Gefällen für Elektroden aus anderen Metallen. Die geringe Potentialdifferenz der Lampe bei Stromdurchgang erklärt sich durch den photoelektr. Effekt. (Philos. Magazine [6] **47**. 603—8. Exeter, Univ. Coll.) KYROPOULOS.

Pierre Auger, *Über die sekundären in einem Gas durch X-Strahlen hervorgerufenen β-Strahlen.* X-Strahlen wurden durch eine Coolidgeröhre (45000 Volt) geliefert u. durch Al filtriert; die β-Strahlen wurden in einer Wilsonschen Kammer mit H_2 u. Wasserdampf sichtbar gemacht u. in zwei senkrechten Richtungen photographiert. Ist ϑ der Winkel zwischen der Richtung von X- u. von β-Strahlen, so hängt die Anzahl n der β-Strahlen von ϑ nach einer im Original gegebenen Tabelle ab. Eine theoret. Überlegung ließ das Maximum bei ca. 78° erwarten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 929—31.) BIKERMAN.

W. Friedrich und **M. Bender**, *Über gestreute Röntgenstrahlung.* I. Teil. *Die azimutale Verteilung der Röntgenstreustrahlung.* Vff. untersuchen die azimutale Intensitätsverteilung der von festem u. fl. *Li*, *Na*, *K*, H_2O, CH_3OH ausgehenden Streustrahlung. Als Primärstrahlung verwendeten sie Kα-Pt-Strahlung einer Lilienfeldröhre. Die Streustrahlung selbst wurde unter verschiedenen Winkelbereichen mittels einer Ionisationskammer gemessen. Die Meßergebnisse wurden korrigiert, da sie durch fremde Strahlung (Luftstreuung, Glasstreuung des Präparatgefäßes, Isolationsfehler) u. Absorption des Präparats beeinflußt waren. Dabei wurden die folgenden Absorptionskoeffizienten gemessen (für λ = 0,1842 u. 0,1912 Å): H_2O 0,236, CH_3OH 0,169, Li 0,0624, Na 0,209, K 0,443 cm^{-1}. Ein Vergleich der Resultate mit der Debyeschen Theorie (Ann. der Physik [4] **46**. 809; C. **1915**. II. 383) zeigt, daß hauptsächlich bei kleinen Azimuten Abweichungen von der Thomsonschen Verteilung vorhanden sind, die als interatomare Interferenzen im Sinne DEBYES gedeutet werden können. Eine angenäherte Übereinstimmung mit den theoret. berechneten Werten wurde nur bei Li, H_2O u. CH_3OH gefunden, dagegen keinerlei Übereinstimmung mit Na u. K. Aus den Versuchsergebnissen können keinerlei Aussagen über die Anordnung der Elektronenbahnen gemacht werden. (Ann. der Physik [4] **73**. 505—53. Freiburg i. Br., Univ.) BECKER.

G. E. M. Jauncey, *Eine Korpuskularquantentheorie der Streuung von polarisierten X-Strahlen.* (Vgl. S. 1630.) (Physical Review [2] **23**. 313—17. St. Louis [Mo.], Washington Univ.) BEHRLE.

M. de Broglie, *Über die Änderung der Wellenlänge durch Diffusion im Falle von K-Strahlen des Wolframs.* (Vgl. S. 1319.) K-Strahlen einer W-Antikathode fallen auf eine Platte, deren eine Hälfte mit W-Pulver, die zweite mit Kohle bedeckt wird. Das W-Pulver emittiert, durch primäre Strahlen angeregt, K-Strahlung des W, die Kohle reflektiert dieselben (primären). Eine photograph. Aufnahme beider Strahlungen ergab zwei getrennte Linien, deren Entfernung ihrer Größen-

ordnung nach mit der Compton-Debyeschen Theorie im Einklang steht. Das Verf. wurde gewählt, um den Vergleich zweier Linien zu vermeiden, deren eine vom kleinen Brennpunkt der Antikathode, die zweite von der breiten Fläche des sekundären Strahlers ausgesandt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 908.) BIKERMAN.

A. Dauvillier, *Über die Elektronenverteilung zwischen den L-Hüllen der Elemente.* Nach DE BROGLIE (Journ. de Physique et le Radium [6]. **3**. 33; C. **1922**. III. 320) läßt sich die Elektronenzahl aus der Größe der Absorptionsbande bestimmen. Die Aufgabe besteht darin, die Absorption in jeder Bande als solche u. zwischen den verschiedenen Grenzen derselben Gruppe zu messen. Dies ist experimentell nur für die L-Banden zugänglich, u. wurde für *Au* durchgeführt. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. Auf Grund der experimentellen Daten ergibt sich folgende Elektronenverteilung auf den L-Banden: $2L_3$, $2L_2$, $4L_1$. Vf. diskutiert dieses Ergebnis mit Bezug auf theoret. (BOHR) u. experimentelle (DE BROGLIE) Daten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 476—79.) K. WOLF.

G. Hertz, *Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß.* I. (Ztschr. f. Physik **22**. 18—26. — C. **1924**. I. 460.) ULMANN.

M. Duffieux, *Über die Masse der verschiedene Bandenspektren des Stickstoffes emittierenden Teilchen.* Vf. unterscheidet 4 Gruppen von Bandenspektren, die N_2 im Sichtbaren u. im Ultraviolett emittiert: 1. erste positive Gruppe, 2. zweite positive Gruppe, 3. negative Gruppe, 4. Cyanbanden. Hinsichtlich der negativen Gruppe wurde, unter Anwendung der früheren Methode (vgl. S. 535), fortwährend erneuerte Luft in einer Entladungsröhre benutzt u. die Banden 4278 u. 3914 untersucht. Bzgl. der Cyanbanden wurde ein Gasgemisch von $4/5\,N_2$ u. $1/5\,CN$ angewandt u. die Interferenzmessungen der Banden 4216 u. 3883 mit denen der v. Banden der zweiten positiven Gruppe verglichen. Für die erste positive Gruppe wurde ein die Entladungsröhre durchstreichender, nicht getrockneter Luftstrom benutzt. Um jede Temp.-Ungenauigkeit auszuschalten, wurden die Interferenzmessungen der ersten Gruppe mit denen der gleichzeitig emittierten Banden der zweiten Gruppe im Bereiche 4200 verglichen. In Zusammenfassung werden die Banden der zweiten negativen Gruppe, der zweiten positiven Gruppe u. die Cyanbanden dem N-Atom, die erste positive Gruppe dem Mol. zugeschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 474—76. K. WO.

Robert S. Mulliken, *Der Isotopeneffekt als Mittel zur Kennzeichnung der emittierenden Elemente der Bandenspektren: Anwendung auf die Banden der Metallhydride.* Da *Cu*, *Zn*, *Cd* u. *Hg* aus mehreren Isotopen bestehen u. sämtliche Hydride bilden, welche gut definierte Bandenspektren geben, ist es möglich, analog dem früheren Vers. des Vfs. (S. 2229) aus der Übereinanderlagerung der Bandenspektren der einzelnen Isotopen jedes derselben auszuwählen u. die ihm zugehörigen Bandensysteme von den anderen zu trennen. Zum Nachweis dieses Isotopeneffekts sind Oxyde u. Nitride besser als Hydride geeignet, da bei den ersteren der Effekt 10 bis 15 mal stärker ist als bei den letzteren. (Nature **113**. 489—90. Harvard Univ.) BECKER.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

A. Thiel und **A. Dassler**, *Über das Zwitterion des Helianthins und das dielektrische Verhalten seiner Lösungen.* Vff. wenden sich gegen die Mitteilungen von BLÜH (S. 461), welche mit den ihrigen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1667; C. **1923**. IV. 381) in Widerspruch stehen. Sie berechnen den Rotgehalt der von BLÜH benutzten *Helianthin*lsgg. für Konzz. zwischen 5 u. 500 mol/l $\times 10^5$ (0,15 Gewichts-%) u. finden, daß an der Stelle des 1. Maximums der DE.-Konz.-Kurve die Lsg. 20% der roten Form enthält. Nach Bestst. der Löslichkeit von Helianthin in W., welche Vff. zu $13{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/l messen, vermuten sie, daß BLÜH nicht Helianthin selbst,

die p-Dimethylaminoazobenzol-p'-sulfosäure, sondern deren weit löslicheres Na-Salz, das Methylorange in der Lsg. hatte; dann würde sich das eigenartige Verh. der Lsg. erklären. Ferner weisen Vff. auf die Verwendung von Zwitterionen als Dipole in der opt. Analyse hin. (Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 298—302. Marburg, Univ.) Jo.

Henry S. Simms, *Eine von Wasser umflossene Wasserstoffelektrode.* Beschreibung einer einfachen H_2-Elektrode, die durch fließendes W. auf konstanter Temp. gehalten wird. Mit 1—2 ccm Lsg. gibt sie nach 3 Min. langem Sättigen mit H_2 selbst bei Lsgg. mit niedriger Leitfähigkeit auf 0,01 p_H reproduzierbare Ablesungen. Ein einziger Hahn mit 3 Bohrungen gestattet das Durchleiten von H_2, Zuführung der Fll. u. Herst. der fl. Verb. mit der Versuchslsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2503—7. 1923. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. Forschung.) HERTER.

Roscoe H. Gerke, *Die freie Energie von Mercuriden.* Die freie molekulare Energie des elektropositiven Metalls in *Mercuriden* wurde aus den gemessenen Werten der EK. von galvan. Ketten berechnet, deren Form z. B. für $NaHg_5$ ist: Na (fest) |Na⁺|Na in Hg, gesätt. mit $NaHg_5$. Auf diese Weise wurden die freien Energien der elektropositiven Metalle in $NaHg_6$, $LiHg_3$, KHg_{12}, $RbHg_{12}$ u. Pb_2Hg bestimmt, ferner die des Hg in $NaHg_5$ u. Pb_2Hg. Außerdem werden die freien Energien der Bestandteile in den Mischkrystallen *Zn-Hg*, *Cd-Hg* u. *Tl-Hg* angegeben. Mit Ausnahme des Tl war die Energieänderung des elektropositiven Metalls stets größer als die des Hg. (Journ. Amer. Chem. Soc. **45**. 2507—12. 1923. Cambridge [Mass.], Techn. Inst.) HERTER.

Charles A. Kraus und **Walter W. Lucasse**, *Der Widerstands-Temperaturkoeffizient konzentrierter Lösungen von Kalium in flüssigem Ammoniak und die spezifische Leitfähigkeit von Lösungen von Kalium in flüssigem Ammoniak bei Zwischenkonzentrationen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1941; C. **1923**. I. 1262.) Der Widerstands-Temp.-Koeffizient von Lsgg. von *K* in fl. NH_3 wurde bei Konzz. von 61 NH_3 pro MolK bis zum Sättigungspunkt gemessen. Seine Abhängigkeit von der Konz. ist ähnlich wie bei Na (l. c.), doch ist er bei höheren Konzz. etwas größer u. sein Maximum liegt bei etwas höherer Konz. als bei Na. Analog wie im Falle des Na wächst er mit fallender Temp.; bei höheren Konzz. ist die Änderung größer als bei niedrigeren. — Die früheren Angaben über die spezif. Leitfähigkeit von Lsgg. von K in fl. NH_3 (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 2529; C. **1922**. III. 112) werden durch Messungen bei einigen zwischen den früheren liegenden Konzz. u. bei Verdd. bis zu 1,597 l NH_3 pro MolK vervollständigt. — Als sehr bemerkenswert wird hervorgehoben, daß bei höheren Konzz. die D. von Lsgg. der Alkalimetalle in fl. NH_3 mit steigender Konz. abnimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2551—55. 1923. Worcester [Mass.], Clark-Univ.) HERTER.

A. Brodsky, *Die elektrolytische Dissoziation, Temperatur und das Lösungsmittel.* Vf. ergänzt die Theorie von GHOSH (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **98**. 211; C. **1921**. III. 1052). Aus der Theorie folgen die Regeln von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 263; C. **1920**. III. 270). $D\,V^{1/3} = k$ u. $D\,V^{1/3}\,(1 - \alpha) = K$, welche einen Spezialfall der Gleichung $D\,V^{1/3} \ln \alpha = K$ bildet (D = DE.; V = Verd.; α = Dissoziationsgrad oder Aktivitätskoeffizient; k ist eine Funktion von α u. der absol. Temp. T). Für K ergibt sich bei 25° unter Annahme der Raumgitteranordnung ternärer Elektrolyte der Wert —47 in Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Daten z. B. für Tetraalkylammoniumsalze. K ist umgekehrt proportional T, nach Anwendung der Formel von ABEGG (vgl. Ann. der Physik **60**. 54 [1897]) $D = D_0\,e^{-T/190}$ ergibt sich die Gleichung $\log k_2/k_1 = (T_2 - T_1)/438$. Die Abhängigkeit von α von T u. DE. wird durch eine Differentialgleichung wiedergegeben, das Verhältnis $(1 - \alpha_2)/(1 - \alpha_1)$ ist nahezu konstant. (Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 293—96. Jekaterinoslaw, Univ.) JOSEPHY.

A_3. Kolloidchemie.

A. Boutaric und **M. Vuillaume**, *Einfluß einiger physikalischer Faktoren bei der Herstellung von Arsentrisulfidsolen auf die Eigenschaften derselben.* (Vgl. S. 865.) Es wird untersucht der Einfluß verschiedener Darstellungsbedingungen auf die Teilchengröße des As_2S_3-Sols u. die Rolle dieser Größe bei der Koagulation. Die relative Teilchengröße wird opt. ermittelt: wenn sie zunimmt, so 1. nähern sich die Kurven log log I_0/I — log λ Geraden, deren Neigungswinkel abnehmen, 2. wird die Absorption bei konstanter Wellenlänge λ stärker. — Die Teilchengröße wächst mit der Konz. der bei der Darst. benutzten As_2O_3-Lsg., mit der Temp. (kaum merklich), mit der Langsamkeit des H_2S-Stromes (sehr stark), mit der Menge des überschüssigen H_2S. — Die Ausflockungsgeschwindigkeit mittels KCl u. $BaCl_2$ nimmt mit steigender Teilchengröße ab, bei der Ausflockung mit $AlCl_3$ u. $CdCl_2$ zu. Da die Koagulationsgeschwindigkeit mit KCl u. $BaCl_2$ mit der Konz. des Sols steigt, die mit $AlCl_3$ u. $CdCl_2$ fällt, so scheint es, daß sie bloß von der Anzahl der Teilchen abhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 938—39.) BIKERMAN.

Wesley G. France und **Borman McBurney**, *Der Einfluß von hydrophilen Kolloiden auf die Größe und Verteilung der Partikelchen in elektrolytischen Niederschlägen. I. Gelatine und basisches Bleicarbonat.* (Vgl. FRANCE u. MORAN, S. 1486.) Vff. elektrolysieren eine Lsg. von Na_2CO_3 u. $NaClO_3$ zwischen Pb-Elektroden unter Zusatz von *Gelatine* in verschiedener Konz. u. messen die Teilchengröße des anod. gebildeten $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ durch Auszählen der Partikelchen auf einer Mikrophotographie. Dabei ergeben die Verss., daß mit zunehmender Gelatinekonz. von 0—1% die mittlere Teilchengröße des Nd. von 1,22—0,16 μ abnimmt. Schon geringe Gelatinezusätze bewirken eine rasche Abnahme der Teilchengröße, während dann eine weitere Steigerung der Gelatinekonz. nur mehr wenig Einfluß hat. Ein von den Vff. empir. eingeführter Verteilungskoeffizient, welcher eine Funktion der Häufigkeit des V. einer mittleren Teilchengröße ist, nimmt mit zunehmender Gelatinekonz. annähernd linear zu. Die Teilchengröße, die man bei einer Elektrolyse mit Elektroden aus gewöhnlichem Handelsblei ohne Gelatinezusatz erhält, ist annähernd jene, welche bei Verwendung von Elektrolytblei u. 0,013% Gelatine entsteht (0,48 μ). (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 540—44. Columbus [O.], Univ.) BECKER.

Mona Adolf und **Wo. Pauli**, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. VIII. Zur Analyse und Konstitution des kolloidalen Goldes. II.* (VII. vgl. NEUREITER u. PAULI, Kolloid-Ztschr. **33**. 67; C. **1923**. III. 993.) Es werden weitere Stützen dafür geliefert, daß die Kolloidteilchen aus mindestens zwei Molekülarten zusammengesetzt sind. Die eine besteht aus dem an sich prakt. unlöslichen Aggregat, die andere aus dem daran hängenden ionogenen Komplex, dessen Dissoziation den Teilchen die Ladung vermittelt. — Mit Hilfe eines Faltendialysators gelang es, ein *Au-Sol* in einem bisher nicht erreichten Grade von Elektrolyten zu befreien. Bei dieser Dialyse treten freie H-Ionen auf, die als positive Gegenionen der negativen Solteilchen aufzufassen sind. Bei den untersuchten Formolgoldsolen kam auf je 25 Au-Atome eine Ladung. Die Ultramikronen besaßen eine mittlere Teilchengröße (als Würfelkante) von 27 $\mu\mu$. Sie bestehen aus etwa 1444000 Atomen. Ein Teilchen besitzt also 57000 negative Ladungen. Die Zahl der Au-Atome in der Würfeloberfläche eines Teilchens beträgt etwa 76000, bietet also genügend Platz für die Anlagerung der ionogenen Auratkomplexe. (Kolloid-Ztschr. **34**. 29—34. Wien.) LIESEGANG.

Wolfgang Pauli und **Alois Semler**, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. IX. Zur Konstitution des As_2S_3-Sols.* (VIII. Vgl. vorst. Ref.). Auch hier ist die elektr. Ladung der Kolloidteilchen nur durch die denselben korrespondierenden

freien Gegenionen bestimmt. Die substituierbaren Ionen können wie beim Fe_2O_3-Sol ein Vielfaches derselben bilden, sind also nicht als Maß der Ladung zu betrachten, wie dies ZSIGMONDY (Kolloidchemie, 4. Aufl. 1922, 290) meinte. Entgegen ZSIGMONDY ist es auch nicht notwendig, daß immer äquivalente Mengen verschiedener Ionen zur Ausflockung gebracht werden müssen. — Der ionogene Komplex des As_2S_3-Sols ist anscheinend eine Sulfoarsenitsäure, welche bei der Rk. $H_2S + As_2S_3$ entstand. Zwar rechnet man sonst nicht mit der Haltbarkeit dieser freien Säuren. Man wird es aber hier wegen der hohen Verd. u. ferner deshalb können, weil die Komplexe nicht eigentlich als frei anzusehen sind, sondern im Sinne von KOSSEL unter der elektrostat. Wechselwkg. anderer heteropolarer Moleküle des Soltcilchens, d. h. von Arsentrisulfid u. ev. nicht ionisierter Sulfarsenitsäure stehen. (Kolloid-Ztschr. **34**. 145—55. Wien.) LIESEGANG.

H. Wislicenus und **W. Gierisch**, *Beiträge zur Kolloidchemie der Cellulose.* Zu einem bisher noch nicht erreichten Zerteilungsgrad der Cellulose gelangt man durch langdauerndes Mahlen im trocknen Zustand mit glasierten 4 cm-Buckelkugeln in Porzellantrommeln. (Denn Stoßwirkung erwies sich als wirksamer, als Reißwirkung.) Die Teilchen suchen sich im trockenen Zustand stark zusammenzulagern. Diese Agglomeration kann nicht etwa auf adsorbiertes W. zurückgeführt werden. Im feuchten Zustand ist der Stoff fast kleisterartig. Aus der Jodadsorption der Mahlungsstufen ist keine merkbare chem. Änderung u. auch nur eine geringe Adsorptionssteigerung abzuleiten. Die Kupferzahl läßt dagegen eine beginnende chem. Änderung als möglich erscheinen. Jedoch läßt sich noch nichts darüber sagen, ob es sich um Hydrolyse oder Oxydation handelt. (Kolloid-Ztschr. **34**. 169—81. Tharandt.) LIESEGANG.

F.-V. v. Hahn, *Beiträge zur Kolloidchemie des Nachtblaus.* (Vgl. S. 688.) In Fll. mit einer DE. über 5 löst sich Nachtblau bei Zimmertemp. leicht mit blauer Farbe. Diese Lsg. ist kolloid. In Fll. mit kleinerer DE. löst es sich nur langsam in der Hitze. Es ist dann kreß gefärbt u. molekulardispers. In W. ist die Dispersität am geringsten. Gemische von Fll. lösen in Abhängigkeit von der DE. teils blau, teils kreß. Fll., welche kreß lösen, nehmen beim Überschichten über eine wss. Lsg. den Farbstoff quantitativ auf. Als positiv geladener Farbstoff läßt sich Nachtblau am leichten mit Laugen ausfällen. Die alkal. Flockung schafft kreß-rote Koagulate, die jedoch nicht aus dem Alkalisalze der Farbsäure zu bestehen scheinen, da die Löslichkeit dieser Flocken in Toluol usw. genau der des reinen Farbstoffs entspricht u. die gleiche Capillarisierfähigkeit besitzt. — Aus allen, auch den kressen Lsgg. wird Nachtblau mit blauer Farbe von Baumwolle, Cellulose, Nitrocellulose u. den gebräuchlichen Adsorbentien aufgenommen. (Kolloid-Ztschr. **34**. 162—69. Hamburg.) LIESEGANG.

Rudolf Schenck und **Maria Kintzinger**, *Beobachtungen über den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei einigen Substanzen mit sehr langen Kohlenstoffketten.* Es wurden die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie $\gamma \cdot (M/D)^{1/3}$ für *n-Hexakosan*, $C_{26}H_{54}$, *n-Myricylalkohol*, $C_{30}H_{62}O$ u. *n-Hexacontan*, $C_{60}H_{122}$, gemessen. Sie betragen durchschnittlich 3,91 bezw. 4,21 bezw. 5,46, sind also viel größer als die Eötvösschen normalen Koeffizienten. Einen Schluß auf die Dissoziation darf man aber daraus nicht ziehen; vielmehr kann die starke Temperaturabhängigkeit dadurch erklärt werden, daß Moll. ihre Gestalt bei Temperaturänderung ändern; große, wahrscheinlich spiralfederartig gebogene Moll. sind zu dieser Gestaltänderung besonders fähig.

Experimentelles. $C_{26}H_{54}$, F. 57°, $D.^{91,7}$ 0,7560, $D.^{158,3}$ 0,7130, $\gamma_{91,7}$ 24,79, $\gamma_{158,3}$ 19,85. — $C_{30}H_{62}O$, F. 88°, $D.^{95,3}$ 0,7773, $D.^{158,3}$ 0,7364, $\gamma_{95,3}$ 26,17, $\gamma_{158,3}$ 21,58. — $C_{60}H_{122}$, $D.^{115,4}$ 0,7465, $D.^{190,6}$ 0,7203, $\gamma_{115,4}$ 24,18, $\gamma_{190,6}$ 19,82. — Nach derselben

(Steighöhe-)Methode bestimmte Temperaturkoeffizienten: für *Phenetol* 2,22; für *Bzl.* 2,20; für *Diphenylamin* 2,59 zeigen die Zuverlässigkeit der Apparatur. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42.** 759—64. 1923. Münster, Univ.) BIKERMAN.

Melvin Mooney, *Änderungen in den kataphoretischen Beweglichkeiten von Öltropfen in Wasser.* (Physical Review [2] **23.** 396—411. Univ. of Chicago.) BEHRLE.

Max Mason und **Warren Weaver**, *Das Absetzen von kleinen Teilchen in einer Flüssigkeit.* Mathematisch. (Physical Review [2] **23.** 412—26. Univ. of Wisconsin.) BEHRLE.

P. P. Kosakewitsch, *Stufenweise Hydrolyse und Adsorptionsgleichgewicht.* Vf. stellt die Frage, ob es möglich ist anzunehmen, daß die Adsorption in Wirklichkeit in vielen Fällen, insbesondere beim Aufnehmen von Säuren durch feste Basen (oder umgekehrt) dem Massenwirkungsgesetz in seiner Anwendung auf gewöhnliche heterogene Rkk. folgt. Bei der Einw. von H_3AsO_4- u. $H_2C_2O_4$-Lsgg. auf geglühte Oxyde zweiwertiger Metalle läßt sich die Abnahme der Säurekonz. während der Rk. nicht immer durch eine stetige Kurve, wie die Formel von NOYES-NERNST verlangt, darstellen. Es wird gezeigt, daß die Rk. nicht immer direkt unter zum Gleichgewicht führender Salzbildung vor sich gehen kann. Bei der Unters. von *PbO* u. $H_2C_2O_4$ ergibt sich, daß PbO Oxalsäure sehr schnell aufnimmt, bis der Bodenkörper die Zus. $H_2C_2O_4$: PbO = 2 : 3 hat, er sieht homogen gelb aus. Sobald diese Zus. erreicht ist, hört, wie die Adsorptionsisotherme zeigt, das Aufnehmen der Säure schroff auf. Nach ca. 20 Tagen zerteilt sich der Bodenkörper in 2 deutliche Schichten, was jedoch, da keine Konz.-Änderung der Lsg. beobachtet wurde, weder durch Aufnehmen noch durch Ausscheiden von $H_2C_2O_4$ begleitet war. Auch wo die in den Nd. übergegangene Säuremenge konstant blieb, befindet sich das System nicht im stabilen Zustand. Pb-Ionen waren in keinem Fall in der Lsg. nachweisbar. In verd. Lsgg. sind schon nach 24 Stdn. die Konz.-Änderungen kaum meßbar, während die Änderungen in konz. Lsg. länger dauern.

Ähnlich verläuft die Adsorption der H_3AsO_4 an *HgO.* H_3AsO_4 wurde als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt. Hg-Ionen waren nicht in der Lsg. Der Bodenkörper besteht aus 2 Schichten, eine besteht wahrscheinlich aus Hg, die andere wechselt mit der anfänglichen Säurekonz., obgleich in den adsorbierten Säuremengen keine entsprechenden Unterschiede wahrgenommen werden. Bei der Rk. zwischen *CuO* u. H_3AsO_4 löst sich anfangs CuO in der Säure; der Bodenkörper blieb währenddessen schwarz. In einigen Verss. traten nach 16 Tagen glänzende, hellblaue Krystalle auf, deren Menge mit der Zeit zunahm, nach etwa 2 Wochen war die Lsg. entfärbt, auf dem Boden befand sich außer den Krystallen noch ein schwarzes Pulver (CuO?). Allmählich bildete sich ein graues Pulver. Nach mehr als einem Monat wurde die Lsg. wieder hellblau, eine Woche später entfärbte sie sich wieder, u. die hellblauen Krystalle, welche als Prod. der hydrolyt. Spaltung des l. $CuH_4(AsO_4)_2$ angesehen werden, verschwanden. Das Vol. der amorphen Ndd. wechselt je nach der Konz. der Lsg. — In einem System, in dem mehrere bas. Salze entstehen, deren Gleichgewichtskonz. sich wenig voneinander unterscheiden, wird das Gleichgewicht durch eine Treppenkurve dargestellt. (Ztschr. f. physik. Ch. **108.** 281—92. Charkoff, Landw. Hochsch.) JOSEPHY.

Otto Ruff und **Ernst Hohlfeld**, *Über aktive Kohle.* II. *Aktivität und Gehalt an fremden Atomen.* (I. Vgl. Kolloid-Ztschr. **32**, 225; C. **1923**, I. 1559.) Über Erlenholzkohle, die im N-Strom auf 1000° erhitzt worden war, wurden zur Aktivierung W.-Dampf, CO_2, SO_2 u. NH_3 in luftfreier Form übergeleitet. Bei 500° bildet die Kohle mit W.-Dampf nur CO_2. Diese Kohle ist inaktiv. Bei 850° entstehen CO_2, CO, Methan u. H_2. Ein Teil des letzteren wird wieder gebunden. Diese Kohle ist aktiv. Auch unter CO_2 wird die Kohle erst dann aktiv, wenn das Auftreten von CO den Abbau ihrer Oberfläche verrät. Wieder schien zuerst ein ge-

wisser O-Gehalt der Kohle für die Aktivität erforderlich zu sein. Aber ein umfassenderes Material u. genauere Analysen als bei der ersten Versuchsreihe zwangen zur Aufgabe des Gedankens an diese Beziehung. Das gleiche gilt für den N- u. H-Gehalt. Selbst Beziehungen zwischen Aschegehalt u. Aktivität sind nicht vorhanden. (Kolloid-Ztschr. **34**. 135—39. Breslau.) Liesegang.

Albert Sprague Coolidge, *Die Adsorption von Dämpfen durch Holzkohle.* Vf. bestimmt die Adsorptionsisothermen von *Bzl.*, CS_2, CH_3OH, CH_3Cl, CCl_4, *Methylacetat, Äthylformiat, W.* u. *Ä.* an *Holzkohle.* Dabei erwies es sich, um unter stets vergleichbaren Bedingungen zu arbeiten, als notwendig, die Holzkohle bei einer gewissen Höchsttemp. zu entgasen, sie mit dem dampfförmigen Adsorbens bei höherer Temp. (0—300°) in Berührung zu lassen (bei Drucken von 0,0002—1000 mm) u. dann zu kühlen. Die Isothermen u. Isosteren verlaufen in allen Fällen ähnlich, nur bei W. u. Bzl. machen sich kleine Abweichungen bemerkbar. Aus dem Verlauf der Kurven schließt der Vf., daß die adsorbierte Substanz als Fl. an die Holzkohle gebunden ist u. daß sie auch unterhalb des F. des Adsorbens fl. bleibt. Das Zahlenmaterial ist ausführlich in Tabellen u. Schaubildern wiedergegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 596—627. Cambridge [Mass.].) Becker.

Gerhard C. Schmidt und **F. Durau**, *Über Adsorption.* VI. (V. vgl. C. **1916**. I. 401.) Vf. bestimmt nach der v. Wartenberg-Wolffschen Methode die Oberfläche von verschiedenen *Glaspulvern* u. findet, daß nicht alle Gläser brauchbar sind. Bei als brauchbar befundenem Fensterglas ergab sich, daß die gelöste Glasmenge sowohl bei den Glasplatten als auch beim Pulver 1. unabhängig von der Rührgeschwindigkeit ist, 2. von einer gewissen Konz. des Lösungsmittels unabhängig von der Konz. ist, 3. proportional mit der Zeit wächst, 4. zuerst schwach, dann aber stark mit der Temp. wächst. Der Lösungsvorgang ist also bei Platten u. Pulvern der gleiche. Zwei durch dasselbe Sieb definierte Pulver brauchen nicht die gleiche Oberfläche zu haben. — Bei der Adsorption von *Methylviolett* u. *Diamantfuchsin* sind nach Vff. zwei Moleküllagen anzunehmen, wenn man diesen Farbstoffmolekülen Würfelgestalt zuschreibt, eine, wenn die Moll. Parallelepipeda sind u. mit der kleineren Fläche aufliegen. (Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 128—50. Münster, Univ.) Ulmann.

B. Anorganische Chemie.

Fr. Häusser, *Die Verbrennung von Stickstoff unter hohen Drucken.* Zu dem Beitrage von Bone an die Royal Society über die Einw. des N auf die Verbrennung von CO verweist Vf. auf seine Arbeiten hierüber aus den Jahren 1912 u. 1913. (Chemistry and Ind. **42**. 750. Dortmund-Eving.) Rühle.

A. Sanfourche, *Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen einigen Stickoxyden.* Der Inhalt der Arbeit ist z. T. schon früher referiert worden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **175**. 469; C. **1923**. II. 157, sowie Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 1248; C. **1923**. III. 182). Nachzutragen ist folgendes: Vf. nimmt an, daß der Mechanismus der B. von N_2O_4 aus NO nach I. stattfindet; u. zwar wird die Dissoziation nach Ic. bei höherer Temp. reichlicher stattfinden, als Rk. Ib. Die Oxydation von NO zu N_2O_4 ist eine Rk. zweiter Ordnung, deren Geschwindigkeit sich mit erhöhter Temp. vermindert (vgl. Tabellen des Originals), was auf intermediäre B. von N_2O_3 deutet. — Verss. über Absorption nitroser Dämpfe durch W. u verd. HNO_3 haben gezeigt, daß das in diesen Dämpfen enthaltene N_2O_4 durch W. in N_2O_3 übergeführt wird. Der Endzustand der Oxydation von NO ist demnach verschieden, je nachdem die Rk. in Abwesenheit (B. von N_2O_4) oder bei Ggw. von W. (B. von N_2O_3) erfolgt; in letzterem Falle findet dann Rk. II. statt, wonach von dem anfänglich vorhandenen NO bei Darst. von HNO_3 stets $^2/_3$ regeneriert werden. Bei B. von HNO_3 aus NO ist hiernach nicht N_2O_4, sondern

N_2O_3 ein Zwischenprod. Die Ausbeute an HNO_3 kann verbessert werden, wenn die NO-Dämpfe, bevor sie mit W. reagieren, oxydiert werden; es findet dann Rk. III. statt, bei der nur $^1/_3$ des ursprünglichen NO regeneriert wird. Die Einw. konz. HNO_3 auf N_2O_3 (Red. der HNO_3 u. B. von N_2O_4) gemäß den Verss. des Vfs. zeigt, daß man durch Absorption nitroser Dämpfe keine konzentriertere Säure als 50%ige erhalten kann. Unterss. über die Einw. der einzelnen Stickoxyde auf verschieden konz. HNO_3 ergaben folgendes: Einw. von NO auf 10%ig. (oder schwächere) HNO_3 erfolgt nach IVa.; von 20%ig. Säure ab beginnt Rk. IVb., wobei das ge-

$$\text{I. } 4NO + 2O_2 = \text{Ia. } 2N_2O_3 + O_2 = \begin{cases} \xrightarrow{b.} 2NO_2 \\ \xrightarrow{a.} NO + NO_2 + O \end{cases}$$

$$\text{II. } 3N_2O_3 + 2H_2O = 2NO_3H + 4NO; \quad \text{III. } 6NO_2 + 2H_2O = 4NO_3H + 2NO$$

$$\text{IVa. } 2NO + NO_3H + H_2O = 3NO_2H; \quad \text{IVb. } NO + 3NO_3H = 3NO_2 + H_2O$$

$$\text{Va. } 2NO + 2NO_2 + 2H_2O = 2NO + NO_2H + NO_3H + H_2O = 4NO_2H$$

$$\text{Vb. } N_2O_3 + 2NO_3H = 2N_2O_4 + H_2O$$

bildete NO_2 teilweise in W. gel. wird; bei einer Konz. von etwa 70% findet Rk. IVb. allein statt, NO_2 löst sich um so mehr, je konzentrierter die HNO_3 wird. — Einw. von N_2O_3 oder eines Gemisches von $NO + NO_2$ auf verd. HNO_3 (ebenso auf W.) erfolgt nach Va., bei Konzz. von 50% aufwärts verschwindet HNO_2, die Rk. Vb. findet statt. — Die Einw. von N_2O_4 auf W. bezw. verd. HNO_3 bei Anwesenheit von O_2 (kein Überschuß) erfolgt unter B. von HNO_3 u. HNO_2, von denen letztere bei einer HNO_3-Konz von weniger als 50% entsteht; bei 70- u. mehrprozentiger Säure ist NO_2 nachweisbar. Bei Ggw. von N_2O_4 kann die gebildete HNO_3 nicht stärker als 60%ig. werden. — Ist ein Überschuß von O_2 vorhanden, so findet vollständige Absorption nur bei W. u. sehr verd. HNO_3 statt; bei 20%ig. Säure sind nur Spuren N_2O_4 nachweisbar, von 30%ig. Säure aufwärts machen sich braune Dämpfe bemerkbar, die bei 81%ig. Säure reichlich auftreten, darüber hinaus aber schwächer zu werden scheinen. Der maximale Säuregehalt, den man mit überschüssiger Luft u. vollständig peroxydierten nitrosen Dämpfen erreichen kann, beträgt ungefähr 70%; es liegen jedoch Andeutungen dafür vor, daß auch 95%ig. HNO_3 noch absorbiert; bei so hohen Konzz. wird N_2O_4 auch physikal. gel. (Ann. de Chimie [10] 1. 5—88.) Haberland.

Alfred Stock, Wolfhart Siecke und Erich Pohland, *Die Zersetzung des Kohlenoxysulfids in der Wärme.* (II.) (I. vgl. Stock u. Seelig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 681; C. 1919. I. 1007.) Der Zerfall von *COS* erfolgt je nach der Temp. nach: I. $COS \rightleftharpoons CO + S$ oder II. $2COS \rightleftharpoons CO_2 + CS_2$. Als Ergänzung zu der früher untersuchten Rk. I. wird jetzt der Zerfall nach II. hauptsächlich untersucht. Die Zers. wurde mit strömendem u. stehendem COS in Glas- bezw. Quarzröhren bei Tempp. bis 600° ausgeführt; Analyse der Zerfallsprodd. in der Vakuumapparatur (Einzelheiten vgl. Original). Die Ergebnisse der Arbeit sind aus folgender Tabelle zu entnehmen:

Vom COS zerfallen im Gleichgewicht unter gewöhnlichem Druck bei:

	950	800	700	600	500	400	300	200	100°
a) in $CO_2 + CS_2$ (%)	19	33	41	43	42	39	34	27	19
b) in $CO + S$ (%)	64	33	16	6	$1^1/_2$	$^1/_2$	—	—	—
c) bleiben intakt (%)	17	34	43	51	56	61	66	73	81

Die CO-Gleichgewichte sind vom Druck abhängig, die CO_2-Gleichgewichte dagegen nicht. Das Gleichgewicht nach II. tritt bei 400° in wenigen Stdn. ein (nach 4-std. Erhitzen 37% Zerfall). Die im Original angeführten rechner. aus den Versuchsergebnissen ermittelten Gleichgewichtskonstanten beweisen, daß zwischen COS u. $CO_2 + CS_2$ ein wahres Gleichgewicht besteht Die Rk. $2COS \rightarrow CO_2 + CS_2$ ist endotherm, die Gleichgewichte sind verhältnismäßig wenig von der Temp. ab-

hängig. Die Wärmetönung (Q) der Rk. $CO_2 + CS_2$ (Gas) $= 2COS$ ergibt sich nach der Nernstschen Formel für 300° zu 3300 cal., 400° = 3600 cal., 480° = 3200 cal., Mittel = 3350 cal., aus letzterem Wert berechnet sich die Bildungswärme des COS:

$$C \text{ (amorph)} + {}^1/_2 O_2 + S \text{ (rhomb.)} = COS + 33800 \text{ cal.}$$
$$Q \text{ (für Rk. } 2CO + S_2 = 2COS) = 49500.$$

Alle angegebenen Werte sind wahrscheinlich mit einem Fehler von mehreren % behaftet.

Alle, bei der Zers. des COS stattfindenden Haupt- u. Nebenrkk. sind von katalyt. Einflüssen u. der Größe der festen Oberflächen, an denen sie sich abspielen, abhängig. Rk. II., die in Glas- u. Quarzgefäßen in der Wärme glatt verläuft, bleibt am heißen Pt-Draht aus. Auch Rk. I., die am heißen Pt-Draht stets stattfindet, wird verringert, wenn der Draht durch CS_2- oder $COS + CS_2$-Dämpfe vergiftet ist. Durch Glühen im Vakuum (1100°) kann er wieder entgiftet werden. Die Vergiftung des Drahtes wird durch auf ihm sich absetzenden C u. S bewirkt. An großen Glasoberflächen (Röhre mit Quarzpulver oder Glaswolle gefüllt) wird das 400°-Gleichgewicht (39% Zerfall) schon in einer Minute zu ³/₄ erreicht. Bei Ggw. von Quarz wird hauptsächlich Rk. II. beschleunigt. Das in Glasgefäßen jahrelang haltbare COS wird durch Quarz selbst bei gewöhnlicher Temp. rasch zers. Auch Kohle (ausgeglühte, bohnengroße Kokoskohle) wirkt katalyt.

Von Nebenrkk. kommen bei Zers. des COS folgende in Frage: III. Zunehmende Dissoziation des nach I. gebildeten Schwefels: $S_8 \longrightarrow S_6 \longrightarrow S_2$. Bei den in der 1. Mitt. beschriebenen Verss. (bei 800—950°) wurden diese dadurch nicht beeinflußt, da der Teildruck des S nur Bruchteile einer Atmosphäre betrug, bei den vorliegenden Verss. Rk. I. durch absichtlich beigemengtes CO nicht eintrat. IV. Rk. $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ wird offenbar durch nie ganz zu entfernende Spuren W. nach rechts beeinflußt, ist im übrigen aber von allerhand Zufällen abhängig (vgl. FESTER u. BRUDE, S. 146). V. Rk. $CS_2 \rightleftharpoons C + 2S$, sowie B. von CS_2 aus S-Dampf u. nach Rk. IV. gebildetem C kommen nicht in Frage, da sie bei den Versuchstempp. außerordentlich langsam verlaufen. Die Angabe von WINTERNITZ (Diss. Berlin 1914), daß beim Zerfall von COS auch SO_2 auftritt, konnten Vff. wie früher für Tempp. von 800—1200°, so auch jetzt für tiefere Tempp. nicht bestätigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 719—35. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Ch.) HABERLAND.

W. E. Gibbs und **W. Clayton**, *Die Darstellung von großen klaren kubischen Krystallen von Natriumchlorid.* Es ist möglich, große, gut ausgebildete NaCl-Krystalle zu erhalten, wenn der Lsg. Spuren von H_2SO_4 u. eines Pb-Salzes zugegeben werden. Die untere Grenze der Zusätze ist 0,02% H_2SO_4 u 0,006% $Pb^{\cdot\cdot}$. Beim Eindampfen einer Lsg. bei 75° erhält man Krystalle von 6 mm Durchmesser, welche dann durch Anwachsen auf 30 mm gebracht werden können. (Nature **113**. 492—93. Runcorn [Chesbire].) BECKER.

V. Kohlschütter und **P. Scherrer**, *Die Entscheidung der Polymorphiefrage bei den Formen des Bleioxyds.* In einer früheren Mitteilung hatten KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 275; C. **1923**. I. 640) die B. von *PbO rot* u. *PbO gelb* unter der Annahme erörtert, daß beide Verbb. im Verhältnis von Polymorphie stehen. GLASSTONE (Journ. Chem. Soc. London **119**. 1914; C. **1922**. III. 26) hat den Unterschied zwischen beiden Formen opt. erklären wollen. Zur Entscheidung der Frage haben Vff. ein dunkelrotes u. citronengelbes PbO röntgenograph. aufgenommen u. dabei ganz verschiedene Röntgenbilder erhalten (Abb. vgl. Original); die beiden Formen sind also als wesensverschiedene polymorphe Formen anzusehen. Prodd., deren Farbe zwischen beiden Extremen lag, erwiesen sich durch die Aufnahme als Gemenge. Die Frage, ob Monotropie oder Enantiotropie vorliegt, muß noch unentschieden bleiben; die von JAEGER u. GERNES (Ztschr. f.

anorg. u. allg. Ch. 119. 145; C. 1922. I. 117) festgestellte Enantiotropie mit dem Umwandlungspunkt bei 587° konnten Vff. nicht bestätigen. — Wo ein Gemenge PbO rot/PbO gelb auftritt, bildet letzteres sich immer aus Lsg. u. kann dem über das Hydrat entstandenen roten beigemischt sein. Die Beobachtung Glasstones, daß große Hydratkrystalle beim Erhitzen PbO gelb, kleine dagegen PbO rot bilden u. daß infolgedessen dem ersteren die größeren Teilchen zukommen, läßt sich, wie unveröffentlichte Verss. von **F. Bosshardt** ergeben haben, anders erklären. Größere Hydratkrystalle zeigen bei langsamem Erhitzen auf 130° oft gelbe Flecke, da das abgespaltene W. zunächst im Innern zurückgehalten wird u. einen Teil der Substanz löst, der außen als gelbes Oxyd unter Verdunsten des W. krystallisiert. Beim Erhitzen im Vakuum kann W. leichter entweichen, gelbe Flecken werden daher nicht gefunden. Das Auftreten der gelben Form ist also sekundär veranlaßt. Die Erfahrungen über B. der beiden Formen deuten darauf hin, daß das Oxyd bei B. durch topochem. Bedingungen seinem stabilen Zustand zugeführt u. die instabile Stufe überschlagen wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Polymorphie auf Polymerie beruht u. PbO rot dem bereits im Hydrat $3PbO \cdot H_2O$ vorhandenen höheren chem. Kondensationszustande entspricht, ist ziemlich groß. (Helv. chim. Acta 7. 337—41. Bern, Univ. u. Zürich, Techn. Hochsch.) Haberland.

Kuverji Gosai Naik und **Mahadeo Dattatraya Avasare**, *Absorption von Halogenen durch Mercurosalze: Vorläufige Veröffentlichung.* Die Einw. alkoh. Lsgg. von Br_2 u. J_2 auf $HgCl$, Hg_2SO_4 u. $HgNO_3$ wurde untersucht. Es entstanden aus HgCl die Verbb. $HgBrCl$ u. $HgJCl$, aus Hg_2SO_4 eine Verb. $(JHg)_2SO_4$ u. ein Perbromid $(BrHg)_2SO_4Br_2$, das mit trockenem Cl_2 unter B. von $(ClHg)_2SO_4$ reagiert. $HgNO_3$ lieferte die Verbb. $(JHgNO_3)_2J_2$ u. $(BrHgNO_3)_2Br_2$. Ersteres bildete mit Cl_2 eine Verb. $(ClHgNO_3)_2Cl_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2769—70. 1923. Baroda [Indien].) Herter.

L. M. Dennis, **Robert B. Corey** und **Roy W. Moore**, *Germanium.* VII. *Die Hydride des Germaniums.* (VI. vgl. S. 1496.) Vff. stellen die Germaniumhydride durch Einw. von HCl auf Magnesiumgermanid (I) dar u. unterwerfen die gasförmigen Reaktionsprodd. einer sorgfältigen Fraktion. Es wurden neu isoliert: *Digerman* Ge_2H_6. F. —109°, $D._{-109}$ 1,98 (fl.), Kp. 29°. *Trigerman* Ge_3H_8, F. —105,6°, $D._{-105,6}$ 2,20, Kp. 110,5°. Von beiden Verbb. sind außerdem die Dampfdrucke vom F. bis zum Kp. bestimmt u. angegeben. Beide zeigen bei erhöhter Temp. einen Zerfall in die Elemente, welcher bei G_2H_6 bei 214°, bei G_3H_8 bei 194° beginnt. Setzt man Ge_2H_6 der Luft aus, dann färbt es sich mit der Zeit gelb. Es ist durch Luft nicht direkt entflammbar, zersetzt sich jedoch bei raschem Luftzutritt unter Leuchterscheinungen. Mit W. ist die Fl. nicht mischbar u. setzt sich erst nach längerer Zeit um. Desgleichen mit 33% NaOH. In CCl_4 ist es unter Wärmeentw. l. u. zersetzt sich ebenfalls darin. Ähnliche chem. Eigenschaften zeigt Ge_3H_8. Mit der Flamme in Berührung gebracht brennen beide mit hellgelbem Licht. Außerdem wurde das schon bekannte *Monogerman* GeH_4 hergestellt. — Bei der Darst. aus I ist GeH_4 das Hauptprod. Am wenigsten bildet sich Ge_3H_8. Aus 67,5 g I betrug die Ausbeute 7,15 g GeH_4, 2,12 g Ge_2H_6, 0,43 g Ge_3H_8. Bei dem Fraktionieren blieb ein Rückstand, der bei Zimmertemp. keinen meßbaren Dampfdruck zeigte. Es besteht daher die Möglichkeit, daß noch höhere Hydride existieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 657—79. Ithaca [New York], Univ.) Becker.

A. G. Worthing, *Das spektrale Emissionsvermögen und der Schmelzpunkt des Wolframs.* Vf. findet für das spektrale Emissionsvermögen des W für 0,665 μ bei $T = 300°$ 0,465 u. bei $T = 1330°$ 0,453; für 0,467 μ 0,507 u. 0,493, nach der Methode des Glühfadenpyrometers gemessen. Das spektrale Emissionsvermögen nimmt mit steigender Temp. nicht ab. Vergleiche mit bei Zimmertemp. u. Glühtemp. erhaltenen Resulaten ergaben nur geringe Änderungen an der Temperatur-

skala des Wolframs. Vf. diskutiert eigene u. fremde F.-Bestst. Als Mittel der wahrscheinlichsten Werte findet Vf. (Au — F. 1336°) bei Annahme der Konstanten des Wien-Planckschen Gesetzes $c_2 = 14350\ \mu$ Grad 3645° *T*, u. bei $c_2 = 14300\ \mu$ Grad 3665° *T*. (Ztschr. f. Physik **22**. 9—17. Cleveland [O.].) ULMANN.

D. Organische Chemie.

T. Martin Lowry, *Koordination organischer Moleküle.* Vf. verweist darauf, daß es schwierig ist, für manche organ. *Molekularverbb.* Koordinationsformeln zu finden, weil diese nur C, H, O oder Halogen enthalten. In Anlehnung an frühere Veröffentlichungen (vgl. LOWRY u. BURGESS, Journ. Chem. Soc. London **123**. 2311; C. **1923**. III. 1388) nimmt er an, daß die Koordination eines mit einem O- oder C-Atom verbundenen Wasserstoffatoms mit einem anderen O- oder einem Cl-Atom eine Erklärung für die Bindung von Molekülen obiger Art ergibt. (Chemistry and Ind. **43**. 218—21.) BEHRLE.

Faillebin, *Über die Herstellung von n-Hexan.* $C_3H_7 \cdot Br$ eignet sich zur Darst. von n-C_6H_{14} nach der Würtzschen Rk., wenn man Na pulverisiert anwendet. *$C_3H_7 \cdot Br$* muß frei von W. sein, Na frei von NaOH, das man zu diesem Zwecke am besten unter Xylol schmilzt u. pulverisiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 160 bis 161.) MORTENEEN.

J. F. Durand, *Untersuchungen über die Bildung von Metallacetylenverbindungen.* (Vgl. S. 750.) Der hauptsächlichste Inhalt der vorliegenden Arbeit ist bereits früher veröffentlicht worden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 992; C. **1923**. III. 192). Durch Einleiten von C_2H_2 in alkal. $Cu(OH)_2$-Lsg. bei 35° entsteht ein rotbrauner Nd., der mit HCl oder KCN in frischem Zustande behandelt C_2H_2 entwickelt. Findet die Einw. von HCl statt, wenn die Verb. sich geschwärzt hat, so entsteht eine kaum Cu-haltige, schwarze kolloidale Verb. Die braune Verb. ist allem Anscheine nach *Cupriacetylen*, das sich zu der schwarzen Verb. polymerisiert. (Vgl. SÖDERBAUM, Ber Dtsch. Chem. Ges. **30**. 760 [1897]). Wird zur Darst. der alkal. Cu-Lsg. an Stelle von KOH NaOH benutzt, so bildet sich beim Einleiten von C_2H_2 kein Nd. — Einw. von C_2H_2 auf Cu_2H_2 führte nicht zu CuC_2. — Durch Zugabe von $Hg(C_2H_5)_2$ zu mit C_2H_2 gesätt. Aceton bei 17° entstehen nach kurzer Zeit weiße Krystalle, die beständig sind, solange die Temp. nicht erhöht, oder das gel. C_2H_2 nicht entfernt wird. Wird die Rk. in sd. Lg. ausgeführt, so findet vollständige Zers. in C u. Hg statt. — $Pb(C_2H_5)_2$ u. $Pb(C_6H_5)_2$ reagieren ebensowenig mit C_2H_2 wie früher (l. c.) $Hg(C_6H_5)_2$. — Al_4Cl_3 in trockenem Zustande bis zu 500° mit C_2H_2 behandelt gab ebenfalls kein Aluminiumacetylen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 161—71. Toulouse, Univ.) HABERLAND.

W. B. S. Bishop, *Die Herstellung von Äthyläther nach Williamsons Methode.* Vf. stellen *Ä.* synthet. aus C_2H_5J u. C_2H_5ONa dar. C_2H_5J wird aus J u. A. in Ggw. von rotem P dargestellt. Ein Überschuß von C_2H_5ONa in alkoh. Lsg. wird mit C_2H_5J umgesetzt. Nach Beginn der Rk. wird C_2H_5J in dem Maße zugesetzt, wie Ä. abdest. Durch Verwendung eines mit Eiswasser gefüllten Kühlers u. eines Dewargefäßes als Vorlage werden die Verdunstungsverluste auf 3% reduziert. Der rohe Ä. wird über KOH getrocknet u. nach 2 Wochen Stehen über KOH u. $KMnO_4$ dest. Die Fraktion, die zwischen 34—35° übergeht, wird 1 Woche über Na belassen u. dest. Der reine Ä. geht zwischen 34,45° u. 34,5° über. Ausbeute 80%. Das Prod. ist frei von W., Aldehyd, A., Halogen u. Säuren. — Vf. prüft den *Halogennachweis* mit CuO-Gaze. Die Probe ist äußerst empfindlich u. gestattet, 0,00004 g J als C_2H_5J im Ä. nachzuweisen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. T. 23—24. Sydney Univ.) K. LINDNER.

E. Briner, J. Hausser und E. de Luserna, *Untersuchungen über die Chlo-*

rierung des Butylens und die Eigenschaften des Dichlorbutans. Durch Behandeln von *Butylalkohol* mit Al bei ca. 480° konnten Vff. 90% in *Butylen* überführen. Durch Einw. von Cl_2 entsteht hieraus quantitativ *Dichlorbutan.* Im Gegensatz zur Vereinigung von Cl_2 mit C_2H_2, wobei 110,5 Cal. frei werden, findet diese Cl_2-Absorption unter gelinder Wärmeentw. statt: $C_4H_8 + Cl_2 = C_4H_8Cl_2$ (Dampf) + 33,4 Cal. $D.^0$ 1,144, $D.^{22,1}$ 1,115, $D.^{33,9}$ 1,103, $D.^{55,8}$ 1,080, $D.^{77,5}$ 1,053, $D.^{99,5}$ 1,032; Viscositätskoeffizienten: bei 0° = 0,0515; bei 22,2° = 0,01073; bei 33,9° = 0,00909; bei 55,8° = 0,00707; bei 77,5° = 0,00559; bei 99,5° = 0,00535; n_D^{30} = 1,4325; bei Abkühlung auf — 80° erstarrt die Verb. glasartig; $Kp._{780}$ 114,6—114,8°; Entflammungstemp. 62°; bei dieser Temp. verbrennt $C_4H_8Cl_2$ sehr langsam; zur Öl- u. Fettextraktion eignet es sich ebenso gut wie die anderen üblichen Lösungsmm. Vergiftungen haben Vff. nicht festgestellt. (Helv. chim. Acta 7. 374—76. Genf, Univ.) HABERLAND.

James Colquhoun Irvine, *Die biologische und chemische Bedeutung der γ-Zucker.* Vf. gibt eine kurze Übersicht der gegenwärtigen Kenntnisse über die *γ-Zucker,* also der Verbb. der Zucker, in denen sich der O-Ring nicht in der gewöhnlichen stabilen Lage befindet. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1162—64. St. Andrews [Schottl.].) SONN.

Emil Heuser und Fritz Herrmann, *Die Kalischmelze des Lignins, der Cellulose und des Holzes.* Bei der KHO-Schmelze des Lignins wurden die Ergebnisse von HEUSER u. WINSVOLD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 902; Cellulosechemie 4. 49; C. 1923. I. 1570. III. 1150) bestätigt. Wendet man statt des Fe-Tiegels Fe-Pulver als Katalysator an, so zeigt sich ebenfalls die katalyt. Wrkg., Erhöhung der Ausbeute an aromat. Stoffen, Abspaltung von CO_2 aus primär gebildeter Protocatechusäure. Die Temp. beeinflußt innerhalb geringer Grenzen den Verlauf nicht erheblich. Durch $(NH_4)_2CO_3$ läßt sich ein Teil des sekundär gebildeten Brenzcatechins in Protocatechusäure zurückverwandeln. CO_2 statt H_2 als Atm. hat diese Wrkg. nicht, wirkt aber ebenfalls, wenn auch geringer, schützend, es entsteht nur wenig Oxalsäure. Es wirkt ferner verzögernd auf den Abbau, es bleibt mehr Ligninsäure zurück. Das unter n. Bedingungen abgespaltene CO_2 ist ein Oxydationsprod. Das bei der KOH-Schmelze gebildete Brenzcatechin bleibt in der Schmelze erhalten, da reines Brenzcatechin unter diesen Bedingungen unverändert bleibt. Die KOH-Schmelze der Cellulose ergab keine aromat. Abbauprodd., sondern nur Oxal-, Essig- u. Ameisensäure. Die Oxalsäureausbeute wird weder durch H_2 noch durch Fe merklich beeinflußt, Oxalsäure wird also nicht durch Oxydation gebildet, vielleicht kommt alkal. Hydrolyse in Frage. Die KOH-Schmelze des Holzes gibt die aromat. Stoffe, die aus Lignin entstehen, daneben Oxal-, Essig- u. Ameisensäure. Auch beim Holz zeigt sich die oxydationsbeschränkende Wrkg. des H_2: die Oxalsäureb. wird zurückgedrängt, die Ausbeute an aromat. Stoffen erhöht. Wie beim Lignin verschiebt sich auch beim Holz die Ausbeute an aromat. Stoffen, wenn Fe als Katalysator verwendet wird, es wird weniger Protocatechusäure u. mehr Brenzkatechin gebildet. (Cellulosechemie 5. 1—6. Beilage zu Papierfabr. 22. Darmstadt.) SÜVERN.

Ernst Strupp, *Über die Natur des Lignins.* Es werden die Gründe erörtert, die dafür sprechen, daß Cyclosen am Aufbau des Lignins beteiligt sind. (Cellulosechemie 5. 6—7. Beilage zu Papierfabr. 22. Darmstadt.) SÜVERN.

P. Karrer und K. Nishida, *Polysaccharide.* XXV. *Über die Methylierungsprodukte der Reservecellulose (Lichenin).* (XXIV. vgl. S. 1768.) Zur Erhärtung der Ansicht, daß *Lichenin (Reservecellulose)* mit der Gerüstcellulose chem. nahe verwandt ist, haben Vff. Methylierungsprodd. des Lichenins mit solchen von *Baumwollcellulose* verglichen u. weitgehende Übereinstimmung im OCH_3-Gehalt bei analoger Behandlung gefunden. Spaltung des *Methyllichenins* mit methylalkoh. HCl ergab Fraktionen, deren Eigenschaften mit den von IRVINE u. HIRST (Journ.

Chem. Soc. London **123**. 518; C. **1923**. III. 1604) analog aus methylierter Baumwollcellulose erhaltenen Fraktionen so große Ähnlichkeit zeigten, daß man auf analoge Prodd. schließen muß; auch hier wurde durch Verseifung einer Glucosidfraktion *2,3,6-Trimethylglucose* erhalten.

Versuche. Die Methylierung des Lichenins wurde nach der von Denham (Journ. Chem. Soc. London **119**. 77; C. **1921**. I. 892) angegebenen Methode durchgeführt, nach 20maligem Methylieren wurde ein *Methyllichenin* mit 41,76% OCH_3 erhalten, dessen OCH_3-Gehalt auch nicht wesentlich erhöht wurde, als das Prod. noch weitere 4mal mit CH_3J u. Ag_2O behandelt wurde. Die Verb. ist in W. klar, aber kolloidal l., ebenso l. in Al., Chlf., $CHBr_3$, A., Lg. — Spaltung nach dem von Irvine u. Hirst (l. c.) angegebenen Verf. gab bei Dest. im Hochvakuum folgende Fraktionen: I. Kp. 119—121°, II. Kp. 121°, III. Kp. 121—128°, IV. 127—129°; es hinterblieb kein Rückstand. I.: $n^{15}_D = 1,4590$, $[\alpha]_D = +64,54°$ (in W.) u. +67,5° in CH_3OH; Fraktion IV. $n^{15}_D = 1,4625$, $[\alpha]_D = +90,3°$ in W., diese Fraktion war schwach gelblich gefärbt. — *2,3,6-Trimethylglucose* durch Verseifen von II. mit 5%ig. HCl, aus Ae. F. 116°, $[\alpha]_D = +95,5°$ (in CH_3OH), nach Zugabe eines Tropfens HCl Abnahme auf +65°. (Helv. chim. Acta **7**. 363—70. Zürich, Univ.) Ha.

John Taylor und Augustus Edward Dixon, *Chlornitrobenzole und Thiocarbamide.* Es wird untersucht, ob sich Chlornitrobenzole gegen Thiocarbamide ähnlich wie Säurechloride (vgl. Journ. Chem. Soc. London **93**. 18; C. **1908**. I. 1541) verhalten. *o- u. p-Chlornitrobenzol* reagieren nicht, *1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol* gibt aber mit Thiocarbamid Phenylthiocarbamid bei Ggw. von k. Aceton in W. l. Chlorhydrate, aus denen aber durch Alkalihydroxyd weder die freien S-Basen noch ihre N-Isomeren entstehen, sondern der aromat. Rest als *Dinitrophenylmercaptan* abgespalten wird. Bei Erhitzen mit Thiocarbamid in A. entsteht nur *Tetranitrodiphenyldisulfid*, das nach Willgerodt in der Lsg. jenes Mercaptans an der Luft gebildet wird, mit *Thiocarbanilid* zuerst etwas von dem entsprechenden Disulfid, bei längerem Kochen unter B. von *Phenylthiocarbimid Dinitrodiphenylamin*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Es ergab sich, daß Thiocarbanilid allein bei Kochen in fast absol. A. sich langsam zu $C_6H_5 \cdot NH_2$ u. Phenylthiocarbimid (bezw. *Phenylthiourethan*) zers. Mit Alkalithiocyanaten gibt $C_6H_2(NO_2)_2Cl$ kein Thiocarbimid, wie die Säurechloride, sondern den entsprechenden Thiocyansäurerester. *Pikrylchlorid* gab mit Thiocarbamid ein Additionsprod. oder Salz, aus dem entsprechendes Pikrat u. Salicylat hergestellt werden konnten, mit Phenylthiocarbamid u. Thiocarbanilid nur sehr wenig solcher Verbb., in der Hauptsache Pikrylsulfid u. ein kastanienfarbiges Prod., die auch aus dem obigen Additionsprod. leicht entstehen. Diese Ergebnisse lassen die Erklärung von Crokker u. Lowe (Journ. Chem. Soc. London **85**. 646; C. **1904**. II. 310) bzgl. der Einw. von Pikrylchlorid auf Ammoniumthiocyanat in Zweifel ziehen. — Salze aus 2,4-Dinitrochlorbenzol u. Thiocarbamid: *Chlorhydrat*, $C_7H_7O_4N_4ClS$, F. ca. 152—153° (Dunkelfärbung, Aufschäumen), bei schnellem Erhitzen explodierend. *Pikrat*, $C_{13}H_9O_{11}N_7S$, gelbe Nadeln, F. 192—193° (Zers.). — Salze aus 2,4-Dinitrochlorbenzol u. Phenylthiocarbamid: *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{11}O_4N_4ClS$, blaßgelbe Prismen (aus Chlf.), F. 100° (Zers.). *Pikrat*, F. 160—161° (Aufschäumen), fast unl. in k. W. — *Pikrat des Pikryl-S-thiocarbamids*, $C(NH_2)_2 : S(C_6H_2O[NO_2]_3) \cdot O \cdot C_6H_2O(NO_2)_3$, F. 149—150°. — *Salicylat* desselben, $C_{14}H_{11}O_2O_6S$, F. 76°. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 243—50. Cork, Univ. Coll.) Spiegel.

Thomas Harold Reade, *p-Bromphenyltrimethylammoniumperhalogenide.* (Vgl. Mc Combie u. Reade, Journ. Chem. Soc. London **123**. 141; C. **1923**. I. 904.) Die Zerlegung der Polyhalogenide gab in der β-Bromphenylreihe die gleichen Resultate wie in der Phenylreihe (l. c.) u. in der p-Jodphenylreihe (nachst. Ref.), nur daß in der ersten auch die Verb. $QmBrJ_2$, die in der zweiten durch Aceton nicht angegriffen wird, in QmBr übergeht. Bei weiterer Einw. von Halogenen auf die Halo-

genide u. Perhalogenide konnten mehrfach Doppelperhaloide erhalten werden, z. B. $QmCl_2J + QmClBrJ$, die aus A. oder Essigsäure unverändert krystallisierten u. mit Aceton Gemische (QmCl u. QmBr bei obigem Beispiel) gaben. Die bei der Phenylreihe ermittelten Gesetzmäßigkeiten bzgl. der Substitution zeigen sich nicht allgemeingültig. Bzgl. des Verh. von Cl wurde zwar die früher gefundene Regel ausnahmslos bestätigt. Br u. J vermochten aber N-Cl in beachtenswertem Maße zu ersetzen, in einem Falle J auch N-Br. (Mit Qm ist im folgenden der Rest $Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3$ bezeichnet.)

p-Bromtrimethylammoniummethylsulfat, $Qm \cdot SO_4CH_3$, aus *p-Bromdimethylanilin* u. $(CH_3)_2SO_4$, farblose Krystalle, F. 208° (Zers.), ll. in CH_3OH u. A., wl. in Bzl., Xylol, Chlf. u. Ä. — *p-Bromphenyltrimethylammoniumperbromid*, $QmBr_3$, aus dem vorigen mit Br, KBr u. Essigsäure. Gibt mit J in Essigsäure *QmBr, JBr*, mit Cl_2 *QmBr, Cl_2*, hellcitronengelbe Tafeln F. 158° (Zers.). — *p-Bromphenyltrimethylammoniumbromid*, QmBr, aus dem vorigen durch Aceton, weiße Krystalle (aus A.), Dunkelfärbung bei 200°, F. 210°, ll. in A. u. Essigsäure, sll. in h. W., unl. in Chlf. u. Aceton. Gibt mit Cl_2 *QmBr, Cl_2*, F. 158°, mit Br *$QmBr_3$*, mit J *QmBr, J_2*, F. 172°, mit JCl *QmBr, JCl*, F. 181°, mit JBr *QmBr, JBr*, F. 185° (Zers.). — *p-Bromphenyltrimethylammoniumjodid* gibt mit Cl_2 in Eg. bei 60° *$QmCl_4JCl_3$*, kanariengelb, F. 187°, mit Br *QmBr, JBr_3*, orangefarbene Platten, F. 185°, mit J *QmJ_3*, kupferfarbige Tafeln, F. 172°, sll. in Aceton, ll. in A. u. h. Essigsäure, gibt mit Cl_2 QmCl, JCl_3, mit Br QmBr, JBr. — *QmCl, JCl*, rote Nadeln (aus A.), F. 177°. *QmCl*, aus dem vorigen durch Aceton, Dunkelfärbung 191°, F. 199° (Zers.), sll. in W., ll. in h. A., wl. in sd. Aceton. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 148—56.) Spiegel.

Thomas Harold Reade und **Stuart Anderson Sim**, *p-Jodphenyltrimethylammoniumperhalogenide.* (Vgl. vorst. Ref.) *p-Joddimethylanilin*, $C_6H_4J \cdot N(CH_3)_2$, wurde aus $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ mit J u. HJO_3 in Eg. bei 18° hergestellt. — *p-Jodphenyltrimethylammoniumjodid*, QmJ [Qm = $J \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3$], F. 190,5°, ll. in h. Alkoholen, wl. in W., Ä., Aceton. — *p-Jodphenyltrimethylammoniumchloridjodtrichlorid*, $QmCl, JCl_3$, aus dem vorigen in w. Eg. durch raschen Cl_2-Strom, gelbe Nadeln, F. 187° (Zers.). — *p-Jodphenyltrimethylammoniumjodchlorid*, QmCl, JCl, aus dem vorigen durch Malonester bei 40° unter vermindertem Druck, goldgelb, F. 184° (Zers.). Gibt mit Aceton das Monochlorid. — *p-Jodphenyltrimethylammoniumtrijodid*, QmJ_3, braune Blättchen (aus A.), F. 189° (Zers.).

Best. von ionisierbarem Halogen in Perhalogeniden. Das Perhalogenid wird zu h. 4-n. Lsg. von Na_2CO_3, der Na_2SO_3 in gleicher Menge zugefügt ist, gebracht, nach Lsg. schwach mit verd. HNO_3 angesäuert u. nach Zusatz von $AgNO_3$-Lsg. zur Austreibung von SO_2 gekocht. Der erhaltene Nd. wird im Goochtiegel getrocknet, gewogen, dann im Cl_2-Strom auf 200° erhitzt. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 157—60. Univ. of Aberdeen.) Spiegel.

M. Bergmann und **A. Miekeley**, *Notiz über Trialdehydverbindungen primärer Amine.* Der von Bergmann, Jacobsohn u. Schotte (S. 669) beschriebene Verbindungstypus ist nicht auf Aminosäurederivv. beschränkt, sondern auch mit einfachen prim. Aminen erhältlich. *Acetaldehyd* gibt analoge Verbb., während sich *Benzaldehyd* nur im Verhältnis 1 : 1 zu kondensieren scheint. Sämtliche Verbb. werden von Säuren leicht in die Komponenten gespalten. Ihre Struktur wird bis auf weiteres durch nebenst. Formelbild ausgedrückt, doch wurden danach denkbare Isomere bisher nicht beobachtet. — Darst. mit 30%ig. wss. CH_2O-Lsg. oder Acetaldehyd unter Kühlung oder bei Zimmertemp., Isolierung mit Ä. — *Triformaläthylamin*, $C_5H_{11}O_3N$. Fl, Kp.$_{12}$ 62—64°. Pikrat, $C_{11}H_{14}O_9N_4$, kanariengelbe Prismen, F. 75°. — *Triacetaldehydäthylamin*, $C_8H_{17}O_3N$. Kp.$_{18}$ 59—60°. Sehr zersetzlich, schon an der Luft, auch durch Pikrinsäure. — *Triformalallylamin*, $C_8H_{11}O_3N$.

$$R \cdot CH < \begin{matrix} O \cdot CHR \\ O \cdot CHR \end{matrix} > NR'$$

$Kp._{1,5}$ 38—40°, ziemlich beständig. Ein Nebenprod., $Kp._{1,5}$ 68—70°, scheint die Formel $C_{14}H_{25}O_2N_3$ zu besitzen. — *Triacetaldehydallylamin*, $C_9H_{17}O_3N$. $Kp._{2,5}$ 48 bis 50°, sehr unbeständig. — *Benzylidenallylamin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Angenehm riechende Fl., $Kp._{12}$ 96°. Färbt sich an der Luft gelb, entfärbt $KMnO_4$, wird von verd. HCl schnell gespalten u. kann daher vielleicht verwendet werden, wenn nur an der Doppelbindung der Base Veränderungen bezweckt werden. Addiert sofort Br unter B. von *N-Benzyliden-β,γ-dibrompropylamin*, $C_{10}H_{11}NBr_2$, Prismen aus PAc. oder verd. CH_3OH, F. 36—37°; wird von verd. HCl gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 662—64. Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforsch.) LI.

R. F. Hunter, *Organische Quecksilberverbindungen.* Teil III. (II. vgl. S. 758.) Vf. zählt weiterhin auf die Hg-Verbb. von Phenolen, aromat. Ketonen u. Terpenen, aromat. Säuren u. heterocycl. Verbb (Chem. News **127**. 229—30. 1923.) BEHRLE.

Alfons Klemenc, *Notiz zur Arbeit „Das kinetische Verhalten der Mischungen isomerer Nitrophenole bei der Reduktion mit Zinnchlorür".* (Vgl. S. 2112.) Die Tatsache, daß bei der Red. von Mischungen isomerer Nitrophenole sich diese so verhalten, als ob es sich um einen einzigen reduzierbaren Stoff von der Gesamtkonz. der Summe der beiden Nitrophenole handle, ist auf Grund von Unterss. festgestellt worden, die nur bei ein u. derselben Säurekonz. ausgeführt worden sind. Messungen bei anderen Säurekonzz. ergaben, daß die angegebene Eigenschaft von der Säurekonz. unabhängig ist. (LIEBIGS Ann. **435**. 321—22. Wien, Univ.) NITSCHE.

J. Lévy, *Semipinakolinumlagerung. Die Notwendigkeit des Vorhandenseins des Phenylradikals bei den Semipinakolinumlagerungen.* Nachdem TIFFENEAU festgestellt hat, daß entgegen den Verhältnissen in der Semihydrobenzoinreihe in der Pinakolin- u. Semipinakolinreihe auch ein acycl. Radikal wandern kann, wenn, wie in Schema I., nur solche an dem betroffenen C vorhanden sind, ergab sich die Frage, ob diese Umlagerung durch konz. H_2SO_4 nicht auch in einer Reihe mit lediglich acycl. oder analogen Radikalen, z. B. bei Methyldiäthylglykol oder Benzyldiäthylglykol, bewirkt werden könne. Es ergab sich aber, daß diese Verbb. sowohl mit verd. wie mit konz. H_2SO_4 lediglich unter Abspaltung von H_2O nach Schema II. Ketone ohne Umlagerung geben.

$$\text{I.}\quad Ar \cdot CH(OH) \cdot C(OH) < {R \atop R} \longrightarrow {Ar \atop R} > CH \cdot CO \cdot R$$

$$\text{II.}\quad R \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(C_2H_5)_2 \longrightarrow R \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$$

Hier ist also immer das tertiäre OH am wenigsten stabil, während bei den Aryldialkylglykolen (vgl. TIFFENEAU u. LÉVY, C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 312; C. **1923**. III. 1220) dessen Festigkeit mit der Größe der Alkyle wächst. Die gleichen Unterschiede ergaben sich bei Glykoljodhydrinen. *Methyl-2-hexylglykol-2,3*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot C(OH)(CH_3)_2$, gibt mit $AgNO_2$ neben einem Prod. von hohem Kp. (170—230°), wahrscheinlich einem Dimeren des Ausgangs-KW-stoffs (Entfernung von JOH) das Keton $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, das aromat. substituierte Jodhydrin $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot C(OH)(CH_3)_2$ dagegen neben dem Äthylenoxyd $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CO \cdot CH_2$.

Methyldiäthylglykol, 3-Äthylpentandiol (vgl. TIFFENEAU u. DORLENCOURT, C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 126; C. **1906**. II. 670) liefert mit konz. H_2SO_4 bei 0° ausschließlich *Diäthylaceton*, Kp. 138—145°, durch Semicarbazon vom F. 133—134° identifiziert. — *Benzyldimethylglykol, 4-Phenyl-2-methylbutandiol-2,3*, aus Benzyläthylglykolat durch $CH_3 \cdot MgJ$, Krystalle, F. 64—65°. — [*Benzyläthylglykolat*, aus dem Cyanhydrin (aus der Disulfitverb. des Phenylacetaldehyds mit NaCN) u. absol. A. durch HCl-Gas, $Kp._{30}$ 170—173°.] — *2-Methyl-4-phenylbutanon-3*, aus dem Diol durch konz. oder 1 : 5 verd. H_2SO_4, aus dem entspr. Butanol ($Kp._{30}$ 140—145°) durch H_2CrO_4 in Essigsäure, Kp. 234—235°, $Kp._{20}$ 130—140°. *Semicarbazon*, F. 140—141°. — *Benzyldiäthylglykol, 5-Phenyl-3 äthylpentandiol-3,4*, entspr. der Dimethylverb. mit

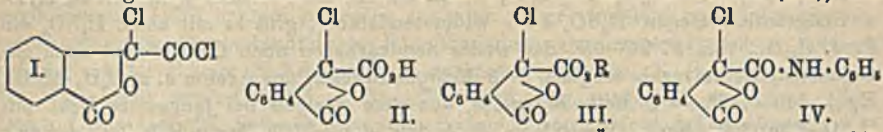
C_6H_5MgBr dargestellt, feine Nadeln (aus PAe.), F. 79—80°. — *Benzyldiphenylglykol, 1,1,3-Triphenylpropandiol-1,2,* entspr. mit C_6H_5MgBr, F. 149—150°, gibt mit konz. H_2SO_4 *1,1,3-Trimethylpropanon-2.* — *Tribenzylglykol, 1,4-Diphenyl-2-benzylbutandiol-2,3,* entspr. mit $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$, wl. in Ä., A., Bzl, leichter l. in Toluol, Xylol u. Essigsäure. Gegen H_2SO_4 1 : 5 widerstandsfähig, gibt es mit konz. H_2SO_4 ein Prod. $C_{28}H_{20}$ vom F. 94—95°, das weder Semicarbazon noch Oxim liefert noch mit Organomagnesiumverbb. reagiert. — *2-Methylhexanol-2,* aus Aceton u. n. $C_4H_9 \cdot MgBr$, $Kp._{760}$ 140—142°. — *2-Methylhexen-2,3,* aus dem vorigen bei langsamer Dest. mit H_2SO_4-Bimsstein, $Kp._{760}$ 95—98°. — *Jodhydrin des 2-Methylhexandiols-2,3,* aus dem vorigen durch HJO (HgO + J), wurde nicht isoliert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1655—66. 1923. Lab. von TIFFENEAU.) SPIEGEL.

W. Swietoslawski und M. Popow, *Thermochemische Untersuchungen über die stereoisomeren Aldoxime.* Vff. haben gefunden, daß die *Synaldoxime* (β) u. *Antialdoxime* (α) von C_6H_5CHO u. $m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4CHO$ sich deutlich bezüglich ihrer Lösungswärme in W. unterscheiden. In allen Fällen ist diese negativ u. zwar größer bei den β- als bei den α-Verbb. (Gefunden für $\alpha\text{-}C_6H_5CHNOH$ — 2,49, für β-*Verb.* — 7,26; für $\alpha\text{-}m\text{-}C_6H_4NO_2 \cdot CHNOH$ — 7,45, für $\beta\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4CHNOH$ — 8,43 Cal.). Ebenfalls verschieden sind die durch Einw. von NaOH auf die Stereoisomeren entwickelten Wärmemengen; sie sind bei den α-Verbb. größer als bei den β-Verbb. Die aus den α-Verbb. gebildeten Na-Salze sind zu 11 (α-m-$NO_2 \cdot C_6H_4CHNOH$) bis 18% (α-C_6H_5CHNOH) hydrolysiert, die der β-Verbb. zu 22,5—25%. Einw. konz. u. verd. HCl auf die verschiedenen Formen gibt bei den α-Verbb. niedrigere Wärmemengen als bei den β-Deriv.-Einw. trockener HCl auf äth. Lsgg. der α-Aldoxime bewirkt B. der stereoisomeren Verb.; die Umwandlung ist jedoch nicht quantitativ; es bilden sich oft Gemische beider Formen, u. zwar herrscht die α-Form um so mehr vor, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Das erhaltene Gemisch besteht aus den Chlorhydraten; im günstigsten Falle waren in dem Gemisch 30—40% des Chlorhydrats der α-Verbindung enthalten. — Es wurde die Stereoisomerisationswärme der Aldoxime bestimmt u. folgende Gleichungen gefunden: α-C_6H_5CHNOH (fl.) = β-C_6H_5CHNOH (fest) + 2,64 Cal u. α-m-$NO_2 \cdot C_6H_4CHNOH$ (fest) = β-m-$NO_2 \cdot C_6H_4CHNOH$ (fest) — 1,25 Cal. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 137—44. Warschau, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

A. Dorabialska, *Thermochemische Untersuchungen über die Ketoxime. Ketoxime ohne Stereoisomerie.* (Vgl. vorst. Ref.), Die Bildungswärme des *Chlorhydrats des Dimethylketoxims* aus dem Ketoxim in Ä. + HCl (Gas) beträgt 10,93 Cal; die Lösungswärme des Chlorhydrats in NaOH (10%) ist 17,16 Cal; für das *Chlorhydrat des Diphenylketoxims* sind die analogen Werte 7,71 bezw. 12,51 Cal; für *Chlorhydrat des Methylphenylketoxims* in Ä. 8,17 Cal; Bildungswärme in W. 0,51 Cal. Das Na-Salz des letzteren Oxims ist in alkal. Lsg. stark hydrolyt. gespalten; bei 1 Mol. Oxim + 1 Mol NaOH zu 40%, bei 2 Mol NaOH zu 18,9%, bei 5 NaOH zu 11,8%. Die Lösungswärme des Ketons in W. beträgt —2,98 Cal. Verss. der Vf.in, analog der B. von Stereoisomeren bei den Aldoximen auch vom letztgenannten Keton eine stereoisomere Form zu erhalten, gaben immer nur die eine bekannte Verb. — Aus den Ergebnissen der Arbeit ist zu schließen, daß Methylphenylketoxim saurer ist, als man seiner Konst. nach annehmen kann. Der Grund dafür muß in der molekularen Struktur der Verb. gesucht werden. Da die α-Aldoxime saurer als die β-Verbb. sind, muß man annehmen, daß auch dem Methylphenylketoxim die α-Struktur zukommt. (Bull. Soc. Chim. de France [4]. 35. 145—52. Warschau, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

Cornillot, *Über die Konstitution der Phthalonsäure.* (Vgl. S. 1772.) Einw. von PCl_5 auf *Phthalonsäureanhydrid* zu je 1 Mol. in Ggw. von Toluol führt zu einer *Verb.* $C_9H_4O_3Cl_2$ (I., Prismen, F. 70°, $Kp._2$ 120°). Von den Cl-Atomen ist eins

so empfindlich gegen W., daß schon bei kurzem Verweilen an Luft die Monochlorsäure $C_9H_5O_4Cl$ (II., Nädelchen [aus Bzl.], F. 133°) entsteht, die durch Alkalien langsam schon in der Kälte, sofort bei Erwärmen in *Phthalonsäure* übergeht. Beide Verbb. reagieren mit Alkoholen sofort unter B. von Monochlorestern (III.), von



denen der *Methylester*, F. 92°, sehr beständig ist, der *Äthylester*, F. 48°, Kp$_5$ 164°, durch Feuchtigkeit mit der Zeit verändert wird. Die Dichlorverb. reagiert auch mit Anilin unter B. von HCl u. einem *Monochloranilid* (IV.), F. 137,5°, das in Ggw. von konz. Alkalien in *Phthalonanilsäure* übergeht. Die angegebenen Formeln werden diesen Erscheinungen gerecht. Auch konnte der Monochlormethylester durch PCl_5 gewonnen werden aus der von WEGSCHEIDER u. GLOGAU in Form des Hydrats erhaltenen *Methylphthalonsäure*, die sehr leicht als Verb. mit 1 Mol. $CH_3 \cdot OH$ bei Einw. von $CH_3 \cdot OH$ auf Phthalonsäureanhydrid entsteht, den $CH_3 \cdot OH$ im Vakuum verliert u. dann F. 94° hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 713—15.) SPIEGEL.

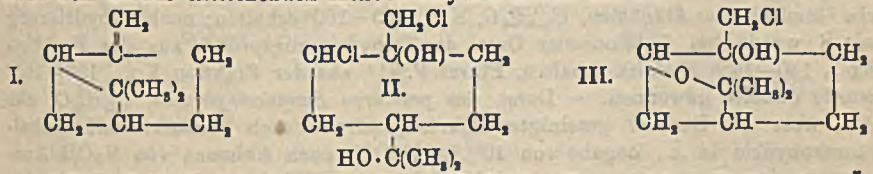
Ossian Aschan, *Über die chemische Natur der Naphthensäuren*. Vf. wendet sich gegen einige Stellen in den Arbeiten von ZELINSKY u. POKROWSKAJA (S. 654. 655). Er hat bei seinen weit zurückliegenden Unterss. zweifellos reinere Heptanaphthencarbonsäure(methylester) in Händen gehabt als obige Autoren. Insbesondere aber hat er niemals die ihm von ZELINSKY unterstellte Schlußfolgerung gezogen, „daß die Naphthensäuren $C_7H_{12}O_2$ u. $C_8H_{14}O_2$ keine Homologen, sondern Glieder verschiedener Polymethylensysteme darstellen", vielmehr damals schon die Ansicht ausgesprochen, daß sie keine Hexamethylenderivv. sind. Daß in den Naphthensäuren wahrscheinlich Cyclopentan-, vielleicht teilweise auch Cyclobutancarbonsäuren vorliegen, ist nichts Neues, sondern schon früher vom Vf. angenommen worden. Völlige Klarheit dürfte nur auf synthet. Wege zu gewinnen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 636—37.) LINDENBAUM.

Gertrude Maud Robinson, *Synthese der höheren Monoalkylmalonsäuren*. Am besten bewährte sich bei Verss. an *Heptylmalonsäure* Kochen von 1 Mol. Alkyljodid, mindestens 2 Moll. Cyanessigsäureäthylester u. 1,5 Moll. K_2CO_3 unter Rückfluß unter vermindertem Druck bis zur Vollendung der Rk., Abdest. des überschüssigen Cyanessigsäureesters, Hydrolyse des Gesamtrückstandes mit 20%ig. wss. NaOH auf dem Dampfbade u. Abscheidung der Säure mit verd. H_2SO_4. *α-Cyancyclohexylessigsäure* konnte nicht zur entsprechenden Malonsäure, sondern nur zur Malonaminsäure verseift werden, die sehr beständig auch gegen alkoh. Alkali ist.

Versuchsteil. *Cyclohexylmalonaminsäure*, $C_9H_{15}ON$, Nadeln (aus Ameisensäure), F. 184°, gibt mit alkoh. KOH im Einschlußrohr *Cyclohexylacetamid*. — *n-Octylmalonsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$, flache Prismen (aus Bzl. + PAe.) oder rhomb. Prismen, (aus Chlf.), F. 115°, gibt bei Dest. *Decansäure*, F. 31°. — *n-Undecylmalonsäure*, $C_{14}H_{24}O_4$, rechtwinklige Nadeln (aus Chlf.), F. 108°. Gibt bei Dest. *Tridecansäure*, F. 43° (*Zn-Salz*, Nadelbüschel [aus $C_5H_{11} \cdot OH$], F. 128°, wl. in sd. A.). — *n-Undecylalkohol*, aus Undecansäuremethylester durch Na u. A., F. 14,3°, Kp.$_{12}$ 130°. — *n-Undecyljodid*, Kp.$_{18}$ 155°. — *n-Undecan*, Kp. 195°. — *Docosan*, $C_{22}H_{46}$, Tafeln (aus Toluol), F. 44,5°, Kp.$_{768}$ 327°. — *n-Hexadecylmalonsäure*, F. 119°. Gibt bei 140—150° Stearinsäure. — *n-Decyldimethylcarbinol*, $C_{13}H_{28}O$, aus CH_3MgJ u. *Undecansäuremethylester*, angenehm riechendes, bewegliches Öl, Kp.$_{10}$ 145°. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 226—31. St. Andrews, Univ. Manchester, Univ.) SPIEGEL.

George Gerald Henderson und **Carl Aloysius Kerr**, *Die Chlorhydrine des β-Pinens*. (Vgl. HENDERSON u. MARSH, Journ. Chem. Soc. London **119**. 1492;

C. 1922. I. 548.) Einw. von sehr verd. HClO lieferte neben wenig in W. unl. Substanz 3 in W. l. krystallisierbare *Dichlorhydrine* vom F. 135, 166 u. 131°, isomer denen aus α-Pinen (l c.). Das Dichlorhydrin vom F. 135° gibt mit verd. wss. KOH leicht ein *Monochlorhydrin*, das trotz des naheliegenden F. (128—129°) nicht mit Pinolglyko)chlorhydrin ident. ist, durch weitere Behandlung mit KOH in eine ölige Fl., ähnlich dem Pinoloxyd, aber wahrscheinlich nicht ident. damit, übergeht. Das Dichlorhydrin vom F. 166° reagiert zwar auch mit KOH, doch konnte aus dem öligen Prod. kein krystallin. Monochlorhydrin isoliert werden, u. dasjenige vom F. 131° wird überhaupt nicht verändert. Die Anlagerung von 2 Moll. HClO an das β-Pinen (I.) kann nur unter Aufspaltung des Tetramethylenringes erfolgen, so daß die Dichlorhydrine *Dichlormenthandiole* sind. Dasjenige vom F. 135° liefert unter üblichen Bedingungen keinen Nitrobenzoesäureester, dürfte also nur tertiäre OH-Gruppen enthalten, also die Konst. II. haben. Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt dann dem daraus entstehenden Monochlorhydrin Konst. III. zu.



β-Pinendichlorhydrin vom F. 135°, $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$, Sterne feiner Nadeln (aus Ä. + PAe.), $[\alpha]_D^{15} = -75°$ (in CH_3OH), ll in Ä., CH_3OH, A., Aceton, Chlf., wl. in PAe. — *Dichlorhydrin vom F. 166°*, Nadeln (aus Ä. + PAe.), weniger ll. als das vorige. — *Dichlorhydrin vom F. 130—131°*, Prismen (aus Ä. + PAe.). — *β-Pinenmonochlorhydrin*, $C_{10}H_{17}O_2Cl$, Prismen (aus Ä.), F. 128—129°. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 102—6. Univ. of Glasgow.) Spiegel.

George Gerald Henderson und **Donald Chisholm**, *Einige Oxydationsprodukte des β-Pinens.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit CrO_2Cl_2 vereinigt sich β-Pinen zu einem graubraunen Additionsprod. $C_{10}H_{16} \cdot 2 CrO_2Cl_2$, das bei Zerlegung mit W. dasselbe Keton, $C_9H_{14}O$, liefert wie dasjenige aus α-Pinen (vgl. Henderson u. Heilbron, Journ. Chem. Soc. London **93**. 288; C. **1908**. I. 1628), im übrigen aber andere Prodd., einen Aldehyd oder ein Gemenge solcher, u. in kleiner Menge auch *trans-Pinolglykol* (vgl. Wagner u. Slawinski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2072; C. **99**. II. 436), aber keine Spur von Cl-haltigem Prod. — Auch mit H_2O_2 in Eg. entstehen in der Hauptsache andere Prodd. als aus α-Pinen (vgl. Henderson u. Sutherland, Journ. Chem. Soc. London **101**. 2288; C. **1913**. I. 1022), nämlich *Borneol* u. etwas *Fenchylalkohol*, meist in Form ihrer Essigsäureester, u. eine nichtflüchtige zähe Fl., l. in h. W., wahrscheinlich eine *Polyoxyverb.* (Journ. Chem. Soc. London **125**. 107—13. Univ. of Glasgow.) Spiegel.

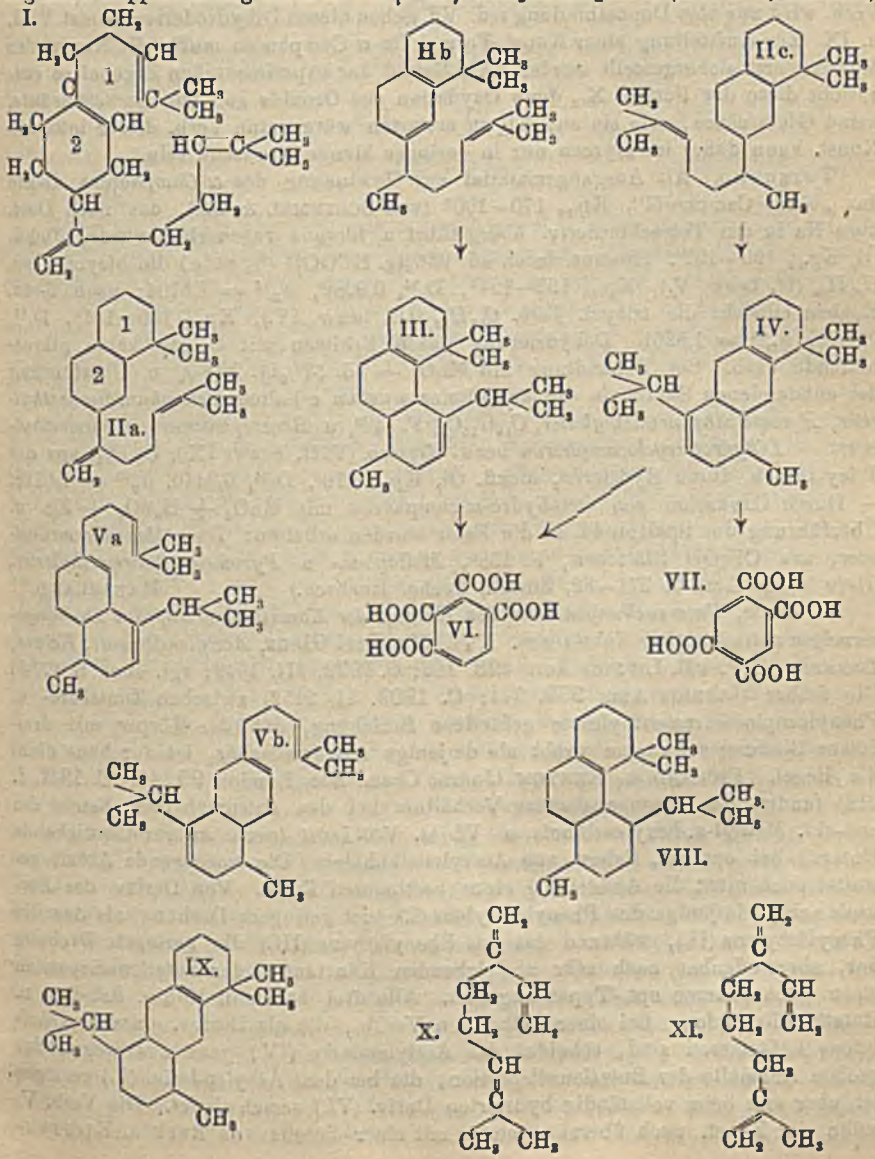
L. Ruzicka und **M. Stoll**, *Höhere Terpenverbindungen.* XX. *Über die Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole des Campheröls.* (XIX. vgl. S. 2354) Durch Analyse der Sesquiterpenverbb. des *Campheröls* wurden außer dem darin schon früher nachgewiesenen *Cadinen* u. *Bisabolen* noch folgende Verbb. erhalten: ein *monocycl. KW-stoff* $C_{15}H_{24}$, ein *bicycl. KW-stoff* $C_{15}H_{24}$ vom Cadinentypus, ein primärer *bicyl. Alkohol* $C_{15}H_{26}O$, je ein *sekundärer bicycl. Alkohol* $C_{15}H_{26}O$ u. $C_{15}H_{24}O$, von denen einer zum Cadinentypus gehört, ferner zwei *bicycl. tertiäre Alkohole* $C_{15}H_{26}O$ vom Cadinen- u. Eudesmoltypus.

Versuche. Als Sesquiterpenfraktion wurde eine Campherölfraktion (von Schimmel & Co.) mit $Kp._{12}$ 110—140° verwandt, die nach Dest. über Na in folgende Fraktionen zerlegt wurde I. $Kp._{12}$ 114—128°; II. $Kp._{12}$ 128—135°; III. $Kp._{12}$ 135 bis 138°. Alle Fraktionen wurden in Ä. mit HCl gesätt., nach mehrtägigem Stehen wurde der Ä. entfernt, der Rückstand blieb einige Tage bei 0° mit A. stehen.

Aus I. nach Absaugen des A. wurden die Chlorhydrate fraktionierter Dest. unterworfen; aus der Fraktion $Kp_{0,3}$ 125—135° wurde nach längerem Stehen *Cadinendichlorhydrat*, aus Essigester F. 117°, erhalten; die nicht krystallisierenden Anteile gaben bei nochmaliger Dest. $Kp_{0,3}$ 125° ein dickfl. Öl, *Verb.* $C_{15}H_{26}Cl_2$, die durch mehrtägiges Erhitzen mit alkoh. KOH bei 190° einen KW-stoff, *Verb.* $C_{15}H_{24}$ gab, Fraktionen hiervon: $Kp._{12}$ 127—128°, $D.^{15}_4$ 0,8876, n_D^{15} 1,4955; u. $Kp._{12}$ 131—134°, $D.^{14}_4$ 0,8943, n_D^{14} 1,4974. Aus D. u. Mol.-Refr. ist zu schließen, daß ein Gemisch mono- u. bicycl. KW-stoffe vorliegt. Aus II. schied sich Cadinenchlorhydrat ab, dessen Mutterlauge zusammen mit III. mit alkoh. KOH behandelt wurde; bei Dest. wurde hieraus ein Öl, $Kp._{12}$ 128—135° erhalten, das beim Erhitzen mit S *Cadalin* gab. — Der Nachlauf der „*schweren*" u. Vorlauf des „*blauen Campheröls*" ($Kp._{12}$ 140—170°) besteht aus *Sesquiterpenalkoholen*. Dehydrieren der Fraktion $Kp._{12}$ 150 bis 160° mit S gab Cadalin. — Die Fraktion $Kp._{12}$ 145—165° wurde in das Benzoat übergeführt u. gab ein Prod. mit $Kp._2$ 175—176°, hieraus wurde durch Verseifen ein Gemisch von Alkoholen, $C_{15}H_{26}O$, $Kp._{12}$ 155—160° erhalten; nach Dehydrierung mit S wurde bei fraktionierter Dest. der Dehydrierungsprodd. aus der Fraktion $Kp._{12}$ 140—145° *Eudalin* erhalten, Pikrat F. 91°, aus der Fraktion $Kp._{12}$ 150—165° wurde *Cadalin* gewonnen. — Darst. des *primären Sesquicamphenols*, $C_{15}H_{26}O$, aus dem über das Benzoat gereinigten Alkoholgemisch durch Verestern mit Phthalsäureanhydrid in Ä., Zugabe von 10%ig. NaOH, nach Ablassen von NaOH Auswaschen des Ä. zur Entfernung des Na-Salzes der Phthalestersäure, ansäuern der wss. Auszüge, Lösen des Nd. in Ä. u. Verseifen mit alkoh. KOH; farbloses Öl, $Kp._{12}$ 156—158°, α_D + 2,2°, $D.^{18}_4$ = 0,9568, n_D^{18} 1,5045; der Alkohol kann auch erhalten werden durch Verestern der rohen Sesquiterpenalkoholfraktion mit $Kp._{12}$ 140—170°. Das durch Erhitzen mit S dargestellte Dehydrierungsprod. gab kein Pikrat. — *Dihydroalkohol*, *Verb.* $C_{15}H_{28}O$, aus vorigem durch Hydrierung, dickfl. Öl, $Kp._{12}$ 152—153°, $D.^{22}_4$ = 0,9150, n_D^{22} 1,4755. — Darst. des sekundären Sesquicamphenols, *Verb.* $C_{15}H_{26}O$, der aus der mit W. ausgewaschenen äth. Lsg. bei Darst. des primären Alkohols erhaltene Rückstand (sekundäre u. tertiäre Alkohole) wird wieder mit Phthalsäureanhydrid verestert u. weiter wie oben verarbeitet; dickfl. Öl, $Kp._{12}$ 160—162°, α_D = —5,2°, $D.^{20}_4$ 0,9720, n_D^{20} 1,5066, geht bei Hydrierung über in *Verb.* $C_{15}H_{28}O$, $D.^{15}_4$ 0,9510, n_D^{15} = 1,4892, $Kp._{12}$ 150—152°; gibt nach Oxydation mit CrO_4 kein krystallisiertes Semicarbazon, beim Dehydrieren mit 4 S kein pikratbildendes Reaktionsprod. Ein Gemisch dieses sek. Alkohols $C_{15}H_{26}O$ u. *Verb.* $C_{15}H_{24}O$ wurde aus dem nach Entfernen des primären Alkohols erhaltenen Rest der rohen Sesquiterpenalkoholfraktion nach Verestern mit Phthalsäure erhalten, $Kp._{12}$ 154—155°, $D.^{16}_4$ 0,9608, n_D^{16} 1,5054, aus dem Dehydrierungsprod. wurde *Cadalin* erhalten. Durch H_2-Aufnahme entsteht *Verb.* $C_{15}H_{28}O$, aufgenommene Menge deutet auf Mischung eines einfach u. zweifach ungesätt. Alkohols, $D.^{22}_4$ = 0,9469, n_D^{22} 1,4881. — Das *tertiäre Sesquicamphenol*, $C_{15}H_{26}O$, wurde aus dem über das Benzoat gereinigten Gemisch als Rückstand nach Entfernung der beiden anderen Alkohole erhalten; $Kp._{12}$ 156°, $D.^{20}_4$ 0,9665, n_D^{20} 1,5050; bei Dehydrierung wurden erhalten Eudalin u. Cadalin. (Helv. chim. Acta 7. 260—70.) HABERLAND.

L. Ruzicka und **M. Stoll**, *Höhere Terpenverbindungen.* XXI. *Konstitution und Isomerisierung des α-Camphorens.* (XX. vgl. vorst. Ref.) Unter der Voraussetzung, daß *Myrcen* (X) als Butadienderiv. analog polymerisiert wie Isopren zu Dipenten, geben VFF. dem *α-Camphoren* Konst. I., womit die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit übereinstimmen. Beim dehydrierenden Abbau des *Octahydro-α-camphorens* mit MnO_2 + H_2SO_4 wurde *Terephthalsäure* neben höheren carboxylierten Prodd. erhalten. Die schon früher (vgl. SEMMLER u. JONAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2077; C. 1914. II. 776) festgestellte B. eines bicycl. KW-stoffs aus

α-Camphoren beim Behandeln mit Säuren, wurde durch Vff. beim Kochen von I. mit HCOOH bestätigt. Zur Erklärung dieser Erscheinung werden die Regeln der Isomerisierung bei einfachen Terpenverbb. herangezogen. Die Seitenkette 1, sowie die angrenzenden Teile des Ringes 2 in I. erinnern an Geranylderivv., u. wie bei diesen, kann auch bei I. die Ringbildung zu IIa. stattfinden. Sowohl aus I., als auch aus IIa. wurde bei weiterer Behandlung mit Säure ein tricycl. Deriv. (III., IV.) erhalten. Auf zweierlei Art kann man sich diese Verb. aus IIa. entstanden denken: Ring 2 in IIa. u. die benachbarten 3C der Seitenkette haben den Bau eines Dipentens, infolge der Säurebehandlung ist eine Wanderung der im Ringe am nächsten liegenden Doppelbindung unter B. von β- u. γ-*Biscyclocamphoren* (IIb. u. c.) denkbar;

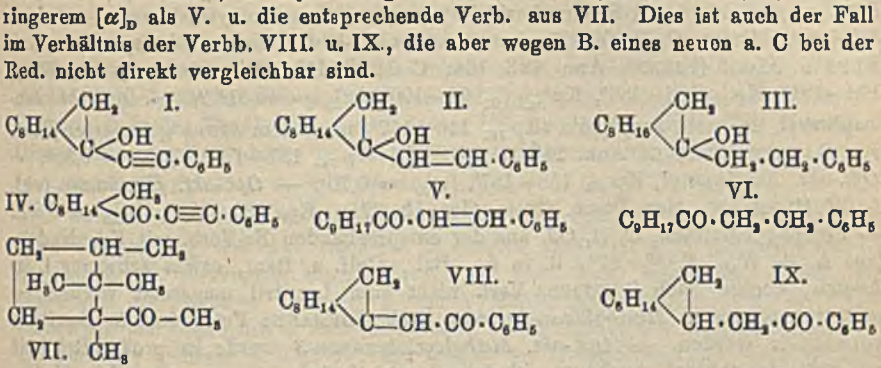


nach dem Mechanismus der Terpinenbildung aus Linalool würden aus diesen beiden letztgenannten Verbb. entstehen *Tricyclocamphoren* (III.) u. *Isotricyclocamphoren* (IV.). Die B. von III. u. IV. könnte man auch dadurch erklären, daß aus I. zunächst Ia. u. Ib. entsteht, woraus sowohl IIb. u. c., als auch *α- u. β-Isobicyclocamphoren* (Va. u. b) entstehen; aus beiden werden als Endprodd. III. u. IV. erhalten. Zur Entscheidung zwischen III. (hydriertes Phenanthrenderiv.) u. IV. (hydriertes Anthracenderiv.) wurde das Prod. mit MnO_2 + H_2SO_4 dehydriert, wobei neben *Mellophansäure* (VI.) u. *Benzolpentacarbonsäure* auch *Pyromellithsäure* (VII.) erhalten wurde; letztere kann nur aus IV. entstanden sein; das tricycl. Prod. ist demnach als Gemisch von III. u. IV. anzusehen. Bei der katalyt. Hydrierung der tricycl. Verb. wird nur eine Doppelbindung red. Vff. geben diesen Dihydroderivv. Konst. VIII. u. IX. Zur Aufstellung einer Konst.-Formel für *α*-Camphoren mußte die Konst. des Myrcens erst sichergestellt werden. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse entspricht diese der Formel X., denn Oxydation des Ozonids gab nur *Bernsteinsäure*, keine Glutarsäure, wie sie aus XI. zu erwarten wäre; eine Verb. dieser letzteren Konst. kann daher im Myrcen nur in geringer Menge anwesend sein.

Versuche. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des *α-Camphorens* diente das „blaue Campheröl", Kp.$_{12}$ 170—190° (von Schimmel & Co.), das nach Dest. über Na in das Tetrachlorderiv. übergeführt u. hieraus regeneriert wurde, dickfl. Öl, Kp.$_{12}$ 190—192°. Hieraus durch sd. 95%ig. HCOOH (1/2 Stde.) die bicycl. *Verb.* $C_{20}H_{32}$ (II. bezw. V.), Kp.$_{12}$ 192—194°, D.$^{14}_4$ 0,9086, n_D^{14} = 1,5104; nach 3-std. Kochen entsteht die tricycl. *Verb.* $C_{20}H_{32}$ (III. bezw. IV.), Kp.$_{12}$ 180—181°, D.$^{14}_4$ 0,9475, n_D^{14} = 1,5201. Dehydrierung durch Erhitzen mit S gab keine pikratbildende Verb. Bei Behandlung mit MnO_2 + sd. 57%ig. H_2SO_4 u. Überführung der entstandenen Säuren in die Methylester wurden erhalten *Mellophansäuremethylester*, *Pyromellithsäuremethylester*, $C_{14}H_{14}O_8$, F. 142°, u. *Benzolpentacarbonsäuremethylester*. — *Dihydrotricyclocamphoron* bezw. *Isoverb.* (VIII. bezw. IX.), $C_{20}H_{34}$, aus der Tricycloverb. durch Hydrieren, dickfl. Öl, Kp.$_{12}$ 176°, D.$^{14}_4$ 0,9410, n_D^{14} = 1,5118. — Durch Oxydation von Octahydro-*α*-camphoren mit MnO_2 + H_2SO_4 + Eg. u. Überführung der Spaltprodd. in die Ester wurden erhalten: *Terephthalsäuremethylester*, aus CH_3OH Blättchen, F. 138°, *Mellophan-* u *Pyromellithsäuremethylester*. (Helv. chim Acta 7. 271—82. Zürich, Techn. Hochsch.) Haberland.

H. Rupe, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen.* XVI. Mit **Karl Glenz**, *Acetylenderivate, Ketone, Isonitrile.* (XV. vgl. Liebigs Ann. **428**. 188; C. **1922**. III. 1043; vgl. auch S. 1774.) Die früher (Liebigs Ann. **369**. 311; C. **1909**. II. 2152) zwischen Zimtsäure- u. Phenylpropiolsäurementhylester gefundene Beziehung, daß der Körper mit dreifacher Bindung schwächer dreht als derjenige mit zweifacher, ist durchaus nicht die Regel. Pickard u. Kenyon (Journ. Chem. Soc. London **99**. 46: C. **1911**. I. 713) fanden das entgegengesetzte Verhältnis bei den entsprechenden Estern des opt.-akt. Methyl-n.-hexylcarbinols u. Vf. u. Vonäsch (noch zu veröffentlichende Unters.) bei opt.-akt. Estern von Acetylenalkoholen. Die vorliegende Arbeit gestattet noch nicht die Aufstellung einer bestimmten Regel. Von Derivv. des *Borneols* zeigte dasjenige des Phenylacetylens (I.) viel geringere Drehung als das des Phenyläthylens (II.), während das des Phenyläthans (III.) die geringste Drehung hat, aber offenbar nach sehr abweichenden Konstanten der Rotationsdispersion einem ganz anderen opt. Typus angehört. Alle drei haben in 10%ig. Bzl.-Lsg. n. Rotationsdispersion. Bei einer Reihe von Verbb., die als Derivv. eines *Campholketons* aufzufassen sind, scheidet das Acetylenderiv. (IV.) ganz aus wegen der großen Anomalie der Rotationsdispersion, die bei dem Äthylenderiv. (V.) geringer ist, aber erst beim vollständig hydrierten Deriv. (VI.) verschwindet. Die Verb. V. sollte der Konst. nach übereinstimmen mit einer bereits von Rupe u. Kloppen-

BURG (Helv. chim. Acta 2. 372; C. 1919. III. 522) durch Kondensatien von *Methylcampholketon* (VII.) mit *Benzaldehyd* dargestellten, ist aber von ihm in den Eigenschaften u. opt. Konstanten verschieden; möglicherweise stehen beide im Verhältnis der cis-trans-Isomerie, bei Hydrierung liefern beide die gleiche Verb. (VI.) von geringerem $[\alpha]_D$ als V. u. die entsprechende Verb. aus VII. Dies ist auch der Fall im Verhältnis der Verbb. VIII. u. IX., die aber wegen B. eines neuen a. C bei der Red. nicht direkt vergleichbar sind.



Von opt.-akt. Isonitrilen zeigte *Amylisonitril* vollkommen anomale Rotationsdispersion, auch die verwandten Verbb. *Amylcyanid*, *Hexylamin* u *Benzylidenhexylamin* eine beim letzten nur noch schwach ausgeprägte komplexe Anomalie. — *3-Methylcyclohexylisonitril* scheint n. Rotationsdispersion zu besitzen, es hat niedrigere Drehung als das durch Red. daraus erhältliche *3-Methylcyclohexylamin*. — *α-Campherisocyanat* (vgl. FORSTER u. FIERZ, Journ. Chem. Soc. London 87. 110; C. 1905. I. 1017) hat n. Dispersion.

Phenylacetylen wird in 50%ig. A., dem Essigester zugesetzt ist, durch H_2 mit Ni-Katalysator sehr glatt zu *Äthylbenzol* reduziert. Kondensation mit *Methylencampherchlorid* gelang ebensowenig wie bei Acetylen. — *Phenylacetylenmagnesiumbromid*, aus $C_2H_5 \cdot MgBr$ u. Phenylacetylen, schweres Öl, unl. in Ä., addiert sich an Methylencampherchlorid zu einer *Verb.* $C_{18}H_{21}Cl$, zimtartig riechendem Öl, Kp. 210—212°, deren Cl durch reduzierende Mittel nicht durch H ersetzt, aus der auch durch Anilin oder Chinolin kein HCl abgespalten wurde; sie nimmt leicht 4 At. Br auf. — *Phenylacetylenborneol*, $C_{18}H_{22}O$ (I.) (vgl. KOTKOWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 655; C. 1905. II 1021) wurde aus Phenylacetylenmagnesiumbromid u. Campher dargestellt, Krystalle (bei langsamem Verdunsten der Lsg. in CCl_4 oder wss. A.), F. 44—45°, $Kp._{18}$ 190°, $Kp._{ca.\,0,1}$ 125—126°, $[\alpha]_D = -27,37°$ (10% in Bzl.), sll. in organ. Lösungsmm. — *Styrylborneol*, $C_{18}H_{24}O$ (II), aus dem vorigen durch partielle katalyt. Red., $Kp._{11}$ 183—186°, $Kp._{ca.\,0,1}$ 106—107°, $[\alpha]_D = -101,7°$ (nicht vollkommen rein). — *Phenyläthylborneol*, $C_{18}H_{28}O$ (III.), bei vollständiger katalyt. Red., dünnfl., geruchloses Öl, $Kp._{14}$ 176 bis 179°, $Kp._{0,5}$ 138—140°, $[\alpha]_D = -25,45°$. — *Phenyläthylbornylen* (?), $C_{18}H_{24}$, aus dem vorigen bei Kochen mit Ameisensäure, $Kp._{12}$ 165—168°. — *Keton* $C_{18}H_{22}O$ (VIII.), aus Phenylacetylenborneol bei Kochen mit Ameisensäure, zähfl., gelbgrünes Öl, Kp. 193—196°, $[\alpha]_D = -39,97°$ (10% in Bzl.). *Semicarbazon*, $C_{19}H_{25}ON_3$, Drusen kleiner Prismen (aus A. + W.), F. 155—156°. *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{28}N_2$, schwach gelbe Nädelchen, F. 120—121°, sehr unbeständig. — *Phenylcamphanmethylketon*, $C_{18}H_{24}O$ (IX.), aus dem vorigen durch katalyt. Red., Blättchen (aus A.), F. 75—76°, $Kp._{13}$ 190—194°, $[\alpha]_D = -16,66°$ (10% in Bzl.). *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{30}N_2$, hellgelbe, verzweigte Nadeln (aus A.), F. 110—111°, ebenfalls bald zers. *Semicarbazon*, $C_{19}H_{27}ON_3$, F. 179—181°. — *Phenylacetylencampholketon*, $C_{18}H_{22}O$ (IV.), aus Phenylacetylenmagnesiumbromid oder Na-Phenylacetylen u. *Campholsäurechlorid*, Nadeln (aus A.), F. 53—54°, $Kp._{10}$ 195—200°, $[\alpha]_D = 45,38°$ (10% in Bzl.). *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{26}N_2$, weiße, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 137—138°. *Hydrazon*, $C_{18}H_{24}N_2$,

verzweigte Nadeln (aus verd. A.), F. 123—124°. — *Anlagerungsprod. von $CH_3 \cdot OH$* an das vorige, $C_{19}H_{16}O_2$, bei Kochen desselben mit methylalkoh. KOH, dickes, gelbliches Öl, Kp.$_{18}$ 215—217°. *Phenylhydrazon*, F. 144—145°. — *Campholstyrylketon*, $C_{18}H_{24}O$ (V.), schwach gelbes Öl, Kp.$_{12}$ 192—194°, $[\alpha]_D$ = 45,31° (10% in Bzl.), reagiert nicht mit Semicarbazid, Hydroxylamin u. Phenylhydrazin. — *Phenyläthylcampholketon*, $C_{18}H_{16}O$ (VI.), durch katalyt. Red. der vorigen oder synthet. nach RUPE u. JÄGGI (LIEBIGS Ann. **428**. 164; C. **1922**. III. 1039), farbloses Öl, Kp.$_{10}$ 178—181°, Kp.$_{18}$ 188—189°, Kp.$_{ca.\ 0,01}$ 99—100°, $[\alpha]_D$ = 40,51° (?). — *Opt.-akt. Isoamylnitril*, aus dem Amyljodid (Kp.$_{748}$ 146—147°) nach dem etwas geänderten Verf. von GAUTIER (LIEBIGS Ann. **146**. 119 [1868]), Kp.$_{745}$ 137—138°, $[\alpha]_D$ = 0,35°. — *Opt.-akt. Amylcyanid*, Kp.$_{755}$ 155—157°, $[\alpha]_D$ = 0,76°. — *Opt.-akt. Hexylamin* (vgl. A. W. HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 771), Kp. 120—124°, $[\alpha]_D$ = 0,86°. — *Camphyljodmethan*, $C_{11}H_{17}OJ$, aus der entsprechenden Br-Verb. mit KJ, Nadeln (aus A. + W.), F. 56—57°, ll. in A., Bzl., Chlf. u. Bzn., etwas schwerer l. in Aceton, konnte nach GAUTIERS Verf. nicht zum Isonitril umgesetzt werden. — *α-Aminocampher* u. *Menthylamin* konnten nach HOFMANNS Verf. nicht in Isonitrile verwandelt werden. — *Opt.-akt. Methylcyclohexanon-3* wurde in großer Reinheit mit 61% der theoret. Ausbeute erhalten durch 48 Stdn. langes schwaches Sieden von 30 g Pulegon in 50 ccm A. mit 20 g 30%ig. H_2SO_4. — *Methylcyclohexylamin*, aus dem Oxim des vorigen durch Na + A., Kp.$_{746}$ 150—151°. — *Methylcyclohexylisonitril*, $C_8H_{15}N$, aus dem vorigen mit alkoh. KOH u. $CHCl_3$, bewegliches Öl, Kp. 67—69°, $[\alpha]_D$ = 0,77° (10% in Bzl.), anscheinend viel giftiger als das Amylisonitril. — *Benzylidenderiv. des opt.-akt. Hexylamins*, $C_{13}H_{19}N$, Kp.$_{18}$ 130—132°, Geruch erinnert an die Komponenten, schon bei Schütteln der äth. Lsg. mit ganz verd. HCl vollständig in die Komponenten zerlegt. (LIEBIGS Ann. **436**. 184—204.) SP.

Hans Eduard Fierz-David und **Walter Müller**, *Camphorylcarbaminsäureester und ihre physiologische Wirkung.* Diese Urethane, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot NH \cdot CO \cdot OR\\ | \\ CO\end{matrix}$ (vgl. FORSTER u. FIERZ, Journ. Chem. Soc. London **87**. 110; C. **1905**. I. 1017), lassen sich sehr einfach u. mit fast quantitativer Ausbeute durch Einw. von Aminocampher auf die entsprechenden Ester der Chlorameisensäure darstellen. Es werden folgende Konstanten angegeben (Einzelheiten in der Dissertation von MÜLLER, Zürich 1923):

	F.	Kp.	$[\alpha]_D$ in Chlf.
Methylester	110°	Kp.$_{11}$ 169°	+ 39,4°
Äthylester	88	Kp.$_{18}$ 178	+ 35,1
Isopropylester	73	Kp.$_{10}$ 170	+ 35,3
Isobutylester	83	Kp.$_{11}$ 184	+ 33,9
Isoamylester	fl.	Kp.$_{11}$ 199	+ 34,2
Allylester	fl.	Kp.$_{10}$ 186	+ 34,3

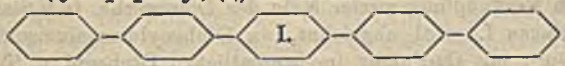
Die Hoffnung, die Verbb. therapeut. verwenden zu können, ist nach Unterss. von **Loewy** ausgeschlossen. Bei Hunden hatten sie zu 0,3 g pro kg Körpergewicht keine deutliche Herzwrkg., bewirkten aber Verlangsamung der Atmung u. Schlaf mit plötzlicher Unterbrechung durch starke Konvulsionen. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 26—27. Zürich, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Edmund Knecht, *Die Wirkung von Hitze auf die aus französischen und amerikanischen Harzen durch Krystallisation erhaltenen Säuren.* Gegenüber RUZICKA u. SCHINZ (S. 41) wird auf Grund neuerer Verss. daran festgehalten, daß die Harze hauptsächlich aus Anhydriden bestehen. (Journ. Soc. Dyers Colourists. **39**. 338—40. 1923. Manchester.) SÜVERN.

Otto Gerngross und **Manfred Dunkel**, *Über eine Paraverkettung des Benzolringes, eine Erweiterung der Gattermannschen Diphenylsynthese und das Quinquiphenyl, die lineare Kette aus fünf Benzolkernen.* Vergebliche Verss. durch katalyt. Zers. von Benzoldiazoniumformiatlsg. mit Cu-Pulver bei Ggw. von HCOH den Diazoniumrest unter B. von Benzaldehyd gegen die Formylgruppe auszutauschen; in stark ameisensaurer Benzoldiazoniumformiatlsg. wird bei der Zers. mit Cu-Pulver nur andeutungsweise *Benzoesäure* erhalten, neben wesentlichen Mengen *Phenol*, *Anilin*, *Benzol*, *Diphenyl* u. *p-Diphenylbenzol* (*Terphenyl*). Ausgehend von dem Gedanken, daß das Terphenyl seine B. einer Umsetzung von noch nicht zersetztem Diazoniumsalz mit Diphenyl in der stark ameisensauren Lsg. verdankt:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + C_6H_5 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 + N_2 + HCl,$$

wird zwecks Erhöhung der Ausbeute die Rk. bei niederer Temp. allmählich u. unter Verwendung des gut lösenden Gemisches vom Eg. u. Eisameisensäure als Reduktions- u. Lösungsm. durchgeführt. Es zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen die Synthese über das p-Diphenylbenzol hinausgeht u. eine typ. Paraverkettung des Benzolringes stattfindet, denn neben Diphenyl u. Terphenyl entsteht ein Gemenge höherer KW-stoffe, aus denen im Hochvakuum der Volmerpumpe *p-Diphenyldiphenyl* (*Quaterphenyl*) (ULLMANN, MEYER, LÖWENTHAL u. GILLI, LIEBIGS Ann. **332**. 52; C. **1904**. II. 39) u. das noch nicht bekannte *p-Diphenylyl-p'-diphenylylbenzol* (*Quinquiphenyl*) (I), die lineare Kette von 5 Benzolkernen:



isoliert werden (Bezeichnung gemäß PUMMERER u. BITTNER, S. 769). Die Ausbeute an Diphenyl u. höheren KW-stoffen beträgt 35% der Theorie. Die Isomeren der o- u. p-Reihe treten nicht auf. Die Konst. von I wird durch Synthese aus p-Jodterphenyl, p-Joddiphenyl u. Ag bewiesen.

Versuche. Feste *Diazoniumformiate* herzustellen gelingt nicht; die Diazotierung von Anilin mit $NaNO_2$ in ameisensaurer Lsg. gibt *Diazoaminobenzol*, nicht, wie CULMANN u. GASIOROWSKI (Journ. f. prakt. Ch. [2] **40**. 107 [1889]) beschrieben, festes Diazoniumformiat. Bei Erhöhung der HCOOH-Konz. geht die Benzoldiazoniumformiatb. durch ein Maximum, da in starker HCOOH Formanilid entsteht u. außerdem HCOOH u. HNO_2 unter B. von CO_2 reagieren. Reine Benzoldiazoniumformiatlsg. wird durch Umsetzung von Benzoldiazoniumsulfat mit Ba-Formiat bei Ggw. von mindestens 12 Mol. HCOOH (bei geringerer Acidität entsteht auch Diazoaminobenzol) gewonnen. — *Paraverkettung des Benzolringes.* Anilin wird mit Amylnitrit in konz. H_2SO_4 u. Eg. diazotiert, bei 0—2° unter Turbinieren mit Cu-Pulver in 4 Stdn. zersetzt, Diphenyl (10,3% der Theorie Ausbeute) mit W.-Dampf übergetrieben, der Rückstand mit Soda abgestumpft; der ausfallende Nd. wird mitsamt dem Cu-Pulver filtriert, gewaschen, getrocknet u. im Vakuum bei 30 mm u. Tempp. bis 400° sublimiert, wobei 24,8% der Theorie an p-KW-stoffen übergehen. Sie werden durch Bzl.-Extraktion in verschiedene Fraktionen zerlegt u. im Hochvakuum sublimiert. — *Terphenyl*, $C_{18}H_{14}$, F: 209,5°. Fluoresziert in Bzl.-Lsg. nicht. Wl. in sd. A., etwas l. in Essigester u. Ä., l. in 22 Teilen Bzl., ll. in sd. Amylacetat u. Nitrobzl. — *Quaterphenyl*, $C_{24}H_{18}$. Sublimiert bei $^1/_{100}$ mm von 180 bis 215°, F. 320°; gibt mit konz. H_2SO_4 keine Färbung, fast unl. in A. u. Ä., swl. in Eg., l. in 500 Teilen sd. Bzl., u. in 330 Teilen Pyridin. — *Quinquiphenyl*, $C_{30}H_{22}$ (I). Sublimationstemp. bei ca. $^1/_{100}$ mm von ca. 270—290°. Mit Xylol ausgekocht u. dreimal aus Chinolin umkrystallisiert, F. 388,5° (abgekürztes Thermometer). Fast unl. in Xylol u. Pyridin, wl. in Chinolin, Nitrobenzol u. Phenol. — I wird auch durch Verschmelzen von 1 Mol. Jodterphenyl mit 2 Mol. Joddiphenyl mit ca. 6 Mol. Ag-Pulver bei 300—330° erhalten. Beschreibung eines einfachen *App. zur Best.*

des F. hochschmelzender Substanzen im $NaNO_3$-KNO_3-Gemisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 739—46. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) GERNGROSS.

Otto Gerngross, Curt Schachnow und Richard Jonas, *Über den Reaktionsverlauf bei der Gattermannschen Diphenylsynthese und der ihr entsprechenden Paraverkettung des Benzolringes.* (Vgl. vorst. Ref.). Die bisherige Formulierung der Gattermannschen Diphenylsynthese (GATTERMANN u. EHRHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1226. [1890]) aus Benzoldiazoniumsalz, verd. A. u. Cu-Pulver:

$$2Ar \cdot N_2 \cdot X + H_2 = 2HX + Ar \cdot Ar + 2N_2,$$

wobei der Ort der Diazogruppe als Haftstelle der beiden Kerne angenommen wurde, reicht für die unter ähnlichen Bedingungen erfolgende B. von Ter-, Quater- u. Quinquiphenyl nicht aus. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß beide Rkk. einheitlich derartig zu formulieren sind, daß das nachweislich zunächst entstehende Bzl. mit unzers. Diazoniumsalz zu Diphenyl zusammentritt, daß dieses mit Diazoniumsalz Terphenyl, dieses in entsprechender Weise Quaterphenyl u. letzteres endlich mit Diazoniumsalz Quinquiphenyl bildet.

Es wird gezeigt, daß tatsächlich auch bei strenger Einhaltung der Gattermannschen Bedingungen aus *Benzoldiazoniumsulfat*, A. u. Cu-Pulver *Terphenyl* entsteht, was bisher übersehen worden ist, u. daß man durch Erhöhung der A.-Konz. im Gattermannschen Vers. in müheloser Weise die Paraverkettung über *Quaterphenyl* bis zum *Quinquiphenyl* treiben kann. Die Möglichkeit der Erklärung der Paraverkettung durch Verknüpfung zweier Mole der Diazoverbb. in p-Stellung zum Diazorest z. B. Schema I. wird abgelehnt, da Diphenyldiazoniumsulfat mit Bzl. in Eg.-Eisameisensäure mit Cu-Pulver im wesentlichen Diphenyl u. Terphenyl gibt, ein sicherer Beweis für die direkte Verknüpfung des Diazoniumsalzes mit Bzl. (II.)

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + N_2 + HCl$$

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 + N_2 + HCl$$

bezw. KW-stoff. Nach Schema I sollten als Hauptprod. Quaterphenyl u. seine Homologen mit einer geraden Anzahl von Kernen u. kein Terphenyl entstehen. — *Terphenyl aus p-Diphenyldiazoniumsulfat u. Bzl.* p-Aminodiphenylsulfat in Eg. u. konz. H_2SO_4 mit Amylnitrit diazotiert, mit Bzl., Eisameisensäure u. Cu-Pulver unter sorgfältiger Kühlung versetzt. Mit W.-Dampf Diphenyl abgetrieben, das zurückbleibende Gemenge von Cu-Pulver u. KW stoffen mittels Bzl. u. Vakuumsublimationen zerlegt. Ausbeute 4 g Roh-Diphenyl, 0,3 g Terphenyl u. 0,02 g Quaterphenyl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 747—50. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) GERNGROSS.

E. Briner, P. Ferrero und E. de Luserna, *Untersuchungen über die Bildung aromatischer Amine auf katalytischem Wege.* Vff. versuchten zunächst, *Anilin* direkt aus $C_6H_6 + NH_3$ mit Hilfe von Ni als Katalysator darzustellen, kamen jedoch dabei, wie schon früher WIBAUT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 541; C. **1917**. I. 1085) zu negativen Ergebnissen. Der Grund für diese liegt in den thermochem. Verhältnissen; aus der Bildungswärme der Verbb. der Gleichung:

$$C_6H_6 + NH_3 = C_6H_5NH_2 + H_2 + q$$

ergibt sich $q = -23{,}6$ Cal., die Rk. ist also endotherm., u. um $C_6H_5NH_2$ zu erhalten, bedarf es hoher Tempp., bei denen $C_6H_5NH_2$ in größerer Konz. u. bei Ggw. eines Katalysators nicht mehr beständig ist. Die B. von $C_6H_5NH_2$ gelingt besser aus $C_6H_5OH + NH_3$; diese Rk. ist exotherm:

$$C_6H_5OH + NH_3 = C_6H_5NH_2 + H_2O + q,$$

worin $q = +0{,}4$ Cal. Bei Anwesenheit von ThO_2 als Katalysator wurden bei verschiedenen Tempp. (Einzelheiten sowie App. vgl. Original) nur geringe Mengen Anilin gebildet neben verhältnismäßig reichlich *Diphenyl-* u. *Diphenylenäther.* Günstige Ergebnisse (12% umgewandeltes C_6H_5OH) wurden mit Al_2O_3 als Katalysator bei 420° u. bei NH_3 Überschuß erzielt. Aus den Verbb. $C_6H_5OH + NH_3 + CH_3OH$ u. Al_2O_3 als Katalysator wurden *Mono-* u. *Dimethylanilin* gebildet. Wird

bei diesem letzteren Vers. NH_3 durch CO_2 ersetzt, so wird neben höheren Äthern auch eine gelbe feste Verb. gebildet, deren Konst. noch nicht feststeht. (Helv. chim. Acta 7. 282—94. Genf, Univ.) HABERLAND.

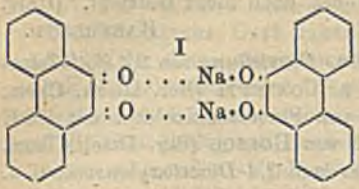
John Baldwin Shoesmith und **John Haldane**, *Darstellung von 2,4,2',4'-Tetraoxybenzophenon.* Zur Darst. dieser von MEYER u. CONZETTI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 971; C. 97. I. 1204) durch Schmelzen von Fluoresceinchlorid mit KOH bei 270—280° erhaltenen Verb. läßt sich das Verf. von HOESCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1122; C. 1915. II. 598) verwenden. Das aus *2,4-Diacetoxybenzonitril* u. *Resorcin* in Ggw. von HCl erhaltene *2,4-Diacetoxy-2',4'-dioxybenzophenoniminchlorhydrat*, $(C_2H_3O \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(:NH, HCl) \cdot C_6H_3(OH)_2$, Zers. 195°, wird in saurer Lsg. zu dem erwarteten Tetraoxybenzophenon verseift. Aus dem Reaktionsprod. konnten ferner *Resacetophenon* u. *β-Resorcylamid* isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 113—15. Edinburgh, Univ.) SPIEGEL.

Oscar Lisle Brady und **Frederick Percy Dunn**, *Die Isomerie der Oxime.* Teil XV. *Das angebliche vierte Benzildioxim.* (XIV. vgl. BRADY u. TRUSZKOWSKI, S. 307.) Die Ergebnisse von ATACK u. WHINYATES (Journ. Chem. Soc. London 119. 1184; C. 1921. III. 1233) konnten nicht bestätigt werden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 291—96. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

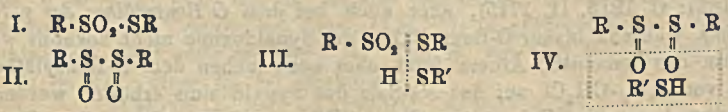
Oscar Lisle Brady und **Gerald Patrick Mc Hugh**, *Die Isomerie der Oxime.* Teil XVI. *Die Wirkung von ultraviolettem Licht auf Aldoxime und ihre Derivate.* (XV. vgl. vorst. Ref.). Die Annahme von CIUSA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 721; C. 1907. I. 548), daß die Ggw. eines negativen Substituenten im Benzolring für die Umlagerung von *anti*-Benzaldoximen in die *syn*-Form durch Licht erforderlich sei, trifft nicht zu, wenn an Stelle von Sonnenlicht die Strahlen einer Quecksilberdampfquarzlampe verwendet werden. Unter diesen Umständen wurden auch die Antioxime von *p-Methoxybenzaldehyd*, *3,4-Methendioxybenzaldehyd* u. von *Benzaldehyd* selbst ebenso in die Synformen verwandelt wie diejenigen von *o-*, *m-* u. *p-Nitrobenzaldehyd* u. der 3 *Chlorbenzaldehyde.* Von allen untersuchten Aldoximen, die schon in 2 isomeren Formen bekannt sind, unterlagen nur 2 nicht dieser Umwandlung: *5-Brom-3,4-dimethoxybenzantibenzaldoxim* ging unter Entmethylierung in *5-Brom-3-methoxy-4-oxybenzantialdoxim* über; *3,4-Dimethoxybenzantialdoxim* erlitt überhaupt keine Veränderung. — Von Aldoximen, die durch die bisherigen Verff. nicht in Synisomere übergeführt werden können, wurden untersucht die Antialdoxime von *o-Methoxy-*, *5-Brom-o-methoxy-*, *2,4 Dinitro-*, *3-Nitro-p-dimethylamino-*, *6-Nitro-3,4-methylendioxy-*, *5-Nitro-3,4-dimethoxy-*, *6-Nitro-3,4 dimethoxy-* u. *5-Brom-3-methoxy-4-oxybenzaldehyd.* Hier bewirkte auch das ultraviolette Licht in keinem Falle eine merkliche Veränderung. — Von *Äthern* der Antialdoxime wurde der *N-Methyläther des Benzaldoxims* unter B. von Benzonitril zers., derjenige des *m-Nitrobenzaldoxims* nicht verändert. Dagegen gelang die Umwandlung teilweise bei den *O-Methyläthern des m-* u. *p-Nitrobenzaldoxims*, wo auch Sonnenlicht wirksam ist (vgl. BRADY u. DUNN, Journ. Chem. Soc. London 103. 1624; C. 1913. II. 1745), aber auch bei dem *O-Benzyläther des p-Nitrobenzaldoxims*, während bisher O-Benzyläther der Synaldoxime nicht bekannt waren, die Synform des genannten Äthers jetzt aber auch (neben dem N-Benzyläther) durch Einw. von $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ auf das Na-Salz des Synaldoxims erhalten werden konnte, blaßgelbes krystallin. Pulver (aus PAe.), F. 64°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 547—54. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

Stefan Goldschmidt und **Fritz Christmann**, *Über Chinhydronsalze.* Vff. ist es gelungen, einige *Chinhydronsalze* in genügend reiner Form darzustellen. Besonders eingehend untersucht wurden die des *Phenanthrenchinhydrons.* Ihre intensive Färbung u. die Unlöslichkeit in W. u. A., ferner die B. lackartiger Verbb. mit

typ. Komplexbildnern (Pb) sprechen für eine komplexe Bindung der Metallatome (vgl. I), so daß für die Chinhydrone selbst erneut die alte Formel zur Diskussion steht. Jedoch soll eine Verkettung im Pfeifferschen Sinn in bestimmten Fällen nicht ausgeschlossen sein. — *Phenanthrenchinhydronnatrium*, $C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_8O_2Na_2$ (I). Zur Lsg. von Phenanthrenhydrochinon in Pyridin wird unter Luftausschluß 10%ig. NaOH (rotbraune Färbung), dann mit O gesätt. 10%ig. NaCl-Lsg. gesetzt. Tiefgrüner, flockiger Nd. Filtration in H- oder N-Atm. im App. von SCHLENK u. HERZENSTEIN (LIEBIGS Ann. 372. 1; C. 1910. I. 1428), Waschen mit W., dann Bzl., Trocknen im H-Strom. Unl. außer in Pyridin mit tiefgrüner, in alkoh. NaOH mit rotbrauner Farbe. Feucht sehr oxydabel, trocken weniger. Best. des Phenanthrenhydrochinongehaltes mittels α,α-Diphenyl-β-trinitrophenylhydrazyl nach GOLDSCHMIDT u. RENN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 630; C. 1922. I. 1018). — *Ba-Salz*, $C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_8O_2Ba$. Darst. mit O-haltiger $Ba(OH)_2$-Lauge unter Ausschluß auch von CO_2. — *p-Benzochinhydronnatrium*, $C_6H_4O_2 + C_6H_4O_2Na_2$, aus Chinon u. Hydrochinon in absol. Ä. u. C_2H_5ONa-Lsg. Tiefblau, trocken ziemlich beständig. — *o-Benzohydrochinonnatrium*, $C_6H_4O_2 + C_6H_4O_2Na_2$. Konnte nur blaugrau bis schwarz erhalten werden. Sehr empfindlich. — Ein offenbar chinhydronsalzartiges Prod. bildet sich auch, wenn Phenanthrenhydrochinon in reinem Bzl. in N-Atm. mit PbO_2 geschüttelt wird. Es entsteht eine tief smaragdgrüne (bei längerer Einw. gelbe) Lsg., die beim Eindampfen schwarzgrüne, bleihaltige Krusten hinterläßt. Die Zus. wird durch die Formel $xC_6H_{14}O_2 + yC_6H_{14}O_2Pb$ ausgedrückt. Die grüne Lsg. wird an der Luft infolge B. von Phenanthrenchinon gelb, wobei sich etwas PbO ausscheidet. Äther u. alkoh. HCl zers. sofort, CO_2 dagegen nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 711—15. Würzburg, Univ. u. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.



Samuel Smiles und David Templeton Gibson, *Die Konstitution der Disulfoxyde.* Teil I. Von den beiden Formeln I. u. II. kann jede die B. von Disulfiden u. Sulfinsäuren bei Einw. von Mercaptanen erklären. Wird ein Mercaptan gewählt, dessen Radikal (R′) von demjenigen der Disulfoxyde (R) verschieden ist, so sollte gemäß III. aus I. ein gemischtes Disulfid u. eine Sulfinsäure mit dem Radikal R entstehen, aus II. dagegen ein s. Disulfid u. die Sulfinsäure mit R′. Die Verss. zeigten, daß der erste Fall eintritt, die Rk. also zugunsten der auch aus anderen Gründen von den Vff. bevorzugten Formel I. spricht. — *2,5-Dichlorbenzolsulfinsäure*, $C_6H_4O_2Cl_2S$, aus dem entsprechenden Sulfochlorid durch Schütteln mit k. Na_2SO_3-Lsg. u. KOH, Krystalle (aus h. W.), F. 122°. — *2,5,2′,5′-Tetrachlordiphenyldisulfoxyd*, $C_{12}H_6O_2Cl_4S_2$, aus der vorigen mit sehr verd. HJ u. etwas H_2SO_4 im Wasserbade, farblose Nadeln (aus PAe.), F. 128°, wl. in k. A., ll. in Aceton. — *3,3-Dicarboxydiphenyldisulfoxyd*, in ähnlicher Weise dargestellt, hatte F. 229°.



Bei den Verss., in denen Na-Mercaptide zur Einw. auf die Disulfoxyde gebracht wurden, wurden zwar die Sulfinsäuren $R{\cdot}SO_2H$ stets einheitlich erhalten, die Disulfide $RS{\cdot}SR'$ aber zuweilen verunreinigt durch die beiden s. Disulfide, was sich durch Rk. von jenen mit den Mercaptiden (vgl. LECHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 591; C. 1920. III. 46) erklärt. Bei Anwendung der freien Mercaptane wurde diese Umsetzung vermieden. Verwendet wurden außer den

oben beschriebenen noch: *Di-p-tolyl-*, *Diphenyl-*, *Dicamphoryl-β-*, *3,3'-Dinitrodiphenyldisulfoxyd* einerseits, *Phenyl-*, *p-Tolyl-*, *4-Methoxytoluol-3-*, *2,5-Dichlorphenyl-*, *2-Naphthyl-*, *9-Anthrylmercaptan* andererseits. Die erhaltenen a. Disulfide sind im folgenden beschrieben: *2,5-Dichlor-4'-methyldiphenyldisulfid*, $C_{13}H_{10}Cl_2S_2$, farblose Nadeln (aus PAe.), F. 71—72°. — *Phenyl-2-naphthyldisulfid*, $C_{16}H_{12}S_2$, F. 74—75°. — *2,5-Dichlor-3'-nitrodiphenyldisulfid*, $C_{12}H_7O_2NCl_2S_2$, farblose Nadeln (aus CH_4OH), F. 89—91°. — *9-Anthryl-4-tolyldisulfid*, $C_{20}H_{16}S_2$, gelbe Nadeln (aus PAe.), F. 98—99°. — *3-Carboxyphenyl-4-tolyldisulfid*, farblose Kryställchen (aus Essigsäure), F. 140°, durch Alkalien in Tolyldisulfid u. 3-Mercaptobenzoesäure gespalten. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 176—83. London, King's Coll.) SPIEGEL.

J. Kniatowna, *Direkte Aminierung von Anthrachinon.* Vf. hat nach dem Verf. des D. R. P. 287756 (C. **1915**. II. 1034) *1-Aminoanthrachinon* darzustellen versucht durch Erhitzen von Anthrachinon mit konz. H_2SO_4, $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ u. $FeSO_4$ u. gefunden, daß das Verf. hierfür ungeeignet ist. Die erhaltene Verb. hat anfangs aus A. F. 270°, nach öfterem Umkrystallisieren erhöht sich der F. dauernd; beim Behandeln mit konz. HCl geht nur ein kleiner Teil in Lsg., dieser hat aus A. F. 274°, rote Nadeln. Der in konz. HCl unl. Anteil gibt aus A. (worin wl.) rote Nadeln. Durch wiederholtes Extrahieren mit HCl, um Spuren von Aminoanthrachinon zu entfernen, erhielt Vf. schließlich aus den alkoh. Lsgg. Prodd., die ihrem F. u. dem abnehmenden N Gehalt nach sich dem Anthrachinon immer mehr näherten; durch Anwendung von Toluol entsteht schneller Anthrachinon. Aus den alkoh. Mutterlaugen hat Vf. Verbindungen erhalten, die ihren Eigenschaften nach molekulare Gemische oder Verbb. von 1 oder 2 Mol. Aminoanthrachinon + 1 Mol. Anthrachinon darstellen müssen. Die in der Literatur für 1-Aminoanthrachinon angegebenen verschiedenen FF. sind nach Ansicht des Vfs. bedingt durch ähnliche Gemische, die je nach der Art der Darst. der Aminoverb. mehr oder weniger Anthrachinon beigemischt enthalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 207—11. Posen, Univ.) HABERLAND.

M. Battegay und **P. Dassigny**, *Über die Anthrachinonylsemicarbazide.* (Vgl. S. 1802.) Durch Einw. von *β*-Anthrachinonylcarbaminsäurechlorid auf *α*- u. *β*-Hydrazinoanthrachinon haben Vff. die entsprechenden *Dianthrachinonylsemicarbazide*, *α*- u. *β*-$C_{14}H_7O_2$-$NH^1 \cdot NH \cdot CO \cdot NH^4$-*β'*-$C_{14}H_7O_2$, erhalten. Die *β,β'*-Verb. bildet ziegelrote, die *α,β'*-Verb. dunkelrote Krystalle; beide geben mit konz. H_2SO_4 intensiv rote Lsgg.; aus denen mit W. ein orangegelber bezw. bräunlicher Nd. ausgefällt wird. Sie geben mit Hydrosulfit rote Küpen, die Baumwolle orange bezw. hellrot färben; bei Tempp. über 40° findet Zers. statt. *β,β'-Dianthrachinonylsemicarbazid*, $C_{29}H_{17}O_5N_3$, durch Kochen von *β*-Anthrachinonylcarbaminsäurechlorid in $C_6H_5NO_2$, aus Nitrobenzol orangefarben, beim Erhitzen auf 300° wird die Farbe orangegelb, das Prod. sublimiert unter Hinterlassung von *β-Aminoanthrachinon*; das Semicarbazid ist l. in $C_6H_5NO_2$ u. Pyridin mit braunroter Farbe, unl. in A., Ä., Bzl., CCl_4. — *α,β'-Dianthrachinonyl-1,4-semicarbazid* wird bei 270—275° orange, schließlich braun, F. ca. 310°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 211—13. Mühlhausen, Höhere Chemieschule.) HABERLAND.

R. Eder, **C. Widmer** und **R. Bütler**, *Untersuchungen über Derivate des β-Methylanthrachinons.* IV. Mitteilung. *Über Nitroderivate des β-Methylanthrachinons und einige Umwandlungsprodukte derselben.* (III. vgl. S. 481.) Die von RÖMER u. LINK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 696 [1883]) durch Nitrieren von *β-Methylanthrachinon* erhaltene Mononitroverb. ist nicht, wie BENTLEY, GARDNER u. WEIZMANN (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1626 [1907], sowie RICHTERS Lexikon) annehmen, 1-Nitro-3-methylanthrachinon, sondern *1-Nitro 2-methylanthrachinon.* — Bei höherer Temp. u. bei Ggw. der nötigen Menge HNO_3 geht *β*-Methylanthrachinon über in *1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon* (45%), *1,8-Dinitro-2-methylanthra-*

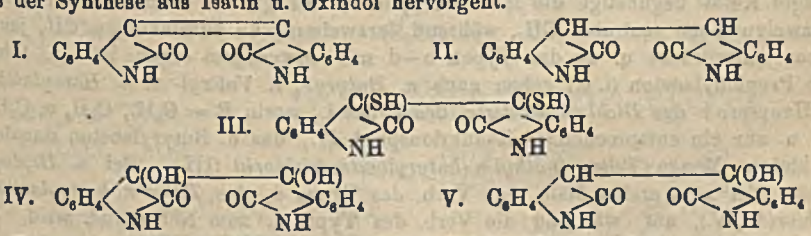
chinon (15%) u. 3 weitere *isomere Dinitroverbb.*, deren Konst. noch nicht feststeht. Die beiden Dinitroverbb. entstehen auch aus der Mononitroverb. bei weiterem Nitrieren. Der Nachweis für die Konst. der beiden Dinitroverbb. wurde durch Überführung in die Carbonsäuren, Abspaltung von COOH u. Vergleich der Diamino-, oder Dioxyanthrachinone mit bekannten Verbb. geführt. Höher nitrierte Prodd. ließen sich aus den Dinitroderivv. nicht erhalten.

Versuche. *1-Nitro-2-methylanthrachinon*, Darst. nach RÖMER u. LINK (l. c.) bei 20°, aus Eg. oder Bzl. gelbliche Nadeln, F. 270—271°; 1 Teil ist l. in sd.: A. (1300), $CH_3CO_2C_2H_5$ (280), Aceton (280), Bzl. (140), Eg. (78 Tln.), ll. in Pyridin u. Nitrobenzol, unl. in Lg.; wird bei höherer Temp. u. mit HNO_3 allein nitriert, so entstehen nebenbei in A. mit roter Farbe l. Prodd. — Zur Darst. von *Dinitromethylanthrachinonen* wurden 3 Verff. angewandt: Nitrierung nach D. R. P. 131873, nach den Angaben von SCHAARSCHMIDT u. STAHLSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3452; C. 1913. I. 297) u. Nitrierung der Mononitroverb. nach D. R. P. 131873. — *1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon*, $C_{15}H_8O_6N_2$, aus dem Dinitrierungsprod. als in A. u. Aceton unl. Rückstand, F. 330—331°, aus Eg. gelbe Nadeln, farblos l. in Eg, beim Erhitzen teilweise unter Zers. in weißen Nadeln sublimierend, ll. in Pyridin, $C_6H_5NO_2$ u. $C_6H_5NH_2$, sonst wl., auch in k. konz. H_2SO_4 (Farbe schwach gelb); in h. konz. H_2SO_4 dunkelbraun, beim Eingießen in W. Abscheidung violettbrauner Flocken, l. in Alkali mit blauer Farbe. — *1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon*, $C_{15}H_8O_6N_2$, aus der in A. unl., in Aceton l. Fraktion des Dinitrierungsprod., aus Eg. weiße bis gelbliche Nadeln, F. 293—294°, aus Aceton bisweilen auch derbe gelbe Krystalle, leichter l. als voriges. — *Isomere Dinitro-β-methylanthrachinone*, $C_{15}H_8O_6N_2$, wurden durch Konzentrieren der aceton. Mutterlaugen erhalten: grünlich-weiße Blättchen, aus Aceton oder Eg. F. 293—294° (Zers.), swl. in A., wl. in Eg., ll. in Aceton, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; ferner *Verb.* $C_{15}H_8O_6N_2$, schwach grünlich gefärbte Nadeln, F. 270—271°, ll. in Aceton u. Eg., wl. in A. sowie *Verb.* $C_{15}H_8O_6N_2$, grünliche Blättchen, F. 283—284°. Wird zur Trennung der Dinitroverbb. statt Aceton Eg. oder Bzl. benutzt, so erhält man stets Gemische.

1-Nitroanthrachinoncarbonsäure nach D. R. P. 229394 (C. 1911. I. 178) bei 283 bis 284°; Ca-Salz, $C_{30}H_{12}O_{12}N_2Ca$, ist durch Erhitzen nicht in 1-Nitroanthrachinon überführbar. — *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure* durch Red. der Nitroverb. mit Kaliumstannit, aus Eg. braunrote Nadeln, F. 286—287°; Ag-Salz, $C_{15}H_8O_4NAg$, dunkelrotes Pulver, unl. in k., wl. in h. W., l. in NH_4OH mit purpurroter Farbe; geht durch Erhitzen auf 280—290° über in *α-Aminoanthrachinon*, das sich auch aus der Carbonsäure durch mehrstd. Kochen mit Stannit bildet. — *1-Amino-2-methylanthrachinon*, dargestellt nach RÖMER u. LINK (l. c.), aus A. rote Nadeln, F. 202°. — *1-Oxy-2-methylanthrachinon*, F. 181—182°, nach RÖMER u. LINK oder nach BENTLEY etc. (l. c) aus Phthalsäureanhydrid + o-Kresol; *Acetylderiv.*, aus Eg. F. 180—181°; *Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{14}O_4$, aus A. citronengelbe Blättchen, F. 192 bis 193°, unl. in W., ll. in h. A. u. Eg, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — *1-Oxy-3-methylanthrachinon*, nach BENTLEY etc. (l. c.) aus Phthalsäure + m-Kresol, F. 178—179°; *Acetylverb*, $C_{17}H_{12}O_4$, aus A. grünlichgelbe Nadeln, F. 156—157°, unl. in k. NaOH u. Na_2CO_3, in der Hitze Verseifung mit orangeroter Farbe, ll. in Eg. u. h. A., unl. in W., Lsg. in konz. H_2SO_4 orangegelb. — *Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{14}O_4$, aus A. gelblichgrüne Krystalle, F. 228—229°, wl. in k. Eg. u. A., ll. in der Hitze, unl. in W. u. k. Alkali. — *1,5-Dinitroanthrachinon-2-carbonsäure*, $C_{15}H_6O_8N_2$, nach D. R. P. 229394 aus 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon + HNO_3 + CrO_3, aus Aceton, danach aus Eg. Nadeln, F. 337—339°, wl. in sd. Eg. u. Aceton, unl. in A., Ä., Chlf, l. in h. verd. Alkali mit roter Farbe, wl. in überschüssigem Alkali, swl. in konz. H_2SO_4, beim Erwärmen damit gelbe Lsg., bei weiterem Erhitzen dunkelbraun werdend, in W. eingegossen Abscheidung violettroter Flocken, die in Alkali mit blauer Farbe l.

— Ag-Salz, $C_{15}H_5O_8N_2Ag$, tiefrosafarbenes Pulver, bei raschem Erhitzen Zers. unter Feuererscheinung, mit Sand gemischt, bei 10—12 mm langsam auf 300—320° erhitzt sublimiert *1,5-Dinitroanthrachinon*, F. über 350°, swl. in organ. Mitteln, unl. in Alkali, swl. in konz. H_2SO_4, hiermit Verh. analog der Säure. — *1,5-Diaminoanthrachinon*, aus A. bronzefarbene Nadeln, F. 309—310°, hieraus durch Diazotieren u. Verkochen *1,5-Dioxyanthrachinon*, F. 270—272°. — *1,8-Dinitroanthrachinoncarbonsäure*, $C_{15}H_6O_8N_2$, aus Eg. gelbliche Blättchen, F. 291—292°; Ag-Salz, $C_{15}H_5O_8N_2Ag$, gibt beim Erhitzen *1,8-Dinitroanthrachinon*, F. 307—309°. (Helv. chim. Acta **7**. 341—57. Zürich, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

C. Werner Hansen, *Untersuchungen über Isoindigotin*. Das von LAURENT (Ann. Chim. et Phys. [3] III. 329 [1840]) aus *Disulfisatyd* durch Behandeln mit KOH erhaltene, als *Indin* bezeichnete Prod. ist nach den Unterss. des Vfs. ident. mit *Isoindigotin* (I.); beide Verbb. geben bei der Red. *Leucoisoindigo* (II.). Einw. schwacher alkoh. Alkalien auf Disulfisatyd führt zur Spaltung in I., *Isatin* u. H_2S. Die Konst. des *Disulfisatyds* ist nach Vf. III., denn bei Red. mit Zn + CH_3COOH entsteht Leucoisoindigo. Die B. von I. aus III. erklärt sich nach diesen Formeln so, daß 2 Mol. III. $2H_2S$ abspalten u. die beiden Reste sich zu I. u. Isatin umlagern. LAURENT (l. c.) u. ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. [1] **24**. [1840]) haben durch Behandlung von Isatin mit $(NH_4)_2S$ eine als *Isatyd* bezeichnete Verb. erhalten, die HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 938 [1904]) als ident. mit dem von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1309 [1879]) dargestellten *Hydroisatin* erkannt hat. Bei Wiederholung des Vers. von ERDMANN: Erhitzen des Isatyds mit Naphthalin wurden bei dem nach ERDMANN dargestellten Prod. I. u. Isatin, wie schon l. c. angegeben, erhalten, bei dem nach HELLER dargestellten Prod. wurden bei analoger Behandlung diese Spaltstücke nicht erhalten. Eine erneute Analyse der Erdmannschen Verb. ergab dann, daß infolge etwas abgeänderter Darst. bei seinem Verf. nicht Isatyd, sondern *Isatan* entstanden war, das, wie Vf. zeigen konnte, bei geeigneter Behandlung tatsächlich I. liefert. Dem Laurentschen *Isatyd* kommt Konst. IV. zu, wie schon WEDEKIND (Heterocycl. Verbb. Leipzig 1901, 111) dargelegt hat. Durch Synthese aus Isatin u. Dioxindol (bei Ggw. von Piperidin) gelang die Darst. von IV. — Das von LAURENT (Rev. scientifique et industrielle, **1842**) bei der Behandlung von III. mit $(NH_4)HSO_3$ erhaltene *Isatan* muß, da es durch Abspaltung von W. in I. übergeht, Formel V. haben, wie auch aus der Synthese aus Isatin u. Oxindol hervorgeht.



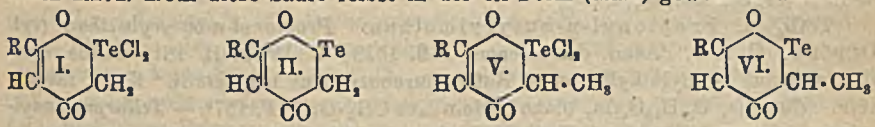
Versuche. *p-Chlorbenzylidenoxindol*, $C_{15}H_{10}NOCl$, aus p-Chlorbenzaldehyd + Oxindol in A. bei Ggw. von Piperidin aus Bzn. goldgelbe Nadeln, F. 184°, l. in A. u. Aceton. — *o-Chlorbenzylidenoxindol*, $C_{15}H_{10}NOCl$, aus Bzl. F. 178°. — *o-sulfonsaures Na des Benzylidenoxindols*, $C_{15}H_{10}NO_4SNa$, gelbe Krystalle. — *Indin*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (I.), aus alkal. Lsg. von III. durch Einleiten von Luft, rotes Pulver l. in sd. CH_3COOH u. Pyridin, sonst unl., aus CH_3COOH dichroit. Nadeln. *Disulfonsaure Salze des Indins*: Na-Salz, $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2 \cdot 2H_2O$, braunrote Blättchen, unl. in A.; Dikaliumsalz, $C_{16}H_8O_8N_2S_2K_2 \cdot 2H_2O$; Ba-Salz, $C_{16}H_8O_8N_2S_2Ba$, amorph, unl. in W.; Ag-Salz, $C_{16}H_8O_8N_2S_2Ag_2$, rote Nadeln, l. in sd. W. — *K-Salz der Isoindigotindisulfosäure*, braune Krystalle. — *Leucoisoindigo*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (II.), durch

Red. von Indin (u. Isoindigo) mit CH_3COOH + Zn, aus A. weiße oder rosa Krystalle, F. 274°, ident. mit der von Knop (Journ. f. prakt. Ch. [I] **47**. 65 [1865]) als *β-Indin* bezeichneten Verb., l. in Alkali; bei längerem Stehen in konz. Lsg. durch Luftoxydation übergehend in I. Durch Benzoylieren in konz. alkal. Lsg. wurde sowohl aus dem Laurentschen Indin, als auch aus Isoindigo eine ident. *Tetrabenzoylverb.*, $C_{44}H_{28}O_6N_2$, erhalten, aus A. + Bzl, F. 209°. — *Diacetylleucoisoindigo*, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, aus „Indin" u. Isoindigo in $(CH_3CO)_2O$ + Zn bei Ggw. von Na-Acetat, aus A. weiße Krystalle, F. 220° (unter Rotfärbung), unl. in Alkali; entsteht auch durch Acetylieren von II. — *Disulfisatyd*, $C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$ (III.), aus Isatin durch Red. mit H_2S, unl. in W., wl. in Bzl. u. Ä., ll. in CH_3COOH u. sd. A., aus alkoh. Lsg. + Ä. teilweise mkr. Täfelchen, geht durch Red. mit Zn in CH_3COOH-Lsg. über in II. — *Isatyd*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (IV.), Darst. nach Laurent (l. c.) u. Heller (l. c.); Synthese aus Dioxindol (2 g) + 2 g Isatin in 40 ccm A. + 2 Tropfen Piperidin (Wasserbad). — *Tetraacetylisatyd*, $C_{24}H_{20}O_8N_2$, aus A. weiße Krystalle, F. 220°; bei längerer Behandlung mit NaOH entsteht farblose Lsg., die beim Ansäuern gelb wird u. woraus Isatin sich abscheidet. — *Isatan*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$ (V.), Darst. nach Laurent (1842) durch allmähliches Eintragen von III in sd. NH_4HSO_3, durch Kochen von III. mit $(NH_4)_2S$ oder synthet. aus Isatin + Oxindol analog IV. Aus A. F. 260° unter Verfärbung, geht bei Behandlung mit sd. Naphthalin in Indin über. (Ann. de Chimie [10] **1**. 94—134.) Haberland.

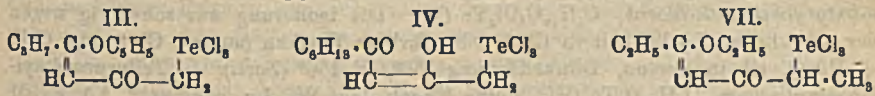
Gilbert T. Morgan und Harry Dugald Keith Drew, *Reaktion zwischen Tellurtetrachlorid und den höheren β-Diketonen.* Teil I. Abweichend von dem Verh. gegenüber anderen Metall- u. Metalloidchloriden reagiert Acetylaceton mit $SeCl_4$ u. $TeCl_4$ zuweilen mit einem zweiwertigen Radikal. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 444; C. **1923**. III. 227.) Es werden hier die Kondensationsprodd. der β-Diketone mit $TeCl_4$ eingehender verfolgt, besonders auch mit Rücksicht darauf, daß eine Gruppe dieser Prodd. bemerkenswert baktericid wirkt (vgl. Morgan, Cooper u. Burtt, Biochemical Journ. **17**. 30. **18**. 190; C. **1923**. I. 1632. **1924**. I. 2287). Während Acetylaceton selbst 3 Prodd. lieferte, $C_5H_8O_2 : TeCl_2$ (a), $(C_5H_7O_2)_2TeCl_2$ (b) u. $C_5H_6(OC_2H_5)\cdot TeCl_2$ (c), gaben die höheren Homologen nur 2 von diesen Typen gleichzeitig u. bei weiterem Aufsteigen in der Reihe einen neuen Typus, der dem noch unbekannten Trichlorid $C_5H_6(OH)O\cdot TeCl_3$ (d) entspricht. Für den Ausfall der Rk. ist die Verzweigung der C-Kette maßgebender als ihre Länge. Die unverzweigte Kette begünstigt die B. des Typus a, das gleiche ist noch der Fall bei Verzweigung am zentralen CH_2, während Verzweigung an endständigem CH_3 jenen Typus unterdrückt u. zu den Typen b—d mit einwertigem organ. Radikal führt. Wie Propionylaceton (l. c.) geben auch *n. Butyryl-*, *n. Valeryl-* u. *n. Hexoylaceton* als Hauptprod. das *Dichlortellurderiv.* des Typus I., worin R = C_3H_7, C_4H_9 u. C_5H_{11} ist, u. nur ein entsprechendes Reduktionsprod. II., das n. Butyrylaceton daneben in kleiner Menge *Tellur-O-äthyl-n.-butyrylacetontrichlorid* (III.). Bei *n. Heptoylaceton* tritt zum ersten Male eine Verb. des Typus d, das *Tellur-n.-heptoylacetontrichlorid* (IV.), auf, während die Verb. des Typus I. zum Nebenprod. wird. Es gelang nicht, letztere aus IV. durch Erhitzen mit $AlCl_3$ in Chlf. zu gewinnen, dabei entstand lediglich ein krystallin. Al-Deriv. Mit dem Ansteigen in der homologen Reihe der Dichloride (I. u. V.) sinkt deren F. u. steigt die Löslichkeit in Chlf. u. anderen organ. Lösungsmm. — *Dipropionylmethan* liefert *Tellurdipropionylmethandichlorid* (V., R = C_2H_5), das quantitativ zu *Tellurdipropionylmethan* (VI., R = C_2H_5) reduziert wird, u. als Nebenprod. *Tellur-O-äthyldipropionylmethantrichlorid* (VII.), *Propionyl-n.-butyrylmethan* nur die dem ersten entsprechende Verb. (V., R = C_3H_7).

β-Diketone der Typen $RR'CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ u. $RR'CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *Isobutyrylaceton* liefert ausschließlich unter Mitwrkg. des im benutzten

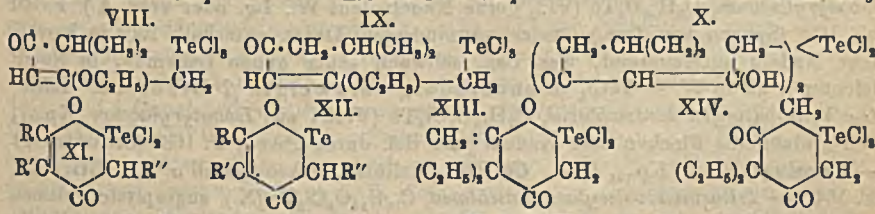
Chlf. enthaltenen A. ein Trichlerid des Typus c, das *Tellur-O-äthylisobutyrylacetontrichlorid* (VIII.), *Isovalerylaceton* neben der entsprechenden Verb. (IX.) auch *Tellurbisisovalerylacetondichlorid* (X.). — In der Methylengruppe alkylierte β-Diketone. Wie früher 3-Methyl- u. 3-Äthylacetylaceton lieferten auch *3-Methylpropionylaceton*, *3-Äthyl-n.-butyrylaceton* u. *Dipropionyläthylmethan* lediglich cycl. Dichlortellurderivv. (XI.), zu den gelben Cl-freien Verbb. (XII.) reduzierbar. Auch *3,3-Diäthylacetylaceton* gab ausschließlich *Tellur-3,3-diäthylacetylacetondichlorid* (XIII), aus dem durch Red. quantitativ das besonders beständige gelbe *Tellur-3,3-diäthylacetylaceton* (XV.) entstand. Da in jenem kein bewegliches H nachzuweisen ist, ist für XIII. auch die tautomere Formel XIV. vorläufig nicht ausgeschlossen; Verss. zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange. — Komplexe Ketone. Ganz anders verläuft die Rk. mit *Diacetylaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Dieses kondensiert sich zunächst zu *Dimethylpyron*, das seinerseits mit $TeCl_4$ u. HCl das Oxoniumsalz *Dimethylpyrontellurichlorid* (XVI.) bildet, das teilweise durch in der Rk. entstandenes W. zu *Oxychlorid* (XVI. mit $TeOCl_4$ statt $TeCl_3$) hydrolysiert wird. Ähnlich bildet *Dimethyldihydroresorcin*, das dabei teilweise chloriert wird, mit $TeCl_4$ das Oxoniumsalz XVII. — *Acetessigester* reagiert nur gut in A.-haltigem Chlf. u. verhält sich dann wie ein β-Diketon mit verzweigter Kette, indem *Tellur-β-äthoxycrotonsäureäthylestertrichlorid* (XVIII.) entsteht. Dieses Trichlorid gibt mit wss. Alkalien den *Äthylester der β-Äthoxycrotonsäure*, aus dem durch alkoh. KOH diese Säure selbst in der cis-Form (XIX.) gewonnen wurde.

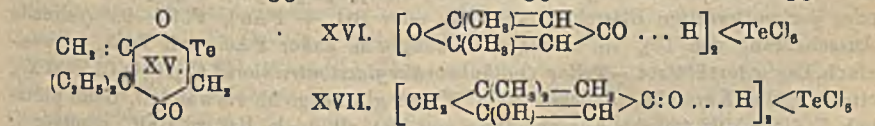


III. IV. VII.



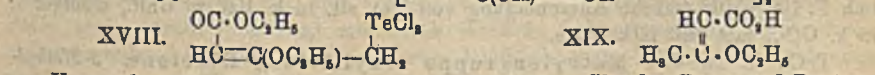
VIII. IX. X.





XVI. $\left[O<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\C(CH_3)=CH\end{matrix}>CO \ldots H\right]_2 < TeCl_6$

XVII. $\left[CH_2<\begin{matrix}C(CH_3)_2-CH_2\\C(OH)=CH\end{matrix}>C:O \ldots H\right]_2 < TeCl_6$



XVIII. XIX.

Versuchsteil. $TeCl_4$ u. n.-Butyrylaceton (mit Charles Raymond Porter). *Tellur-n-butyrylacetondichlorid*, $C_7H_{10}O_2Cl_2Te$ (I.), farblose Prismen (aus h. A.), Dunkelfärbung von 144° an, F. 153—154°. Keine Rk. mit $FeCl_3$. — *Tellur-n-butyrylaceton*, $C_7H_{10}O_2Te$ (II.), gelbe Nadeln (aus h. W. oder Bzl. + Lg.), F. 110—112°, sll. in k. Aceton u. h. Bzl., in k. NaOH-Lsg. intensiv gelb l., dann rasch geschwärzt. — *Tellur-O-äthyl-n-butyrylacetontrichlorid*, $C_9H_{15}O_3Cl_3Te$ (III.), goldgelbe Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 105,5—106,5° (geringe Zers.), keine Rk. mit $FeCl_3$.

$TeCl_4$ u. Heptoylaceton. *n-Heptoylaceton* (vgl. CLAISEN u. EHRHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 1015) Kp_{755} 229°, Kp_{30} 128°. *Na-Salz*, *K-Salz*, *Fe^{III}-Salz* u.

Cu-Salz (F. 126—127°) sind wl. in W., ll. in organ. Lösungsmm. (A., Chlf., Bzl.). — *Tellur-n-heptoylacetontrichlorid*, $C_{10}H_{17}O_2Cl_3Te$ (IV.), farblose, sechsseitige Tafeln, F. 117° (Schwärzung), sll. in k. Chlf. u. Bzl., weniger l. in CCl_4 u. Ä., fast unl. in PAe., mit wss.-alkoh. $FeCl_3$ blutrot. *Cu-Salz*, aus Lsg. in Ä. + Chlf. durch wss. Cu-Acetat, grün, wie das Chlorid selbst durch W. oder feuchte Luft schnell hydrolysiert. — *Tellur-n-heptoylacetondichlorid*, $C_{10}H_{16}O_2Cl_2Te$ (I.), Prismen (aus Bzl. + PAe.), F. 87°, sll. in k. Chlf. u. Bzl., weniger l. in CCl_4 u. PAe. — *Tellur-n-heptoylaceton*, $C_{10}H_{16}O_2Te$ (II.), gelbe Nadeln (aus h. W. oder wss. A.) oder goldfarbige Schuppen (aus A.), F. 86°, ohne Färbung durch $FeCl_3$, in verd. Alkalien leichter l. als in W. mit gelber Farbe u. langsamer Schwärzung.

$TeCl_4$ u. Dipropionylmethan (mit I. Ackerman). *Tellurdipropionylmethandichlorid*, $C_7H_{10}O_2Cl_2Te$ (V.); a) sechsseitige Tafeln (aus Aceton, Bzl. oder Bzl. + PAe.), Dunkelfärbung 157°, F. 162° (Schwärzung, Schäumen), bei langsamem Erhitzen Entweichen einer flüchtigen Fl. u. Hinterlassung von schwarzer M.; b) Prismen (aus $CH_3 \cdot OH$), Dunkelfärbung 150°, Aufschäumen 170°. — *Tellurdipropionylmethan*, $C_7H_{10}O_2Te$ (VI.), goldgelbe Nadeln (aus $CH_3 \cdot OH$, Bzl. oder wss. A.), F. 151° (geringe Zers.), sublimiert unter vermindertem Druck bei 110° in dünnen Nadeln, die sich bei 110° langsam in kompakte Prismen verwandeln, ll. in organ. Lösungsmitteln außer PAe., wl. in W. — *Tellur-O-äthylpropionylmethantrichlorid*, $C_9H_{15}O_2Cl_3Te$ (VII.), citronengelbe Prismen (aus Chlf. + PAe.), F. 110—111° (Schwärzung u. Zers.), ll. in k. organ. Lösungsmm.

$TeCl_4$ u. Propionyl-n-butyrylmethan. *Propionyl-n-butyrylmethan* (vgl. DUPONT, C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1523; C. **1909**. II. 181) wurde nach CLAISEN aus Methyläthylketon u. Buttersäurebutylester hergestellt. $Kp._{758}$ 189 bis 190°. *Cu-Salz*, $C_{16}H_{26}O_4Cu$, blaue Nadeln (aus $CH_3 \cdot OH$), F. 157°. — *Tellurpropionyl-n-butyrylmethandichlorid*, $C_8H_{12}O_2Cl_2Te$ (V.). Die Isolierung war schwierig wegen der erheblichen Löslichkeit in Chlf., silberfarbige Flocken (aus sd. Chlf. oder Chlf. + PAe.), sll. in Aceton, Dunkelfärbung 150°, F. 156° (Zers.). — *Tellurpropionyl-n-butyrylmethan*, $C_8H_{12}O_2Te$ (VI.), gelbe Nadeln (aus W., Lg. oder verd. A.), F. 101 bis 102° (Spuren von Zers.), unter vermindertem Druck unterhalb 100° in kurzen, mkr. Nadeln sublimierend, wss. Lsg. schwach sauer gegen Lackmus, in NaOH leichter l. als in W. — $TeCl_4$ u. endständig verzweigte β-Diketone. *Tellur-O-äthylisobutyrylacetontrichlorid*, $C_9H_{15}O_2Cl_3Te$ (VIII.), aus *Isobutyrylaceton* ($Kp._{757,5}$ 163°), blaßgelbe Flocken oder Nadeln (aus Bzl. durch PAe.), F. 103° (Schwärzung). — *Isovalerylaceton*, $Kp._{741}$ 183°. *Cu-Salz*, hellblau, mikrokrystallin. (aus $CH_3 \cdot OH$), F. 154°. — *Tellurbisisovalerylacetondichlorid*, $C_{16}H_{28}O_4Cl_2Te$ (X.), zugespitzte Prismen oder perlmutterartige Blättchen (aus CCl_4 oder Bzl. + PAe.), F. 97—93° (schnelle Ausscheidung von Te), sll. in organ. Lösungsmm. außer PAe., mit $FeCl_3$ in wss.-alkoh. Lsg. sofort blutrot. — *Tellur-O-äthylisovalerylacetontrichlorid*, $C_{10}H_{17}O_2Cl_3Te$ (IX.), citronengelbe Krystalle, zwischen 88 u. 92° in glasartige M. verwandelt, dann plötzlich F. 100—101° (rasche Ausscheidung von Te), sll. in k. Bzl. u. Chlf., weniger l. in k. CCl_4, fast unl. in k. PAe.

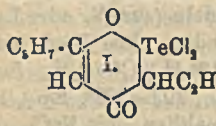
$TeCl_4$ u. in der Methylengruppe alkylierte β-Diketone. *3-Methylpropionylaceton* (vgl. BALBIANO, Gazz. chim. ital. **23** I. 323 [1893]) wurde aus Propionylacetonnatrium mit CH_3J hergestellt, farbloses Öl von durchdringendem Geruch, $Kp._{758}$ 179—180°, $Kp._{9-11}$ 85—87°, mit wss.-alkoh. $FeCl_3$ intensiv blaupurpurn. *Cu-Salz*, $C_{14}H_{22}O_4Cu$, dunkelolivgrüne Krystalle (aus h. A.), F. 174—176° (Zers., rotes Sublimat) oder grünlichgraue Nadeln (aus trockenem Bzl.), F. 175—177° (Zers.), kann aus $CH_3 \cdot OH$ bei schnellem Arbeiten unverändert umkrystallisiert werden, verwandelt sich aber bei Kochen damit während einiger Min. teilweise in hellblaue, anscheinend amorphe Substanz, F. 165—170° zu blauschwarzer M., Zers. mit Rotfärbung 175°. — *Tellur-3-methylpropionylacetondichlorid*, $C_7H_{10}O_2Cl_2Te$ (XI.),

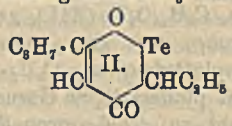
Prismen (aus sd. Bzl.), Sintern 164°, F. 166—167° (Zers.). — *Tellur-3-methylpropionylaceton*, $C_7H_{10}O_2Te$ (XII.), hellgoldfarbige Nadeln oder Prismen (aus W. oder CH_3OH), F. 125—126° (Schwärzung), im Vakuum bei 100° in Nadeln oder Prismen sublimierend, leichter l. in W. als die Homologen, Lsg. gegen Lackmus neutral. — *3-Äthyl-n-butyrylaceton*, farbloses Öl von durchdringendem, süßlichem Geruch, Kp.$_9$ 101—102°, mit $FeCl_3$ intensiv purpurviolett. *Cu-Salz*, $C_{18}H_{30}O_4Cu$, silbergraue Nadeln (aus h. A. oder Bzl.), F. 166° (Zers.). — *Tellur-3-äthyl-n-butyrylacetondichlorid*, $C_9H_{14}O_2Cl_2Te$ (XI.), farblose prismat. Nadeln (aus h. Bzl.), F. 140° (Schwärzung), wl. in Chlf., CCl_4, PAe., ll. in k. Aceton, ohne Färbung mit $FeCl_3$. — *Tellur-3-äthyl-n-butyrylaceton*, $C_9H_{14}O_2Te$ (XII.), gelbe Nadeln (aus W. oder Lg.), Sintern 110°, F. 113° (Schwärzung), wss. Lsg., sehr beständig, ohne Enol- oder Säureeigenschaft. — *Dipropionyläthylmethan*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$, farbloses Öl von angenehmem, etwas pfefferartigem Geruch, Kp.$_{744}$ 202—203°, Kp.$_{18}$ 105 bis 106°, durch k. NaOH leicht zu *Äthyl-n-propylketon* spaltbar, mit $FeCl_3$ rotviolett. *Cu-Salz*, $C_{18}H_{30}O_4Cu$, graue Kryställchen (aus A.) oder silbergraue Nadeln (aus h. Bzl.), F. 174—176°. — *Tellurdipropionyläthylmethandichlorid*, $C_9H_{14}O_2Cl_2Te$ (XI.), sechsseitige Prismen (aus Bzl. oder Aceton), Dunkelfärbung von 172° an, F. 182° (Zers.), swl. in Chlf. — *Tellurdipropionyläthylmethan*, $C_9H_{14}O_2Te$ (XII.), goldfarbige Nadeln (aus sd. CH_3OH oder trockenem Bzl.), Nadeln oder knollige Formen (aus h. W.), F. 137—138°, im Vakuum bei 110° sublimierbar. — *3,3-Diäthylacetylaceton* (vgl. COMBES, Ann. Chim. et Phys. [6] 12. 250 [1887]), Kp.$_{760}$ 200 bis 203°. — *Tellur-3,3-diäthylacetylacetondichlorid*, $C_9H_{14}O_2Cl_2Te$ (XIII.), perlmutterartige Flocken oder Prismen (aus Chlf. oder Bzl.), Erweichen 177°, F. 178—180° (Schwärzung), keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Tellur-3,3-diäthylacetylaceton*, $C_9H_{14}O_2Te$ (XV.), gelbe spitze Prismen oder Nadeln mit charakterist. gezackten Ecken (aus Lg.), in kürzere Prismen zerfallend (diese direkt aus Bzl.), F. 85—86°, Zers. nicht unter 150°, wss. Lsg. neutral, im Vakuum schwer sublimierbar.

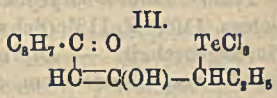
$TeCl_4$ u. komplexe Ketone. *Dimethylpyrontellurichlorid*, $C_{14}H_{18}O_4Cl_6Te$ (XVI.), goldgelbe Nadeln (aus konz. HCl), durch W. entfärbt, durch Trocknen wieder gelb. — *Dimethylpyrontellurioxychlorid*, $C_{14}H_{18}O_6Cl_4Te$, farblose Krystalle, F. 115°. — *Diacetyldimethylfurantellurichlorid* (?), mit *Tetracetyläthan*, hellgoldfarbige, sechsseitige Tafeln (aus konz. HCl), Schwärzung von 135° an, durch k. W. zu HCl, TeO_2 u. *3,4-Diacetyl-2,5 dimethylfuran* zers. — *Dimethyldihydroresorcintellurichlorid*, $C_{16}H_{26}O_4Cl_6Te$ (XVII.), blaßgelbe Prismen (aus konz. HCl), wl. in Chlf., verharzt im zugeschmolzenen Rohr von 130° an, F. dann 160—165° (Schwärzung, Gasentw.), durch feuchte Luft zu HCl, TeO_2 u. Dimethyldihydroresorcin zersetzt. — *Telluräthyl-O-äthylacetessigestertrichlorid*, *Tellur-β-äthoxycrotonsäureäthylestertrichlorid*, $C_8H_{15}O_3Cl_3Te$ (XVIII.), farblose Tafeln (aus Lg. oder Bzl. + PAe.), Erweichen 88°, F. 90—92° (trübe Fl.), Zers. ca. 140°, ll. in Bzl. u. Chlf., weniger l. in CCl_4, durch W. u. Alkalien leicht gespalten zu TeO_2, HCl u. blaßgelbem Öl von starkem Süßholzgeruch, das kein Cu-Salz u. erst nach Spaltung mit HCl Rk. mit $FeCl_3$ gibt, durch Verseifung mit alkoh. KOH in β-Oxycrotonsäure (XIX.) übergeführt werden kann. — Keine definierten Prodd. konnten bisher erhalten werden aus Malonester, 3-Allylacetylaceton, Acetylmesityloxyd, Acetylcampher, ω-Phenylacetylaceton, Benzylidenbisacetylaceton u. 2-Acetylcyclohexanon. — Mit *Benzolazo-β-diketonen* kondensiert sich $TeCl_4$ zu hellgelben beständigen halogenhaltigen Verbb., anscheinend nicht vom cycl. Typus. (Journ. Chem. Soc. London 125. 731—54.) SP.

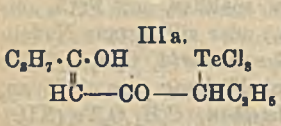
Gilbert T. Morgan und **Reuben William Thomason**, *Reaktion zwischen Tellurtetrachlorid und den höheren β-Diketonen.* Teil II. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit β-Diketonen mit 8 oder 9 C-Atomen kondensiert sich $TeCl_4$, wenn die Kette unverzweigt oder nur im CH_2 verzweigt ist, zu Dichlortellurderivv. mit 2-wertigen Diketonradikalen. *Di-n-butyrylmethan* liefert *Tellurdi-n-butyrylmethandichlorid* (I.)

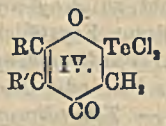
in polymorphen Formen, die sämtlich zum gleichen *Tellurdi-n-butyrylmethan* (II.) reduziert werden, außerdem einen neuen Trichloridtypus (III. oder IIIa.) von Enolcharakter, leicht durch W. hydrolysierbar. — *3-Äthylpropionylaceton* kondensiert sich mit $TeCl_4$ langsam, ausschließlich zum *Tellur-3-äthylpropionylacetondichlorid* (IV.), das quantitativ zu *Tellur-3-äthylpropionylaceton* (V.) reduziert wird. Entsprechend verhalten sich *3-n-Propyl-* u. *3-Isopropylacetylaceton*. — Abweichend von dem sonst bei aliphat. Diketonen mit offener Kette beobachteten Verb. gibt *3-n-Propylacetylaceton* ein graues Cu-Deriv. (F. 215°) u. Purpurfärbung mit $FeCl_3$, *3-Isopropylacetylaceton* weder Cu-Salz noch Färbung mit $FeCl_3$.

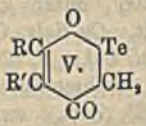












Versuchsteil. *Dibutyrylmethan*, $C_8H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$, aus Methylpropylketon u. Buttersäurebutyl- oder besser -äthylester mit Na, farblose Fl. von durchdringendem Geruch, Kp. 204—205°, mit $FeCl_3$ rot. *Cu-Salz*, $C_{16}H_{30}O_4Cu$, blaue seidige Nadeln (aus CH_3OH), F. 156°. — *p-Nitrophenyl-3,5-di-n-propylpyrazol*, $C_{15}H_{19}O_2N_3$, aus dem vorigen u. p-Nitrophenylhydrazin, gelbbraune Nadeln (aus A.), F. 53°. — *Tellurdibutyrylmethandichlorid*, $C_9H_{14}O_2Cl_2Te$ (I.). a) Glasglänzende Nadeln (aus CH_3OH), F. 148°. b) Nadeln (aus A. oder Chlf. + PAe.), F. unbestimmt, zwischen 120 u. 139°. c) Kurze Nadeln (aus Chlf. + PAe.), F. 137—138°. — *Tellurdibutyrylmethan*, $C_9H_{14}O_2Te$ (II.), goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 97°. — *Tellurdibutyrylmethantrichlorid*, $C_9H_{15}O_2Cl_3Te$ (III. oder IIIa.), tafelförmige Krystalle, aus der Mutterlauge des Dichlorids, F. 87—88° (Schwärzung). — *3-Äthylpropionylaceton*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, Öl von durchdringendem Geruch, $Kp._{755}$ 192 bis 193°, mit $FeCl_3$ purpurn. *Cu-Salz*, $C_{16}H_{26}O_4Cu$, graue Nadeln (aus A.), F. 176°. — *Tellur-3-äthylpropionylacetondichlorid*, $C_8H_{12}O_2Cl_2Te$ (IV.), spitze Prismen (aus h. Aceton oder h. A.), F. 167° (Schwärzung). — *Tellur-3-äthylpropionylaceton*, $C_8H_{12}O_2Te$ (V.), blaßgelbe Nadeln (aus A.), F. 109°, wl. in W. — *Tellur-3-n-propylacetylacetondichlorid*, $C_8H_{12}O_2Cl_2Te$ (IV.), spitze Prismen (aus Aceton + PAe.), F. ca. 180°. — *Tellur-3-n-propylacetylaceton*, $C_8H_{12}O_2Te$ (V.), sehr schwach gelbe Nadeln (aus A. oder Bzl.), F. 106—107°. — *3-Isopropylacetylaceton*, Fl. mit Heugeruch, $Kp._{745}$ 182—183. — *Tellur-3-isopropylacetylacetondichlorid*, spitze Prismen (aus k. Aceton), Schwärzung ca. 150°. — *Tellur-3-isopropylacetylaceton*, gelbe Prismen (aus Bzl.) oder Nadeln (aus A.), F. 152—153°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 754—59.) Spiegel.

Gilbert T. Morgan und **Eusebius Holmes**, *Die Reaktion zwischen Telluretrachlorid und den höheren Ketonen*. Teil III. (II. vgl. vorst. Ref.). Mit *n-Valerylaceton*, *n-Hexoylaceton*, *n-Decoylaceton* wie auch mit den Verbb. mit verzweigter Kette *3-n-Butylacetylaceton* u. *3-n-Butylpropionylaceton* wurden die cycl. Tellurdichloridderivv., zu den Cl-freien Verbb. reduzierbar, erhalten. Die zunehmende Löslichkeit der Dichloride in organ. Lösungsmm. bei längerer Kette erschwert die Isolierung. — *n-Valerylaceton*, Öl von stechendem Geruch, Kp. 194°. *Cu-Salz*, $C_{16}H_{26}O_4Cu$, blaue Nadeln (aus CH_3OH), F. 143°. — *Tellur-n-valerylacetondichlorid*, $C_8H_{12}O_2Cl_2Te$, Nadeln (aus Bzl. + Lg. oder Aceton), F. 125°. — *Tellur-n-valerylaceton*, $C_8H_{12}O_2Te$, gelbe Nadeln (aus h. A.), F. 80°. — *n-Hexoylaceton*, Öl von stechendem Geruch, $Kp._{750}$ 211—213°, mit $FeCl_3$ dunkelrot. *Cu-Salz*, $C_{18}H_{30}O_4Cu$,

blaue Nadeln (aus CH_3OH oder A.), F. 138°. — *Tellur-n-hexoylacetondichlorid*, $C_9H_{14}O_2Cl_2Te$, Nadeln (aus Aceton), F. 102°. — *Tellur-n-hexoylaceton*, $C_9H_{14}O_2Te$, gelbe Nadeln (aus w. W. oder A.), F. 86°. — *3-n-Butylacetylaceton*, Kp.$_{750}$ 210 bis 212°. *Cu Salz*, $C_{18}H_{30}O_4Cu$, graue Nadeln (aus Bzl.), F. 186°. — *Tellur-3-n-butylacetylacetondichlorid*, $C_9H_{14}O_2Cl_2Te$, Krystalle (aus k. Aceton), F. 155°. — *Tellur-3-n-butylacetylaceton*, $C_9H_{14}O_2Te$, primelgelbe Nadeln (aus A.), F. 129°. — *3-n-Butylpropionylaceton*, Kp.$_{745}$ 223—224°. *Cu-Salz*, $C_{20}H_{34}O_4Cu$, graue Nadeln (aus Bzl.), F. 156°. — *Tellur-3-n-butylpropionylacetondichlorid*, $C_{10}H_{16}O_2Cl_2Te$, Blättchen (aus sd. CCl_4), F. 103°. — *Tellur-3-n-butylpropionylaceton*, $C_{10}H_{16}O_2Te$, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 93°. — *n-Decoylaceton*, Öl von durchdringendem süßlichen Geruch, Kp.$_{760}$ 276°, Kp.$_{11}$ 180°, nach Vakuumdest. langsam krystallisierend in Blättchen, F. 26°. *Cu-Salz*, $C_{26}H_{46}O_4Cu$, blaßblaue Nadeln (aus CH_3OH oder A.), F. 114°. — *Tellur-n-decoylacetondichlorid*, $C_{12}H_{22}O_2Cl_2Te$, graue Krystalle, F. 49°. — *Tellur-n-decoylaceton*, $C_{12}H_{22}O_2Te$, gelbe Nadeln (aus w. A.), F. 64°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 760—65. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) SPIEGEL.

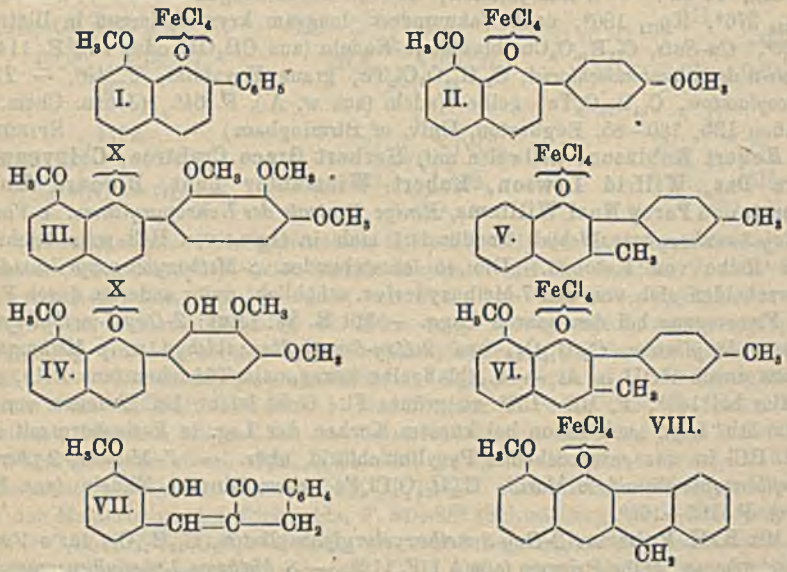
Robert Robinson, (teilweise mit) **Herbert Grace Crabtree, Chinyann Kumara Das, Wilfrid Lawson, Robert Winstanley Lunt, Bernard Holtom Roberts** und **Percy Noel Williams**, *Einige Derivate des Benzopyryliums. o-Vanillin (2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd)* kondensiert sich in Ggw. von HCl sehr leicht mit einer Reihe von Ketonen. Die so entstehenden *8-Methoxybenzopyriliumderivv.* unterscheiden sich von den 7-Methoxyderivv. erheblich, unter anderem durch Fehlen von Fluorescenz bei den sauren Lsgg. — Mit **R. W. Lunt**: *2-Oxy-5-methylstyryl-4-methoxyphenylketon*, $C_{17}H_{16}O_3$, aus *2-Oxy-5-methylbenzaldehyd* u. *p-Methoxyacetophenon* durch KOH in A. + Ä., blaßgelbe hexagonale Täfelchen (aus Bzl.), etwas dunkler bei 142°, F. 151—152° zu grüner Fl. Geht leicht bei Einleiten von HCl in die äth. Lsg., auch schon bei kurzem Kochen der Lsg. in Essigsäure mit etwas verd. HCl in das entsprechende Pyryliumchlorid über. — *4'-Methoxy-2-phenyl-6-methylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{17}H_{15}O_2Cl_4Fe$, carmoisinrote Nadeln (aus Essigsäure), F. 165—166°.

Mit **B. H. Roberts**: *2-Oxy-3-methoxystyrylphenylketon*, $C_{16}H_{14}O_3$, aus *o-Vanillin* u. *Acetophenon*, gelbe Prismen (aus A.), F. 112°. — *8-Methoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{16}H_{13}O_2Cl_4Fe$ (I.), rotbraune Nadeln (aus Essigsäure), F. 157°. — Mit **P. N. Williams**: *8,4'-Dimethoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{17}H_{15}O_3Cl_4Fe$ (II.), aus dem Kondensationsprod. von o-Vanillin mit *p-Methoxyacetophenon*, braune Nadeln (aus Essigsäure), F. 180°, gibt mit wss. $NaC_2H_3O_2$ die Pseudobase, l. in Ä. *Perchlorat*, gelbe Nadeln (aus verd. $HClO_4$-Lsg.), F. 227°.

Mit **H. G. Crabtree**: *2-Oxy-3-methoxystyryl-2,3,4-trimethoxyphenylketon*, $C_{19}H_{20}O_6$, aus o-Vanillin u. *Gallacetophenontrimethyläther*, hellgelbe mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 145°. — *8,2',3',4'-Tetramethoxy-2-phenylbenzopyryliumsalze* (III.). *Ferrichlorid*, $C_{19}H_{19}O_5Cl_4Fe$, rote Tafeln mit grünem Reflex (aus Essigsäure), F. 172°. *Perjodid*, schwarze Nadelsterne (aus A.), einzelne Krystalle in Durchsicht intensiv purpurn. — *2'-Oxy-8,3',4'-trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumsalze* (IV.). Das *Chlorid* entsteht aus dem Kondensationsprod. von o-Vanillin u. *Gallacetophenondimethyläther* in Essigsäure bei Ggw. von HCl, krystallisiert aus h. verd. HCl. *Ferrichlorid*, $C_{18}H_{17}O_5Cl_4Fe$, dunkelrote Nadeln (aus Essigsäure), F. 194°. *Pikrat*, Prismen (aus A.), F. 164°. *Perjodid*, purpurne Nadeln (aus A.), F. 133°. *Cadmibromid*, seidenartige orangefarbene Krystalle (aus viel Ameisensäure), Zers. 230°. *Mercurichlorid*, seidenartige orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure), F. 143°.

Mit **Ch. K. Das**: *2-Phenyl-3,4'-dimethylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{17}H_{15}OCl_4Fe$ (V.), aus dem Kondensationsprod. von *Salicylaldehyd* u. *p-Tolyläthylketon*, hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure), F. 165—166°, durch W. sofort unter B. eines farblosen Pyranols hydrolysiert, in H_2SO_4 blaßgelbe Lsg. mit blauvioletter Fluorescenz. —

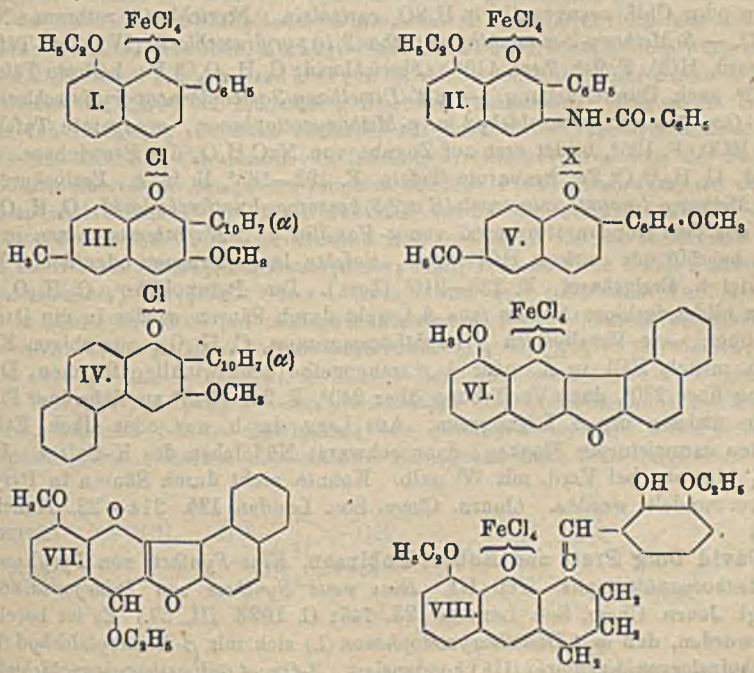
8-Methoxy-2-phenyl-3,4'-dimethylbenzopyryliumferrichlorid, $C_{18}H_{17}O_2Cl_4Fe$ (VI.), aus dem Kondensationsprod. von *o-Vanillin* u. *p-Tolyläthylketon*, orangebraune Nadeln (aus Essigsäure), F. 172°, gegen W. wie das vorige, Lsg. in H_2SO_4 zeigt nur sehr schwache grüne Fluorescenz. Die bei Schütteln mit W. u. Ä. erhaltene äth. Lsg. gibt mit wss. NaOH ein *Na-Deriv.*, fast farblose Nadeln, ll. in A., weniger l. in k. CH_3OH, durch W. unter B. einer blaßgelben sirupösen Substanz hydrolysiert. — *8-Methoxy-2-α-naphthylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{20}H_{15}O_2Cl_4Fe$, aus dem Prod. aus o-Vanillin u. *α-Naphthylmethylketon*, $C_{20}H_{15}O_2Cl_4Fe$, braunrote Nadelbüschel (aus Essigsäure), F. 230°, in W. l., dann Trübung durch B. von Pseudobase, in H_2SO_4 gelb ohne Fluorescenz.



Mit W. Lawson: *2-Oxy-3'-methoxy-2-benzyliden-1-hydrindon*, $C_{17}H_{14}O_3$ (VII.), aus *o-Vanillin* u. *α-Hydrindon* mit KOH, hellgelbe verfilzte Nadeln (aus Essigester), F. 198°. *K-Salz*, orangerote Nadeln, käfergrün irisierend (aus sd. A.). — *8-Methoxy-2,3-indenol-(1,2)-benzopyryliumferrichlorid*, $C_{17}H_{13}O_2Cl_4Fe$ (VIII.), aus dem Kondensationsprod. derselben Komponenten in Essigsäure + HCl oder aus *o-Vanillylidenhydrindon* nach Kochen mit A. + konz. HCl, rote Nadeln (aus Essigsäure), F. 187 bis 188°, durch W. leicht hydrolysiert, gelbe Lsg. in H_2SO_4 sehr schwach grün fluorescierend. (Journ. Chem. Soc. London 125. 207—14. Sydney, Univ. Liverpool, Univ.) SPIEGEL.

Leslie Randal Ridgway und **Robert Robinson**, *Einige Benzopyryliumsalze.* (Vgl. vorst. Ref.) Um ein Benzopyryliumsalz mit Halogen in 3-Stellung zu erhalten, wurde *2-Oxy-3-äthoxybenzaldehyd* mit *ω-Bromacetophenon* in Essigsäure mittels HCl kondensiert, dabei aber *8-Äthoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid* in Form des Ferrichlorids (I.) erhalten, das auch aus *Äthoxysalicylaldehyd* u. *Acetophenon* entsteht. Das Bromketon wird durch Guajacol unter gleichen Bedingungen nur teilweise reduziert, vielleicht geht die Red. im Aldolstadium, R·CH(OH)·CHBr·CO·C_6H_5, vor sich. Besser gelang die Einführung eines N, da aus dem genannten Aldehyd u. *ω-Benzoylaminoacetophenon* das *3-Benzoylamino-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid* (II.) entstand. Abspaltung der Benzoylgruppe gelang ohne Zers. weder bei dem entsprechenden Chlorid noch bei dem gleichfalls synthetisierten 4'-Methoxyderiv. — Für Charakterisierung von Verbb. mit der Gruppe

—CO·CH$_2$·CO— ist die Tatsache von Bedeutung, daß 2-Oxy-3-äthoxybenzaldehyd mit *Cyclohexanon* sich leicht zu sehr charakterist. Verbb. kondensiert. — Einige Verbb. werden hergestellt, um die Beziehungen der Fluorescenz zur Struktur zu klären. Die Salze III. u. IV. mit 1 bezw. 2 Naphthalinkernen fluoreseieren fast nicht. *8,4'-Dimethoxy-2-phenylbenzopyryliumsalze* fluorescieren im Gegensatz zu den 7,4'-Dimethoxyverbb. in W. nicht, in H_2SO_4 schwach. Es wurde jetzt gefunden, daß *6,4'-Dimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid* (V.) in H_2SO_4 u. alkoh. Lsgg. stark, in W. schwach fluorescieren. — Das Oxoniumsalz (VI.) aus *o-Vanillin* u. *β-Naphthocumaron* kann durch A. in Ggw. von $NaC_2H_3O_2$ leicht in das entsprechende Pyranol (VII.) verwandelt werden.



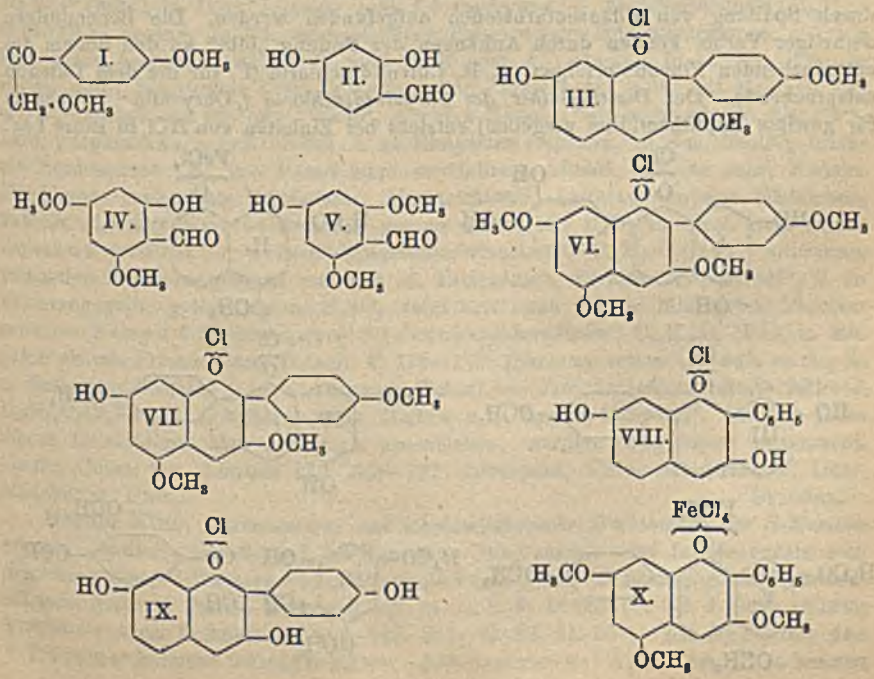
Versuchsteil. *8-Äthoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{17}H_{15}O_2Cl_4Fe$ (I.), tiefbraune Tafeln (aus Eg.), F. 139—140°. — *3-Benzoylamino-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{24}H_{20}O_3OCl_4Fe$ (II.), orangerote Nadeln (aus h. Essigsäure), F. 198°, gibt mit W. farblose Pseudobase. — *3-Benzoylamino-4'-methoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*, aus *ω-Benzoylamino-p-methoxyacetophenon* (vgl. LISTER u. ROBINSON, Journ. Chem Soc. London **101**. 1304; C. **1912**. II. 1371), für das eine verbesserte Darst. angegeben wird, rotbraune Tafeln (aus Essigsäure), F. 201°, sehr ähnlich dem vorigen. — *5-Äthoxy-4-(2-oxy-3-äthoxybenzyliden-)1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumferrichlorid*, $C_{24}H_{15}O_4Cl_4Fe$ (VIII.), mit *Cyclohexanon*, schokoladenfarbenes Pulver, F. 197°, swl. Das entsprechende *Chlorid*, dunkelbraun mit grünem Reflex, in A. mit intensiver $KMnO_4$-artiger Farbe l.; bei Verd. mit W. mehr blau, gibt mit $NaC_2H_3O_2$ blauviolette Farbbase. Die pflaumenartige Lsg. in Chlf. wird bei Kochen unter Entw. von HCl blau u. läßt dann bei Abkühlen eine tiefblaue Substanz mit chrakterist. Kupferglanz abscheiden, geht dabei schließlich, ebenso wie bei Kochen des Rohchlorids mit viel HCl-haltigem W., in *Diäthoxytrimethylendibenzospiropyran*, F. 155° (vgl. DECKER u. FELSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2997; C. **1908**. II. 1185. BORSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 50; C. **1912**.

I. 811) über. — *α-Naphthylmethoxymethylketon*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, aus *Methoxyacetonitril* u. *α-Naphthylmagnesiumbromid*, blaßgelbes zähes Öl, Kp$_{18}$ 184—186°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{15}O_2N_3$, farblose Nadeln (aus A.), F. 164°. — *3-Methoxy-2-α-naphthyl-6-methylbenzopyryliumchlorid*, $C_{21}H_{17} \cdot O_2Cl$ (III.), aus dem vorigen u. *2-Oxy-5-methylbenzaldehyd*, orangefarbene Nadeln mit $3H_2O$ (aus h. verd. HCl), F. 84°, Zers. 110°. *Ferrichlorid*, Tafeln (aus Ameisensäure), F. 184°, wl. in h. Eg., mäßig l. in A. — *3-Methoxy-8-äthoxy-2-α-naphthylbenzopyryliumchlorid*, $C_{22}H_{18}O_3Cl, 2H_2O$, aus demselben Keton u. *2-Oxy-3-äthoxybenzaldehyd*, rotorangefarbene Tafeln, F. 115—116°, Zers. 120°, wl. in k. A., gibt bei Kochen mit A. gelbe Lsg., aus der W. farbloses Pyranol abscheidet; l. in Aceton oder Chlf. orangegelb, in H_2SO_4 carmoisin. *Ferrichlorid*, rotbraune Nadeln, F. 197°. — *3-Methoxy-2-α-naphthylnaphtho-(2,1-)pyryliumchlorid* (IV.), rote Täfelchen (aus verd. HCl), F. 94°, Zers. 119°. *Ferrichlorid*, $C_{24}H_{17}O_2Cl_4Fe$, hellrote Täfelchen, F. 183° nach Dunkelfärbung. — *6,4'-Dimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid* (V.), aus *2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd* u. *p-Methoxyacetophenon*, orangerote Tafeln (aus verd. HCl), F. 135°, bildet erst auf Zugabe von $NaC_2H_3O_2$ die Pseudobase. *Ferrichlorid*, $C_{17}H_{15}O_3Cl_4Fe$, braunrote Tafeln, F. 192—193°, ll. in A., Essigsäure, Chlf. — *8-Methoxy-β-naphthocumarono-(β,α,2,3)benzopyryliumferrichlorid*, $C_{20}H_{13}O_5Cl_4Fe$ (VI.), aus dem Kondensationsprod. von *o-Vanillin* u. *β-Naphthocumaranon* in Essigsäure bei 50° mit starkem HCl-Strom, tiefrote lange Prismen oder flache Nadeln (aus viel h. Essigsäure), F. 236—240° (Zers.). Der *Pyranoläther*, $C_{22}H_{18}O_4$ (VII.), daraus bildet farblose Nadeln (aus A.), geht durch Säuren wieder in die Oxoniumsalze über. — *o-Vanillyliden-β-naphthocumaranon*, $C_{20}H_{14}O_4$, aus obigen Komponenten mittels HCl in Ä. oder A., orangegelbe rechtwinklige Prismen, Dunkelfärbung über 230°, dann Verfärbung über 240°, F. 247—248° zu tiefgrüner Fl., swl. in den meisten organ. Lösungsmm. Aus Lsgg. in h. wss. oder alkoh. KOH bei Erkalten carmoisinrote Flocken, dann schwarze Nädelchen des K-Salzes. Lsg. in H_2SO_4 blutrot, bei Verd. mit W. gelb. Konnte nicht durch Säuren in Pyryliumsalz verwandelt werden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 214—22. Manchester, Univ.) Spiegel.

David Doig Pratt und **Robert Robinson**, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus.* Teil III. *Eine neue Synthese von Pelargonidinchlorid.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 745; C. **1923**. III. 59.) Es ist bereits gezeigt worden, daß *ω,4-Dimethoxyacetophenon* (I.) sich mit *β-Resorcylaldehyd* (II.) zu *Dimethylpelargonidinchlorid* (III.) kondensiert. *2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd* (IV.), nach dem Verf. von Dimroth u. Zoeppritz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 995; C. **1902**. I. 871) aus Phloroglucindimethyläther neben weniger *4-Oxy-2,6-dimethoxybenzaldehyd* (V.) gewonnen, gibt entsprechend das *Tetramethylpelargonidinchlorid* (VI.) (vgl. Willstätter u. Zechmeister, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1914**. 886; C. **1914**. II. 1359), aus dem *Pelargonidinchlorid* mit allen Eigenschaften der natürlichen Verb. erhalten wurde, während die isomere Verb. (V.) unter Eliminierung eines CH_3 *Trimethylpelargonidinchlorid* (VII.) liefert, das ebenso mit *2,4-Dioxy-6-methoxybenzaldehyd* entsteht. Auch die Kondensation von *Phloroglucinaldehyd* mit *ω,4*-Dimethoxyacetophenon wurde ausgeführt. — In Verb. mit der Interpretation der Farbrkk. wurden noch *3,7-Dioxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid* (VIII.) u. *3,4',7-Trioxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid* (IX.), durch Entalkylierung der früher beschriebenen Salze erhalten, untersucht. (IX.) gibt trotz der nahen Verwandtschaft mit Pelargonidin in wss. Lsg. mit Na_2CO_3 intensive Purpurfärbung, die reinblaue Färbung bei Pelargonidin usw. scheint durch die Gegw. von mindestens 4 OH-Gruppen u. ihre Stellung bedingt, u. der vertiefende Einfluß von OH in 3 u. 4' recht verschieden. — *3,5,7-Trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid* (X.), aus dem Kondensationsprod. von *2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd* u

ω-Methoxyacetophenon mit $FeCl_3$ erhalten, ist dem Flavonol *Galangin* verwandt u. soll durch Entmethylierung in *Galangidinsalze* übergeführt werden.

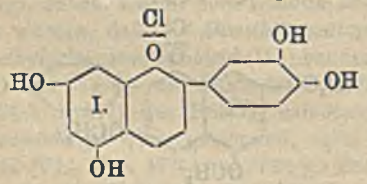
Versuchsteil. *3,7-Dioxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, $C_{15}H_{11}O_3Cl$ (VIII.), aus dem zunächst erhaltenen Jodid (gelbrote Tafeln) durch AgCl in sd. verd. HCl, mit $1H_2O$ orangebraune rhomb. Prismen, Dunkelfärbung 110°, Zers. 184°, l. in $CH_3 \cdot OH$, A. u. $C_5H_{11} \cdot OH$ zu gelben, schwach grün fluoreszierenden Lsgg., gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 hat viel tiefer grüne Fluorescenz als diejenige von Pelargonidinchlorid oder (IX.). Lsg. in $C_5H_{11} \cdot OH$ gibt mit $NaC_2H_3O_2$ Rotfärbung, die bald verschwindet, die alkoh. Schicht wird durch Na_2CO_3 violett. Das Salz löst sich in Leitungsw. rotviolett, durch eine Spur Essigsäure blaßviolett, durch Mineralsäuren gelb. — *3,7,4'-Trioxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, $C_{15}H_{11}O_4Cl$ (IX.), aus dem Jodid (gelbbraune Nadeln) wie oben, mit $1H_2O$ Nadeln mit Pupurreflex, Grünfärbung ca. 200°, Sintern 250°, Zers. 262°, unl. in Chlf., l. in Alkoholen mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz, in H_2SO_4 mit lebhafter gelbgrüner Fluorescenz. Amylalkoh. Lsg. auf Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ rot, dann entfärbt, auf Zusatz von Na_2CO_3 reinblaue alkoh. u. rote wss. Schicht. Überschuß von Leitungsw. gibt purpurne Lsg. der Farbbase, auf Zusatz einer Spur Essigsäure langsam entfärbt (Pseudobase). Lsg. in dest. W. orangerot, bei Erhitzen farblos; durch HCl werden die entfärbten Lsgg. orange. — *Methylierung von Phloroglucin* durch HCl in CH_3OH lieferte in Wärme wie in Kälte ca. 6 Teile *Phloroglucindimethyläther*, Kp_{35} 198—200°, u. 1 Teil *Phloroglucinmonomethyläther*, Kp_{35} 220°. Der Dimethyläther gab nach dem Verf. von Dimroth u. Zoeppritz (l. c.) nur mäßige Ausbeute von *2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd* (IV.) neben etwas *4-Oxy-2,6-dimethoxybenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_4$ (V.), Prismen, etwas dunkel von 180° an, F. 190°, wl. in Bzl. — Beim Monomethylester wird nach demselben Verf. der *2,4-Dioxy-6-methoxybenzaldehyd* mit befriedigender Ausbeute gewonnen, während bei der Gewinnung von *Phloroglucinaldehyd* aus Phloroglucin die Spaltung der zunächst entstehenden Schiffschen Base Schwierigkeiten macht.

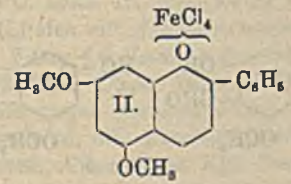


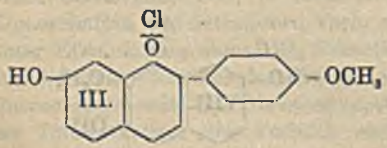
Hier u. auch beim Dimethyläther führte eine Modifikation der Gattermannschen Synthese zum Ziele, indem die nötige HCN aus KCN durch 70%ig. H_2SO_4 unter Durchleiten eines CO_2-Stromes gewonnen u. das so verd. Gas, abwechselnd mit HCl in die äth. Lsg. des Ausgangsmaterials geleitet wurde.

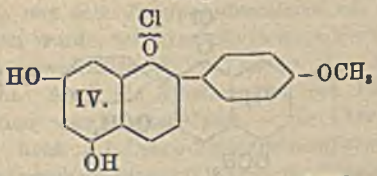
Trimethylgalangidinchlorid, orangerote Nadeln (aus verd. HCl). — *Trimethylgalangidinferrichlorid*, $C_{18}H_{17}O_4Cl_4Fe$ (X.), gelbbraune, rechtwinklige Prismen (aus Essigsäure), F. 174°, l. in Chlf. mit roter Farbe, in H_2SO_4 mit gelber u. apfelgrüner Fluorescenz, in h. verd. HCl rotviolett, wl. in k. A., bei Erhitzen orangefarbige Lsg., durch HCl rotviolett. Die Lsgg. werden durch $NaC_2H_3O_2$ oder Na_2CO_3 entfärbt. — *7-Oxy-3,5,4'-trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid, Trimethylpelargonidinchlorid*, $C_{18}H_{17}O_5Cl$ (VII.), aus h. verd. HCl in wasserhaltigen Nadeln, rotviolett, in Durchsicht gelbbraun mit grünem Schimmer, wasserfrei sehr hygroskop., F. 130°, ll. in Alkoholen orangerot mit blauem Reflex, in Chlf. rot, in H_2SO_4 mit apfelgrüner Fluorescenz, in Leitungsw. violette Lsg der Farbbase, die sich dann ausscheidet, in dest. W. bei Erwärmen rosa bezw. Entfärbung. *Ferrichloridsalz*, braune Prismen (aus Eg.), F. 168°. — *3,5,7,4'-Tetramethoxy-2-phenybenzopyryliumchlorid, Tetramethylpelargonidinchlorid*, $C_{19}H_{19}O_5Cl$ (VI.), gelbbraune Prismen (aus verd. HCl) mit $2,5H_2O$, F. wasserfrei 143°, ll. in A. mit orangeroter Farbe, sofort entfärbt durch Leitungsw., $NaC_2H_3O_2$ oder Na_2CO_3, wl. in k. Chlf. Rote Lsg. in H_2SO_4 fluoresziert mattgrün. *Ferrichlorid*, $C_{19}H_{19}O_5Cl_4Fe$, orangerote Prismen (aus h. Essigsäure) oder Nadeln (aus Ameisensäure), Dunkelfärbung 190°, F. 204°, l. in A. mit roter, in Chlf. mit rotvioletter Farbe. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 188—99. St. Andrews, Univ. Manchester, Univ.) Spiegel.

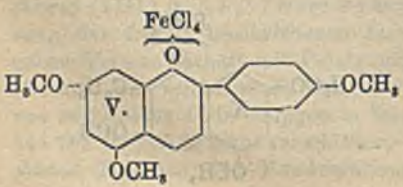
David Doig Pratt, Robert Robinson und **Percy Noel Williams**, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus.* Teil IV. *Dem Chrysin, Apigenin und Luteolin verwandte Flavyliumssalze.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die weite Verbreitung der Flavone läßt vermuten, daß auch entsprechende Pyryliumsalze durch Spaltung von Pflanzenfarbstoffen aufgefunden werden. Die Benennungen derartiger Verbb. können durch Anhängen der Endung „idin" an den Stamm des entsprechenden Flavons erfolgen, z. B. Luteolidinchlorid (I.) für die dem Luteolin entsprechende. Der *Dimethyläther des Chrysinidinchlorid* („Chrysidin" ist bereits für gewisse Naphthacridine vergeben) entsteht bei Einleiten von HCl in saure Lsg.

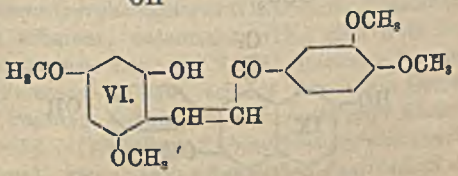




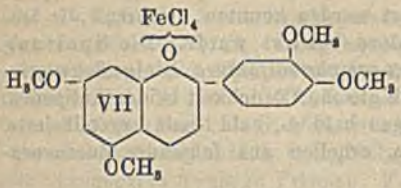








von *2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd* u. *Acetophenon* u. konnte als *Ferrichlorid* (II.) isoliert werden. *p-Anisyl-β-oxyvinylketon* kondensiert sich mit *Resorcin* zu dem Oxoniumchlorid (III.), das besser aus *β-Resorcylaldehyd* u. *p-Acetylanisol* erhalten wird, mit *Phloroglucin* u. *Acacetidinchlorid* (IV.). Durch Kondensation von *2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd* u. *Acetylanisol* in Ggw. von methylalkoh. KOH, Behandlung des resultierenden K-Salzes des ungesätt. Ketons mit h. konz. HCl, dann mit $FeCl_3$ wurde das *Trimethylapigenidinferrichlorid* (V.) gewonnen. In ähnlicher Weise ließ sich jener Aldehyd mit *Acetoveratron* zu *2-Oxy-4,6-dimethoxystyryl-3,4-dimethoxyphenylketon* (VI.) kondensieren, das durch Säuren sehr leicht u. vollständig in Salze des *Tetramethylluteolidins* übergeht, von denen das *Ferrichlorid* (VII.) charakterist. ist.



Versuchsteil. *Dimethylchrysinidinferrichlorid*, $C_{17}H_{15}O_3Cl_4Fe$, rotbraune, palmblattartige Prismen (aus Essigsäure), Erweichen 175—176°, F. 178°, ll. in W. mit gelborange Farbe, mäßig l. in Chlf., in H_2SO_4 gelb mit grüner, beim Stehen sich verstärkender Fluorescenz. Wss. Lsg. gibt mit $NaC_2H_3O_2$ milchige Trübung von farbloser Pseudobase. — *p-Anisyl-β-oxyvinylketon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot OH$, aus p-Acetylanisol (F. 38,5°, Kp. 260°) u. *Ameisensäureäthylester* mit C_2H_5ONa in absol. Ä., Reinigung über das Cu-Salz, sehr zersetzlich. *Cu-Salz*, $C_{20}H_{18}O_6Cu$, grüne Prismen (aus Toluol), F. 206—207°. — *7-Oxy-4'-methoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, $C_{16}H_{13}O_3Cl$ (III.), aus verd. HCl mit $2H_2O$ in bräunlichorangefarbenen Nadeln, Zers. 182—183°, gelbe Lsg. in H_2SO_4 oder Essigsäure zeigt schöne grüne Fluorescenz, wss. Lsg. schwache. Farbbase, purpurrot, aus HCl-Lsg. durch $NaC_2H_3O_2$, swl. in Bzl. Keine Tendenz zur B. von Pseudobase. *Ferrichlorid* amorph. *Pikrat*, gelbbraune Nadeln (aus A.), hellbraune (aus Essigsäure), F. 219 bis 221° (Zers.), in Lsgg. intensiv grün fluorescierend. — *Acacetidinchlorid*, $C_{16}H_{13} \cdot O_4Cl$ (IV.), braune, u. Mk. orangefarbene Prismen (aus HCl-haltigem sd. A.), bis 360° nicht geschm., swl. in k. verd. HCl oder A., etwas l. in sd. Eg. Lsg. in H_2SO_4 gelb, bei starker Verd. lebhafte grüne Fluorescenz. Gibt mit nicht zu viel w. W. anscheinend ein bss. Chlorid, flockige Nadeln, mit mehr sd. W. die Farbbase, purpurschwarz, unl. in Bzl, l. in Essigester rotbraun, in wss. Na_2CO_3 intensiv bordeauxrot. B. von Pseudobase zweifelhaft. *Jodid*, tiefrote mkr. Nadeln. *Perchlorat*, orangerote Nädelchen. *Mercurichlorid*, hellorangefarbene Nädelchen, äußerst wl. Oxydation zu Acacetin gelang nicht, mit H_2O_2 in alkal. Lsg. wurde Anissäure erhalten. — *Trimethylapigenidinferrichlorid*, $C_{18}H_{17}O_4Cl_4Fe$, rotbraune, farnartige Prismenaggregate (aus viel sd. Essigsäure), Sintern 180°, F. 187°, ll. in W. orangegelb, gelbe Lsg. in H_2SO_4 zeigt erst nach einigen Min. grüne Fluorescenz. — *2-Oxy-4,6-dimethoxystyryl-3,4-dimethoxyphenylketon*, $C_{19}H_{20}O_6$ (VI.), u. Mk. gelbe rhomb. Prismen (aus Toluol), F. 178—179° (Zers. zu rotem Öl), swl. in A., Ä. u. Essigester, leichter l. in h. Aceton u. Toluol. — *Tetramethylluteolidinferrichlorid*, $C_{19}H_{19}O_5Cl_4Fe$ (VII.), lachsrote mkr. Nadeln (aus Eg.), F. 206—207°. Andere Salze dieses Luteolidins, hier nur kurz beschrieben, werden noch näher untersucht. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 199—207. Liverpool, Univ. St. Andrews, Univ. Manchester, Univ.) SPIEGEL.

Harold King, *Stereoisomerie und lokalanästhetische Wirkung in der β-Eucaingruppe. Spaltung von β- und Iso-β-eucain. Iso-β eucain* wird im Gegensatz zum β-Eucain, dem O-Benzoyl-α-vinyldiacetonalkamin, das *O-Benzoyl-β-vinyldiacetonalkamin* genannt (kurze Beschreibung in D. R. P. 95620 [C. **98**. I. 968]; VINCI, VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. **149**. 217; C. **97**. II. 597). Zur Spaltung des β-Eucains konnten d-Camphersäure, d-Weinsäure u. l-Äpfelsäure nicht benutzt

werden, da die n. Salze mit diesen partiell racemisiert sind. Dies gilt zwar auch für das stabile Salz mit *d-Campher-10-sulfosäure* zwischen Zimmertemp. u. $<0°$, doch gelang hier die Spaltung mittels der leichter l. opt.-akt. Formen, durch deren fraktionierte Krystallisation 54% l-Salz isoliert werden konnten, während die Isolierung des d-Salzes mit *l-Campher-10-sulfosäure* bewirkt wurde. Die Spaltung des Iso-β-eucains gelang mittels *d-α-Brom π-camphersulfosäure*. Einige Schwierigkeit entstand hier durch die offenbar ziemlich gleiche Löslichkeit beider Antipoden, so daß unter anscheinend gleichen Bedingungen bald d-, bald l-Salz krystallisierte. Die Eigenschaften der verschiedenen Verbb. erhellen aus folgender Zusammenstellung:

	l-β-Eucain	*d-β-Eucain*	*d,l-β-Eucain*
Base, Aussehen	Säulen	Säulen	Tafeln
„ F.	57—58° (korr.)	57—58° (korr.)	70—71° (korr.)
Chlorhydrat, Aussehen	Rechtwinkl. Tafeln	Rechtwinkl. Tafeln	Kleine Täfelchen
„ F.	244—245° (korr.)	244—245° (korr.)	277—279° (korr.)
„ $[\alpha]_D$	—13°	+13,1°	—
Pikrat, Aussehen	Prismen	—	Kurze Stäbchen
„ F.	198—199° (korr.)	—	231,5—232,5° (korr.)

	l-Iso-β-eucain	*d-Iso-β eucain*	*d,l-Iso-β-eucain*
Base, Aussehen	Sirup	Sirup	Sirup
Chlorhydrat, Aussehen	Nadeln	Nadeln	Nadeln u. Tafeln
„ F.	271—273° (korr.)	271—273° (korr.)	269—271° (korr.)
„ $[\alpha]_D$	—16,3°	+17°	—
Pikrat, Aussehen	Nadeln	—	Rechtwinkl Blättchen
„ F.	280° (korr.)	—	256—258° (korr.)

l-Iso-β-eucain liefert bei Hydrolyse *d-β-Vinyldiacetonalkamin*, dieses bei Kochen mit $C_5H_{13}ONa$ in 77% Ausbeute nahezu reines *d-α-Vinyldiacetonalkamin*. — Nach Unterss. von **J. H. Burn** haben alle oben beschriebenen Anästhetica an der Kaninchenhornhaut annähernd gleiche Wrkg., während am Nervus sciaticus des Frosches β-Eucain stärker wirkt als Iso-β-eucain. Die opt. Antipoden zeigen gegenüber den d,l-Verbb. keine Abweichung. Dies gilt beim Iso-β-eucain auch bzgl. der Giftigkeit (subcutan bei Mäusen), die hier etwas größer ist als bei β-Eucain; d-β-Eucain ist dagegen nur ½ so giftig wie die l-Verb. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 41—57. Hampstead, Nat. Inst. f. med. res.) Spiegel.

Frederick Daniel Chattaway und **Frank Leslie Garton**, *Tetrachlorjodide organischer Basen.* (Vgl. Chattaway u. Hoyle, Journ. Chem. Soc. London **123**. 654; C. **1923**. I. 1614.) Es wurde eine Anzahl sehr beständiger Tetrachlorjodide erhalten durch Einleiten von Cl_2 in die Lsg. der entsprechenden Base in konz. HCl, der 1 Äquivalent gepulvertes J zugesetzt ist. Es sind goldgelbe krystallin. Verbb., in W. mit etwas Zers. l., ohne Zers. in Lsg. von JCl_3 in HCl. Bei Erhitzen über den F. geben sie Cl_2, JCl u. J_2 ab, meist unter Hinterlassung von Chlorid. Wahrscheinlich funktioniert in diesen Verbb. das J als Zentralatom, so daß ihnen die nebenst. allgemeine Formel zuzuschreiben ist. — *Guanidintetrachlorjodid*, $CH_6N_3Cl_4J$, Prismen, F. 163°. — *Harnstofftetrachlorjodid*, $CH_7O_2N_2Cl_4J$, Nadeln, F. 73°, äußerst ll. in W. — *Pyridiniumtetrachlorjodid*, $C_5H_6NCl_4J$, Prismen, F. 205° (Zers.). Bei dieser Verb. ebenso wie bei der von Chinolin wird wegen der äußerst geringen Löslichkeit die Base erst zur Lsg. des J in konz. HCl zugegeben, wenn durch den Cl_2-Strom alles J gel. ist u. kein Cl_2 mehr aufgenommen wird. — *α-Picoliniumtetrachlorjodid*, C_6H_8·

$$\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\,J\,\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]B$$

NCl_4J, unregelmäßige Prismen, F. 166° (Zers.). — *Collidiniumtetrachlorjodid*, $C_8H_{12}\cdot NJCl_4$, orangegelbe rhomb. Prismen, F. 94°. — *Chinoliniumtetrachlorjodid*, $C_9H_8\cdot NJCl_4$, unregelmäßige Prismen, F. 195° (Zers.). — *8-Methylchinoliniumtetrachlorjodid*, $C_{10}H_{10}NJCl_4$, haarartige Krystalle, F. 152° (Zers.). — *6-Nitrochinoliniumtetrachlorjodid*, $C_9H_7O_3N_2JCl_4$, unregelmäßige Tafeln, F. 131° (Zers.). — *2-Chlorchinoliniumtetrachlorjodid*, $C_9H_7NCl_5J$, Prismen, F. 143° (Zers.). — *6-Chlorchinoliniumtetrachlorjodid*, F. 131°. — *Chinaldiniumtetrachlorjodid*, $C_{10}H_{10}NCl_4J$, dendrit. Krystalle, F. 149° (Zers.). — *Kaffeintetrachlorjodid*, $C_8H_{13}O_2N_4Cl_4J$, F. 134° (Zers.). — *Piperidiniumtetrachlorjodid*, $C_5H_{12}NCl_4J + H_2O$, kanariengelbe farnartige Krystalle oder orangegelbe 6-seitige Prismen, F. 102° (Zers.). — *Piperazinbistetrachlorjodid*, $C_4H_{12}N_2Cl_8J_2$, Prismen mit Domen, Dunkelfärbung von 100° an, Sublimation von JCl_3 von 160°, von J 195°. — *Pyridinbetaintetrachlorjodid*, $C_7H_8O_2NCl_4J$, 6-seitige Prismen, F. 133° (Zers.). — *Methylammoniumtetrachlorjodid*, CH_6NCl_4J, hexagonale Prismen mit Domen, F. 96° (Zers.). — *Dimethylammoniumtetrachlorjodid*, $C_2H_8NCl_4J$, orangegelbe Prismen, F. 82° (Zers.). — *Trimethylammoniumtetrachlorjodid*, $C_3H_{10}\cdot NCl_4J$, Tafeln, F. 182° (Zers.). — *Äthylammoniumtetrachlorjodid*, $C_2H_8NCl_4J$, sehr hygroskop. orangegelbe Rhomben, F. 45°. — *Diäthylammoniumtetrachlorjodid*, $C_4H_{12}NCl_4J$, 4-seitige Tafeln, F. 79° (Zers.). — *Äthylendiammoniumbistetrachlorjodid*, $C_2H_{10}N_2Cl_8J_2 + 2H_2O$, hexagonale Prismen, F. 105° (Zers.). — *Benzylammoniumtetrachlorjodid*, $C_7H_{10}NCl_4J$, Prismen, F. 97° (Zers.). — *Dibenzylammoniumtetrachlorjodid*, $C_{14}H_{16}NCl_4J$, Nadeln, F. 165°. — *Tribenzylammoniumtetrachlorjodid*, $C_{21}H_{22}\cdot NCl_4J$, Rhomben, F. 100° (Zers.). — *Semicarbazid* bildet kein Tetrachlorjodid, sondern wird durch Lsg. von $HJCl_4$ zers. unter Entw. von N_2 u. CO_2 u. B. von $(NH_4)JCl_4$. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 183—88. Oxford, Queen's Coll.) SP.

Ryoichi Koganei, *Über die aus Kephalin erhaltenen Fettsäuren. Verbindungen von β-Aminoäthylalkohol mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren.* (Vgl. S. 1386.) Die Fettsäuren des Kephalins wurden stets nur mit kleinen Mengen N-haltiger Substanz verunreinigt erhalten, die auch durch Ausschütteln mit PAe. aus 50%ig. A., mit NaCl-Lsg. aus Chlf. sowie bei Überführung in die Pb-Salze u. deren Behandlung mit Ä. nicht beseitigt wurden. Vf. glaubt diese Verunreinigung auf Ggw. von Aminoäthylalkohol beziehen zu müssen. Wurde β-Aminoäthylalkohol mit Stearinsäure oder Ölsäure vermischt, so bildeten sich in W. l. Verbb., von denen die mit Stearinsäure sich im Laufe mehrerer Tage zers., die mit Oleinsäure schwerer, u. die ähnliches Verh. zeigen. (Journ. of biochem. **3**. 15—26. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. **22**. 340. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Casimir Funk, *Über die Gegenwart einer fettlöslichen Substanz in gereinigtem Casein.* Aus 3mal umgefälltem, dann mit A. u. Ä. in der Kälte extrahiertem Casein ließ sich durch sd. A. eine *fettartige Substanz* (0,5—1%) ausziehen, krystallisiert, N-frei, F. 52°, ohne Cholesterinrk., durch sd. alkoh. KOH nicht völlig verseifbar. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20**. 421. 1923. New York City, Lab. von H. A. METZ; Ber. ges. Physiol. **22**. 399. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

Albert Nodon, *Untersuchungen über die Radioaktivität der lebenden Zellen.* Die Ergebnisse der elektrometr. Verss. (S. 1807) findet Vf. durch photogenet. Verss. (Einw. auf die photograph. Platte) bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1101—2.) SPIEGEL.

L. Alfonso Herrera, *Über die Nachahmung der Struktur des Protoplasmas und die Zellteilung.* III. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] **32**. I. 508; C. **1923**. III. 1493.) Zur Nachahmung des Vorstadiums der Karyokinese dient ein Gemisch von 800 ccm 96%ig. A., 680 ccm Ä., 40 g Elfenbeinschwarz

oder Ultramarin, 2 g Pyroxylin u. 11 g Leinöl; es wird auf eine horizontale Glasplatte gebracht, die Hauptmenge der Fl. mittels zweier an zwei diametral entgegengesetzten Punkten angesetzten, mit kräftiger Wasserstrahlpumpe verbundener Pipetten abgesaugt, worauf mittels Capillarpipetten 3—4 Tropfen 10%ig. A. aufgebracht werden u. bis zum völligen Verschwinden der Fl. weiter gesaugt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] **33**. 101—2. Mexiko, Inst. der biolog. Forsch.) SPIEGEL.

E_1. Pflanzenchemie.

E. C. Sherrard und **G. W. Blanco**, *Partialhydrolyse des Holzes der Weißtanne.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. **15**. 611; C. **1923**. IV. 886.) in der *Cellulose* der *Weißtanne*, nach der Methode von CROSS u. BERAN erhalten, Ist ein leicht *hydrolysierbares Material* vorhanden, das sich von der Cellulose durch anhaltendes Kochen mit W. trennen läßt. Man erhält es nach dem Einengen der wss. Extrakte bis zum Sirup durch Fällung mit A. als ein weißes Pulver, das dann außerordentlich l. in W. löslich ist u. beim Stehen an feuchter Luft sogar zerfließt. Durch wiederholtes Ausfällen wurde ein sehr feines Pulver erhalten, das bei längerem Stehen etwa zur Hälfte sich in Nadeln verwandelte; auch sie zerflossen an feuchter Luft. Dieses Pulver weist nur einen relativ geringen Reduktionswert auf u. zeigt keine Rk. auf Mannose. Nach der Hydrolyse mit verd. Säure ist der Reduktionswert auf das 5-fache gestiegen; es läßt sich auch Mannose nachweisen, u. in beträchtlicher Menge sind auch Pentosen vorhanden. Das Trocknen der Cellulose vermehrt am stärksten die Menge des wasserlöslichen Materials, besonders nach der Behandlung mit Essigsäure. Entfernt man die Essigsäure durch NH_4OH, so sinkt die Ausbeute sehr. Das wasserlösliche Material wird erst durch 3maliges 4std. Kochen mit W. entfernt. Während der Extraktion findet zum Teil Hydrolyse statt. Die Menge des wasserlöslichen Materials beträgt etwa 12%. Es ist aschefrei, uni. in A., Chlf., Aceton, CH_3OH u. Bzl. Es beginnt bei 220° sich dunkel zu färben u. zers. sich bei 235° unter Schwarzfärbung. Es reagiert nicht mit Phenylhydrazin. Der Pentosegehalt entspricht 37,4% von der ursprünglichen Cellulose, der Gehalt an Mannose 42,8%. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1166—67. Madison [Wisc.].) SONN.

Lucien Daniel, *Gleichzeitiges Vorhandensein von Stärke und Inulin bei gewissen Compositen.* (Vgl. S. 562.) Gleichzeitiges V. beider Kohlenhydrate wurde bei auf Sonnenblumen gepfropften oder überpfropften Blüten von *Helianthus tuberosus* u. *H. multiflorus* in Stiel u. Fruchtboden gefunden, einmal auch in einem Seitensproß eines gepfropften *Topinamburs*. Die Stärke fand sich im Endoderm, das Inulin in den farblosen Geweben u. in den Holzgefäßen. Beide Kohlenhydrate waren auch in natürlichen Blumenstielen u. Fruchtböden von *Jurinea alata* u. verschiedenen *Centaureen* vorhanden, in ihrem Verhältnis nach Lage der Schnitte u. Alter der Organe wechselnd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 726—28.) SPIEGEL.

K. H. Bauer, *Über Perillaöl.* 3. Mitteilung. (2. vgl. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **30**. 9; C. **1923**. III. 861.) Zusammen mit **Gonser** entbromt Vf. die in Ä-Eg. l. *Bromide der Perillaölfettsäuren* u. oxydiert die entstehenden ungesätt. Fettsäuren nach HAZURA mit $KMnO_4$. Es werden *Dioxystearinsäure*, *Savitinsäure* u. geringe Mengen *Hexaoxystearinsäure* bezw. *Linusinsäure* u. *Isolinusinsäure* erhalten, die offenbar aus der bei der Bromierung nicht quantitativ gefällten Hexabromstearinsäure stammen.

Zusammen mit **Hugel** stellt Vf. aus Perillaöl größere Mengen *Linolensäurehexabromid* dar, welches mit Zn u. A. entbromt wird. Die entstandene Linolensäure wird erneut bromiert. Das abgeschiedene Bromid wird abgetrennt, die l. Bromide werden nach dem Verjagen des Lösungsm. entbromt u. nach HAZURA

oxydiert. Das erste sowie das abgeschiedene zweite Bromierungsprod. ist einheitliche Hexabromstearinsäure. F. 179—81°. Isomere werden durch Krystallisation aus Xylol nicht erhalten. Durch Entbromung u. Oxydation des in W. l. Bromierungsprod. ist vorwiegend *Linusinsäure*, F. 203°, entstanden. Vf. erörtert die Ergebnisse im Zusammenhang mit Isomeriemöglichkeiten der Linolensäure. Zur Klärung der Isomerieverhältnisse der Hexaoxystearinsäuren versucht Vf. diese Verbb. aus Hexabromstearinsäure mittels Ag(OH) umzusetzen. Einww. finden nicht statt. Schließlich versucht Vf., isomere Linolensäuren durch Einw. von J auf Perillaöl zu erhalten. Die bei der Oxydation entstehenden Prodd. unterscheiden sich von den aus dem gewöhnlichen Perillaöl entstehenden Prodd. nicht. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **31**. 33—36. Stuttgart.) K. LINDNER.

L. S. Glichitch, *Beitrag zum Studium von Nelkenöl.* Vf. hat eine durch Dampfdest. aus frischen Nelkenblüten erhaltene kleine Probe des Öls untersucht; das Prod. ist bei gewöhnlicher Temp. fest u. schwach grün gefärbt, es fühlt sich fettig an u. hat öligen Geschmack; der intensive, nur wenig an Nelken erinnernde Geruch gleicht dem aliphat. Aldehyde; F. 35—37°; $D.^{40}_{40}$ 0,869, $[\alpha]_D^{29,5} = -8° 28'$ in Bzl., SZ. 4,9; VZ. 61,31. Die neutralisierte verseifte Fl., mit Ä. extrahiert liefert ein wachsartiges gelbes, nach Storax u. Zimtalkohol riechendes Prod. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ wahrscheinlich einen Nd. von *Ag-Acetat.* Wird das Öl in 95% sd. A. gel., so scheidet sich *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$, ab, Nadeln, F. 53—54° (korr.), unl. in k. 90%ig. A., ll. in Bzn., PAe., Lg., Chlf., unl. in w. konz. H_2SO_4. Dieser KW-stoff wird auch durch Extraktion der Blüten neben anderen Paraffinen als mit Wasserdampf allein flüchtige Verb. erhalten. Die alkoh. Lsg. des Öls (vgl. oben) liefert ein mit Krystallen durchsetztes öliges Semicarbazongemisch; die Krystalle haben F. 42°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 205—7. Grasse, Lab. A. CHIRIS.) HABERLAND.

J. Maisit, *Über das ätherische Öl der Rottanne. Berichtigung.* (Vgl. Arch. der Pharm. **261**. 99; C. **1923**. III. 940). Abies excelsa Lk. ist durch Picea excelsa Lk. zu ersetzen. (Arch. der Pharm. **261**. 216. 1923. Riga.) DIETZE.

Eva Mameli-Calvino, *Die Lokalisierung der cyanhaltigen Glucoside in Prunus occidentalis Sw und P. Myrtifolia (L.) Urb.* Beide Prunusarten enthalten in Rinde u. Blättern ein CN-haltiges Glucosid. In den übrigen Organen konnte dasselbe mit der Mikromethode von TREUB nicht nachgewiesen werden. Die Methode von PECHE mit $HgNO_3$ erwies sich als ungeeignet. — Die Ggw. von Alkaloiden konnte in Rinde u. Blättern mikrochem. nicht nachgewiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **32**. II. 423—30. 1923. Cuba, Landw. Station.) OHLE.

E_2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. Canals, *Chemische Untersuchungen über die Sucrase.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 1333; C. **1923**. III. 1232.) Um dialysierte u. nicht dialysierte *Saccharaselsgg.* bzgl. ihrer Wirksamkeit bei verschiedener [H'] u. Anwesenheit verschiedener Säuren zu prüfen, wurden Saccharoselsgg. mit gleichen Mengen Saccharase u. verschiedenen Mengen HCl, H_2SO_4 u. H_3PO_4 versetzt u. die hydrolysierte Zuckermenge bestimmt. Aus den im Original angeführten Tabellen ist zu ersehen, daß HCl u. H_3PO_4 die hydrolyt. Wrkg. dialysierter Saccharase im Vergleich zur nicht dialysierten verstärken, H_2SO_4 dagegen umgekehrt wirkt. In neutralem Medium zeigt dialysierte Saccharaselsg. größere hydrolyt. Kraft als nicht dialysierte Lsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 213—17.) HABERLAND.

Lemoigne, *Über den Mechanismus der Produktion von β-Oxybuttersäure auf biochemischem Wege.* (S. 1396.) Aus den Bakterien konnte nach 3tägiger Digestion in dest. W. durch sd. A. eine krystallisierbare Substanz ausgezogen werden (ca. 10%

vom Gewichte der trockenen Mikroben), mkr. Nädelchen, F. 118—119°, bei 18° teilweise l. in 4000 Teilen W., 1125 Teilen A. von 96°, 2230 Teilen Ä., sll. in sd. A., nur C, H u. O enthaltend, in k. 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. kolloidal l., daraus durch Säure gelatinös gefällt, durch NaOH u. KOH gel. unter B. der Salze von *α-Crotonsäure* u. *β-Oxybuttersäure* im Verhältnis 1:2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1093—95.) SPIEGEL.

L. Muller, *Untersuchungen über den Mechanismus der Endoschen Reaktion. Über die Produktion von Substanzen mit Aldehydreaktion durch bestimmte Bakterien.* Es werden Verss. angeführt, nach denen die Rötung des Nährbodens durch aldehydartige Substanzen bewirkt wird, die aber, um diese Wrkg. auszuüben, auch der Ggw. von Säuren bedürfen. Beide Arten von Substanzen werden durch die betreffenden Mikroben aus durch sie vergärbaren Kohlenhydraten gebildet. (C. r. soc. de biologie **90**. 653—55. Liège, Univ.) SPIEGEL.

André Gratia und **Bernice Rhodes**, *Über die lytische Wirkung der lebenden Staphylokokken auf die abgetöteten.* Die Wrkg. von Lysin auf abgetötete Staphylokokken (vgl. S. 1049) wird durch Ggw. einer geringen Menge lebender erheblich verstärkt. (C. r. soc. de biologie **90**. 640—42. Brüssel, Inst. Pasteur.) SPIEGEL.

Karl v. Angerer, *Filtrationsversuche mit Wasserspirochäten.* Das Durchwandern der Spirochäten durch Berkefeldkerzen wird bei gleicher Filtrationsgeschwindigkeit durch die Ggw. von Kolloiden viel stärker gehemmt als durch Verringerung des Filtrationsdruckes. Bei der Filtration einer jungen Kultur passiert ca. je 1%, bei einer gealterten 1‰ der Spirochäten das Filter. Es wandern vorwiegend die lebenden Spirochäten durch. Für die Existenz eines mkr. nicht sichtbaren Stadiums läßt sich kein Nachweis erbringen. (Arch. f. Hyg. **92**. 325—28. München.) BORINSKI.

A. Osterwalder, *Schizosaccharomyces liquefaciens n. sp., eine gegen freie schweflige Säure widerstandsfähige Gärhefe.* (Vgl. S. 1394.) Die neue Hefe, aus einem überschwefelten französ. roten Traubensaft gewonnen, zeichnet sich vor allen bisher bekannten durch besondere Widerstandsfähigkeit gegen freie H_2SO_3 aus; sie vertrug davon bis 555, in einem Falle sogar 674 mg in 1 Liter u. brachte dann immer noch, wenn auch mit erheblicher Verzögerung, die Säfte in Gärung. In Teilersbirnen- u. Traubensaft bildet sie innerhalb 70 Tagen bei Zimmertemp. bis 6% A., schneller bei höherer Temp., Optimum 34°. Auf Nährgelatine bildet sie sehr viel Sporen. Sie wurde eingehend mit zwei bekannten Arten, mit denen sie eventuell ident. sein konnte, verglichen, nämlich mit Schizosaccharomyces mellacei JÖRGENSEN u. Schizos. Pombe LINDNER. Von beiden unterscheidet sie sich neben der größeren Widerstandsfähigkeit gegen H_2SO_3 u. gewissen anderen kulturellen Merkmalen hauptsächlich durch die Fähigkeit, Gelatine leicht zu verflüssigen u. neben anderen Zuckern (*Dextrose*, *Lävulose*, *Saccharose*, *Maltose*, *Raffinose*, *d-Mannose*, *α-Methylglucosid*, nicht *Lactose*, *Melibiose* u. *Dextrin*) auch *Galaktose* zu vergären. *Äpfelsäure* zers. sie ohne B. von Milchsäure, dagegen nicht *Weinsäure*, *Essigsäure*, *Milchsäure*, *Bernsteinsäure*, *Citronensäure*. — *Schizos. Pombe* (von der Zentralstelle für Pilzkulturen in Baarn [Holland]) greift entgegen den Angaben in der Literatur auch d-Mannose an. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**. 5—28. Wädenswil, Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) SPIEGEL.

E₄. Tierphysiologie.

Heinz Lawaczeck, *Über die Dynamik der Phosphorsäure des Blutes.* Bestimmt man die anorgan. Phosphorsäure des Blutes einmal unmittelbar nach Entnahme aus der Vene, dann nach Defibrinierung u. Abcolieren des Fibrins, so findet man regelmäßig eine geringe Abnahme. Es ließ sich zeigen, daß dabei ein Übergang in organ. Bindung stattfindet. Dieser erfolgt auch für beschränkte Zeit bei Stehen

des Blutes bei Körpertemp. oder darunter, geht durch Erwärmen auf 44—45° verloren. Bei Durchleiten von Luft oder H_2 durch Blut findet der Übergang von anorgan. PO_4 in organ. Bindung in höherem Grade als nur bei Stehen des Blutes statt, bei Durchleiten von CO_2 umgekehrt eine Spaltung von organ. PO_4. Beide Vorgänge sind in gewissem Grade reversibel. Zusatz von $NaHCO_3$ steigert die Synthese, ebenso Zusatz von Phosphat, Anreicherung an Chlorid dagegen die Spaltung. Kationen sind am nicht hämolyt. Blute unwirksam. Macht man Blut durch Eintragen in W. hämolyt., so findet weitgehende Spaltung von organ. PO_4 statt, durch K oder Na beschleunigt, durch Ca gehemmt. — Unter den die Synthese begünstigenden Bedingungen (Stehenlassen, Einleiten von Luft) tritt sowohl freie als gebundene PO_4 aus dem Serum in die Körperchen über, bei Durchleiten von CO_2 umgekehrt. Bei der Synthese wie bei der Spaltung handelt es sich nur um säurel. organ. PO_4. Ein Teil der synthetisierten hat reduzierende Eigenschaften u. ist wahrscheinlich eine Hexosephosphorsäureverb. Diese unterliegt aber nicht der Spaltung. (Biochem. Ztschr. 145. 351—72. Gießen, Univ.) SPIEGEL.

John William Pickering und **Frank Edward Taylor**, *Kolloide und Hämolyse.* Die individuellen Unterschiede in der Empfindlichkeit gegen Hämolyse beruhen auf Verschiedenheiten in den Erythrocyten selbst, nicht solchen des Plasmas oder Serums. — Verweilen in n. NaCl-Lsg. setzt die Widerstandsfestigkeit gegen *Saponine* herab. — Isoton. Lsgg. von Gummi-NaCl-Lsg., Gelatine, inaktivem Pferdeserum, frischem oder inaktivem Kaninchenserum schützen gegen Saponinhämolyse bei Zimmertemp. das Blut von Schaf, Ratte, Kaninchen u. Meerschweinchen u. die ersten vier Meerschweinchenerythrocyten gegen Hämolyse mit Kaninchenserum bei 37°. — Alle Theorien der Hämolyse sind unbefriedigend. (Biochemical Journ. 17. 916—28. London.) MÜLLER.

Reinhold Fürth und **Otto Blüh**, *Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften des alkoholhaltigen Serums.* (Vgl. FÜRTH u. KELLER. S. 788.) Eiweißmoleküle sind starke Dipole, d. h. an verschiedenen Orten ihrer Oberfläche ist die elektr. Ladung verschieden. Ihre Hydratisierung beruht darauf, daß diese Ladungen in der Umgebung eine entsprechende Anzahl W-Moleküle, die ebenfalls Dipole sind, mit den entgegengesetzten Polen auf sich zu richten. Fügt man eine geringe Menge A., der ebenfalls Dipolcharakter hat, zu Serum, so hängen sich dessen Moleküle an jene Seiten der W.-Moleküle, welche vom Eiweißmol. abgewandt sind. Dadurch wird der Abstand der letzteren vergrößert, u. die Viscosität nimmt ab. Auch die Neigung zur Schaumbildung verschwindet, da letztere auf der Zusammenreihung der einzelnen Teilchen beruht. Die Leitfähigkeit nimmt zu u. durch die Vergrößerung der DE. auch die Dissoziation der im Serum enthaltenen Salze. Größere Mengen A. entziehen dagegen dem Eiweiß so viel W., daß ihm der Schutz gegen die Koagulation entzogen wird. Mit dem Zusammentritt der Teilchen verschwinden jene Wrkgg., welche geringe Mengen von A. verursachten. (Kolloid-Ztschr. 34. 129—35. Prag.) LIESEGANG.

Dana W. Atchley, **Robert F. Loeb** und **Ethel M. Benedict**, *Gewisse Anwendungen des Donnanschen Gleichgewichtes auf menschliches Blutserum.* (Vgl. S. 788.) Die Verschiedenheiten im K- u. Cl-Gehalte zwischen Serum u. Exsudaten (vgl. S. 1554) hatten Vff. die Ausbildung eines Donnanschen Gleichgewichtes zwischen beiden Fll. annehmen lassen. Zur Prüfung der Frage wurde menschliches Serum gegen 0,8%ig., $NaHCO_3$ enthaltende NaCl-Lsg. (p_H = 7,4) bis zur K-Freiheit dialysiert, dann nach Verd. mit 0,8%ig. NaCl-Lsg. (zur Variierung des Eiweißgehaltes) in Kollodiumsäckchen bis zum Gleichgewicht gegen 0,8%ig. NaCl-Lsg. dialysiert. Cl schien dann im Serum stets geringer, K höher als in der Außenfl. vorhanden, entsprechend dem im Vergleich mit Exsudaten gefundenen Verhältnis. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 238—39. 1923. New

York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.; Ber. ges. Physiol. **22.** 418. Ref. Petow.) Spiegel.

E. Poyarkoff, *Beitrag zur Theorie von der Wirkung der Lysine des Serums.* Es ist bekannt u. wird durch eigene Verss. bestätigt, daß das Hämolysin am schnellsten bei bestimmter Konz. der Neutralsalze wirkt. Dieser „krit. Punkt" hängt von der Valenz der Kationen der untersuchten Salze ab, kaum von den Anionen. Unter jenen wirken 2-wertige wesentlich stärker als einwertige (Mg dazwischen), dreiwertige noch viel stärker. Die Reihenfolge wie die Kationenwrkg. an sich nähern sich den nach der Schultzeschen Regel für die Koagulation lyophober negativer Kolloide geltenden, u. diese Regel scheint bei allen immunisator. Vorgängen eine Rolle zu spielen. Es wird danach das *Alexin* als ein negatives lyophobes Kolloid zu betrachten sein, während die sensibilisierende Substanz positiv geladen ist. Negativ sind auch Bakterien, Blutkörperchen, Spermatozoen usw. Es wird die Hypothese aufgestellt, daß das negative Antigen den positiven Sensibilisator bindet, das so sensibilisierte Antigen das negative Alexin. Die Existenz der krit. Punkte scheint dadurch bedingt, daß wachsende Konz. der Salze einesteils die Bindung des Alexins durch das sensibilisierte Antigen verlangsamt, anderenteils die Koagulation des von Antigen u. Antikörper gebildeten Komplexes beschleunigt. Ihre Lage scheint von der Natur der Alexine abhängig, könnte also zu deren Unterscheidung dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 728—29.) Sp.

Stephan Bächer und **Mag. Maria Kosian**, *Der Eiweißaufbau, insbesondere das Globulin-Albuminverhältnis (Eiweißquotient) in Immunseris.* Die bei $^1/_2$- bezw. $^1/_3$-Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ ausfallenden Eiweißmengen u. deren Verhältnis zu den nicht ausfallenden wurden gewichtsanalyt. bestimmt. Für verschiedene Sera ergab sich dabei folgendes: 1. Zwischen den individuellen Werten von Pferden gleicher Kategorie (n. oder immunisiert) bestehen Unterschiede, die weit über die Differenz der Durchschnittswerte beider Kategorien hinausgehen. — 2. „Alte" u. „frische" Sera gleicher Kategorie zeigen eine charakterist. Verschiedenheit, indem der Eiweißquotient jener merklich höher ist. Ihr Eiweiß ist also labiler als das von frischem Serum. — 3. Diphtheriesera unterscheiden sich von n. Pferdeseren durch erhöhten Gesamteiweißgehalt, absol. u. relativ vermehrte Globuline, besonders Pseudoglobuline, absol. u. relativ verminderte Albumine. Diese Verschiebung im Sinne höherer Labilität findet gesetzmäßig während der Diphtherieimmunisierung der Pferde statt. Sie ist aber keineswegs der Ausdruck oder die Voraussetzung der Antitoxinbildung, denn sie steht in keiner Weise in Zusammenhang mit dem Antitoxingehalt der Seren. Dagegen scheint eine gewisse Labilität im Eiweißaufbau beim n. Pferde eine günstige Disposition für gute B. von Antitoxin anzuzeigen. Das Ausmaß der Veränderungen ist abhängig von der Dauer der erfolgten Immunisierung bezw. von der Anzahl der erfolgten Aderlässe, nicht aber von den einverleibten Toxinmengen. — 4. Bei andersartiger Immunisierung von Pferden (Cholera, Meningokokken, Dysenterie, Gasbrand, Tetanus) fehlen analoge Veränderungen. — 7. Der Eiweißaufbau der n. Seren verschiedener Tierarten zeigt starke artcharakterist. Unterschiede, ohne daß Beziehungen zur Antitoxinbildungsfähigkeit erkennbar wären. — 8. Bei Rindern tritt nach Diphtherieimmunisierung keine analoge Veränderung in der Eiweißfällbarkeit wie bei Pferden auf. — 9. Der bei Altern von Diphtherieserum eintretende Titerrückgang steht in keinem Zusammenhang mit der ebenfalls dabei festgestellten erhöhten Eiweißlabilität. Die Verschiebung der Aussalzbarkeit der Eiweißkörper geht mit gleichzeitiger Verschiebung der Aussalzbarkeit der Antitoxine einher. In alten Seren werden alle Antitoxine schon bei höchstens 48% $(NH_4)_2SO_4$ ausgefällt. — 11. Die leichtest fällbare Eiweißfraktion (Euglobuline) enthält schon bei frischen Seren, noch mehr

bei alten nennenswerte, individuell verschieden hohe Anteile der Diphtherieantitoxine. (Biochem. Ztschr. 145. 324—44. Wien, Staatl. Serotherapeut. Inst.) SP.

Rudolf W. Seuffert, *Läßt sich durch Verfütterung einzelner Aminosäuren der Zerfallswert des Eiweißes beeinflussen?* Unter „Zerfallswert" oder „Zerfallsquote" wird diejenige Menge N bezeichnet, die durch Inanspruchnahme des Körpereiweißes bei N-freier Ernährung zur Ausscheidung gelangt. Dieser Wert läßt sich, wie aus den Verss. des Vfs. an Hunden u. aus denen von ABDERHALDEN u. MARKWALDER (Ztschr. f. physiol. Ch. **72.** 63; C. **1911.** II. 626) hervorgeht, schon bei Zugabe einzelner Aminosäuren (Glykokoll, Asparagin, Leucin) zu der Kohlenhydrate u. Fett enthaltenden Nahrung erniedrigen, obwohl dabei weder N-Ansatz noch N-Gleichgewicht erzielt wird. (Ztschr. f. Biologie **80.** 381—404. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

J. Neuberg, *Der Stoffwechsel der Benzoesäure im menschlichen Organismus.* Weder im n. menschlichen Harn noch in solchem nach Darreichung von 10—15 g Na-Benzoat per os findet sich freie Benzoesäure, auch nicht bei verzögerter Ausscheidung. Neben Hippursäure findet sich nach den Benzoatgaben eine Verb., die mit Fehlingscher u. Nylanderscher Lsg. sowie mit Naphthoresorcin, Orcin u. Phloroglucin positiv reagiert u. dem Harn nach Kochen mit Säure Rechtsdrehung erteilt, also offenbar eine *Glucuronsäureverb.* Von der ausgeschiedenen Benzoesäure sind ca. 90% als Hippursäure, ca. 7,5—11% in Form der vermutlichen *Benzoeglucuronsäure* vorhanden. Methoden, bei denen die gebildete *Hippursäure* aus der Gesamtmenge Benzoesäure berechnet wird, ergeben daher zu hohe Werte für jene. (Biochem. Ztschr. **145.** 249—73. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Wilhelm Laufberger und **J. A. Šefčik**, *Über die Reizwirkung der Nahrung auf intermediäre Stoffwechselvorgänge.* I. Orale Zufuhr von *Pepton* oder *Eiereiweiß* führt bei Kaninchen schon innerhalb der ersten 5 Min. zu Hyperglykämie von wechselnder Dauer. Mechan. Reizung der Magenschleimhaut u. Zufuhr von Olivenöl beeinflussen die Blutzuckerkurve nicht. (Biochem. Ztschr. **145.** 274—78. Brünn, MASARYK-Univ.) SPIEGEL.

G. A. Clark, *Wechselbeziehung von Nebenschilddrüsen, Nebennieren und Pankreas.* Entfernung der Nebenschilddrüsen erzeugt Blutzuckerabfall u. Schwinden des Leberglykogens; im Blut steigt der *Guanidin*gehalt. — Bei Kaninchen erzeugt eine zweite Injektion von *Guanidinhydrochlorid* 10—12 Wochen nach der ersten Hyperglykämie als Folge von Sympathicusreizung, da das Steigen des Blutzuckers ausbleibt nach *Ergotamin*, das selbst den Blutzucker nicht beeinflußt. — *Ca* u. *Guanidin* sind Antagonisten. — *Guanidin* besitzt 2 Wrkgg.: 1. zu Anfang starke Sympathicusreizung mit Hyperglykämie, die durch vermehrte B. von *Adrenalin* noch gesteigert wird; 2. Hypoglykämie infolge Vagusreizung u. Ausschüttung von *Insulin.* (Journ. of Physiol. **58.** 294—301. Durham Univ.) MÜLLER.

J. Morgenroth, *Neuere Forschungen und Fragen der Chemotherapie.* Bericht über die Entw. in den letzten 10 Jahren mit besonderer Berücksichtigung der spezif. Antisepsis u. Erörterung der Aussichten für die Zukunft. (Naturwissenschaften **12.** 219—30. Berlin.) SPIEGEL.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiet der Pharmakologie (Oktober bis Dezember 1923).* (Vgl. S. 933.) (Zentralblatt f. inn. Med. **45.** 81—102. Bonn.) WOLFF.

Martin Nothmann und **Arthur Wagner**, *Über die Wirkung von Alkalisalzen im Hinblick auf die Auslösung tetanischer Symptome beim gesunden erwachsenen Individuum.* Verwandt wurden K_2HPO_4, KH_2PO_4, $KHCO_3$, KCl, CH_3COOK, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, $NaHCO_3$, $(NH_4)H_2PO_4$ in oralen Gaben von 20—30 g. Es ergab sich, daß durch Zufuhr alkal. Salzlsgg. ein Symptomenkomplex hervorgerufen werden kann, der die charakterist. Zeichen der Tetanie hat, u. daß bei Zufuhr

saurer Salze eine Besserung dieses Bildes eintritt. Na-Salze wirken schwächer als K-Salze. Bzgl. Auslsg. der tetan. Wrkg. sind Kation, Rk. der Lsg. u. Anion zu berücksichtigen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **101.** 17—27. Breslau, Univ.) Wolff.

Martin Nothmann und **Erich Guttmann**, *Über die Wirkung der Anionen insbesondere des Phosphations auf die elektrische Erregbarkeit.* Phosphatmischung mit $p_H = 7$ nach Staub (Biochem. Ztschr. **127.** 255; C. **1922.** I. 1248) führt bei Infusion von 150—200 ccm zu einer 5—10 Min. anhaltenden Steigerung der elektr. Erregbarkeit; wird NaH_2PO_4 aus der Lsg. fortgelassen, so ist die Wrkg. mindestens die gleiche u. verlängert; wird dagegen nur NaH_2PO_4 infundiert, so war eine Änderung der elektr. Erregbarkeit kaum zu beobachten, selbst bei 10facher Menge. Im Kaninchenvers. ganz entsprechende Befunde. Das CO_3-Ion wirkt wie das PO_4-Ion, aber schwächer. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **101.** 28—35. Breslau.) Wolff.

Antoine Lacassagne und **Jeanne Lattès**, *Verteilung des subcutan injizierten Poloniums im Organismus von Ratten mit überimpften Krebstumoren.* (Vgl. S. 1838.) Das Polonium lokalisiert sich in den ersten Tagen nach Injektion in der Nierenrinde, in der Milz, in geringerem Grade in Leber, Lunge, Lymph- u. myeloischen Organen. Bei Ratten mit überimpften Fibrosarkomen oder Adenocarcinomen verteilt das Polonium sich homogen in dem ganzen lebenden Anteil des Tumors, dagegen in dem nekrot. Zentrum nicht oder viel weniger. — Die größte Menge speichert die Milz, mehr als durchschnittlich die Niere; in der Leber etwa 8mal weniger; in der Milz etwa 11mal mehr als im Tumor. Die Tiere sterben stets an einer akuten Nephritis oder an Purpura haemorrhagica. Die Tumoren zeigen nach Polonium keine Veränderung. (C. r. soc. de biologie **90.** 352—53. Paris, Univ.) Wolff.

J. J. R. Macleod, *Die Umwandlung der Kohlenhydrate im tierischen Organismus.* Ausführlicher Vortrag über die Natur u. Wrkg. des *Insulins* bei Gesunden u. Diabetikern. (Brit. Med. Journal **1924.** I. 45—49. Toronto, Univ.) Frank.

F. Depisch, **F. Högler** und **K. Überrack**, *Vergleichende Untersuchungen verschiedener Insulinpräparate.* Die Kaninchen dürfen nicht unter 2 kg wiegen u. müssen 24 Stdn. nüchtern sein. Krämpfe treten bei 30—47 mg % Blutzucker ein. Sie genügen zur Auswertung der Präparate, ohne daß man immer den Blutzucker serienweise zu best. braucht. — Unter bestimmten Bedingungen entsprechen die Auswertungen am Diabetiker den Tierverss. — Manche Proben sonst voll wirksamer Präparate sind in der Wrkg. stark abgeschwächt. (Klin. Wchschr. **3.** 619 bis 624. Wien.) Müller.

L. B. Winter und **W. Smith**, *Über das Blutphosphat nach Insulinkrämpfen.* (Vgl. S. 1231.) Nach Erhöhung von hypoglykäm. Krämpfen 1. durch *Adrenalin* steigt das anorgan. Phosphat schnell, sinkt aber wieder, 2. durch *Pituitrin* ist die Wrkg. inkonstant, 3. durch *Traubenzucker* bleibt das anorgan. Phosphat längere Zeit unter der Norm. (Journ. of Physiol. **58.** 327—33. Cambridge.) Müller.

J. Argyll Campbell und **H. W. Dudley**, *Die Wirkung von Insulin auf die Sauerstoff- und Kohlensäurespannungen in Luft zwischen Haut und Muskeln.* (Vgl. Campbell, S. 789.) Die Kurve der O_2-Spannung in der subcutan injizierten Luftblase folgt der des Blutzuckers. Vasomotor. Veränderungen spielen dabei nicht mit. Die CO_2-Spannung nimmt einige Stdn. lang zu. (Journ. of Physiol. **58.** 348—54. Hampstead.) Müller.

Erich Gabbe, *Über die Wirkung des Insulins auf den respiratorischen Gaswechsel.* Bei Ratten erzeugten subcutan 0,04—0,25 Toronto-Einheiten pro kg in Form des *Iloglandols* (Hoffmann-La Roche) vor Auftreten der Krämpfe Steigen des respirator. Quotienten von 0,7—86 bis auf 0,9—1,15. — Auch kleinste Dosen

rufen in den ersten 2 Stdn. dasselbe hervor. — Der O_2-Verbrauch stieg erst in der 2.—3. Stde. wieder zur Norm nach anfängl. Absinken. — In der 3.—5. Stde. erfolgt steiler Abfall des respirator. Quotienten bis auf 0,7 unter Zunahme des O_2-Verbrauchs. — Insulin steigert die Zuckerverbrennung in den Geweben ohne entsprechende Neubildung an anderen Stoffen u. hemmt die Umwandlung von Glykogen in oxydierbaren Zucker. (Klin. Wchschr. **3.** 612—13. Halle.) MÜLLER.

Ryotaro Azuma und **William Hartree**, *Das Fehlen einer Insulinbeeinflussung der Wärmeproduktion im isolierten Froschmuskel.* Am Froschsartorius wird weder die anfängl. anaerobe Hitzeentwicklung, noch die aerobe oxydative B. von Wärme durch Insulinzusatz zur Nährlsg. beeinflußt. (Biochemical Journ. **17.** 875—77. Cambridge.) MÜLLER.

L. B. Winter und **W. Smith**, *Über die Wirkung von Insulin auf den isolierten Kaninchendarm.* Abnahme der Kontraktionen u. des Tonus. Nach Abklingen der Wrkg. stellt sie *Pituitrin* oder *Pilocarpin* wieder her. Nach *Atropin* ist *Insulin* gar nicht oder wenig wirksam. *Insulin* scheint auf die mit dem Vagus in Beziehung stehende App. hemmend zu wirken, nicht aber erregend auf die sympath. hemmenden Nervenendigungen. (Proc. Physiolog. Soc. **1923.** XII. Beilage zu Journ. of Phys. **58.**) MÜLLER.

G. Ganter, *Über die Wirkung der Opiumalkaloide auf den menschlichen Darm und die glatte Muskulatur überhaupt.* Die Stopfwrkg. des Opiums erfolgt infolge Tonussteigerung mit gleichzeitiger Herabsetzung der Reizbarkeit. Die Höhe der Kontraktionen des Darmmuskels wird kleiner. — Die Opiate greifen an der glatten Muskulatur selbst an, so am Müllerschen Muskel des Auges peripher vom Oculomotorius. (Klin. Wchschr. **3.** 617—19. Würzburg.) MÜLLER.

M. Tiffeneau und **F. Layraud**, *Über ein neues Hypnotikum, n-Butyläthylbarbitursäure oder n-Butyläthylmalonylharnstoff.* Auf Grund der Literatur (vgl. DOX u. YODER, Journ. Americ. Chem. Soc. **44.** 150; C. **1923.** I. 538; SHONLE u. MOMENT, Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 243; C. **1923.** III. 780; FABRE, Journ. Pharm. et Chim. [7] **27.** 337; C. **1923.** IV. 389) werden das Verhältnis des neuen, als *Soneryl* bekannten Schlafmittels zu den anderen Mitteln aus der Veronalgruppe, seine Herst., physikal. u. chem. Eigenschaften u. die Verwendungsart besprochen. (Bull. Sciences Pharmacol. **31.** 129—35. Paris, Fac. de Pharm.) SPIEGEL.

T. Amakawa, *Zur Pharmakologie der Camphergruppe. Vergleich eines isomeren Camphers mit Japancampher.* Das synthet. gut zugängliche *3-Methyl-5-isopropyl-Δ-2,3-cyclohexenon* (*Hexeton*) wirkt an allen geprüften Angriffspunkten (Steigerung der Atemgröße u. Atemfrequenz von Kaninchen, am isolierten Froschherzen bei der Aufhebung von Hemmungs- wie von Lähmungsstillständen, am isolierten Meerschweinchenherzen, in der Wrkg. auf glatte Muskulatur) qualitativ wie Campher, übertrifft diesen aber an Wirksamkeit um das Mehrfache. Die therapeut. Bedeutung des Hexetons liegt darin, daß dieser „verstärkte Campher" zugleich den Vorzug besitzt, in Na-Salicylatlsg. ll. u. in dieser wss. Lsg. reizlos injizierbar zu sein, so daß eine prompte u. gleichmäßige Resorption zu erwarten ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **101.** 100—26. Heidelberg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

L. Jehle, *Abasin, ein neues Sedativum in der Kinderheilkunde. Abasin*, ein acetyliertes Adalin, bewährte sich gut als Sedativum in der Kinderpraxis. (Wien. med. Wchschr. **74.** 593—94. Wien, Poliklinik.) FRANK.

A. Strasser, *Über das Abasin.* Das *Abasin* (Herst. BAYER u. Co.) ist in der Wrkg. doppelt so stark wie Adalin. Die Tabletten zu 0,25 g haben die gleiche Wrkg. wie Adalintabletten zu 0,5 g. (Wien. med. Wchschr. **74.** 594—95. Wien, Poliklinik.) FRANK.

Maximilian Sternberg, *Erfahrungen über gewerbliche Bleivergiftungen.* Vor-

trag über Statistik der Pb-Erkrankungen, ihre Diagnose u. Prophylaxe. (Wien. med. Wchschr. 74. 570—73. Wien, Krankenh. Wieden.) FRANK.

Meyer Bodansky, *Die Wirkung von Germaniumdioxyd bei Phenylhydrazinvergiftung.* GeO_2 beeinflußte die bei Kaninchen nach Phenylhydrazin eintretende Anämie in keiner Weise. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 536. 1923. Ithaka [N. Y.], CORNELL-Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. 22. 311—12. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

G. Analyse. Laboratorium.

H. Lieb, *Die Entwickelung und Bedeutung der Mikroanalyse.* (Umschau 28. 139—43.) BÖTTGER.

H. Wislicenus, *Sicherheitsbrenner.* Beschreibung an Hand zweier Abbildungen. Der Gasschlauchansatz wird vor der Erhitzung, z. B. durch Zurückschlagen des Brenners, die den Kautschuk oder die Lötstellen zerstört, durch einen möglichst kleinen, zwischen Gasdüse u. Schlauchansatzstück eingeschalteten Wasserkühler geschützt. Es ist nur ein so geringer Wasserdurchfluß nötig, daß er in üblicher Weise den Wasserstandsregler eines Wasserbades speist. (Chem.-Ztg. 48. 79. Tharandt.) RÜHLE.

Guy Barr, *Bemerkung über das Viscosimeter von Lidstone.* (Journ. Soc. Chem. Ind. 37. T. 148; C. 1919. II. 634.) Vf. erörtert einige Fragen, die die Handhabung des *Viscosimeters* (l. c.) u. die Auslegung der damit erzielten Ergebnisse betreffen. Die zur Berechnung der Viscosität dienende Formel wird abgeleitet u. ihre Anwendung gezeigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 29—30.) RÜHLE.

Gustav F. Dierfeld, *Ein zuverlässiger Apparat zur schnellen Analyse und Regulierung hochviscoser Substanzen.* Beschreibung eines von ROBERT FISCHER gemeinsam mit den Franz Hugershoff-Werken in Leipzig konstruierten App. (Abbildung). (Chem. News 127. 228—29. 1923.) BEHRLE.

Albert Spragne Coolidge, *Ein bifilares Quarzfadenmanometer.* Vf. gibt Vorsichtsmaßregeln u. Korrektionen an, welche beim Arbeiten mit dem von ihm beschriebenen (S. 497) Quarzfadenmanometer einzuhalten sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 680—81. Cambridge [Mass.], Univ.) BECKER.

P. G. Ledig und **E. R. Weaver**, *Eine Methode zur Untersuchung der raschen Adsorption von Gasen durch Flüssigkeiten.* Das Prinzip der von den Vff. entwickelten Methode beruht darauf, daß eine Blase CO_2 von bekanntem Vol. von einer Fl. absorbiert wird. Es wird ein kleines Gefäß von bekannten Volumen, das mit CO_2 gefüllt ist u. das in eine Capillare endet, in die Fl. gebracht. Die Strömung, welche durch Eindringen eines Flüssigkeitsfadens in die Capillare entsteht, wird photograph. gemessen. Die Brauchbarkeit der Methode wird an verschiedenen Beispielen gezeigt u. der Einfluß der Konz. u. Viscosität der Lsg. erörtert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 650—57. Washington, Bureau of Standards.) BECKER.

Wallace R. Brode, *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach einer spektrometrischen Methode und die Absorptionsspektren einiger Indicatoren.* Vf. entwickelt eine Methode, um mittels eines Spektralphotometers die [H·] von gefärbten Indicatorlsgg. zu bestimmen, da die Farbtiefe der Lsg. innerhalb gewisser Grenzen eine Funktion von p_H ist u. man infolgedessen aus der Stärke der Lichtabsorption die [H·] berechnen kann. Weiter wird die Lage der Absorptionsbanden bestimmt.

Der mittlere Fehler der spektralphotometr. p_H-Best. beträgt $\pm 0{,}0054$ p_H. Die Beobachtungen stimmen gut mit den elektrometr. Messungen überein. Mit wechselnder [H·] verschiebt sich nicht die Lage der Absorptionsbande, sondern nur die Intensität. Für die Farbtiefe der Indicatoren bei verschiedener p_H sind vom Vf.

	pH	Absorptionsbande·μ	g Indicator in 100 ccm Lsg.
Thymolblau (sauer)	1,2— 3,4	544	0,04
Bromphenolblau	2,4— 5,6	592	0,04—0,02
Methylrot	3,4— 7,0	530	0,02—0,015
Bromkresolpurpur	4,8— 7,6	591	0,04—0,032
Neutralrot	5,6— 8,4	533	0,02—0,026
Bromthymolblau	5,8— 8,4	617	0,04
Phenolrot	6,2— 9,2	558	0,02—0,013
Kresolrot	6,8— 9 6	572	0,02—0,016
Thymolblau (alkal.)	7,4—10,2	596	0,04—0,032
Phenophthalein	8,0—10,6	553	0,02—0,01

Schaubilder wiedergegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 581—96. Illinois, Univ.) BECKER.

R. Lemyre, *Versuche über die Dissoziation verschiedener saurer Salze.* Versetzt man eine k. gesätt. Lsg. von Na_2SO_4 mit etwas Helianthin u. 1 Tropfen n. H_2SO_4 u. erhitzt, so verschwindet die rote Färbung u. die Lsg. wird gelborange. Beim Erkalten kehrt die rote Färbung wieder. Beim Erhitzen bildet sich $NaHSO_4$, dessen geringe Acidität bei der Verd., in der gearbeitet wird, keinen Farbenumschlag ergibt. Eine Hydrolyse des Na_2SO_4 tritt nicht ein. Mit Lackmus werden keine so augenfälligen Farbenunterschiede erzielt. Mit NaCl + HCl bleibt die rote Färbung des Methylorange auch beim Kochen bestehen, es bildet sich kein saures Salz, sondern es bleibt eine Mischung. *Methylorange* ist also ein guter *Indicator* für B. saurer Salze in verd. Lsg. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **28**. 38—39.) SÜVERN.

H. C. Moore, *Natriumcarbonat als alkalimetrischer Standard.* Als allen Ansprüchen bzgl. Reinheit u. Einfachheit der Handhabung genügender Standard zur Best. der Standardsäurelsg. wird ein Na_2CO_3 empfohlen, das aus mit k. W. ausgewaschenem $NaHCO_3$ durch Trocknen u. Erhitzen im elektr. Ofen auf 290—300° erhalten wird. Zur Entfernung von etwaiger aus der Luft aufgenommener Feuchtigkeit wird vor Gebrauch zweckmäßig $^1/_2$—1 Std. in einer Platinschale im Sandbad bei ca. 300° erhitzt. (Cotton Oil Press **5**. No. 6. 30. 1921. Chicago [Ill.], Armour Fertilizer Works.) ASCHER.

Robert C. Frederick, *Ratschlag zum Ausfüllen eines Leckes in einem Wasserbehälter (water jacket).* Wenn der zum App. für die Luftanalyse nach HALDANE gehörige, am Boden mit einem Korken verschlossene Glaszylinder undicht wird, kann man diese Undichtigkeit sofort verstopfen durch Eingießen von Hg, ohne dadurch die Graduierung der Luftbürette zu beeinträchtigen. (Analyst **49**. 135. Greenwich, S. E. 10) RÜHLE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

E. Bosshard, *Apparat zur Analyse von Oleum und anderen rauchenden Flüssigkeiten.* Der App. gestattet durch einen Kugelrohraufsatz mit Wasserfüllung ein Verdünnen von hochprozentiger H_2SO_4 unter Vermeidung von Verlusten durch Entweichen von Dämpfen für analyt. Zwecke. Derselbe ist auch (vgl. Fig. im Original) anwendbar für HCl, HNO_3, NH_3, Br auch für in W. hydrolysierbare Stoffe wie SO_3, HCl, PCl_3, $POCl_3$, PCl_5, $SnCl_4$, $SiCl_4$ u. dgl. Hersteller: Firma BENDER u. HOBEIN, Zürich. (Helv. chim. Acta **7**. 330—32. Zürich, Techn. Hochsch.) JUSTH.

Hiroshi Nomura und **Junkichi Murai**, *Die Mikrobestimmung eines Halogens nach der Methode von Baubigny und Chavanne.* Die Methode von BAUBIGNY u. CHAVANNE (C. r. soc. d. l'Acad. des sciences **136**. 1197; C. **1903**. II. 69) wurde

mit Erfolg für die mikroanalyt. Trennung u. Best. der *Halogene* verwandt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 217—20. Univ. Tohoku.) MORTENSEN.

Michel Polonovski, *Eine Anordnung zur Halbmikrobestimmung des Kohlenstoffs.* Das Verf. beruht auf der Absorption des CO_2 durch $Ba(OH)_2$ u. Wägung des gebildeten $BaCO_3$. Die Apparatur (Beschreibung u. Abb. im Original) ermöglicht die Füllung der Absorptionsapp. u. die Filtration des $BaCO_3$ unter Schutz vor Außenluft, ebenso die Ausschaltung ihres Einflusses während der Verbrennung, ferner die Prüfung der im Verbrennungsrohr vorher vorhandenen Luft u. derjenigen nach der Verbrennung auf CO_2. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 414—19.) SPIEGEL.

Maurice Nicloux und **R. Guillemet**, *Anwendung der Mikroanalyse bei der Verbrennung des Diamanten* schien wegen der Kostbarkeit des Materials empfehlenswert u. wurde mit Erfolg durchgeführt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 225 bis 228. Straßburg, Univ.) MORTENSEN.

M. Bálint und **H. Petow**, *Eine jodometrische Bestimmung des Natriums.* Die Methode war von Vff. im Sommer 1923 etwa so wie die von HANS MÜLLER (S. 2188) veröffentlichte ausgearbeitet. Inzwischen haben sich Fehlerquellen herausgestellt, bedingt durch Abgabe von Alkali seitens der Zentrifugiergläser, die merkliche Löslichkeit des *Natriumpyrostibiats* in der Waschfl. (30%ig. A.) u. das Reagens, dessen Sicherheitsfaktor zu klein ist. (Biochem. Ztschr. **145**. 242—43. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Hubert T. S. Britton, *Bemerkungen über die Bestimmung von Chrom.* Die Fällung als Hydroxyd u. Wägung als Cr_2O_3 sind nicht genau; die erhaltenen Werte sind immer um 1—2% zu hoch, weil das Oxyd stets wahrnehmbare Mengen von Chromat [$Cr_2(CrO_4)_3$] enthält, dessen Zers. nur durch Erhitzen in H langsam gelingt. Die maßanalyt. Best. erfolgt nach der Überführung des Oxyds in die Säure durch H_2O_2 oder Persulfat. Vf. empfiehlt dazu Na-Peroxyd. Man neutralisiert die Lsg. des Cr-Salzes u. gibt einen Überschuß des Peroxyds (etwa 1 g im allgemeinen) zu; man verd. auf 100 ccm u. kocht 10 Min., wobei alles Cr oxydiert u. überschüssiges Peroxyd zers. wird. Nach dem Abkühlen wird angesäuert u. die CrO_4 jodometr. titriert. Belegproben zeigen die Genauigkeit des Verf. (Analyst **49**. 130—33. South Kensington.) RÜHLE.

E. Pitois, *Analyse des Stahls mittels Beobachtung der Schleiferfunken in der Luft und im Sauerstoff.* Die Funkenbildung beim Schleifen rührt teilweise von der Reibungswärme her, teilweise von der Oxydationswärme. Um die beiden Einflüsse zu trennen, hat Vf. Schleifvers. in CO_2-Atmosphäre vorgenommen. Die in der Luft helle Funken liefernden C- u. Mn-haltigen Stahlproben geben in CO_2 bloß vereinzelte rote, glanzlose Strahlen, in O_2 dagegen werden blendend weiße Funken beobachtet, sogar bei den Stahlsorten, die in der Luft nur rote Funken erzeugen (W.-haltige). Die beim Schleifen abgesplitterten glühenden Stäubchen können auf eine Glasplatte aufgefangen, poliert u. mit Pikrinsäure geätzt werden; Mikrophotographien zeigen, daß diese Stäubchen, außer aus dem ursprünglichen Perlit, noch aus Ferrit (in breiten Streifen) bestehen: ein Beweis für die stattgefundene C-Oxydation. Beim Schleifen in O_2 überwiegt die Ferritmenge die des Eutekticums bei weitem. — Photograph. Aufnahmen von Funken lassen 9 Arten derselben unterscheiden, die steigender Härte des Stahls entsprechen. Erscheinen von „Funkenstern" (étoile simple) markiert den Übergang zu Sorten, die gehärtet werden können. — Die Ergiebigkeit der Funkenbildung in O_2 ist ein Maß der Oxydabilität des Stahls, was für Motorenkolben von hoher Bedeutung ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 942—44.) BIKERMAN.

G. E. F. Lundell, *Der störende Einfluß von Cobalt bei der Bismutatmethode für Mangan.* Es werden genaue Vorschriften für die Best. von *Mn* nach der

Bismutatmethode gegeben. Der Einfluß verschiedener Metalle auf die Genauigkeit wird besprochen. Schwere Fehler verursacht nur die Ggw. von *Co*, das durch Bismutat oxydiert wird; das entstehende Prod. reagiert mit $FeSO_4$ u. mit $KMnO_4$, die Resultate fallen infolgedessen zu niedrig aus. Da Co durch *Persulfat* nicht oxydiert wird, kann man Mn in Ggw. von Co vorteilhaft nach der Persulfat-Arsenit-Methode bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2600—3. 1923. Washington, Bureau of Standards.) HERTER.

—, *Analyse von Handelskobalt.* Vf. empfiehlt unabhängige Best. jeder einzelnen Verunreinigung. (Metal Ind. [London] **23**. 361—62. 1923.) SACHS.

Adrien Karl und **S. Lombard**, *Bestimmung des Radiums in den natürlichen Titan-Niobaten.* Die meisten Titan-Niobate u. Titan-Tantal-Niobate, welche U u. seltene Erden enthalten (Euxenit, Betafit, Samarskit, Fergusonit u. a.) werden von geschmolzenem $KHSO_4$ angegriffen, u. TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5 bilden, ebenso wie das U u. die seltenen Erden, bei Rotglut mit diesem Salz eine vollständig durchsichtige geschmolzene M., die sich nicht trübt, wenn man einen großen Teil der weißen Dämpfe von SO_3 verjagt. Das $KHSO_4$ vermag ebenso etwa 2,5% $RaSO_4$ u. $BaSO_4$, jedoch nur geringe Mengen SiO_2 zu lösen. Das folgende analyt. Verf. wird angegeben: Das pulverisierte Mineral wird mit HF in einer Pt-Schale erhitzt, um das Si zu vertreiben, worauf man den Trockenrückstand bis zur Rotglut mit $KHSO_4$ zusammenschmelzt u. einen großen Teil der weißen Dämpfe verjagt. Nach dem Abkühlen fügt man Na_2SO_4 hinzu, um das leichter schmelzbare Eutekticum zu erhalten (durch Zusatz von Li_2SO_4 läßt sich der F. noch mehr erniedrigen), erhitzt aufs neue zur Rotglut, mischt die Schmelze durch Umschütteln u. läßt sie erkalten. Sie löst sich von der Wand der Schale in Stücken ab, die man in ein Reagensglas aus Pyrexglas bringt. Dieses wird durch einen Gummipfropfen mit 2 Röhren verschlossen, mittels deren man, nachdem durch Erhitzen auf 550—600° eine vollständig durchsichtige Schmelze entstanden ist, Luft hindurchleitet. Diese nimmt die gesamte Ra-Em. mit sich fort, aus deren M. man auf den Ra-Gehalt schließt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1036—37. 1923.) BÖTTGER.

R. L. Andrew, *Die colorimetrische Bestimmung von Blei in Weinstein.* Es wird empfohlen, 2 g *Weinstein* in 40 ccm W. in der Wärme zu lösen u. 1 ccm 5%ig. KCN-Lsg. u. 1 ccm NH_4 zuzufügen, abkühlen zu lassen u. zu filtrieren. Auf gleiche Weise werden Vergleichslsg. aus Pb-freiem Weinstein hergestellt, denen bekannte Mengen einer 0,01%ig. $PbNO_3$-Lsg. zugesetzt worden sind. Dann gibt man noch einige Tropfen 10%ig. Na_2S-Lsg. zu, füllt zur Marke auf u. vergleicht die entstandenen Färbungen. Die Ergebnisse stimmen mit dem in dem Brit. Arzneibuche vorgeschriebenen umständlicheren Verf. überein. Ein Gehalt von nicht mehr als 0,4 mg Fe hat keine Einw., gleichgültig ob er im Ferro- oder Ferrizustande vorliegt. (Analyst **49**. 129—30. Wellington [New Zealand.]) RÜHLE.

John C. Thresh, *Die Bestimmung von Blei in Trinkwässern und in Harn.* (Vgl. Analyst **47**. 459; C. **1923**. IV. 413.) Das früher (Analyst **46**. 270; C. **1921**. III. 708) angegebene Verf. zur Best. kleiner Mengen Pb in W. hat sich als zuverlässig erwiesen, nur empfiehlt sich die Gelatinelsg. auf andere Art herzustellen (Lösen von 0,1 g Goldblattgelatine in einem Gemische von 30 ccm Essigsäure B. P. u. 70 ccm W. unterhalb des Kp.). Zu jedem Vers. dienen 1 ccm auf 50 ccm W. Die Färbung, die der kolloidale PbS-Nd. der Lsg. erteilt u. die zur colorimetr. Best. des Pb dient, wird stark beeinflußt bereits durch sehr geringe Mengen Cu (1 Teil in 100 Millionen), sowie durch Ag. Durch Einw. metall. Sn scheinen Spuren Cu aus einem W. entfernt zu werden, wenigstens gibt ein solches W. danach eine n. Rk. mit PbS. Auch *Moorwässer* stören diese Rk. infolge ihres Fe-Gehaltes, dessen Einw. zwar nicht so stark ist wie die des Cu, doch haben 0,01 mg Fe in 100000 noch eine wahrnehmbare Wrkg. Es muß deshalb bei der Best. eines Pb-

Gehaltes eines Trinkwassers stets eine bleifreie Probe desselben W. als Vergleichsprobe dienen. Außerdem ist bei dieser Best. wesentlich, daß die Säure u. der Säuregrad in der Vergleichprobe u. in der zu prüfenden Probe gleich sind. — Zur Best. von Pb im *Harn* empfiehlt Vf., den Harn (wenigstens 100 ccm) fast zum Kochen zu erhitzen, dann n. Na_2CO_3-Lsg. zuzusetzen, bis sich ein Nd. abscheidet (meist genügt 1 ccm auf 100 ccm); nach dem Absitzen gießt man vom Nd. ab, wäscht das Filter mit schwach sodaalkal. W. nach u. löst den Nd. in etwa 2 ccm Essigsäure B. P. u. 100 ccm h. W. Dazu gibt man 0,5 ccm Gelatineessigsäure + H_2S. Die entstandene Färbung ist an einer gleichbehandelten Vergleichsprobe zu messen. Bei der Gelegenheit fand Vf., daß Filtrierpapier Pb-haltig sein kann; 3 Proben enthielten 0,0078, 0,0106 u. 0,0095% Pb, Cu in den beiden letzten in Spuren. Wird nicht deutlich saurer, Pb in Spuren enthaltender Harn durch Filtrierpapier filtriert, so nimmt das Papier das meiste, wenn nicht das ganze Metall auf. Zur Best. von Pb in *Bier* u. *Cider* ist das Verf. nicht brauchbar. Verwendet man aber gefällten $CaCO_3$ statt Na_2CO_3, so ist der Nd. nur schwach gefärbt u. kann, wie oben angegeben, weiter geprüft werden. (Analyst 49. 124—28.) RÜHLE.

H. Imbert, R. Imbert und P. Pilgrain, *Die Schönbeinsche Reaktion in ihrer Anwendung auf den Mikronachweis des Cu-Ions.* (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 83 bis 86. — C. 1924. I. 1979.) BÖTTGER.

Paul Fleury, *Die Titration des Kupfers nach dem Sulfocyanverfahren und ihre Anwendung zur Bestimmung der Glucose.* (Vgl. FLEURY u. BOUTOT, Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 209; C. 1923. II. 485.) Erwiderung auf eine Polemik mit MAQUENNE (vgl. S. 451). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 230—35. Paris, Univ.) HABERLAND.

C. E. Barrs, *Die Bestimmung von Cadmium im Spianter und in Zinkerzen.* Bis ins Einzelne gehende Beschreibung der Methode unter Berücksichtigung der kleinsten Verunreinigungen der Ndd. Kleine Mengen bis 0,01 g lassen sich auf 2% genau bestimmen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 77—78.) DANNEEL.

J. R. Pound, *Bemerkungen zur Bestimmung des Wolframs in Erzen.* Vf. gibt eine Reihe von Hinweisen zur prakt. Ausführung der Best. des *W* nach dem Säureverf. in seiner ursprünglichen u. seiner modifizierten Form sowie nach dem Hg-Verf., die sich ihm aus seiner Laboratoriumstätigkeit ergeben haben. (Chem. News 126. 380—81. Australasien Inst. of Min. and Metall.) BÖTTGER.

Ph. Pascal, *Über ein industrielles Verfahren zur Bestimmung der leichten Legierungen des Aluminiums.* Es handelt sich einmal um die ganz besonders leichten Legierungen (*Elektron*, *Dow*) mit hohem (90% u. mehr) Gehalte an Mg, außerdem an Al u. Zn u. das andere Mal um die Legierungen mit *Cu*, *Zn*, *Mn*, *Ni*, *Pb* u. *Mg*, die aber überwiegend Al enthalten (*Duralumin*, *Aludur* u. a.). Das Cu wird darin am besten elektrolyt. bestimmt, Zn u. Al durch Zers. der Legierung mit 20%ig. NaOH, wobei ein Rückstand verbleibt von Cu, Mn, Fe, Si, Mg, Ca, während sich in Lsg. Al u. Zn befinden; die Trennung dieser beiden erfolgt in alkal. Lsg. durch Na_2S. Der Nd. des ZnS wird wie üblich behandelt u. das Zn schließlich als bas. Carbonat gefällt. Das Al wird, wenn es nicht aus der Differenz berechnet werden soll, nach STOCK (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 175 [1900]) in neutraler oder schwach saurer Lsg. durch ein Gemisch von KJ u. KJO_3 gefällt u. entweder der Nd. des $Al(OH)_3$ gewogen oder seine Menge durch Titration des abgeschiedenen Jods gemessen. Den Rückstand von der Behandlung mit NaOH löst man in Königswasser u. raucht den Rückstand dieser Lsg. mit H_2SO_4 ab. Man nimmt mit W. auf, oxydiert mit 15%ig. NH_4SO_4-Lsg., erwärmt auf 60° u. fällt Mn durch Zugabe von NH_3. Im Filtrate fällt man Mg wie üblich. — Bei den Legierungen mit hohem Mg-Gehalte ist das angegebene Verf. nicht anwendbar. Man bestimmt dann Zn, Al u. Mg, indem man 2 g der Legierung mit 20 ccm 50%ig. HNO_3 u. 10 ccm 50%ig. H_2SO_4

löst, oder benutzt die Lsg. von der elektrolyt. Fällung des Cu u. Pb. In beiden Fällen fällt man zunächst das Al mit NH_3, im Filtrate davon das Zn als ZnS u. im Filtrate hiervon das Mg wie üblich. — Die Best. des Mn ist von großer Wichtigkeit u. nach folgendem Verf. sehr schnell u. leicht auszuführen. Man löst 0,2 g der Legierung vom Typ Duraluminium, oder 2 g vom Typ Elektron in 20 ccm HNO_3 (D. 1,2) u. 0,5 ccm HF bei gelinder Wärme u. dampft ein, bis die nitrosen Dämpfe verschwunden sind. Dann kocht man auf, gibt sofort 10 ccm k. W. zu u. 20 ccm $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$-Lsg. u. 0,5 g $NH_4 \cdot SO_4$. In etwa 5 Min. ist die Rk. vollständig; man gibt dann 200 ccm k. W. zu u. titriert mit einer Lsg. von As_2O_3 (0,650 g u. 2 g $NaHCO_3$ in 1000 ccm), die gegen eine Manganosalzlsg. (1 ccm = 0,001 g Mn) eingestellt ist. Der Zusatz des HF hat den Zweck, die Zers. der Legierung zu erleichtern u. die Permangansäure vor der Zers. in Mn_2O_3 unter der Einw. des $NH_4 \cdot SO_4$ zu schützen. Die Best. von Si u. Fe erfolgt in der üblichen Art u. Weise. (Chimie et Industrie 9. 264—69.) RÜHLE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

P. Bourcet, *Nachweis von Glyceriden im Bienenwachs.* Vf. benutzt ein von DENIGÈS (Bord. **1896**) für den Nachweis von Methylglyoxal angegebenes Verf. zum vorliegenden Zweck in folgender Form: 2—3 g *Bienenwachs* wurden im sd. Wasserbade mit 10—15 ccm KOH-Lsg. in 1 Stde. unter häufigem Schütteln verseift, nach Verd. mit 15 ccm W. mit H_2SO_4 1:4 leicht angesäuert, 2 ccm Filtrat mit 20 ccm gesätt. Br-W. in sd. Wasserbade 20 Min. erhitzt, nötigenfalls bis zur völligen Entfernung von freien Br gekocht. 2 ccm der so erhaltenen Fl. werden mit 0,1 ccm alkoh. Lsg. von Codein 1:20 u. 5 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) 2 Min. im sd. Wasserbade erwärmt. Bei Ggw. von Glycerin tritt grünblaue Färbung auf. — An authent. gelbem Bienenwachs wurde die Rk., die einen Zusatz von 1% Glycerid leicht nachzuweisen gestattet, niemals erhalten, bei weißem Bienenwachs kann sie auftreten, weil die Bleichung häufig unter Zusatz von Talg erfolgt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 421.) SPIEGEL.

Paul Spehl, *Bestimmung der Glucose durch eine modifizierte Methode von Fontès und Thivolle.* Vf. verbessert das Verf. von FONTÈS u. THIVOLLE (C. r. soc. de biologie **84**. 669; C. **1921**. IV. 320) durch Anwendung eines Überschusses vom Kupferweinsäurereagens, eines Kontrollröhrchens ohne Glucose u. Kontrolle jeder Best. durch titrierte Lsg.; schließlich wird als Endpunkt statt der Entfärbung die langsame Rosafärbung empfohlen. (C. r. soc. de biologie **90**. 638—40.) SPIEGEL.

L. Grimbert und **G. Poirot**, *Nachweis von Urobilin in der Duodenalflüssigkeit.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **29**. 169—72. C. **1924**. I. 1839.) SPIEGEL.

Chambon, *Abänderung am Moreigneschen Ureometer.* Um die Ablesung zu erleichtern, ist über dem Röhrchen, das sich innerhalb des graduierten Teiles unterhalb des O Punktes befindet, noch eine 1—1,5 cm lange Graduierung in $^1/_{20}$ ccm vom O-Punkt an nach abwärts angebracht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **29**. 237 bis 38. Lyon, Hôtel-Dieu.) SPIEGEL.

René Fabre, *Über die Gegenwart einiger Arzneimittel im Harn und in den biologischen Flüssigkeiten, die fähig sind, die Bestimmung des Harnstoffs als Dixanthylharnstoff zu stören.* (Vgl. S. 336.) Es wird auf die Fehler hingewiesen, die nach Einnahme von *Antipyrin* u. *Veronal* durch deren Übergang in Harn u. biolog. Fll. u. ihre Fähigkeit zur B. von Xanthylverbb. entstehen können. Antipyrin kann aus dem Harn durch Zugabe von $^1/_{10}$ Vol. Tanretschem Reagens beseitigt werden. (Bull. de la soc. de chim. biol. **5**. 125—32. 1923; Ber. ges. Physiol. **22**. 428—29. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

F. B. Kingsbury, *Die Benzoatprobe für die Nierenfunktionsprüfung.* II. (I. vgl. KINGSBURY u. SWANSON, Arch. of internal med. **28**. 220; C. **1922**. II. 613.)

Die Probe wird besonders für Grenzfälle empfohlen. Zur Best. der gebildeten Hippursäure dient das Verf. von KINGSBURY u. SWANSON (Journ. Biol. Chem. **48**. 13; C. **1922**. II. 239). Es werden genaue Vorschriften für die Ausführung der Probe gegeben. (Arch. of internal med. **32**. 175—87. 1923. Minneapolis, Univ. of Minnesota med. school; Ber. ges. Physiol. **22**. 429—30. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

Siegfried Gräff, *Ein Verfahren zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration im Gewebe mit Indicatoren.* Wss. Lsgg. von Methylrot, Propylrot, Bromkresolpurpur, Neutralrot, Phenolrot, Kresolrot werden der Reihe nach auf Stückchen blutfreien Gewebes getropft. Schwankungsbreite von 3 Einheiten der ersten Dezimale von p_H. — So können die postmortale Säurebildung u. Änderungen nach Krankheiten beobachtet werden. (Klin. Wchschr. **3**. 451—52. Nügata.) MÜLLER.

Ludwig Lange und **Georg Heuer**, *Über eine einfache photochemische Serumreaktion.* Vff. benutzten den durch eine $AgNO_3$-Lsg. in einem Serum entstehenden Nd. zur Unterscheidung zwischen akt. u. inaktiviertem Serum. Die Stärke der $AgNO_3$Lsg. war 1 : 1000. Die Ablesung der Rk. kann bei stark positivem Ausfall schon nach 4—6 Stdn., am besten am nächstfolgenden Morgen erfolgen. Unter der Lichtwrkg. färbt sich die Fl. von bernsteingelb bis ockerbraun, aber nur die Ausfällung ist für die Bewertung der Rk. maßgebend. Die Klärung trat bei akt. Serum in höheren, bei inaktiviertem Serum in niederen Serumkonzz. auf, jedoch konnte ein infolge Alterns „inaktiv" gewordenes Serum nicht von einem akt. getrennt werden. Die Ag-Rk. wurde dann mit der Wa.-Rk. verglichen. Bei der Ag-Rk. handelt es sich nicht um eine für Syphilis spezif. Rk., jedoch wurde fast stets bei positiver, auch selbst bei fraglicher positiver Wa.-Rk. die Ag-Rk. positiv gefunden. (Dtsch. med. Wchschr. **50**. 35—37. 75—77. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) FRANK.

Marc Bridel, *Über die im Arzneibuch angegebene Identitätsreaktion für die Loganiaceenpräparate und über deren Bedeutung.* Für die Präparate aus Brechnuß u. Nux vomica schreibt das (französ.) Arzneibuch von 1908 eine Probe vor, beruhend auf Violettrotfärbung, die bei Erwärmen von 10 Tropfen Tinktur oder alkob. Extraktlsg. mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 eintritt. Sie beruht auf der Ggw. des Glucosids *Loganin* u. scheint bei den Samen der meisten Loganiaceenarten einzutreten. Nachdem aber ROSENTHALER (Schweiz. Apoth.-Ztg. **61**. 398; C. **1923**. III. 932) die Identität von Loganin u. dem *Meliatin* von Menyanthes trifoliata gezeigt hat, verliert die Rk. den Wert einer Identitätsrk. Sie tritt, wie Vf. zeigt, auch mit einer großen Zahl von Präparaten aus anderen Pflanzen in gleicher oder ähnlicher Weise ein, ganz scharf mit den Tinkturen aus Asafoetida, Eucalyptus, Polygala, Baldrian, weniger scharf mit denen aus Guajakharz, Opium, Quassia, schwach oder vorübergehend mit denen von Badian, Benzoe, Colondo, Digitalis, Gentiana u. Quillaya. — Da nach den Unterss. ROSENTHALERS das Loganin, wie es von DUNSTAN u. SHORT (Pharmaceutical Journ. [3] **14**. 1025 [1884]) beschrieben wurde, als Gemisch erkannt wurde, sollte das reine Glucosid besser als Meliatin bezeichnet werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **29**. 172—81.) SPIEGEL.

H. Angewandte Chemie.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

A. G. Smith, *Sicherheit beim Arbeiten mit Lösungsmitteln.* Vf. erörtert Fragen der Lagerung u. Verwendung flüchtiger Lösungsmm. in *Gummi*fabriken u. manchen andern Industrien. Insbesondere werden Maßnahmen besprochen, die das Arbeiten damit möglichst sicher, frei von Unfällen gestalten sollen. (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 714—16. 1923. Hartford [Conn.].) RÜHLE.

Kremer, *Arbeiterschutz in Beizereien.* Durch Zusatz von 3% Sparbeize von VOGEL gelingt es, B. von KW-stoffen, H_2S, AsH_3, SiH_4, PH_3 u. das Mitreißen von Säureteilchen durch den entstehenden H_2 ganz beträchtlich herabzusetzen, so daß die Arbeiter nur in geringem Maße unter dem Einfluß der Gase zu leiden haben. Daneben werden bis zu 30% Beizsäure erspart. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **28**. 32—34. Düsseldorf.) FRANCKENSTEIN.

V. Kohlschütter, *Die physikalisch-chemische Erforschung des Rauches als Grundlage seiner Bekämpfung und Verwertung.* Vortrag über die B., die opt., mechan. u. elektr. Eigenschaften des Rauches u. über die Bedeutung ihrer Erforschung für die Bekämpfung u. Verwertung des Rauches. (Metall u. Erz **20**. 345—53. 1923. Bern.) SAHMEN.

Chemische Werke vormals Auergesellschaft m. b. H., Komm.-Ges., Berlin, *Entfernung von Kohlenoxyd aus Atemluft* durch Verbrennung mittels Katalysatoren, 1. dad. gek., daß die Atemluft abwechselnd durch mehrere in abwechselnder Reihenfolge hintereinander geschaltete Schichten von Katalysatoren u. Trocknungsmittel hindurchgeführt wird. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1 mit mehreren in abwechselnder Reihenfolge hintereinander geschalteten Schichten von Katalysatoren u. Trocknungsmittel, dad. gek., daß die Schichten der Katalysatoren in der Richtung der Luftdurchführung geringe Stärke besitzen. — Das vorzeitige Unwirksamwerden der Katalysatoren durch die Feuchtigkeit der Atemluft wird vermieden. **D. R. P. 391630** Kl. 30i vom 17/6. 1922, ausg. 11/3. 1924.) KÜHLING.

Teodor Antweiler, Oberhausen (Rhld.) und **Wilhem Gundlach**, Duisburg-Meidrich, *Feuerschutzfarbe.* Aus in W. gel. Wasserglas u. mineral. Farb- u. Füllstoffen bestehende Feuerschutzfarbe, dad. gek., daß auf zwei Teile W. $^1/_4$ Teil Rüböl u. beliebige Mengen Schlemmkreide, Erd- oder Tonfarbe zugesetzt werden. Die Farbe dient als Innenanstrich für Barackenbauten, gewerbliche Räume u. Bühnen. (**D. R. P. 392258** Kl. 22g vom 23/2. 1922; ausg. 18/3. 1924.) SCHALL.

Harvey G. Elledge, Bethel Township, V. St. A., *Feuerlöschmittel*, bestehend aus Mischungen eines Alkalibicarbonats u. eines l. neutralen Calciumsalzes, besonders $NaHCO_3$ u. $CaCl_2$, welche in Ggw. von W. CO_2 entwickeln. (**A. PP. 1482367** u. **1482368** vom 28/12. 1922, ausg. 29/1. 1924.) KÜHLING.

Minimax Ges. m. b. H., Deutschland, *Erzeugung eines zum Löschen von Feuer dienenden Schaumes.* Auf konstante Temp. gehaltenes W. wird in einem Behälter auf einen bestimmten, konstanten Druck gebracht, z. B. mit Hilfe eines komprimierten Gases, durch welchen es dann in das die schaumerzeugenden chem. Substanzen enthaltende Reservoir gedrückt wird. — Dem W. können ebenfalls noch schaumerzeugende Mittel zugesetzt werden. (**F. P. 565650** vom 30/4. 1923, ausg. 31/1. 1924. D. Prior. 2/5. 1922.) OELKER.

III. Elektrotechnik.

—, *Normen für Schweißelektroden.* (Foundry **52**. Beilage Nr. 511 u. 512; Beilage Nr. 513 u. 514; 519 u. 520.) FRANCKENSTEIN.

Emil Baur, *Über den Stand der Frage der Brennstoffketten (Elektrizitätserzeugung direkt aus Kohle).* Die vom Vf. u. TREADWELL (vgl. D. R. P. 325783; **C. 1920. IV. 672**) erfundene Brennstoffkette wird beschrieben. Bestenfalls ist mit einem Wirkungsgrad von 60% zu rechnen. (Brennstoffchemie **2**. 145—147. 1923. Zürich.) FRANCKENSTEIN.

J. P. Scott, Toronto, Canada, *Wasserelektrolyse.* (**E. P. 210102** vom 25/7. 1922, ausg. 21/2. 1924. — **C. 1923. IV. 979.**) KAUSCH.

The Ammonia Casale Società Anonima, Lugano-Massagno, Schweiz, übert.

von: **Luigi Casale**, Rom, *Wasserelektrolysator.* (**Can. P. 234489** vom 11/8. 1922, ausg. 25/9. 1923. — C. **1924.** I. 1081.) KAUSCH.

John Pressly Scott, Toronto, Ontario, *Elektrolytische Zelle.* Die aus einer Anzahl zusammenwirkender Zelleneinheiten geschaffene elektrolyt. Zelle ist dad. gek., daß die Zelleneinheiten derart aus Teilen zusammengebaut sind, daß je zwei unter sich durch eine Querwand getrennte Kammern gebildet werden, wobei eine obere Kammer zum Sammeln u. Waschen der Gase dient u. in sich durch eine undurchdringliche Zwischenwand in ein Anoden- u. Kathodengasabteil geteilt wird, während der untere Teil als Elektrolytkammer durch ein poröses Diaphragma in ein Anoden- u. Kathodenabteil getrennt ist. Die Anoden- u. Kathodengasabteile sind mit den entsprechenden Elektrodenabteilen verbunden. (**Schwz. P. 102977** vom 24/7. 1922, ausg. 2/1. 1924.) KAUSCH.

Edgar Arthur Ashcroft, London, *Elektrolyse geschmolzener Salze.* (**Schwz. P. 102578** vom 17/2. 1923, ausg. 17/12. 1923. E. Prior. 18/2. 1922. — C. **1924.** I. 581.) KÜHLING.

Howard Ellis, Pearly S. Hart und **William G. Nunnelly**, New Florence, Mo., *Elektrolyt für Sammlerbatterien*, bestehend aus $^1/_3$ eines geeigneten Elektrolyten u. $^2/_3$ Oel. (**A. P. 1459659** vom 28/11. 1922, ausg. 19/6. 1923) KÜHLING.

Brodde Erik Fjalar Rhodin, V. St. A., *Elektrolytisches Trennverfahren.* Der die zu trennenden Metalle (Mg, K, Cl) in Form ihrer Chloride enthaltende, geschmolzene Elektrolyt wird in einem Gefäß, in dem zwischen zwei Elektroden ein durchbrochener, nichtleitender, die Anode enthaltender Zylinder angeordnet ist, elektrolysiert. Es sammelt sich dann innerhalb des Zylinders das entwickelte Cl_2 an, während in dem den Zylinder umschließenden Gefäß das elektrolyt. abgeschiedene Metall erscheint. (**F. P. 566381** vom 18/5. 1923, ausg. 13/2. 1924. A. Prior. 26/5. 1922) KAUSCH.

K. Katsumori, Kobe, Japan, *Porige Metallkörper.* (**E. P. 210369** vom 13/8. 1923, ausg. 21/2. 1924. — C. **1923.** II. 312.) KÜHLING.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Aus Wolfram mit einem Zusatz von Eisen bestehender Glühfaden für elektrische Glühlampen*, 1. gek. durch einen Eisengehalt von 0,1% u. 1%. — 2. Verf. zur Herst. eines Glühfadens nach Anspruch 1, dad. gek., daß als Ausgangsmaterial *W* mit einem Zusatz von höchstens 2% Fe benutzt u. der überschüssige Eisenzusatz in bekannter Weise durch Erhitzung ausgetrieben wird. — Die Fäden zerstäuben weniger als die bekannten Wolframfäden u. sind bruchfester als diese. **D. R. P. 391760** Kl. 21f vom 9/7. 1920, ausg. 8/3. 1924. A. Prior. 17/7. 1919.) KÜHLING.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Überzüge auf Glasoberflächen.* Herst. eines durchscheinenden Überzuges auf den Glocken von elektr. Lampen, dad. gek., daß eine Mischung aus Federweiß, Zinkoxyd, Na-Silicat u. W. aufgebracht u. nach dem Trocknen mit einer Schutzschicht, bestehend aus in Terpentin gel., dünnfl. Dammarlack bedeckt wird. Das Na-Silicat wird dem Mahlprod. aus Federweiß u. ZnO erst kurz vor oder nach Beendigung des Mahlens zugefügt. (**D. R. P. 391985** Kl. 22g vom 11/5. 1922; ausg. 14/3. 1924.) SCHALL.

Otto Oberlander, London, *Herstellung von Glühfäden.* Mischungen von Wolframoxyd, Uranoxyd, Thoriumoxyd u. gegebenenfals Borsäure werden reduziert, zu Barren gepreßt. gesintert u. zu Fäden ausgezogen. Der Gehalt an U u. Th erhöht die Zugfähigkeit des Metalls. (**Schwz. P. 102406** vom 29/4. 1922, ausg. 1/12. 1923 E. Prior. 20/5. 1921.) KÜHLING.

Rudolf Brunner, Rüschlikon, Schweiz, *Formieren von Metalldrähten für elektrische Glühlampen.* Die Drähte werden als Teile eines Stromkreises auf 2 Haspelstiften aufgewickelt, welche Teile weiterer Stromkreise bilden, u. dann in der Atm.

eines indifferenten Gases, besonders H_2, mittels elektr. durch die Haspelstifte u. die Drähte geleitete Ströme zunächst ausgeglüht u. geformt u. dann ausgeglüht u. gestreckt. Es werden mit Sicherheit immer gerade gestreckte Schenkellängen der Glühdrähte erhalten. (Schwz. P. 102410 vom 21/11. 1922, ausg. 1/12. 1923.) KÜ.

Wilhem Hagen, Soest i. W., *Sammlerbatterie mit gemeinsamer Füllkammer*, dad. gek., daß die einzelnen Zellen von der Füllkammer aus durch gleichartig geformte u. in die Zellen in solcher Lage endigende Füllrohre gefüllt werden, daß bei jeder beliebigen Lage der Sammlerbatterie ein Ausfließen von Säure durch die Füllrohre nicht stattfinden kann. (D. R. P. 391436 Kl. 21b vom 12/5. 1918, ausg. 7/3. 1924.) KÜHLING.

Neue Element-Werke, Gebr. Haß & Co., Berlin, und **Elektro-Industrie E.-G.**, Zürich, *Galvanisches Element in Plattenform*, 1. dad. gek., daß es aus einem profilierten festen Isolierrahmen mit eingepreßter Kohlenelektrode als Boden besteht, auf dessen Oberfläche die Zinkelektrode aufgelegt wird. — 2. Dad. gek., daß die Zinkelektrode durch einen besonderen Metalldeckel, insbesondere Zinkdeckel, welcher sich auf den Rahmenrand legt u. mit einer Entgasungsöffnung versehen ist, überdeckt ist. — Die Seitenkanten des Rahmens können so stark vorspringen, daß sie die Isolierung des Elements gegen den Batterieeinbau bilden. (D. R. P. 391983 Kl. 21b vom 1/6. 1921, ausg. 19/3. 1924.) KÜHLING.

Attilio Cellino, Frankreich, *Sammler und andere Batterien*. Eine feingepulverte Mischung von mit verd. Säure ausgezogener, gewaschener u. getrockneter Holzkohle, PbO, Pb_3O_4, Marmorpulver u. MnO_2 wird zwischen einer als positive Elektrode dienenden Bleiplatte u. einer als negative Elektrode wirkenden Platte angeordnet, welche ebenfalls aus Pb oder einem anderen Metall, wie Al, Zn u. dgl. besteht u. im letzteren Fall einer Vorbehandlung mit einer wss. Lsg. unterzogen worden ist, welche KCN, $AgNO_3$, Na_2CO_3 u. $Zn(CN)_2$ enthält. Zwecks Herst. eines Sammlers preßt man die M. besser in ein Gerüst aus Pb oder einer Legierung aus Pb u. Sb ein. Als Elektrolyt dient verd. H_2SO_4, die, falls Sammler hergestellt werden sollen, mit Glyzerin, $HgSO_4$ u. Na-Phosphat vermischt wird. (F. P. 565946 vom 8/5. 1923, ausg. 7/2. 1924.) KÜHLING.

Paul Lewino, Hamburg, *Füllen von Trockenbatterien*, insbesondere für Taschenlampen, dad. gek., daß die mit Bodenöffnungen versehenen, zu einer Batterie vereinigten Elemente zunächst getaucht u. erst dann mit den Polverbb., z. B. durch Aufsetzen eines Kontaktdeckels, versehen werden. — Es wird die Entstehung von Kurzschluß während des Tauchens u. die dadurch bewirkte Selbstentladung der Batterie vermieden. (D. R. P. 391551 Kl. 21b vom 2/2. 1922, ausg. 10/3. 1924.) KÜ.

Willoughby Statham Smith, England, *Wiedererhitzen von Metallen*. Metalldrähte oder -bänder aus Fe oder anderen Metallen, welche die Induktionswrkg. eines elektr. Leiters beeinflussen sollen, werden wiedererhitzt, indem sie auf ein Rohr aus feuerfestem Stoff gewickelt werden, durch welches der Leiter geführt ist, und indem ein Wechselstrom von hoher Frequenz durch sie geleitet wird. (F. P. 565451 vom 24/4. 1923, aug. 28/1. 1924. E. Prior. 25/4. 1922.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

F. A. Mason, *Über die biologischen Verhältnisse einer mangelhaften Abwasserabfuhr in einer Brauerei*. In der Nähe der aufgedeckten Abzugskanäle 10 Minuten lang aufgestellte Petrischalen, enthaltend einerseits Agar mit Hefenautolysat, andererseits Würzegelatine, zeitigten folgendes Ergebnis: *Penicillium expansum*, *Penicillium brevicaule*, *Aspergillus glaucus* u. *flavus*, *Mucor racemosus* u. *mucedo*. *Oidium* u. *Monilia* waren ziemlich häufig vertreten. Ferner wurden gefunden Kultur- u. wilde Hefen, unter letzteren *Ellipsodeus-*, *Pastorianus-* u. *Apiculatustypen*. Das beim Aufdecken der Kanäle aufgeworfene Erdreich enthielt *Mucor*

spinescens, *M. circinelloides*, *Rhizopus nigricans* u. *Trichothecium roseum*. (Bull. Nr. 7. Bureau of Bio-Technology 215. 1922; Wchschr. f. Brauerei **41**. 34—35. Ref. W.) RAMMSTEDT.

Alfons Gersbach, *Über die Prüfung der Chlorierungsanlage des Frankfurter Hallenschwimmbades*. Vf. empfiehlt als zweckmäßigste Prüfungsmethode für mit Chlorierungsanlagen arbeitende Schwimmbäder die Best. des Indoltiters. (Gesundheitsingenieur **47**. 57—59. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

W. Olszewski und **H. Köhler**, *Der Nachweis des Bacterium coli im Trinkwasser*. IV. Mitteilung. (III. vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **59**. 312; C. **1923**. IV. 910 u. vgl. auch S. 370.) Wegen der Kostspieligkeit von Witteschem Pepton wurde die Verwendbarkeit von Hefepepton „Pepkam" u. Hefeextrakt u. von Pepton „Knoll" für den in der III. Mitteilung empfohlenen Nährboden geprüft, bei Anwendung des Hefepeptons hierbei auch statt Fleischextrakts Hefeextrakt verwendet. Die Gärverss. fielen am besten mit Wittepepton aus, Pepton Knoll ist auch verwendbar, während die Hefenährböden nicht ganz eindeutige Ergebnisse lieferten. Für Indolnachweis war nur das erste brauchbar. — Mit dem Gaßnerschen Dreifarbennährboden wurden eingehende Verss. angestellt. Schwierigkeiten machte dabei die Schwerlöslichkeit des Metachromgelbs. Es wurde deshalb versucht, mit weniger von diesem Farbstoff auszukommen, u. ein *flüssiger Dreifarbennährboden* in folgender Weise hergestellt: 25 g Fleischextrakt, 50 g Pepton u. 25 g NaCl, in 350 ccm W. durch 1std. Kochen gel., mit n. Sodalsg. neutralisiert (Lackmus) u. mit weiteren 3,5 ccm Sodalsg. versetzt, auf 40° abgekühlt, werden mit 1 g Pepsin, 5 ccm Chlf. u. 1 ccm HCl durchgeschüttelt u. unter häufigem Umschwenken 36 Stdn. bei 37° angedaut, durch ein angefeuchtetes doppeltes Faltenfilter filtriert u. sterilisiert (Lsg. I.). Zu 400 ccm gesätt. filtrierter Metachromgelblsg. werden 250 ccm Wasserblaulsg., in der 100 g Trauben- oder Milchzucker u. 25 g NaCl durch 10 Min. langes Kochen gel. sind, gegeben (Lsg. II.). Für den Gebrauch werden beide Lsgg. gemischt. Gute Resultate gab dieser Nährboden mit Milchzucker, doch muß 24 Stdn. gegen 18 Stdn. beim fl. Galle-Lackmusnährboden bebrütet werden werden u. sind Farbenumschlag u. Gasbildung etwas schwerer erkennbar. Der Nährboden mit Traubenzucker gibt auch oft erst nach 24 Stdn. klare Ergebnisse, es werden damit außer typ. Colibakterien auch Paracoli, Bact. punctatum u. ähnliche Formen ermittelt, so daß Anfertigung von Ausstrichen (am besten auf Endoagar mit Gallensalz) u. weitere eingehende Differenzierung der Kolonien erforderlich sind. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **61**. 6—10. Dresden, Wasserwerke.) SPIEGEL.

A. L. Benoit, Oisterwijk, Holland, *Reinigen von Flüssigkeiten*. Die zu reinigenden Fll. werden durch an der Luft getrocknete, gröbere Chromlederabfälle filtriert. Soll *Trinkwasser* auf diese Weise gereinigt werden, so werden die Abfälle erst mit W., CH_3COOH oder anderen Chemikalien behandelt. Auch kann man die Abfälle gemeinsam mit einem anderen Entfärbungsmittel verwenden u. durch Extraktion mit W. oder Behandeln mit Chemikalien regenerieren. (E. P. **210480** vom 3/10. 1922, ausg. 28/2. 1924.) KAUSCH.

Karl Schnetzer, Außig-Obersedlitz a. E., *Verhütung von Kesselsteinansatz in Dampfkesseln, Verdampfapparaten, Vorwärmern u. dgl.* (Schwz. P. **100201** vom 4/11. 1921, ausg. 16/7. 1923. D. Priorr. 29/1. u. 27/10. 1921. — C. **1922**. II. 1073.) OE.

Thomas Rigby, England, *Abwasserschlamm*. (F. P. **565509** vom 25/4. 1923, ausg. 29/1. 1924. — C. **1923**. IV. 284.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

P. Firmin, *Vergleich zwischen den verschiedenen Verfahren der unmittelbaren*

Synthese des Ammoniaks. I. *Das Habersche Verfahren.* (Vgl. S. 1990.) Es wird die Beschreibung des in Oppau benutzten Verf. beendet u. die Beschreibung des in Merseburg verwendeten begonnen, das sich übrigens nur in einigen kleinen Einzelheiten von jenem unterscheidet. (Ind. chimique 11. 51—54.) RÜHLE.

F. Häusser, *Die technische Synthese der Salpetersäure vermittelst Gasexplosionen.* Vf. entwickelt zunächst rechnerisch die theoret. Grundlagen des Verf. u. bespricht dann die Entw. des Verf. selbst, das er dabei vergleicht mit dem umständlichen Cyanamidverf., mit der Synthese von NH_3 unter hohem Drucke u. dem zusammengesetzten App. des Lichtbogenverf. Vf. beschreibt die im Laboratorium angestellten Verss. u. das Arbeiten mit einer Versuchsanlage größeren Umfanges. Die Möglichkeiten für die weitere Entw. des Verf. werden dargelegt, u. die Vereinfachung für den App. zur Absorption der verd. nitrosen Gase mittels Druck wird gezeigt. Als Anhang gibt Vf. die Berechnung der Maße für eine Adsorptionsanlage nach BODENSTEINS Unterss. über die Geschwindigkeit der B. von NO_2. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. R. 253—59. 1922. Dortmund-Eving. Sep. v. Vf.) RÜHLE.

Harald Pedersen, Trondhjem, *Niederschlagen von Schwefel aus solchen enthaltenden Gasen.* Die Gase werden bei einer Temp., die etwas über dem F. des S liegt, zentrifugiert. (**N. P. 37105** vom 30/10. 1920, ausg. 9/4. 1923.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Ges., Frankfurt a. M., *Schwefelbrenner.* In dem Schwefelverbrennungsapp. wird die von dem verbrennenden S entwickelte Hitze zum Schmelzen des den Brennern zuzuführenden S benutzt. Es sind zwei mit Drosselklappen versehene Auslaßöffnungen vorgesehen, von denen die eine nach einem Kanal unter dem S-Schmelzkessel, die andere nach einer Kammer führt, durch die die h. Gase entweichen. (**E. P. 210734** vom 26/9. 1923, Auszug veröff. 26/3. 1924. Prior. 31/1. 1923.) KAUSCH.

Keneth Bingham Quinan, Sommerset West, Kapkolonien, *Schwefelsäure.* (**N. P. 37104** vom 12/4. 1919, ausg. 9/4. 1923. E. Prior. 17/5. 1918. — C. **1923.** IV. 712.) KAUSCH.

Theodor Schmiedel, Nürnberg-Doos und **Hans Klencke**, Frankfurt a. M., *Schwefelsäure.* (**Oe. P. 95312** vom 3/4. 1922, ausg. 27/12. 1923. D. Prior. 18/5. 1921. Zus. zu Oe. P. **93553**; C. **1923.** IV. **852.** — C. **1924.** I. 1846.) KAUSCH.

Great Western Electro Chemical Company, San Francisco, Calif., übert. von: **Ludwig Rosenstein**, *Salzsäure.* Man läßt Cl_2 durch eine erhitzte Kohlenmasse strömen u. führt so viel W. ein, als zur Absorption der Reaktionswärme erforderlich ist. (**A. P. 1485816** vom 1/8. 1921, ausg. 4/3. 1924.) KAUSCH.

Giacomo Fauser, Novare, Italien, *Synthetisches Ammoniak.* (**Schwz. P. 102751** vom 13/4. 1922, ausg. 2/1. 1924. It. Priorr. 23/4 1921 u. 13/1. 1922. — C. **1923.** IV. 360.) KAUSCH.

Henkel & Cie. und **Walter Weber**, Düsseldorf-Holthausen, *Verarbeitung von Chlorammonium enthaltenden Laugen in eisernen Apparaten.* (**Schwz. P. 102752** vom 27/2. 1923, ausg. 17/12. 1923. D. Prior. 4/4. 1922. — C. **1924.** I. 823.) KAU.

Henkel & Cie. und **Walter Weber**, Düsseldorf-Holthausen, *Verarbeitung von Chlorammonium enthaltenden Laugen in eisernen Apparaten.* (**Schwz. P. 102753** vom 27/2. 1923, ausg. 1/12. 1923. D. Priorr. 22/4. u. 15/11. 1922. — C. **1924.** I. 1847.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Christiania, übert. von: **Olaf Jensen**, Notodden, Norwegen, *Elektrische Stickstoffoxydation.* (**A. P. 1481907** vom 10/1. 1922, ausg. 29/1. 1924. — C. **1923.** II. 621.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Christiania, *Oxydation des Luftstickstoffs.* (**Schwz. P. 102978** vom 6/2. 1923, ausg. 2/1. 1924. N. Prior. 17/2. 1922. — C. **1924.** I. 371.) KAUSCH.

United States Processes, Inc., New York, übert. von: **William E. Stokes**, Rockville Center, N. Y., *Vanadiumgewinnung.* Man führt das Ausgangsmaterial in eine in k. W. l., in h. W. ziemlich unl. Vd-Verb. über u. erhitzt die Lsg. zwecks Ausfällung der Vd-Verb. (**A. P. 1482276** vom 8/2. 1921, ausg. 29/1. 1924.) Kausch.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Hochaktive Kohle.* (**Schwz. P. 102537** vom 28/2. 1923, ausg. 1/12. 1923. D. Prior. 22/3. 1922. — **C. 1924.** I. 372.) Kausch.

Electric Furnace Products Company, Limited, Toronto, Canada, *Calciumcarbid.* Aus kohlenstoffhaltigem Material u. Kalk hergestellte Formsteine werden beim kontinuierlichen Hindurchführen durch einen Tunnelofen verkokt, ehe sie in den Carbidofen gelangen. (**N. P. 37103** vom 21/5. 1917, ausg. 9/4. 1923. A. Prior. 10/4. 1916.) Kausch.

The Nitrogen Corporation, Providence, Rhode Island, V. St. A., *Wasserstoff.* (**N. P. 37107** vom 21/5. 1921, ausg. 9/4. 1923. A. Prior. 25/5. 1920. — **C. 1923.** IV. 852. [Schwed. P. 53527.]) Kausch.

American Potash Corporation, Virginia, übert. von: **H. Williams Charlton**, New York, *Überführung von Schlamm in Pulver.* Von der Behandlung von Grünsand mit Kalk herrührender Schlamm wird mit CaO gemischt, wodurch eine krümelige M. entsteht. (**A. P. 1397078** vom 26/4. 1920, ausg. 15/11. 1921.) Kausch.

C. Sundstrom und **G. N. Tirziev**, Syracuse, New York, *Natriumcarbonat.* (**E. P. 210628** vom 6/2. 1923, ausg. 28/2. 1924. — **C. 1924.** I. 824.) Kausch.

Charles M. Brown, Toronto, Kanada, *Lösliche Kalium- und Aluminiumverbindungen aus Silicaten.* Die feingemahlenen Silicate werden im Drehrohrofen der Einw. eines im Gegenstrom zugeführten Gemisches von HF- u. SO_2-Gas, sowie Luft u. Wasserdampf ausgesetzt u. dann mit W. ausgelaugt, wobei K_2SO_4 u. $Al_2(SO_4)_3$ gel. werden. Die den Ofen verlassenden Gase werden mit W. gewaschen, um die unverbrauchten Säuren wiederzugewinnen. (**Can. P. 233594** vom 23/2. 1921, ausg. 14/8. 1923.) Kühling.

Jacques Sigrist, Bellegarde, Frankreich, *Aluminiumnitrid.* (**Schwz. P. 102272** vom 10/11. 1922, ausg. 1/12. 1923. F. Prior. 14/11. 1921. — **C. 1923.** II. 239.) Kausch.

Jacques Antoine Thibault, Paris, *Herstellung von Metalloxyden, insbesondere Bleioxyd.* (**A. P. 1482327** vom 5/1. 1920, ausg. 29/1. 1924. — **C. 1922.** IV. 30.) Ka.

Philip Alexander Mackay, London, *Bleisulfat.* (**A. P. 1485794** vom 28/9. 1920, ausg. 4/3. 1924. — **C. 1921.** II. 633.) Kausch.

Ernst Schlumberger, Berlin-Lichterfelde, *Herstellung synthetischer Edelsteine*, 1. gek. durch Anwendung von unten nach oben brennender Flammen. — 2. dad. gek., daß der Transport des feinstverteilten Materials entgegen der Richtung der Schwerkraft durch die Brenngase geschieht. (**D. R. P. 390797** Kl. 12m vom 4/2. 1923, ausg. 29/2. 1924.) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

W. Funk, *Fortschritte der Keramik.* (Chem.-Ztg. **47.** 673—80. 701—2. 718—19. 734—36. Meißen.) Pflücke.

Edward E. Urban, *Ein Beitrag zu: Die Herstellung von Porzellan für elektrotechnische Isolation.* Hinweis auf bemerkenswerte Arbeiten F. H. Riddles. Im besonderen wird auf den *Speckstein* als Zuschlag verwiesen. (Keram. Rdsch. **31.** 353—54. Berlin.) Wecke.

A. Bigot, *Kaoline, Tone usw. Kolloidale Plastizität. Sol- und Gelerscheinungen.* (Vgl. Céramique **26.** 194; **C. 1923.** IV. 582.) Vf. hat auf Schlicker, der aus unter Wasser fein zerriebenen u. dann gesiebten Kaolinen, Tonen, leichten Kieselerden, Bauxiten, Ockererden u. Schiefer hergestellt war, einige Tropfen von Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4), Basen (NH_3, NaOH, KOH) oder Salzlsgg. (NH_4Cl, NaCl, $CaCl_2$,

$(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3, Na- oder K-Silicat) einwirken lassen u. den Schlicker dadurch entweder in ein Gel oder in ein Sol übergeführt. Er stellt die Ergebnisse, die er an Gesteinen von verschiedenen (ausschließlich französ. u. algerischen) Fundorten erhalten hat, in einer Tabelle zusammen, wegen deren auf die Abhandlung verwiesen werden muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 88—90.) BÖTTGER.

Haegermann, *Zum Artikel: „Ein Vorschlag zur Kohlenersparnis und zur Herstellung von Zement."* (Vgl. NATHO, S. 1704.) Die Ausführungen NATHOS werden krit. besprochen u. als unzutreffend zurückgewiesen. (Zement **13**. 47—48. Karlshorst.) RÜHLE.

Haegermann, *„Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Schlacken und Klinker auf Erhärtung und Sulfatbeständigkeit des Hochofenzementes"*. Vf. weist nach, daß das Urteil GRÜNS (S. 1579) über ein ungünstiges Verh. von Portlandzement im Vergleich zu Hochofenzement sich nur aus der unzulänglichen Auswahl der Versuchsstoffe ergibt, auch im Widerspruch zu den bisherigen eigenen Arbeiten GRÜNS u. denen von GUTTMANN, RODT, PAASOW, BURCHARTZ u. a. steht. (Zement **13**. 2—3. 88.) WECKE.

R. Grün, *Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Schlacken und Klinker auf Erhärtung und Sulfatbeständigkeit der Hochofenzemente.* Die Beanstandung HAEGERMANNS (vgl. vorst. Ref.), daß zu den Unterss. des Vf. nur Portlandzemente mit niedrigen Festigkeiten verwendet seien, ist hinfällig, da auch solche Zemente häufig viel sulfatbeständiger sind, als hohe Druckzahlen aufweisende Erzeugnisse. (Zement **13**. 66—67. Düsseldorf.) WECKE.

Rud. Grimm, *Siccofixzemente.* Bericht über die Eignung der aus Portlandzement u. Hochofenzement unter fabrikmäßigem Zusatz von Siccofix hergestellten Siccofixzemente für die Praxis u. über die in dieser Richtung angestellten Verss. (Zement **12**. 301—2. 311—13. 1923. Göschwitz.) WECKE.

E. A. Coad-Pryor, *Bemerkung über die Wirkung von Kaliumcarbonat auf Bleiglas.* Aus Anlaß der Arbeit von DROOP RICHMOND (Analyst **48**. 260; C. **1923**. IV. 582) erörtert Vf. die Schwierigkeiten, ein kurzes Prüfungsverf. auszuarbeiten zur Feststellung der Eignung eines Glases zu bestimmten Zwecken u. überhaupt seiner Güte im allgemeinen, u. die Anforderungen, die an eine solche, leicht u. schnell auszuführende u. doch dabei zuverlässige Probe zu stellen sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. T. 27—28.) RÜHLE.

J. A. Muller und **E. Peytral**, *Über die Bestimmung des Hydratwassers, des Konstitutionswassers und des Kohlensäureanhydrids in hydraulischem Mörtel.* Gewöhnlich wird nur der Glühverlust bestimmt, der die Summe der drei Teile ist. Hydratwasser kann durch Erhitzen auf 185—190° bis zum konstanten Gewicht bestimmt werden; Konstitutionswasser, indem man langsam auf Rotglut erhitzt, so ca. $^1/_4$ Stde. hält u. vom Resultat das vorher bestimmte Hydratwasser abzieht. CO_2 wird durch HCl ausgetrieben u. das Vol. gemessen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 220—25.) MORTENSEN.

Léon Ernest Bourdean, Ivry, Seine, *Feuerfestes Schleifmittel.* (D. R. P. **391919** Kl. 80b vom 27/4. 1922, ausg. 13/3. 1924. F. Prior. 30/4. 1921. — C. **1924**. I. 91.) KÜHLING.

Alexander L. Duval d'Adrian, Washington, *Herstellung von Glas.* Zwecks Vermeidung der Grünfärbung von Gläsern durch eisenhaltige Rohstoffe wird dem Ansatz ein Chlorid, vorzugsweise $CaCl_2$, aber auch NH_4Cl oder $KClO_3$ o. dgl. zugefügt, welches das Fe in $FeCl_3$ verwandelt, das sich zum Teil verflüchtigt u. soweit es im Glase bleibt, letzteres nicht färbt (A. P. **1482389** vom 10/2. 1921, ausg. 5/2. 1924.) KÜHLING.

Libbey Glass Company, V. St. A., *Glasherstellung.* Ein Schmelzofen ist durch einen am Boden angeordneten Kanal mit einer Reinigungskammer u. diese durch einen Überlauf mit einer oder mehreren Kammern verbunden, aus denen das Glas ausgehoben wird. Der Boden dieser Kammer liegt höher als der (gemeinschaftliche) Boden des Schmelz- u. Reinigungsraumes. Der Arbeitsgang wird so geleitet, daß die Glasmasse sich in der Reinigungskammer unter die Temp. abkühlt, mit der sie ausgehoben wird, u. in breiförmigem Zustand in die in der Aushebekammer befindliche, durch geeignete Vorr. nacherhitzte fl. M. tritt, mit welcher sie sich deshalb allmählich u. ohne Strömung vermischt. (**F. P. 565795** vom 4/5. 1923, ausg. 4/2. 1924.) Kühling.

N. V. Glasfabriek „Leerdam" vorheen Jeekel, Mijnssen & Co., Leerdam, und **Cornelis Johannes van Nieuwenburg**, Delft, *Glasgegenstände.* (Dän. P. **32167** vom 8/11. 1922, ausg. 15/8. 1923. — C. **1924**. I. 92.) Kühling.

British Thomson-Houston Company, Limited, London, und **General Electric Company**, Schenectady, V. St. A., *Bearbeitung von Quarz.* Zwecks Herst. von opt. einheitlichem Quarzglas, welches zu Röhren, Linsen u. dgl. verarbeitet werden soll, wird krystallisierter Quarz in mineralfreien Kohlegefäßen unter Evakuieren geschmolzen, die Schmelze durch die passend gestaltete Öffnung eines Graphitbehälters gepreßt u. die Oberflächenteile der erhaltenen Stäbe o. dgl., welche, vielleicht infolge von Kohlenstoffaufnahme oder teilweiser Red. der SiO_2 zu SiO von den tiefer liegenden Teilen opt. verschieden sind, mechan. oder durch Behandeln mit HF entfernt. (**E. P. 210707** vom 25/9. 1923, ausg. 28/2. 1924.) Kühling.

Marcel Bacchiolelli, Saint-Ouen, und **André Meifred-Devals**, Paris. *Herstellung von porzellanähnlichen Massen aus Basalt o. dgl.* Ref. nach F. P. 549833 vgl. C. **1923**. IV. 98. Dort ist verschentlich angegeben, daß das Brenngut in der Form geschmolzen wird. Das Schmelzen muß im Gegenteil vermieden u. nur bis zum Sintern erhitzt werden. (**D. R. P. 392007** Kl. 80b vom 11/1. 1922, ausg. 14/3. 1924.) Kühling.

Pittsburgh Plate Glass Company, Pennsylvanien, übert. von **Cl. E. Fulton**, Tarentum, Pa., *Steingut.* Man behandelt ein tonhaltiges Material mit einem Alkalihydroxyd, einem l. Alkalisilicat u. einem Entflockungsmittel. (**A. P. 1398014** vom 7/6. 1919, ausg. 22/11. 1921.) Kausch.

Daniel Armbruster, Frankreich, *Künstlicher Marmor.* Gebrannter Magnesit, $MgCl_2$-Lauge, reiner Sand, Holzmehl oder ein anderes dem Verwendungszweck angepaßtes Füllmittel u. eine Grundfarbe werden innig gemischt, in Formen gegossen u. nach dem Abbinden geglättet. (**F. P. 565709** vom 2/5. 1923, ausg. 2/2. 1924.) Kühling.

Thomas Rigby, England, *Zement.* Ein Brei der Rohstoffe der Zementherst. wird durch einen raschen Strom h. Gase verflüchtigt, getrocknet u. in den Ofen geführt, in dem sie zu Zement gebrannt werden. Die Gase werden ganz oder teilweise dem Drehrohrofen entnommen, der zum Brennen des Zements dient, gegebenenfalls kann ein Teil von ihnen aus der h. Luft bestehen, mit denen der gebrannte Zement abgekühlt wird. Um das Festsetzen von Teilen der verflüchtigten Mischung in den gebogenen Teilen der Leitungen zu verhüten, werden diese mechanisch bearbeitet. Erforderlicher Heizdampf kann der Maschine entnommen werden, die zum Antrieb der Vorr. dient. (**F. P. 565924** vom 11/12. 1922, ausg. 7/2. 1924. E. Priorr. 19/12. 1921, 3/5. u. 16/9. 1922.) Kühling.

Lucien Durr, Schweiz, *Herstellung eines hydraulischen Zementes mit den Eigenschaften des Portlandzementes.* (**F. P. 565789** vom 4/5. 1923, ausg. 4/2. 1924. Schwz. Prior. 18/5. 1922. — C. **1924**. I. 1582.) Oelker.

Richard Grün, Düsseldorf, *Veränderung der Eigenschaften von Portlandzement,*

dad. gek., daß beim Vermahlen desselben dem Mahlgut Kieselgur, Gips u. dgl. in verhältnismäßig geringen Prozentsätzen zugegeben wird, welche Trägerstoffe vor dem Zusatz mit Na_2CO_3-Lsg. oder anderen verändernd wirkenden Salzen getränkt u. dann getrocknet oder mit den Salzen zusammengeschmolzen wurden. — Es wird eine gleichmäßige, feinste Verteilung des Salzes in der ganzen Zementmenge erzielt, wodurch in bekannter Weise die Abbindezeit, die Festigkeitseigenschaften usw. verändert werden. (D. R. P. **393394** Kl. 80b vom 18/8. 1921, ausg. 1/4. 1924.) OELKER.

A. Petelot, Nancy, *Zementartige Massen.* (E. P. **210760** vom 22/1. 1924, Auszug veröff. 26/3. 1924. Prior. 31/1. 1923. — C. **1924.** I. 586.) KÜHLING.

Sparlager G. m. b. H., Berlin, und **Marburg Brothers Inc.**, New York, übert. von: **Carl Schmidt**, Berlin-Tegel, *Lagermasse*, bestehend aus einem Magnesiazement, der durch Vermischen von Magnesia usta mit $MgCl_2$-Lauge u. mit Öl getränktem Holzbrei erhalten wird. (A. P. **1482414** vom 20/4. 1921, ausg. 5/2. 1924.) KÜHLING.

Asahi Glass Co. Ltd., Japan, *Kolloides Magnesiumsilicat.* Um kolloides Magnesiumsilicat zu trocknen, ohne daß es seine kolloiden Eigenschaften u. damit seinen Wert als Pflanzenwuchs begünstigendes Reizmittel verliert, wird es unter Zusatz von Schutzkolloiden tier. oder pflanzlicher Herkunft entwässert. (F. P. **566025** vom 11/5. 1923, ausg. 8/2. 1924.) KÜHLING.

W. L. H. Roberts, Rochester, Kent, *Kalk.* Man erhitzt ein Gemisch von Kalkstein oder Kreide mit einem Brennstoff auf 2000—2200° F, läßt das erhaltene Prod. durch W. hindurchgehen, bringt es in einen Schuppen u. schichtet es in Haufen auf. (E. P. **210153** vom 25/10. 1922, ausg. 21/2. 1924.) KAUSCH.

Anton Schretter, Mittenwald (Bayern), *Feuerfester, mit einer Wasserglaslösung getränkter Holzziegel.* (Oe. P. **94366** vom 16/1. 1922, ausg. 25/9. 1923. — C. **1923.** II. 241 [D. R. P. 361457].) SCHOTTLÄNDER.

Bernard F. Erdahl, Duluth, V. St. A., *Wasserdichter Mörtel.* (Can. P. **233435** vom 5/1. 1922, ausg. 14/8. 1923. — C. **1922.** IV. 306.) KÜHLING.

Compagnie Générale du Basalte C. G. B., Frankreich, *Beförderung der freiwilligen Entglasung geschmolzenen Basalts und anderer Silicatschmelzen.* Schmelzflüsse von Basalt u. anderen Silicaten entglasen beim Erstarren häufig nur teilweis, so daß nicht einheitliche MM. entstehen. Dieser Übelstand wird behoben, wenn der Schmelze unmittelbar nach dem Gießen gepulverter Basalt o. dgl., gegebenenfalls unter weiterem Zusatz von CaO, MgO o. dgl. unter Rühren zugefügt wird. (F. P. **565616** vom 28/4. 1923, ausg. 31/1. 1924.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Lucien Maugé, *Der Kreislauf des Kohlenstoffs und die Kohlensäuredüngung.* Zusammenfassende Betrachtung der Bedeutung des *C* u. des CO_2 in der anorgan. u. organ. Welt. (Ind. chimique **11.** 56—58.) RÜHLE.

J. E. Greaves, E. G. Carter und Yeppa Lund, *Einfluß von Salzen auf die Stickstoffbindung im Boden.* (Vgl. GREAVES, CARTER u. GOLDTHORPE, Journ. Agricult. Research **16.** 107; C. **1921.** I. 63.) Für die N-Bindung ist die Giftigkeit der Nitrate, Chloride, Sulfate u. Carbonate vom Anion, nicht vom Kation abhängig u. im allgemeinen geringer als für die NH_3- u. Nitratbildung. Von Na-Salzen schädigte keines bei 460 Teilen auf 1000000 Teile Boden, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$ u. $CaCO_3$ bei 400 Teilen, $MgCl_2$ u. $MgSO_4$ bei 234, $MnCO_3$ bei 550 u. $FeCl_3$ bei 372 nicht. Tox. wirkten in der angegebenen Reihenfolge $MgCO_3$, $Mg(NO_3)_2$, K_2CO_3, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, KCl, K_2SO_4, KNO_3, $MnSO_4$. Stimulierend wirkten in keiner geprüften Konz. KCl, K_2CO_3, $MnCO_3$ u. $Fe_2(SO_4)_3$, die anderen in der Reihenfolge $Ca(NO_3)_2$, Na_2CO_3, K_2SO_4, Na_2SO_4, $FeCl_3$, $CaCO_3$,

NaCl, $NaNO_3$, $MnSO_4$, $CaSO_4$, $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MgSO_4$, KNO_3, $CaCl_2$. Gegen die gewöhnlichen Bodenalkalien sind die N-bindenden Mikroorganismen widerstandsfähiger als NH_3- u. Nitratbildner u. die meisten höheren Pflanzen. (Soil science **13**. 481—99. 1922; Ber. ges. Physiol. **22**. 222. Ref. Dörries.) Spiegel.

A. Lebediantzeff, *Zunahme der Fruchtbarkeit durch die Austrocknung des Bodens an der Luft unter natürlichen Bedingungen.* (Vgl. S. 2394.) Auch auf natürlichem Wege trocken gewordene Erdschollen erwiesen sich feucht gebliebenen von demselben Ackerstück überlegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1091 bis 1092.) Spiegel.

R. Ganssen (Gans), *Bestehen Beziehungen zwischen dem durch Salzsäure zersetzlichen tonerde-silicatischen Kolloid-Anteil der Böden und deren Fruchtbarkeit und Düngebedürftigkeit.* (Vgl. auch S. 953.) Widerlegung der von Tacke u. Arnd (vgl. Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **13**. 6; C. **1923**. III. 697) gemachten Einwände gegen die Theorie des Vf. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **14**. 55—72.) Berju.

Johannes Wille, *Tetrafin 21, ein neues Mittel zur Bekämpfung von Haus- und Speicherschädlingen, insbesondere vom Reiskäfer.* Tetrafin 21 (Herst. Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen) ergab bei einfachster Handhabung (Ausgießen der abgemessenen Menge in Schüsseln) u. bei fehlender Feuers- u. Explosionsgefahr in abdichtbaren Räumen bei einer Konz. von 1‰ u. einer Einwirkungszeit von 24 Stdn. eine ausgezeichnete Abtötung verschiedener Haus- u. Speicherschädlinge, insbesondere des Reis- u. Kornkäfers. Die Zus. des Präparates wird nicht mitgeteilt. (Desinfektion **9**. 24—27. Porto Allegre, Brasilien.) Borinski.

Georg Görz, *Über ein tragbares Gerät zur elektrischen Bestimmung der Bodenfeuchtigkeit im Felde.* Der durch Abbildung u. genaue Beschreibung erläuterte App. ist vorläufig für Feuchtigkeitgehalte zwischen 5—25% eingerichtet. Die Messung beruht darauf, daß die verschiedenen Faktoren, welche die Leitfähigkeit beeinflussen, mit Ausnahme des Wassergehaltes ausgeschaltet werden. Der Quotient aus den Widerständen einer Gleichstrom- u. einer Wechselstrommessung derselben Bodenprobe ist konst. u. der spez. f. Leitfähigkeit des Bodens proportional. Bei gleicher Temp. u. bei gleichem Wassergehalt nimmt der Widerstand des Bodens mit einer Zunahme der Lagerungsdichte ab, bleibt aber konst., wenn die Lagerungsdichte oberhalb eines Druckwiderstandes von 3 kg pro qcm liegt. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **14**. 35—39. Berlin, Landw. Hochschule.) Berju.

Harald R. Christensen und **S. Tovborg Jensen**, *Untersuchungen bezüglich der zur Bestimmung der Bodenreaktion benutzten elektrometrischen Methoden.* Die Verwendung der Chinhydronelektrode [vgl. Biilmann u. Lund, Ann. de chimie [9] **16**. 321; C. **1922**. I. 603] ermöglicht es, die Best. der [H] in Bodenaufschwemmungen eben so schnell auszuführen wie die colorim. Bestst. u. führt zu Ergebnissen, die gut mit den durch Messungen mit der H-Elektrode gewonnenen übereinstimmen. Bei den Reaktionszahlen der colorim. Bestst. liegt die Sicherheitsgrenze für die Azotobakterentw. bei 5,9—6,0, bei den elektrom. Bestst. bei $p_H > 7,4$. Die Zentrifugate ergeben eine etwas bessere Übereinstimmung der colorim. Bestst. mit den elektrom. Messungen als die Bodenaufschlämmungen selbst oder deren Filtrate. Anstelle der gebräuchlichen Elektrodengefäße empfiehlt es sich, gewöhnliche Reagenzgläser zu verwenden, da diese eine leichtere Arbeitsweise gestatten; doch muß dann der Verbindungsfl. Agar-Agar zugesetzt werden, um eine Diffusion von KCl in die Bodenaufschlämmung zu verhindern. (Intern. Mitteil. f. Bodenkunde **14**. 1—34 Lyngby-Dänemark.) Berju.

Max Trénel, *Ein tragbares Gerät zur elektrometrischen Bestimmung der Bodenazidität.* Es wird ein elektr. Meßgerät zur Best. der Bodenrk. auf dem Felde mit-

tels der Chinhydronelektrode (vgl. vorst. Ref.) angegeben, in dem das Diffusionspotential durch einen mit KCl-Lsg. getränkten Tonzylinder ausgeschaltet ist, der direkt in die Bodenaufschwemmung eintaucht. Hiedurch wird der innere Widerstand der Kette so herabgesetzt, daß die Empfindlichkeit eines gewöhnlichen Zeigergalvanoskops ausreicht, um die Messung ausführen zu können. (Intern. Mitteil. f. Bodenkunde **14**. 27—34. Berlin, Geolog. Landesanst.) BERJU.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, übert. von: **Alwin Mittasch** und **Carl Kircher**, Ludwigshafen a. Rh., *Düngemittel.* (**A. P. 1482479** vom 21/9. 1920, ausg. 5/2. 1924. — C. **1922**. II. 319.) KÜHLING.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, Schweiz, *Düngemittel.* (**F. P. 565904** vom 8/5. 1923, ausg. 7/2. 1924. Schwz. Prior. 15/5. 1922. — C. **1924**. I. 1256.) KÜHLING.

Albert Louis Kreiss, Jacksonville, V. St. A., *Herstellung eines zu Düngezwecken geeigneten Erzeugnisses.* (**D. R. P. 392250** Kl. 16 vom 27/7. 1922, ausg. 18/3. 1924. A. Prior. 13/9. 1921. — C. **1923**. IV. 793.) KÜHLING.

Hermann Plauson, Hamburg, *Phosphatdüngemittel.* (**Can. PP. 233177** u. **233178** vom 10/1. 1921, ausg. 31/7. 1923. — C. **1923**. IV. 322 [D. R. P. 372565].) KÜHLING.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, übert. von: **Salomon Ejnar Rodling** und **Adolf Paulinus Zamore**, Ljunga Werk, *Körnen von Kalkstickstoff.* (**Can. P. 233344** vom 18/8. 1921, ausg. 7/8. 1923. — C. **1923**. IV. 647.) KÜHLING.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, Genf, *Düngemittel.* Ref. nach F. P. 553275 vgl. C. **1923**. IV. 533. Nachzutragen ist, daß auch stickstoffreie Düngemittel, wie Kaliumsalze oder Phosphate mit den Rückständen gemischt werden. welche bei der Zers. von Kalkstickstoff mit CO_2 hinterbleiben. (**Schwz. P. 102681** vom 28/2. 1922, ausg. 7/12. 1923.) KÜHLING.

Pierre Joseph Pion-Gaud, Côte St. André, Isère, Frankreich, *Behandlung von Saatgut, wie Körnerfrüchten, Sämereien, Knollengewächsen oder Sträuchern, zwecks Erhöhung der Ertragsfähigkeit.* (**Oe. P. 95788** vom 13/8. 1921, ausg. 25/1. 1924. F. Prior. 25/8. 1920. — C. **1924**. I. 956.) SCHOTTLÄNDER.

Henry H. C. Dunwoody, Washington, Columbia, V. St. A., *Verfahren zur Vernichtung des Baumwollwurms.* Die Baumwollpflanzen werden mit stark verd. Lsgg. von Alkalicyaniden, wie NaCN oder KCN in Form eines feinen Nebels bespritzt. Mann beginnt mit der Behandlung zweckmäßig, nachdem bereits ein geringer Teil der Pflanzung von dem Wurm befallen ist. Zur Zeit der schlimmsten Tätigkeit der Würmer werden die Spitzen der Pflanzen 3 oder 4-mal mit dem Gift behandelt, wobei zwischen jeder Behandlung eine Pause von 4—5 Tagen eintreten soll. (**A. P. 1431880** vom 1/4. 1922, ausg. 10/10. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. R. Simonnet, *Die Wärmebehandlung der Stähle.* (Vgl. S. 2006.) Schluß der Betrachtung. (Ind. chimique **11**. 61—63.) RÜHLE.

L. Bertiaux, *Aluminium des Handels.* (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **6**. 4—10. — C. **1924**. I. 2006.) RÜHLE.

J. Newton Friend und **R. H. Vallance**, *Bestimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten einiger Handelsmetalle und Legierungen.* In 10^{-6}: *Cu*: 17,4; 17,6; 17,2; 17,9; 17,8; 17,8. — *Nickrokupfer*: 17,7. — *Arsenkupfer*: 17,4. — *Muntzmetall*: 19,8. — *Marinemessing*: 20,2. — Nergandenmessing: 19,4. — Screw metal: 20,3. — *Al*: 24,1. — *Pb*: 29,5. — Hartblei (mit Sb): 29,4. — *Ni*: 13,3. — *Zn*: 32,0. — *Fe* (0,025% C): 12,3. — Gezogenes Eisen (0,06% C): 12,3. — *Manganstahl* (12%

Mn): 18,3. — Stainless steel (11,73% Cr): 11,5; 11,7; (13,40% Cr): 11,0. (Metal Ind. [London] **24**. 275—76.) SACHS.

Kei Iokibe, *Die Kupfer-Zink-Legierungen, die sich beim Erstarren ausdehnen.* Vf. untersucht die Ursachen der Ausdehnung der *Cu-Zn-Legierungen mit 0—40% Cu* bei der Erstarrung. Er findet in Übereinstimmung mit MURRAY-TURNER u. CHAMBERLAIN ein Maximum bei ~ 15% Cu. Die Größe der Ausdehnung geht parallel der Größe des Erstarrungsintervalls, so daß die Legierungen mit 0% Cu (Zn) u. 40% Cu (Cu_3Zn_8) keine Ausdehnung zeigen, u. auch parallel einem Anwachsen des Cu-Gehalts sowie einer Abnahme der D. der Kokillengüsse von innen nach außen. Durch Druckverss. u. Dichtemessungen wird die Anwesenheit von Hohlräumen nachgewiesen, die jedoch nicht auf Gaslösung zurückzuführen sind. Sandgüsse zeigen durchgängig die geringe D. des inneren Teils der Kokillengüsse. Bei diesen ist der Kopf am dichtesten, die Mitte am wenigsten dicht. Am Mantel bildet sich ein Ring gleichmäßiger D., der um so dünner ist, je mehr sich die Legierung dem Punkt maximaler Dehnung nähert. Die D. des äußeren Ringes ist höher, als theoret. zu erwarten ist. Die ungleichmäßige Zus. der Güsse gleicht sich beim Erhitzen infolge Diffusion aus. (Metal Ind. [London] **24**. 276—78.) SA.

T. B. Crow, *Einige Eigenschaften weichgelöteter Lötstellen.* (Vgl. S. 2303.) Durch kräftiges Zusammenstauchen der gelöteten Stücke konnte wohl die Lötspalte verringert u. das Lot ausgequetscht werden, ein völliges Zusammenschweißen gelang aber nicht. Mikrophotographien zeigen den Einfluß der Löttemp. auf das Aussehen eines an der Lötstelle hervorgerufenen Bruches. Aus der Zusammenfassung des Vf. ist noch zu erwähnen: Die Zugfestigkeit der besten Lötstellen, < die des Cu, ist bis $2^1/_2$ mal > die des Lötmetalles. Brüche entstehen an der Berührungsstelle von Lötmetall mit der neu entstandenen Cu-Zn-Legierung, wenn bei niedriger Temp. gelötet wurde; bei höherer Temp. gelötete Stücke brechen in der bläulichen Verb. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. T. 69—70.) DANNEEL.

Ulick R. Evans, *Die neuere elektrochemische Ansicht über die Korrosion der Metalle.* Kurze Übersicht der Theorien des Vfs. (vgl. S. 244. 1708. 1860). (Chemistry and Ind. **43**. 222—23.) BEHRLE.

W. Donovan und **T. E. Perks**, *Die Korrosion von Muntzmetall in Seewasser.* 12 Proben, teilweise in wenigen Monaten korrodiert, teilweise nach 30 Jahren Dienst am Schiff noch intakt, wurden chem. u. metallograph. untersucht, letzteres nach Behandlung mit Wärme. Messing von 64—69% Cu, 30—35% Zn hält sich stets schlecht, während Proben von 60—$61^1/_2$% Cu u. ca. 38% Zn, besonders älterer Provenienz, nicht korrodiert werden, wenn sie langsam abgekühlt sind. Verwendung von Elektrolytkupfer scheint nicht günstig zu sein, sonstige Verunreinigungen mit Sn (0,1—0,3%), Pb (0,5—1,2%), Fe (0,05—0,01), As (0,05—0,18) sind ohne Einfluß. Alle Stücke, in denen die α-Phase nicht stark vorherrschend ist, sind schlecht. Bei Erwärmung auf 600° u. mehr wird die β-Phase mehr u. mehr dominierend, desgleichen bei schnell gekühlten Stücken. 61%ig. CuZn soll nicht schneller als 20° pro Min. bis herunter auf 450° abgekühlt werden, damit die α-Phase Zeit hat, sich auszubilden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. T. 72—75. Domin. Laboratory Wellington.) DANNEEL.

T. E. Perks, *Die korrodierende Wirkung von Brackwasser auf Metalle.* (Vgl. vorst. Ref.) Brackwasser, besonders in den der Ebbe u. Flut ausgesetzten Flußmündungen, korrodiert Messing besonders schnell. Die Ursache ist die Verschiedenheit der Konz., die trotz stürm. Wetters zwischen Oberfläche u. 7 m Tiefe von 1,5 bis 3% NaCl steigen kann mit einem scharfen Sprung in gewisser Tiefe. 2 Messingplatten, in 3%ig. u. schwaches Seewasser getaucht, wiesen eine Potentialdifferenz zwischen 9 u. 16 Millivolt auf; in einem App., der Seewasser verschiedener Konz. unten u. fließendes W. oben enthielt, zeigten die Platten, in denen die β-Phase

vorherrschte, schon nach 30 Min. mit bloßem Auge erkennbare Korrosion, während das Metall mit vorherrschender α-Phase kaum angegriffen wurde. Der Vers., die Spannungsmessung zur Prüfung der Metalle auszubilden, mißlang, die Resultate sind nicht einheitlich. (Journ. Chem. Soc. Ind. **43**. T. 75—77. Domin. Laboratory Wellington.) DANNEEL.

Frederick Augustus Eustis, V. St. A., *Aufarbeitung sulfidischer Eisenerze.* Die Erze werden gegebenenfalls erhitzt, um FeS_2 in FeS (u. Schwefel) zu verwandeln, u. dann mit der neutralen Lsg. eines Eisenoxydulsalzes, besonders $FeCl_2$ behandelt, wobei mit dem Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Pb, As, Sb, Cd u. ein Teil des vorhandenen Au u. Ag gel. werden. Enthält die Fe-Lsg. Cu, Ni, Co u. gegebenenfalls Au u. Ag, so wird sie über Eisenspäne geleitet, um diese Metalle zu fällen; Lsgg., welche Fe u. Pb, As, Sb, Cd u. besonders Zn enthalten, werden zwecks Fällung der vom Fe verschiedenen Metalle mit H_2S behandelt, unter Neutralisierung der entstehenden Säure mit metall. Fe, Ca- oder Alkalisulfiden oder -acetaten. Der hierbei nicht gefällte Rest des Zn wird durch $Fe(OH)_3$ abgeschieden. Die von den Fremdmetallen befreite Eisenlsg. wird zwecks Gewinnung des Fe bei annähernd Siedehitze elektrolysiert. Man kann auch die Lsg. ohne vorherige Abscheidung des Zn elektrolysieren u. die auf der zweckmäßig als endloses Band ausgebildeten, umlaufenden Kathode gemeinschaftlich abgeschiedenen Metalle dadurch trennen, daß man sie von der Elektrode ablöst, in reduzierender Atm. das Zn bei einer unterhalb des F. des Fe liegenden Temp. verflüchtigt u. das nun zinkfreie Fe schmilzt. (**F. P. 566067** vom 12/5. 1923, ausg. 8/2. 1924. A. Priorr. 7/6., 13/6. u. 29/9. 1922.) KÜHLING.

Metals Production Company of North America Inc., New York, übert. von: **Walter George Perkins**, London, übert. von **Harold Wade**, London, *Aufbereitung gerösteter Erze.* (**Can. P. 233553** vom 15/9. 1921, ausg. 14/8. 1923. — C. **1922**. IV. 632.) KÜHLING.

Jens Andreas Kjölberg, Svelgen b. Bergen, *Metallurgisches Verfahren.* (**Can. P. 233245** vom 22/4. 1922, ausg. 7/8. 1923. — C. **1924**. I. 592.) KÜHLING.

Henry Squarbrige Mackay, England, *Rösten metallhaltiger Erze.* Das Rösten erfolgt in Öfen, welche eine Anzahl übereinander angeordneter Böden enthalten, die sämtlich oder zum Teil gegen die Horizontalrichtung geneigt sind. Das Gut durchwandert die Öfen von oben nach unten, wird mittels gezahnter Arme, welche sich um eine mittlere Achse drehen u. gleichzeitig h. Luft zuführen, abwechselnd von außen nach innen u. von innen nach außen befördert u. fällt von den äußersten bezw. innersten Teilen der Böden auf den jeweils darunter liegenden Boden. Die im Ofen aufsteigende Luft kann unter Zumischung von Frischluft zurückgeführt werden, die Temp. der einzelnen Ofenkammern auch durch Brenner geregelt werden, welche in diese Kammern münden. Die Öfen sind besonders für das Abrösten von mehrere Metalle enthaltenden Erzen geeignet, von denen durch geeignete Temperaturregelung eines in eine l. Verb., z. B. $CuSO_4$, das andere in eine unl. Verb., z. B. Fe_2O_3, verwandelt wird. (**F. P. 565461** vom 24/4. 1923, ausg. 28/1. 1924. E. Prior. 19/5. 1922.) KÜHLING.

Chemical Treatment Company, übert. von: **Daniel Dana Jackson**, New York, **Joseph Davis Sears**, Bloomfield, und **Frederick Conlin**, Westfield, *Entschwefeln von Eisen und Stahl.* (**Can. P. 233301** vom 29/1. 1923, ausg. 7/8. 1923. — C. **1924**. I. 593.) KÜHLING.

Axel Gustaf Emanuel Hultgren, Gotenburg, *Härten von Stahl.* (**A. P. 1482563** vom 15/6. 1920, ausg. 5/2. 1924. — C. **1924**. I. 2008 [Schwed. P. 54885].) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Deutschland, *Reinigen von Zinn.* (F. P. 565534 vom 26/4. 1923, ausg. 29/1. 1924. D. Prior. 29/4. 1922. — C. **1923**. IV. 287.) KÜHLING.

C. G. Fink, South Yonkers, V. St. A., *Legierungen.* Etwa gleiche Mengen Mo u. Ni werden unter Zusatz von 0,2—2% Mn u. der Hälfte der Mn-Menge Ti zusammengeschmolzen. Das Ni kann ganz oder teilweise durch Co oder Co u. Cu, das Mo durch W oder Cu ersetzt werden. Die Legierungen werden elektrolyt. oder durch Verschweißen mit Au oder Pt bedeckt. Sie besitzen ungefähr den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie diese Metalle. Die Erzeugnisse sollen zur Herst. säurefester Gefäße, Halter für Zähne, Glühfäden u. Edelsteine oder ähnliche Zwecke Verwendung finden. (E. P. **210508** vom 30/10. 1922, ausg. 28/2. 1924.) KÜ.

British Aluminium Co., Ltd. und **A. G. C. Gwyer**, London, *Behandeln von Aluminiumsiliciumlegierungen.* Die Eigenschaften von 5—15% Si enthaltenden Aluminiumlegierungen sollen wesentlich verbessert werden, wenn sie geschmolzen werden, Alkali- oder Erdalkalioxyd oder -hydrat anteilweise in kleinen Mengen in die Schmelze eingeführt u. gegebenenfalls kräftig gerührt wird. Man führt z. B. 6% NaOH in Papier- oder Aluminiumhülle in die Schmelze ein. Bei im elektr. Ofen hergestellten Legierungen genügt ein 2%ig. Zusatz. (E. P. **210517** vom 31/10. 1922, ausg. 28/2. 1924.) KÜHLING.

E. A. Heberlein, London, übert. von: **R. Bayer**, Schaan b. Buchs, Schweiz, *Verhinderung von Inkrustationen und Korrosionen.* Durch die zu schützenden metall. Flächen wird ein elektr. Strom hindurchgeleitet, welcher abwechselnd unterbrochen, vermindert oder verstärkt wird. — Es genügen schon schwache elektr. Ströme, wie sie z. B. durch ein Thermoelement erzeugt werden. (E. P. **210055** vom 11/12. 1923, Ausz. veröff. 12/3. 1924. Prior. 16/1. 1923.) OELKER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Y. Wilot, *Die Verwertung der Theorie in der Praxis des Färbens.* (Forts. z. Ztschr. f. ges. Textilind. **26**. 326; C. **1923**. IV. 881.) Die Verwendung der H_2SO_4 in der Wollfärberei, zum Absäuern mit Hypochloriten gebleichter Baumwollwaren, zum Karbonisieren und beim Diazotieren u. Entwickeln wird beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. **26**. 339—40.) SÜVERN.

Max Becke, *Zur Verwendung von Chlorgas in der Textilindustrie.* Zu der von KERTESS (S. 477) erwähnten Verwendung fl. Cl_2 beim Bleichen der Baumwolle wird darauf hingewiesen, daß fl. Cl_2 in Bomben bereits in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts beim Chloren von Wolle benutzt worden ist. (Melliands Textilber. **5** 38.) SÜVERN.

J. Reves, *Die fabrikmäßige Herstellung von Chromgrün bezw. Bleichromatgrün.* (Fortsetzung zu Farbe u. Lack **1923**. 218; C. **1923**. IV. 924.) Einzelheiten über Chromgelbherst. (Farbe u. Lack **1923**. 232.) SÜVERN.

P. Juillard, *Über p-Nitrobenzol-azo-pyrogallol.* (Moniteur scient [5] **14**. 25 bis 27. — C. **1923**. IV. 924.) SÜVERN.

M. Battegay und **A. Wolff**, *Die Monoazofarbstoffe der J-Säure.* GATTERMANN u. LIEBERMANN (LIEBIGS Ann. **393**. 198; C. **1923**. I. 284) haben gezeigt, daß die aus 1-Naphthol-3-sulfosäure mit schwachen Diazoverbb. (Anilin u. seinen Homologen) erhaltenen Azofarbstoffe o-, die mit starken Diazoverbb. (Dinitranilinen, Chlornitranilinen usw.) erhaltenen p-Oxyazofarbstoffe sind. Die mit Anilin u. 2,4,1-Dinitranilin erhaltenen Farbstoffe sind ausgezeichnete Wollfarbstoffe, färben aber Baumwolle nur schwach, fast so schwach wie die Monoazofarbstoffe aus Chlor-J-Säure. Die Färbungen sind aber stärker als die mit sauren Farbstoffen wie Ponceau 3R erhaltenen. Es wurde untersucht, ob auch die J-Säure 2 Reihen Farbstoffe liefert. Der mit *diazotiertem Anilin* in alkal. Lsg. *erhaltene J-Säurefarbstoff* gab bei der Spaltung mit Hydrosulfit kein eindeutiges Ergebnis. Durch

Benzoylieren der freien NH_2-Gruppe konnte festgestellt werden, daß die Kupplung in o-Stellung zur OH-Gruppe erfolgt, die erhaltene *Aminobenzoyl-J-säure* gibt die Rkk. eines 2-Amino-1-naphthols (Grünfärbung mit NH_3, o-Chinonbildung bei der Oxydation, Azinbildung mit o-Phenylendiamin). J-Säure gibt hiernach mit Anilin einen o-Oxyazofarbstoff. Die Aminobenzoyl-J-säure wurde ferner in Abwesenheit von Mineralsäure u. Ggw. von $ZnSO_4$ bei 0° diazotiert, die krystallin. abgeschiedene Diazoverb. gab beim Kochen mit A. u. zum Schluß etwas NaOH entbenzoylierte J-Säure, die durch Diazotieren u. Kuppeln mit sich selbst identifiziert wurde. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle violett. Der Farbstoff aus diazotiertem Anilin u. J-Säure färbt Baumwolle rot, der entsprechende *benzoylierte Farbstoff* ziegelrot. Die durch Red. des Farbstoffs aus diazotiertem Dinitranilin u. J-Säure mit Zn u. HCl erhaltene *Amino-J-Säure* verhält sich anders als die aus dem Anilinfarbstoff erhaltene, sie wird als 2,8 Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure angesprochen. Der *Farbstoff aus diazotiertem Dinitranilin* u. *Benzoyl-J-Säure* färbt orange, der nachträglich benzoylierte färbt violett. Der *Farbstoff* mit *nicht benzoylierter J-Säure* färbt Baumwolle violett u. gibt mit 7—9% auf Wolle ein schönes Schwarz. (Chimie et Industrie 10. 1013—14. 1923.) SÜVERN.

Battegay und Hueber, *Reduktion in der Anthrachinonreihe.* BATTEGAY u. BRANDT (S. 2011) haben nachgewiesen, daß die Red. des β-Sulfoanthrachinons mit Na-Hydrosulfit u. Alkali zum Anthranol- u. Anthronsulfonat führt. Auch bei entsprechender Red. von α-Sulfoanthrachinon konnte das *Anthranol-* u. *Anthronsulfonat* erhalten werden. Wie bei der β-Verb. verschwindet durch Eintritt einer SO_3H-Gruppe die Fluorescenz des Anthranols. α-Anthranolsulfosäure färbt Wolle wie die isomere β-Verb. in saurem Bade hellgelb, die Färbung geht durch Alkali in Orange über. Diazotiertes p-Nitrodiazobenzol kuppelt mit α-Anthranolsulfonat, man erhält kleine braune Krystalle, die Wolle orange färben. Beim Anthrachinon bleibt die Red. bei Verwendung von Na-Hydrosulfit u. überschüssigem Alkali nicht beim Anthrahydrochinon stehen, Anthron läßt sich mit einer Ausbeute über 70% gewinnen. Die Neigung zur Anthranolbildung ist bei den Sulfosäuren stärker, u. zwar bei der α-Sulfosäure noch mehr als bei der β-Verb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **33.** 1094—98. Mülhausen.) SÜVERN.

Ed. Justin-Mueller, *Reaktion der Azin- und Thiazinfarbstoffe mit der Gelose von Chondrus crispus.* Von zahlreichen untersuchten bas. Farbstoffen werden nur diejenigen mit der Azthionium- u. der Azazoniumgruppe durch den Carragheenschleim von Chondrus crispus ausgeflockt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35.** 390 bis 394. Manuf. Vosgienne de Matières colorantes.) SPIEGEL.

Hans Wolff, *Über das Verdicken von Farben beim Mischen mit Harzlacken.* Gegenüber einer Behauptung von COFFIGNIER, daß gefällte Resinate im Gegensatz zu geschmolzenen neutral seien, wird darauf hingewiesen, daß längst erwiesen ist, daß auch gefällte Resinate sauer sind. Die Erklärung für das Verdicken von Farben beim Mischen mit Harzlacken kann nur in der kolloiden Struktur der Farbkörper einerseits u. der Lacke andererseits gesucht werden. (Farben-Ztg. **29.** 791. Berlin.) SÜVERN.

M. Ragg, *Die Durchlässigkeit von Farbschichten.* Bemerkungen zu der Arbeit von JÄGER (S. 2306) u. Hinweis auf eigene Arbeiten. Undurchlässigkeit gegen gewisse Elektrolyte sagt noch nichts über die prakt. Eignung einer Farbe. (Farben-Ztg. **29.** 647.) SÜVERN.

W. S. Calcott und F. L. English, *Analyse von Triphenylmethan- und Azofarbstoffen durch Titanchlorür.* Die genannten Farbstoffe sind mittels $TiCl_3$ mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Der Gang der Analyse wird beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. **15.** 1042—44. 1923. Wilmington, Del.) SÜVERN.

D. Mc Intosh und G. Mc Intosh, England, *Bleichen von Fasern.* (**F. P. 555262** vom 21/8. 1922, ausg. 27/6. 1923. E. Priorr. vom 15/10. 1921 u. 24/7. 1922. — C. **1923.** IV. 330.) FRANZ.

Réné Clavel, Basel, Schweiz, *Färben von Celluloseacetat.* (**A. P. 1448432** vom 8/12. 1921, ausg. 13/3. 1923. **Can. P. 233420** vom 23/1. 1923, ausg. 14/8. 1923. — C. **1923.** II. 999.) FRANZ.

Réné Clavel, Basel-August, Schweiz, *Verfahren zum Färben von Celluloseacetat.* (**E. P. 191553** vom 19/11. 1921, ausg. 8/2. 1923. — C. **1923.** II. 576.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Österreich, *Färben von Cellulosealkyläthern.* (**F. P. 552769** vom 12/6. 1922, ausg. 7/5. 1923. Oe. Prior. 13/6. 1921. — C. **1922.** IV. 841.) FRANZ.

H. Dreyfus, England, *Färben von Celluloseacetat.* (**F. P. 557639** vom 20/10. 1922, ausg. 11/8. 1923. E. Prior. 2/11. 1921. — C. **1923.** IV. 208.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, übert. von: **Paul Onnertz**, Berlin-Wilmersdorf, *Färben von Pelzen.* (**A. P. 1453021** vom 17/4. 1922, ausg. 24/4. 1923. — C. **1923.** IV. 949.) FRANZ.

James Morton und Kenneth Roy Wood, England, *Färben mit Küpenfarbstoffen.* (**F. P. 565741** vom 2/5. 1923, ausg. 2/2. 1924. E. Prior. 1/6. 1922. — C. **1924.** I. 378.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, übert. von: **Carl Heidenreich**, *Gelber Monoazofarbstoff.* (**A. P. 1474587** vom 17/4. 1922, ausg. 20/11. 1923. **Schwz. PP. 100185** vom 10/4. 1922, ausg. 2/7. 1923, **101087** [Zus.-Pat.] vom 10/4. 1922, ausg. 1/9. 1923. D. Prior. 4/5. 1921. — C. **1923.** II. 633.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *o-Oxymonoazofarbstoffe.* (**F. P. 561156** vom 18/1. 1923, ausg. 17/10. 1923. Schwz. Prior. 18/2. 1922. **Schwz. PP. 98795** vom 18/2. 1922, ausg. 16/4. 1923 **99194, 99195, 99196, 99197** [Zus.-Patt.] vom 18/2. 1922, ausg. 16/3. 1923. — C. **1923.** IV. 23.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Azofarbstoffe und Erzeugung echter Färbungen auf der Faser.* (**E. P. 204514** vom 16/9. 1922, ausg. 25/10. 1923. — C. **1924.** I. 1108.) FRANZ.

Durand & Huguenin, A.-G., Basel, Schweiz, *Diazofarbstoffe.* Man vereinigt die Tetrazoverb. von *Benzidin-* oder *Tolidin-2,2'-disulfosäure* mit 2 Mol. *m-Kresotinsäure*, der Farbstoff liefert im Chromdruck auf Baumwolle goldgelbe, auf Wolle nach dem Chromieren rötlich gelbe Färbungen. (**E. P. 210463** vom 29/1. 1924. Auszug veröff. 26/3. 1924. Prior. 29/1. 1923. Zus. zu E. P. 208162; C. **1924.** I. 1597.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Tetrakisazofarbstoffe.* (**Schwz. PP. 100187** vom 23/12. 1922, ausg. 2/7. 1923, **100623, 100624** [Zus.-Patt.] vom 23/12. 1922, ausg. 1/8. 1923. **E. P. 208265** vom 27/9. 1922, ausg. 10/1. 1924. — C. **1923.** IV. 990.) FRANZ.

H. Pereira, Wien, *Chlorperylenchinonfarbstoffe.* (**E. P. 206133** vom 15/10. 1923, Auszug veröff. 19/12. 1923. Prior. 28/10. 1922. — C. **1924.** I. 597 [F. P. 560752].) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffe.* (**Schwz. PP. 99444** u. **99445** vom 1/4. 1922, ausg. 1/6. 1923. Zuss. zu Schwz. P. 69341. — C. **1924.** I. 447.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Rosa färbender Küpenfarbstoff.* (**Schwz. P. 101541** vom 28/9. 1922, ausg. 1/10. 1923. Zus. zu Schwz. P. 72277; C. **1922.** II. 878. — C. **1924.** I. 1110.) FRANZ.

Hans Pereira, Österreich und **Compagnie Nationale de Matières Colorantes et de Produits Chimiques**, Seine, Frankreich, *Schwefelfarbstoffe.* (**F. P. 584794** vom 6/1. 1923, ausg. 10/1. 1924. Oe. Prior. 18/5. 1922. — C. **1923.** IV. 456.) FRANZ.

Société Chimique de la Grande-Paroisse, Paris, Frankreich, *Braune Schwefel-*

farbstoffe. (Schwz. P. 102279 vom 25/7. 1921, ausg. 16/11. 1923. F. Prior. 30/9. 1920. — C. 1922. IV. 954.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe.* (Schwz. PP. 100190, 100625 u. 100626 [Zus.-Pat.] vom 3/10. 1922, ausg. 1/11. 1923. — C. 1924. I. 711.) FRANZ.

Einar Langfeldt, Boston, Mass, *Anstrichmasse*, enthaltend Teer, Celluloseacetat, Naphthalin u. Aceton. (A. P. 1397103 vom 20/8. 1921, ausg. 15/11. 1921). KA.

Charles Appleton und Forbes Mc Rea, British Columbia, Canada, *Isolier- und Schutzanstrichmasse.* (Can. P. 234381 vom 26/12. 1922, ausg. 25/9. 1923. — C. 1922. IV. 1137.) KAUSCH.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

O. Koscielski, *Über Zaponlacke.* Es wird ausgeführt, welchen Ansprüchen diese Lacke genügen müssen, die in Betracht kommenden Lösungsmm. werden besprochen. (Farbe u. Lack 1923. 172—73.) SÜVERN.

Hans Brendel, *Das Häuten der Lacke und die Verwendung von Cobaltsikkativ.* Allgemeine Angaben über Hautb. Bei Lackfarben tritt bei Benutzung von Co-Trockner Hautb. immer ein. Hinweise für die Vermeidung der Hautb. werden gegeben. (Farben-Ztg. 29. 790—91. Zeitz.) SÜVERN.

Paul H. Prausnitz, *Geräte aus Glasfilterplatten zur Verwendung in der Lackindustrie.* Beschreibung einer Nutsche für Laboratoriumsverss., eines Extraktionsapp. u. einer Luftfilterröhre. (Farben-Ztg. 29. 727—28. Jena) SÜVERN.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert, G. m. b. H., *Über eine praktische Methode zur Bestimmung der Helligkeit und des Nachdunkelns von Kunstharzen.* Für die Best. der Helligkeit fester Harze u. von Harzlsgg. kann eine nicht veränderliche, jederzeit u. schnell in garantierter Gleichmäßigkeit herstellbare Farbenskala mittels Chromate bereitet werden. Hinsichtlich der Best., wie stark ein Harz in einem Lösungsm. nach einer bestimmten Zeit nachgedunkelt ist, muß auf das Original verwiesen werden. (Farben-Ztg. 29. 576—77. 724. Amöneburg b. Biebrich a. Rh.) SÜVERN.

P. H. Walker und L. L. Steele, *Schellack.* Angaben über Gewinnung, die verschiedenen Marken, Verfälschungen u. Unterss. Eine neue Methode zur *Best. von Harzen* u. *Manilakopal in Schellack* wird mitgeteilt. (Chem. Trade Journ. 73. 453 bis 456.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Über die Bestimmung der Trockenzeit von Firnissen, Lacken und Farben.* Der Einfluß verschiedener Faktoren, besonders der Luftfeuchtigkeit auf die Trockenzeit wird erläutert. Es wird an einem Beispiel gezeigt, daß 2 Farben, die bei bestimmten Luftfeuchtigkeitsgehalten übereinstimmende Trockenzeit aufweisen, bei anderen Feuchtigkeitsgraden ganz verschiedene Trockenzeit haben können. Für genaue Prüfung u. Reproduzierbarkeit der Verss. müssen die Versuchsbedingungen konstant gehalten u. andererseits abgeändert werden. Geeignete Apparaturen für die Best. des Trocknungsgrades werden beschrieben. (Farben-Ztg. 29. 574—75. Berlin.) SÜVERN.

Joseph A. Pacynski, übert. von **Frank Koperski**, Bay City, Michigan, *Lackieren von Holz.* Nach dem Füllen der Poren wird das Holz mit Schellack eingerieben, dann mit einem Gemisch von Metallpulver u. Lack u. endlich mit einem transparenten Schutzlack überzogen. (A. P. 1481610 vom 4/2. 1922, ausg. 22/1. 1924.) FRANZ.

The Process Engineers, Limited, Montreal, Quebec, Canada, übert. von **Judson A. de Cew.**, New York, V. St. A., *Harzmassen.* (Can. P. 234172 vom 16/10. 1922, ausg. 11/9. 1923. — C. 1922. II. 209.) FRANZ.

The Brown Company, übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, und **Curtis Willard Thing**, Gorham, New Hampshire, *Gewinnung und Reinigung von Terpentin.* Die bei der Celluloseherst. durch Kochen von harzhaltigen Hölzern entstehenden terpentinhaltigen Dämpfe werden kondensiert, worauf man aus dem Kondensat das Terpentin abdest., die Dämpfe nacheinander durch H_2SO_4 u. eine Alkalilsg. leitet, deren Temp. über dem Verflüssigungspunkt des Terpentins liegt, die Dämpfe alsdann kondensiert u. das Terpentin aus dem Kondensat abscheidet. (Can. P. 233531 vom 8/9. 1922, ausg. 14/8. 1923.) Oelker.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden*, 1. darin bestehend, daß man Phenole u. aromat. Carbonsäuren gemeinschaftlich mit Aldehyden oder Aldehyd abspaltenden Mitteln, zweckmäßig bei Ggw. von Alkali, behandelt u. die so erhaltenen Kondensationsprodd. nach ihrer Abscheidung auf Tempp. von mehr als 100° erhitzt. — 2. darin bestehend, daß man die Phenole u. Carbonsäuren getrennt mit Aldehyden behandelt, die so erhaltenen Reaktionsprodd. aufeinander zur Einw. bringt u. schließlich die erhaltenen Prodd. nach ihrer Abscheidung auf Tempp. von mehr als 100° erhitzt. — 3. darin bestehend, daß man entweder die Phenole oder die Carbonsäuren in Ggw. des fertigen Aldehydkondensationsprod. der anderen Komponente mit Aldehyden behandelt u. alsdann die so erhaltenen Prodd. nach ihrer Abscheidung auf Tempp. von mehr als 100° erhitzt. — Man löst z. B. *Phenol* u. *Salicylsäure* in konz. NaOH, gibt 30%ig. CH_2O-Lsg. hinzu, läßt mehrere Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen, macht mit HCl kongosauer, wäscht den plast. weißen Nd. mit W. aus u. erhitzt ihn auf 160—170°, bis die M. gleichmäßig klar fließt. Das durchsichtige, gelbliche *Harz* ist ll. in verd. Lsgg. von Alkalicarbonaten, l. in A., Aceton u. Paraldehyd, unl. in aromat. KW-stoffen. — Ähnliche, in schwachen Alkalien l., als *Ersatzmittel für natürliche Harze* dienende Kondensationsprodd. werden erhalten durch gemeinschaftliches Erhitzen der in alkal. Lsg. erhältlichen Prodd.: aus *4,4'-Dioxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure* u. dem durch Kondensation von *Rohkresol* mit CH_2O entstandenen harzartigen Prodd., — aus *m-Kresotinsäure* ($CH_3 : OH : CO_2H = 1 : 3 : 4$) u. dem Harz aus *m-Kresol* u. CH_2O, nach Zugabe weiterer Mengen CH_2O, — aus dem Einwirkungsprod. von *Phenoxyessigsäure* auf CH_2O, *Phenol* u. CH_2O. — Die Kondensation kann auch in Ggw. organ. Lösungsmm. erfolgen. Z. B. werden *Phenol* u. *Salicylsäure* in alkoh. Lsg. mehrere Stdn. mit *Hexamethylentetramin* unter Rückfluß erhitzt, der A. abdest. u. der Rückstand bis zum Erstarren einer Probe zu einem klaren, rötlichgelben Glase auf 150° erhitzt. — Weitere Beispiele für die Kondensation: von *Salicylsäure* u. CH_2O mit dem Prod. aus *Phenol* u. CH_3CHO (p,p'-Dioxydiphenyläthan), — von *Salicylsäure*, *Kresol* (techn.) u. CH_2O, — der Prodd. aus *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* u. CH_2O einerseits u. *Phenol* u. CH_2O andererseits, — des harzartigen Prod. aus *m-Aminobenzoesäure* u. CH_3CHO mit einem *Gemisch* aus *Phenol*, *Kresolen* u. *Xylenolen* („gewaschener Carbolsäure") u. CH_2O, — sowie des Kondensationsprod. aus *Benzoesäure* u. CH_2O mit *techn. Kresol* u. CH_2O. (D. R. P. 386733 Kl. 12q vom 7/1. 1920, ausg. 15/12. 1923.) Schottländer.

Hans Bucherer, Charlottenburg, *Derivate der harzartigen, in Alkali löslichen Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd.* (D. R. P. 391072 Kl. 12q vom 11/6. 1918, ausg. 28/2. 1924. — C. 1922. II. 704. 1923. II. 411.) Schottl.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Deutsch und Willy O. Herrmann**), München, *Wasserunlösliche harzartige Kondensationsprodukte aus Aldehyden.* (D. R. P. 393645 Kl. 22h vom 30/6. 1921, ausg. 5/4. 1924. — C. 1924. I. 1717 [Schwz. P. 100196].) Schottländer.

Rudolf Pummerer, München, *Harzartige Oxydationsprodukte aus Phenolen.*

(Oe. P. 94215 vom 18/6. 1921, ausg. 10/9. 1923. D. Prior. 25/6. 1920. — C. 1923. II. 1000. 1923. IV. 670.) SCHOTTLÄNDER.

Karl Blum, Todtnau, Baden, *Herstellung eines das Lackieren ersetzenden Holzanstriches*, dad. gek., daß Spiritusbeizen entsprechender Tönung (Hell-, Mittel- oder Dunkeleichenmahagoni usw. oder beliebige bunte Töne) in Brennspiritus gel. werden, zu der Lsg. soviel von einem halbmatten Wachsmattlack, dem noch 10 bis 15% scharf trocknender Leinölfirnis, sowie etwas Sikkativ u. entsprechend Terpentinersatz zugegeben ist, nach Wahl hinzugefügt wird, bis der gewünschte Ton beim Anstreichen auf einen in bekannter Weise vorbereiteten Grund erreicht ist. — Um dem Anstrich mehr Glanz zu geben, wird der Mischung Spiritusbeize u. halbmatter Wachslack etwa 18—23% scharf trocknender Leinölfirnis mit Sikkativ u. Terpentinölersatz, sowie 15—20% guter Möbellack beigegeben. (D. R. P. 392015 Kl. 22g vom 18/2. 1922; ausg. 14/3. 1924.) SCHALL.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, Erfinder: **Hans Gerdien**, Berlin-Grunewald, *Herstellung von Bernsteinlack*, dad. gek., 1. daß Bernstein in kolloide Lsg. in einer Fl. übergeführt wird, 2. daß Bernstein mechan. so fein zerteilt wird, daß er in Leinöl suspendiert bleibt, 3. daß mit Bernsteinpulver versetztes Leinöl aus einem unter hohem Druck stehenden Gefäß ausgespritzt wird. — Man erhält einen Lack, der den Bernstein in chem. unveränderter Form enthält. (D. R. P. 392705 Kl. 22h vom 10/2. 1922, ausg. 24/3. 1924.) FRANZ.

John William Snape und **George Frederick Mohlman**, Edmonton, Canada, *Lack*, bestehend aus einem Gemisch von Celluloid, Campherspiritus, CH_3OH, Aceton u. Ricinusöl. (A. P. 1481485 vom 16/4. 1923, ausg. 22/1. 1924.) FRANZ.

Heinrich Callsen, München, Deutschland, *Kaltsiegellack*. Die M. besteht aus einem Gemisch von etwa 20 Teilen Celluloid, 40 Teilen $CaSO_4$, 3 Teilen $CaCl_2$ u. 30 Teilen Aceton, die Paste kann in Tuben aufbewahrt werden. (Can. P. 233925 vom 22/5. 1922, ausg. 4/9. 1923.) FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

H. S. Paine und **R. S. McBride**, *Wie die chemische Ingenieurkunst dem Hersteller von Zuckerrohrsirup hilft, seine Ausbeute zu verbessern.* Vff. vergleichen an Hand von Abbildungen die alten auf den Farmen der südlichen Vereinigten Staaten üblichen rohen Verff. zur Herst. von *Sirup aus Zuckerrohr* mit den nach neuzeitlichen Grundsätzen konstruierten u. betriebenen Anlagen solcher Art. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 702—5. 1923.) RÜHLE.

W. Nathan-Levy, *Der Mais, als Zucker liefernde Pflanze.* Wenn man einige Zeit nach der Aussaat, wenn die Stengel u. Ähren sich gebildet haben, die Körner sich aber noch im milchigen Zustande befinden, die Ähren entfernt, so soll sich die ganze Lebenskraft der Pflanze im Stengel vereinigen, der sich mit Zucker anfüllt, indem er fortfährt, sich zu entwickeln. Die Stengel sollen auf diese Weise einen Saft bergen, der 12—16% *Saccharose* enthält u. nur ganz wenig, etwa 0,40 bis 1% Invertzucker. Bei einer Nachprüfung auf einem Versuchsfelde konnte Vf. diese Angaben nicht bestätigen; es wurde dazu der eßbare peruvian. *Mais* benutzt. Nach dem Verschneiden der Ähren bildeten sich innerhalb weniger Tage (10—12) neue Ähren, was sich bei nochmaligem Verschneiden wiederholte, u. der Saft der Stengel nahm weder an Menge des Zuckers noch an Reinheit zu, verschlechterte sich vielmehr nach beiden Richtungen hin ständig. Der Saft aus Stengeln von zweimal verschnittenem Mais ergab zur Zeit der Reife unverschnitten gebliebenen Maises der gleichen Aussaat: D. 1038,75 Saccharose in 1 hl 5,32, Glucose in 1 hl 0,78, Reinheit 51,75, Glucose auf 100 Saccharose 14,64, Nichtzucker

auf 100 Saccharose 93,24. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 42. 240—43.) RÜHLE.

H. Claassen, *Zur Schnitzelanwärmung nach Bosse.* Einige Bemerkungen zu den Angaben von HERZFELD (S. 2014) über die Arbeit bei dem Rapidverf., über das Anwärmen der Schnitzel nach BOSSE u. über die Beförderung des Scheideschlamms in fl. Zustande. (Vgl. nachf. Ref.) (Dtsch. Zuckerind. **49**. 73.) RÜHLE.

Michael Reitter, *Die Auslaugung im „Rapid"-Verfahren in der Zuckerfabrik Gostyn (Kamp. 1923—24).* Es werden die Ergebnisse der Kontrolle der Rapidarbeit besprochen, die Vf. in Gemeinschaft mit HERZFELD (vgl. vorst. Ref.) ausgeübt hat. (Dtsch. Zuckerind. **49**. 120—22.) RÜHLE.

Franz Herzfeld, *Erfolgreiche Arbeit des Rapidverfahrens in der Zuckerfabrik Gostyn.* (Zentralblatt f. Zuckerind. **32**. 205—206. — C. **1924**. I. 2014.) RÜHLE.

V. Sázavský, *Einige Bemerkungen zur Abhandlung Dr. Wohryzeks: „Über die Arbeit mit Entfärbungskohlen."* (Vgl. WOHRYZEK, S. 1718.) Vf. widerspricht dem Vorschlage WOHRYZEKS, das Carboraffin in Form von Platten zur Filtration zu verwenden u. eine Nachfiltration vorzunehmen, entschieden. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **48**. 153—55. Göding.) RÜHLE.

H. A. Cook, *Abfallmelassen für Gärungszwecke.* Vf. erörtert die Verwertung solcher Zuckerrohrmelassen zur Darst. von A. auf Hawaii, deren Unters. u. insbesondere die Best. der nicht vergärbaren reduzierbaren Zucker darin an Hand des Schrifttums. (Vgl. Vf. Sugar **25**. 291; C. **1923**. IV. 833.) (Sugar **25**. 347—49.) RÜHLE.

T. Swann Harding, *Die Quellen seltener Zucker.* XI. *Die Geschichte der Mannose. Ihre Entdeckung und die Verfahren ihrer Darstellung.* (X. vgl. S. 2017.) Nach Erörterung des Schrifttums gibt Vf. das Verf. HUDSONS (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 470; C. **1918**. I. 184) in der Ausführung an, wie es Vf. jetzt benutzt. 150 g zerkleinerte *Steinnuß* gibt man in Mengen von je 10 g zu 150 g 75%ig. H_2SO_4, läßt 6—20 Stdn. stehen, verd. dann mit 2 Litern u. kocht am Rückflußkühler 3 Stdn. Die noch h. Lsg. neutralisiert man gegen Kongopapier mit $BaCO_3$, macht dann mit H_3PO_4 wieder schwachsauer, gibt Norit zu u. preßt in einer Filterpresse ab. Behandlung mit bas. Pb-Acetat ist deutlich vorteilhaft; den Überschuß an Pb entfernt man mit H_2S, filtriert ab, konz. im Vakuum zu einem dünnen Sirup u. behandelt diesen mit zwei Raumteilen A. Das Filtrat dampft man soweit ein als möglich ist, gibt einen gleichen Raumteil Eg. zu u. läßt krystallisieren, was in 3 Stdn. beendet ist. Die Krystalle verd. man mit A., der 1 Raum-% HNO_3 enthält, filtriert u. wäscht mit demselben A. nach. Die Krystalle trocknet man über Nacht im Vakuum bei gewöhnlicher Temp., zerreibt sie dann fein u. trocknet sie nochmals 24 Stdn., wobei man die Temp. allmählich bis auf 46° steigen läßt. Die erhaltene *Mannose* ist frei von Essigsäuregeruch (vgl. nachf. Ref.) (Sugar **25**. 583—85. 1923. Beltsville [Md.].) RÜHLE.

T. Swann Harding, *Die Quellen seltener Zucker.* XII. *Die Geschichte des Inulins, seine Entdeckung und die Verfahren zu seiner Darstellung.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Nach Besprechung des Schrifttums erörtert Vf. sein Verf. der Darst. des *Inulins*, das im wesentlichen dem von WILLAMAN (Journ. Biol. Chem. **51**. 275; C. **1922**. III. 38) angegebenen entspricht. Das Verf. läßt sich bequem mit 100 Pfd. getrockneter Zichorienwurzel des Handels ausführen u. gibt 10—15% Ausbeute an gutem Insulin. Man mischt 1 kg feingemahlene Wurzel mit 5 l W., kocht für 1 Stde. u. filtriert; den Rückstand wäscht man mit h. W. aus u. preßt ab. Filtrat u. Waschwasser behandelt man nach dem Abkühlen auf wenigstens 40° mit bas. Pb-Acetatlsg. in möglichst geringem Überschusse. Man preßt ab u. fällt Pb mit H_2S, wobei sich empfiehlt, um die störende B. des kolloidalen PbS-Nd. zu vermeiden, vorher wenig Norit, oder einige ccm Lsg. von bas. Pb-Acetat zuzusetzen. Nach dem Filtrieren gibt man etwas $CaCO_3$ zu u. entfärbt soweit als

möglich mit Norit. Das gelbliche Filtrat konz. man auf etwa 500 ccm, gibt 2 Raumteile 80%ig. A. zu u. läßt über Nacht k. stehen, wobei Inulin auskrystallisiert. Zur Reinigung löst man 150 g des Rohinulins in 1 l h. 40%ig. A., klärt mit Norit u. gibt zu dem jetzt farblosen Filtrate 2 l 80%ig. A., der etwa 1 Raum-% HNO_3 enthält, u. läßt über Nacht auf Eis stehen. Das ausgeschiedene Inulin trocknet man bei 35° im Vakuum. Ausbeute etwa 70% des Rohinulins. (Sugar 25. 636—38. 1923. Beltsville, Md.) RÜHLE.

D. Sidersky, *Die Probenahme von Rüben.* Das vorgeschlagene Verf. gestattet eine sichere Probenahme von großen Mengen *Rüben.* Man zerschneidet die Rüben in Längsstreifen, mischt die M. gut u. entnimmt 2—5 kg, die man starkem Drucke unterwirft. Die Menge des ablaufenden Saftes wird gemessen u. aus der D. das Gewicht berechnet. Der Trockenrückstand wird gewogen; da er völlig trocken ist, läßt er sich sehr leicht mischen. Zur Best. des Zuckers im Trockenrückstande verwendet man die h. wss. Digestion. Vom Safte klärt man 50 ccm mit 15 ccm bas. essigsaurem Pb, füllt zu 100 ccm mit W. auf, filtriert u. polarisiert. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **42.** 238—40.) RÜHLE.

Ferdinand Kryž, *Über Wechselbeziehungen zwischen Gehalt an koagulierenden Körpern und Acidität des Diffusionssaftes und eine Bestimmungsmethode für die koagulierenden Substanzen im Diffuseurwasser.* Im *Rübenrohsafte* finden sich neben *Citronen-* u. *Oxalsäure* auch zahlreiche andere organ. Säuren, wie *Malonsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure*; die Wurzelacidität entspricht etwa einer 1%ig. Citronensäurelsg. Zur Best. der Acidität des Rübenschnitzelpreßsaftes wurden 25 ccm mit W. verd. u. mit Phenolphthaleinlsg. u. $^1/_{28}$-n. Lauge (1 ccm = 0,001 g CaO) bis zur Rötung nach Vf. (S. 451) titriert. Die Rübenwurzelacidität entspricht bei heiterem, mildem Herbstwetter meist einer Alkalität von 0,04 bis 0,06 g CaO in 100 ccm Saft, sie sinkt bei Regenwetter u. steigt bei Frostwetter. Zur Best. der koagulierenden Stoffe in den Rohsäften wurden 25 ccm Saft mit einigen Tropfen Eg. in einem graduierten Cylinder von 18 mm lichten Durchmesser in einem Wasserbade von 85° einige Min. erwärmt u. dann 3 Stdn. beiseite gestellt. Das in ccm abgelesene Vol. des abgesetzten Nd. mal 4 ist die volumprozentige Menge der durch Essigsäure koagulierenden Stoffe im Rohsaft. Verdünntere Rohsäfte enthielten die höchsten gefundenen Mengen davon, die dichteren u. reineren Säfte die geringeren Mengen. Außerdem zeigten die Säfte mit hohen Aciditäten (entsprechend über 0,025 g CaO) einen niedrigen (bis 30 Vol.-%), die Säfte mit geringen Aciditäten (unter 0,025 g CaO) einen großen Gehalt an diesen Stoffen (über 30 Vol.-%).

Die *koagulierenden Stoffe* bestehen im wesentlichen aus Pektinstoffen, daneben aus N-haltigen Körpern aus der Gruppe der l. Eiweißstoffe. Im Diffuseurwasser (das neben den ausgelaugten Schnitzeln im Diffuseur vorhandene, durch Ausspülwasser noch nicht verd. Diffusionsabwasser) sind noch koagulierende Stoffe vorhanden, die nicht durch Eg., wohl aber durch andere Reagenzien fällbar sind. Vf. fällt sie mit Fehlingscher Seignettesalzlsg., genau wie bei der Fällung mit Eg. angegeben ist, nur wurde die Fl. aufgekocht. In dieser Weise ausgeführt, ergeben sich nach beiden Verff. ziemlich gleiche Werte für den Vol.-Gehalt an koagulierenden Stoffen. Es fanden sich im Diffuseurwasser etwa 10—20 Vol.-% koagulierende Stoffe, deren Acidität in g CaO auf 100 ccm Fl. von 0,0002 bis 0,0017 schwankt. Wechselbeziehungen zwischen koagulierenden Stoffen u. der Acidität des Diffuseurwassers sind nur wenig ersichtlich. Der Übergang der koagulierenden Stoffe in den Rohsaft u. in Diffuseurwasser bedingt einen wirtschaftlichen Verlust, da der Futterwert der ausgelaugten Schnitzel dadurch herabgedrückt wird. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **48.** 157—60.) RÜHLE.

Arthur R. Ling und **W. J. Price**, *Die Bestimmung der Stärke.* Vff. haben das Verf. zur Best. der *Stärke* in Gerste u. Weizen (vgl. LING, Journ. Soc. Chem.

Ind. 42. 48; C. 1923. IV. 295) auch auf die Best. der Stärke in Kartoffeln ausgedehnt. (Journ. Inst. Brewing 29. 732; Brewers Journ. 59. 488.) RÜHLE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

G. Rudd Thompson, *Borsäure in Kuchen (cake).* Vf. hat in den Früchten von sog. „*Fruchtkuchen*" B_2O_3 gefunden, sowie auch in daraufhin in Verkaufsläden entnommenen Proben getrockneter Früchte. Die festgestellten Gehalte an B_2O_3 lassen annehmen, daß es sich nicht nur um natürlich vorhandene B_2O_3 handelt. (Analyst 49. 134. Newport, Mon.) RÜHLE.

J. A. Muller und **E. Peytral**, *Über die Zusammensetzung einer krystallinischen Zuckermasse, die sich in einem bei tiefer Temperatur aufbewahrten Johannisbeergelee gebildet hatte.* In der krystallin. M. stellten Vff. fest: *Lävulose, Saccharose, Glucose, Citronensäure.* Der größte Anteil der gefundenen Glucose u. Lävulose ist auf Inversion des zum Einkochen des Gelees benutzten Rohrzuckers zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 236—40.) HABERLAND.

L. S. Palmer und **C. D. Dahle**, *Eine Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der aus Trockenmilch bereiteten Milch.* (Vgl. auch S. 2217.) D. u. Δ waren gleich derjenigen frischer Milch, die Viscosität höher, die elektr. Leitfähigkeit n.; n. Sahneschicht erhielt man nur mit nach dem Zentrifugierverf. bereiteter Trockenmilch, die auch n. (die anderen niedrigeren) N-Gehalt hatte u. sich bzgl. Gerinnungsfähigkeit annähernd wie frische Milch, etwa wie gewöhnliche pasteurisierte verhielt, während andere Präparate keine Labgerinnung zeigten. Bei schwach alkal. u. saurer Rk. hatten alle Präparate geringere Pufferwrkg. als Frischmilch, fast alle zeigten starke Peroxydaserk. (Journ. of dairy science 5. 1—13. 1922. St. Paul, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 22. 15. Ref. LEWIN.) SP.

E. J. B. Willey, *Apparat für die genauere volumetrische Bestimmung des Zinns in Nahrungsmitteln aus Weißblechbüchsen.* Die gravimetr. Best. des Sn ist unsicher, weil zu große Proben verarbeitet werden müssen, deren SiO_2 mit dem Sn-Sulfid ausfällt. Die titrimetr. Methode leidet an der Rückoxydation des zu titrierenden $SnCl_2$ während des Titrierens. Vf. beschreibt einen App., in dem das Titrieren unter CO_2-Atm. vorgenommen wird. — 25 g der Probe mit $H_2SO_4 + HNO_3$ oxydiert, als SnS gefällt, mit 10 cm³ HCl u. 0,25 g $KClO_3$ 15 Min. gekocht, filtriert, von neuem mit HCl gekocht, schließlich nach Red. durch Zn mit Jod titriert. Vf. beschreibt die Einzelheiten der Arbeit, die alles in allem 6 Stdn. dauert, genau an Hand der Apparatezeichnung. Genauigkeit 1‰. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 70—72.) DANNEEL.

Franz Zaribnicky, *Die Methoden der maßanalytischen Chlorbestimmung in der Milch.* Zusammenfassende Erörterung an Hand des Schrifttums. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 53. 13—17. Wien.) RÜHLE.

J. F. Liverseege und **H. H. Bagnall**, *Bestimmung von Borsäure in Milch usw.* Man verdampft 70 ccm Milch in einer Pt-Schale auf dem Wasserbade mit 7 ccm 3-n. NaOH während etwa 4 Stdn., verascht dann vorsichtig u. brennt weiß. Dann gibt man 35 ccm W. zu u. filtriert nach einiger Zeit; den Rückstand in der Schale behandelt man mit 5 ccm 3-n. HCl u. 15 ccm W., filtriert durch das gleiche Filter wie vorher u. wäscht Schale u. Filter mit einem Gemische von 4 ccm 3-n. HCl u. 16 ccm W. nach. Die Lsg. kocht man 5 Min. u. gibt 6 ccm 0,5-n. $CaCl_2$-Lsg., Phenolphthalein u. n. NaOH bis zu schwacher Rötung zu. Ist die Farbe vergangen, so gibt man einen weiteren ccm $CaCl_2$-Lsg. u. mehr NaOH zu u. wiederholt dies, wenn erforderlich. Man verd. dann zu 100 ccm u. filtriert durch ein trockenes Filter. Zu 80 ccm des Filtrats gibt man Methylorange u. 0,1-n. HCl in leichtem Überschusse, kocht 5 Min., kühlt ab, neutralisiert gegen Methylorange u. titriert mit 0,1-n. NaOH-Lsg. nach Zugabe von 30 ccm Glycerin. Auf gleiche Weise

kann man die Best. mit Rahm u. Kuchen (cake) ausführen. Von fl. Ei erhitzt man etwa 2 g mäßig mit 50 ccm 1,5-n. alkoh. NaOH in bedeckter Schale während 2 Stdn., verdampft dann zur Trnckne u. verascht wie angegeben. Würstchen (sausages) werden ähnlich behandelt. (Analyst **49**. 133—34. Birmingham.) RÜHLE.

Richard Ihlenfeldt, Georg Scheib, Max Koch und **Hans Güntherberg**, Berlin, *Konservieren von Stoffen tierischen Ursprungs.* (**Holl. P. 8740** vom 16/8. 1920, ausg. 15/6. 1923. D. Priorr. 15/5. 1916 u. 18/12. 1918. — **C. 1923. IV.** 615.) RÖHMER.

Heinrich Sauermann, Parsch-Salzburg, *Gewinnung eines Nahrungsmittels.* Man erhitzt Molke langsam u. läßt sie längere Zeit ruhig absetzen. Die klare Molke wird von dem entstandenen flockenartigen Eiweißniederschlag abgezogen, worauf man diesen abpreßt, wäscht u. trocknet. Das Prod. kann mit Honig, Fruchtsäften oder Gewürzen vermischt werden. (**Oe. P. 89637** vom 26/7. 1918, ausg. 10/10. 1922.) RÖHMER.

Hermann Plauson, Hamburg, *Verbesserung der Verdaulichkeit roher Hefe.* (**Can. P. 233179** vom 10/1. 1921, ausg. 31/7. 1923. — **C. 1923. II.** 1038.) OELKER.

Ludwig Bartmann, Berlin, *Herstellung von Mehl aus Getreidekörnern o. dgl.* (**Oe. P. 90012** vom 16/2. 1921, ausg. 25/11. 1922. — **C. 1923. II.** 1193.) RÖHMER.

Philipp Schneider, Bonn a. Rh., *Vorrichtung zur Einführung von die Entwicklung von Pflanzen fördernden Stoffen in weiche, saftführende Teile*, bestehend aus einem Stäbchen o. dgl., das aus dem wirksamen Stoff besteht oder damit ganz oder teilweise überzogen oder getränkt ist u. solche Form hat, daß es ohne vorherige Herst. einer Öffnung in die Pflanzenteile eingedrückt werden kann. Als Beispiel ist die Verwendung für *Saatkartoffeln* angegeben, wobei die wirksame M. an den Köpfen von Holzstäbchen aus K_2SiO_3 u. Leim oder $CuSO_4$ u. Leim besteht. (**D. R. P. 388566** Kl. 451 vom 29/7. 1921, ausg. 15/1. 1924.) KAUSCH.

Ernst Conrad, Budapest, *Herstellung von festen alkoholischen Teekonserven.* Ein alkoh. Teextrakt wird nach event. Zusatz von Rum, Citronensaft u. ähnlichen Zutaten mit soviel staubförmigem Zucker vermischt, daß eine breiartige M. entsteht. Diese wird sofort in Gelatinekapseln gefüllt, in welchen man sie nach luftdichtem Verschluß der Kapseln erstarren läßt. (**Oe. P. 89616** vom 22/6. 1914, ausg. 10/10. 1922.) RÖHMER.

The Milk Oil Corporation, Delaware, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Extrahieren von Öl aus Milch und Sahne.* (**A. PP. 1485696** u. **1485697** vom 14/6. 1922, ausg. 4/3. 1924. — **C. 1924. I.** 1602. [E. P. 206840 u. Can P. 232221.].) OELKER.

The Milk Oil Corporation, Delaware, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Gewinnung von Milchfett.* Ein aus Milch oder Sahne gewonnenes konz. Gemisch von Fett, W. u. Casein wird zunächst in einer Milchzentrifuge behandelt u. dann durch einen Ölscheideapp. geleitet, wodurch ein reines klares Öl erhalten wird. (**A. P. 1485698** vom 6/7. 1922, ausg. 4/3. 1924.) OELKER.

The Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., u. **John L. Laycock**, North Pelham, N. Y., *Gewinnung von Milchöl.* Man trennt die Sahne von der Magermilch, wäscht die erstere aus, läßt sie gefrieren u. scheidet nach dem Wiederauftauen das W. aus der Mischung ab. (**A. P. 1485700** vom 28/2. 1923, ausg. 4/3. 1924.) OELKER.

The Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., u. **George C. Peek**, Potsdam, N. Y., *Gewinnung von Milchöl.* Die von der Milch getrennte Sahne wird gewaschen, mit Lab versetzt, um das noch vorhandene Casein zum Gerinnen zu bringen, worauf die Trennung des Fettes von

dem Casein in einem Ölseparator bewirkt wird. (A. P. 1485701 vom 11/4. 1923. ausg. 4/3. 1924.) OELKER.

The Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Milchöl.* Die Milch wird erwärmt, die Sahne abgeschieden, gewaschen, gekühlt, geschlagen, mit warmem W. behandelt u. das dadurch zum Schmelzen gebrachte Fett vom W. getrennt. Die zur Durchführung dieser verschiedenen Maßnahmen dienenden App. sind in geeigneter Weise miteinander verbunden, so daß ein kontinuierlicher Betrieb aufrecht erhalten werden kann. (A. P. 1485702 vom 29/5. 1923, ausg. 4/3. 1924.) OELKER.

Paul Wilson Turney, Richmond, Staat Virginia (V. St. A.), *Herstellung eines Nahrungsmittels aus Milch.* (Oe. P. 89273 vom 21/2. 1920, ausg. 25/8. 1922. — C. 1922. IV. 1144.) RÖHMER.

The Milk Oil Corporation, Delaware, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Herstellung von Butter.* Künstliche Sahne wird bei geeigneter Temp. in einem Rührwerk bearbeitet, dessen Rührschaufeln 700 Umdrehungen in der Minute machen. (A. P. 1485699 vom 14/7. 1922, ausg. 4/3. 1924.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Joh. Hoppenberger, *Über Öl- und Fettmagazine.* Vf. diskutiert die Lagerungsmöglichkeiten für Fette, Öle, Mineralöle u. Lösungsm. wie Bzn., Bzl., Toluol u. dgl. besonders mit Rücksicht auf die Feuersicherheit. (Seifensieder-Ztg. 51. 116—117. Wien.) K. LINDNER.

John Malowan, *Chemische Veränderungen in Baumwollsaat beim Erwärmen und Lagern.* Nach Best. des Verhältnisses von Kernen u. Hülsen in den Saaten wird auf freie Fettsäuren, Zucker (bestimmt als Dextrose), Pentosane, N nach den verschiedenen gebräuchlichen Methoden untersucht. Stärke ist, wenn überhaupt, nur in Spuren vorhanden. Zur Best. der salzlöslichen Proteine ist eine 10%ige NaCl-Lsg., mit der bei 40° 2 Stdn. geschüttelt wird, am zweckmäßigsten. — Sowohl gemischte Saaten, wie Kerne u. Hülsen wurden in geschlossenen Behältern mit sehr kleiner Luftöffnung mehrere Monate bis zu 60° gesteigerten Tempp. ausgesetzt, die Hülsen außerdem mehrmals abgekühlt, getrocknet, mit frischem W. benetzt u. wieder erwärmt. Die Analyse der von Zeit zu Zeit entnommenen Proben zeigte eine Abnahme des Gesamtzuckers bis zur Erschöpfung, Zunahme des Gehalts an freien Fettsäuren besonders beim Kern u. dem daraus extrahierten Öl; die Globuline wurden unl. in NaCl.-Lsg. Weitere Tabellen verzeichnen den wechselnden CO_2-Gehalt der Atmosphäre innerhalb der Behälter. — Saaten, die stark angefeuchtet einen Monat bei Zimmertemp. in einem verschlossenen Glasgefäß aufbewahrt wurden u. dann in leichte Fäulnis übergegangen waren, zeigten bzgl. der Färbung u. der Löslichkeit der Proteine in NaCl-Lsg. geringere Veränderungen als der Erwärmung ausgesetzte Saaten. Dagegen geht der Zuckergehalt schneller verloren. Der Abbau der Proteinverbb. geht bis zu freiem NH_3; aus dem üblen Geruch des PAe.-Extrakts ist zu folgern, daß er einen Teil der Zersetzungsprodd. gelöst enthält. Bei zum Keimen gebrachten Saaten nahm der Ölgehalt rasch, der Gesamtzuckergehalt langsamer ab, während der der Pentosane sich erhöhte. — Vf. verweist schließlich noch darauf, daß die große Menge freier Fettsäuren im in Baumwollsaatkuchen enthaltenen Öl nicht auf Saatschaden zurückzuführen ist, sondern darauf, daß dieses Öl an sich von höherer Acidität als das ausgepreßte ist. (Cotton Oil Press 5. No. 4. 40—43. 1921. Houston [Texas], Houston Cotton Oil Mill.) ASCHER.

W. G. McLeod, *Bericht des Ausschusses für Maisölraffination.* Der Einfluß der Rührerform u. der Rührgeschwindigkeit auf das Raffinationsergebnis wird tabellarisch erläutert; danach macht es keinen Unterschied, ob Rührer mit geraden

oder solche mit geneigten Flügeln verwendet werden, u. ob die Rührgeschwindigkeit gleichmäßig stark (200 Umdrehungen/Minute) bleibt oder nach dem Umschlag vermindert wird. (Cotton Oil Press 6. No. 5. 31—32. 1922. Chicago [Ill], Morris and Co.) ASCHER.

Paul T. Webster, *Bemerkungen zur Baskervillemethode der Raffination pflanzlicher Öle.* Die Methode wird beschrieben. Das Öl wird mit Baumwollinters u. Lauge 5 Min. bei 25° gerührt, dann unter weiterem Rühren in 10 Min. auf 43° erwärmt und, falls diese Temp. zum „Brechen" des Öls nicht ausreicht, weiter auf 50° erhitzt; vor der letzten kurzen Rührperiode wird Salzkuchen zugegeben, das Öl schließlich im Büchnertrichter abgesaugt, der Bodensatz in Tuch eingeschlagen u. in einer Schraubenpresse abgepreßt. Um einen bei 40° festen u. porösen, daher leicht auspreßbaren Soapstock zu erhalten, erweist sich eine Lauge von 25° Bé. am zweckmäßigsten. — In einer Tabelle werden die Ergebnisse zusammengestellt u. mit denen der älteren Methode verglichen. Die Raffinationsverluste sind nach der vorliegenden wesentlich niedriger. Mit Ausnahme eines an freien Fettsäuren sehr reichen Erdnußabfallöls waren alle erhaltenen Öle klar u. hell. (Cotton Oil Press 5. No. 5. 36—38. 1921. East Aurora [N. Y.].) ASCHER.

Herbert Bailey und **J. Henry Allen**, *Der Ölsättigungswert (Aufsaugevermögen) von Bleicherden und aktiven Kohlen. Ölsättigungswert* = Gewichts% Öl, die von 100 g Bleicherde bezw. Kohle aufgesaugt werden. Vff. geben zur Best. folgendes einfache Verf. an: Zu 10 g Bleicherde, die sich in einem Becherglas von 250 ccm befinden, läßt man aus einer Bürette raffiniertes pflanzliches Öl zutropfen; man schüttelt nach jedem Tropfen u. hat darauf zu achten, daß er vollständig von der Erde absorbiert ist, dann erst darf weiter zugetropft werden. Wenn die Erde plast. Kugeln bildet, wird abgelesen, noch ein Tropfen zugefügt u. umgeschüttelt; sollte nun die Erde am Glas Schmieren bilden, so war der Endpunkt mit dem vorhergehenden Tropfen erreicht; andernfalls wird weiter abgelesen u. zugetropft. Die gefundene Zahl wird mit 9,2 (10 × D. des Öls) multipliziert u. so der Ölsättigungswert der Erde erhalten. — Aus einer Tabelle geht hervor, daß die Werte, die bei einer u. derselben Probe gut übereinstimmen, für die verschiedenen Erden u. Kohlen weit mehr divergieren als für verschiedene Öle; danach ist der Test zur Unterscheidung von Ölen weniger geeignet. Vff. weisen an Hand einer weiteren Tabelle nach, daß Ölsättigungswert u. Bleicheffekt allenfalls bei Fullererden, nicht aber bei Filtererden, wie Kieselgur in Beziehung zu einander zu setzen sind: Kieselgur hat den 3—4fachen Sättigungswert von Fullererde, ist aber als Bleichmittel unbrauchbar; Kohlen zeigen 8—10fache Werte, sind aber im Bleicheffekt der Fullererde nicht in dem Grade überlegen. Immerhin gibt, nach den Vff., der Test eine Handhabe, schnell zu unterscheiden, ob eine Bleicherde im Betriebe größere oder geringere Raffinationsverluste bringen wird. (Cotton Oil Press 7. Nr. 8. 36—37. 1923. Savannah [Ga.].) ASCHER.

A. W. Putland, *Bemerkungen zur Ölbleiche mit ultravioletten Strahlen.* Eine Quarz-Hg-Lampe, mit 40—70% Strahlungsenergie in Form ultravioletter Strahlen, zeigte wider Erwarten keine Bleichwrkg., während das Sonnenlicht u. Incandescenzlampen Öle zu bleichen vermögen. Die Viscosität des Öls wurde durch die Strahlen beträchtlich erhöht, der Gehalt an freien Fettsäuren blieb unverändert. (Cotton Oil Press 7. Nr. 7. 36—37. 1923. Portsmouth [Va.].) ASCHER.

José Reimunde Basanta, *Ausnutzung der Oliventrester durch trockene Destillation.* Nur ausgepreßtes Olivenmark (1.) mit 6—10% W. u. 5—12% Öl u. mit CS_2 ausgezogenes (2.) mit 30—50% W. wurden der trockenen Dest. unterworfen. Sie ergaben wss. Destillat 39 bezw. 50%, Teer 11 bezw. 5%, kohligen Rückstand 33 bezw. 23%, Gas u. Verluste 17 bezw. 22%. Aus dem wss. Destillat wurden 2—4% freie *Essigsäure*, 1—2% gebundene Essigsäure u. 1—3% *Methylalkohol* ge-

wonnen. Die Kohle gleicht der Holzkohle, ihre Asche enthält bis 30% *K-Salze*. Der Teer ist bei 1. von geringerer D. als W., gibt bei Dest. *Leichtöle*, Kp. 140 bis 275°, die nach Waschen als Petroleumersatz dienen können, u. *Schweröle*, Kp. bis 400°, die nach Raffination als Feuerungsmaterial benutzbar sind; bei 2. ist er von höherer D. als W., von starkem, sehr unangenehmem Geruch, gibt bei Dest. 15% Leichtöl, Kp. 150—230°, 5% Schweröl, Kp. bis 275°, dann verbleibt ein Pech, F. 100—120°, bei weiterem Erhitzen unter Gasentw. zers., nur in den vorher übergegangenen Ölen l. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **22**. 92—102. San Martin de Mondoñedo.) SPIEGEL.

George S. Jamieson und **Walter F. Baughman**, *Bericht über einige nichtglyceride Substanzen in rohem Baumwollsaatöl*. Mehrere Wochen gelagertes rohes Öl zeigt einen dunklen gelatinösen Bodensatz; er wurde abfiltriert, mehrmals mit Aceton u. absol. A. von 50° digeriert, gewaschen u. gepulvert. Das hellgelbe Pulver, 0,1—0,2% des Öls, war teilweise l. in W., Ä., Chlf. u. h. A.; es enthielt 1,74% Pentosane, 4,2% Raffinose, weiter wurden Proteosen, Peptone, Aminosäuren (Tyrosin, Tryptophan), Inositphosphorsäure, (ca. 12%) die besonders als Mg-Salz vorhanden, Harz, Xanthophyll u. ein Wachs nachgewiesen, dagegen keine Proteine, Stärke, Tannin, ebenso wenig die in der Baumwollpflanze vorkommenden Farbstoffe Quercetin, Isoquercetin, Quercimeritrin, Gossypetin. — Fällung u. Menge des Nd. sollen durch den W.-Gehalt des Öls bedingt werden. — Aus den A.- u. Aceton-Extrakten wurden große Mengen Harz isoliert. (Cotton Oil Press **7**. Nr. 5. 29—30. 1923. Washington [D. C.], U. S. Department of Agriculture.) ASCHER.

J. H. Anderson, *Einrichtungen zur Erzeugung von gelbem Winteröl (Baumwollsaatöl)*. Durch Zeichnungen erläutere Beschreibung der verschiedenen in den Vereinigten Staaten gebräuchlichen Systeme zur Erzeugung von sog. Winteröl; das ist ein nach dem Ausfrieren, Absitzen u. Filtrieren des Stearins erhaltenes Baumwollsaatöl, das bei 0° mindestens 5 bis zu 48 Stdn. vollkommen klar bleiben soll; es findet als Salatöl Verwendung. (Cotton Oil Press **6**. Nr. 2. 32—34. 1922. Argo [Ill.].) ASCHER.

C. V. Zoul, *Sesamöl und seine Brauchbarkeit*. Durch das übliche lange Sedimentieren des Öls treten hohe Raffinationsverluste ein, dem Öl bleibt ein übler Geruch haften; das wird ebenso wie ein Verstopfen u. Verschleimen des Filtertuchs vermieden, wenn das Rohöl in einem Tongefäß mit *Filter-Cel* vermischt u. dann durch die Pressen gepumpt wird: der Raffinationsverlust beträgt nur 4%, das Öl ist mild u. frei von schlechtem Beigeschmack u. Geruch. — Vor Baumwollsaatöl hat das Öl den Vorzug, daß zur Bereitung von Lard compound 30% Sesamöl, auf 70% Talg, genügen (gegen 50% Baumwollsaatöl, 50% Talg). Da Stearin nur in geringen Mengen vorhanden u. durch leichtes Abkühlen u. Filtrieren entfernbar, gibt das Öl ein vorzügliches Salatöl. (Cotton Oil Press **7**. Nr. 5. 33—34. 1923. New York City, Celite Products Co.) ASCHER.

E. Boedtker, *Mitteilung über das Ranzigwerden des Kokosöles*. Raffiniertes Kokosöl kann wieder den charakterist. Geruch des Rohöles annehmen, der nach HALLER u. LASSIEUR (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1013; C. **1910**. II. 28) auf ein Gemisch höherer Alkylmethylketone u. entsprechender sek. Alkohole zurückzuführen ist. Diese Ketone bilden sich nach den Genannten im Kokossamen unter Wrkg. von Enzymen; solche könnten durch Mikroben oder Schimmelpilze geliefert werden u. aus hydrolyt. abgespaltenen Säuren nach der bekannten Rk. $X \cdot COOH + CH_3 \cdot COOH = C_7H_{15} \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O$ die Ketone bilden, falls das Kokosöl auch Triacetin enthält. Wurde raffiniertes Kokosöl, neutral u. völlig geruchlos, einerseits mit reinem dest. W. versetzt, andererseits mit solchem, das mit Oidium lactis, Penicillium u. Mucor geimpft war, so nahm in 8 Monaten die zweite Probe stärkeren Geruch an u. hatte mehr CO_2 gebildet, enthielt dagegen weniger freie

Säure als die erste (vgl. STOKOE, Journ. Soc. Chem. Ind. **40**. T. 75; C. **1921**. IV. 282). (Journ. Pharm. et Chim. [7] **29**. 181—85. Christiania, Univ.) SPIEGEL.

Kurt Brauer, *Über den Wassergehalt der Margarine.* (Vgl. Chem.-Ztg. **47**. 113; C. **1923**. II. 691.) Verf. findet seine früheren Angaben über den W.-Gehalt von gelagerten Margarinewürfeln bei ANGERHAUSEN u. STOCKERT (S. 1290) bestätigt, die einen Unterschied von 8,14% bezw. 9,07% im W.-Gehalt der äußersten gegenüber den inneren Schichten finden. — Die Werte, die A. u. ST. für das Wasserbindungsvermögen von Hartfetten aus Waltran angeben, weichen untereinander ab u. stimmen ebensowenig mit den Zahlen des Vf. (Chem.Ztg. **46**. 793; C. **1922**. IV. 1179) überein; die Frage, ob diese Unterschiede auf das Alter der Trane, den verschiedenen Härtungsgrad oder die mögliche Verwendung eines Gemisches von Waltran u. Heringstran zurückzuführen sind, bleibt offen. (Chem.-Ztg. **48**. 26. Cassel.) ASCHER.

Viktor Seidl, *Störungen in der Seifenfabrikation.* Das Gelingen einer *Kernseife* hängt vom Rohmaterial, der Fabrikationsanlage sowie der Praxis des Siedemeisters ab. Vf. gibt verschiedene Winke zur Vermeidung von Störungen wie schlechtes Verseifen, Zerfallen des Verbandes, Steigen der Seifenmasse, Klumpenbildung usw. an. (Seifensieder-Ztg. **51**. 197—98. Wien.) K. LINDNER.

C. H. Keutgen, *Das Bleichen der Wäsche und die Sauerstoffwaschmittel.* Vf. lehnt die Beurteilung O-haltiger Waschmittel auf Grund von Wäschen mit künstlich beschmutztem Material ab. $3^1/_2$ Monate dauernde prakt. Verss. mit natürlich beschmutzten Wäschestücken zeigen, daß mit Seife u. gutem Seifenpulver nicht der weiße reine Grund erzielt wird wie mit dem akt. O entwickelnden *Persil*, trotzdem sogar ein größerer Aufwand an Zeit, Arbeit u. Kohlen nötig war. Vf. wendet sich gegen die vielfach vertretene Ansicht des Sauerstoffraßes durch Persil u. behauptet geradezu Faserschonung. Hingegen soll unsachgemäße Rasenbleiche die Ursache von Faserschädigungen sein. (Seifensieder-Ztg. **51**. 122—23. Marburg [Lahn]) K. LINDNER.

Stan. Ljubowski, *Huffette.* Vf. bespricht die Herst. von *Huffetten*, *Hufschmieren u. Hufsalben.* Als Rohstoffe dienen hauptsächlich animal. Fette, Trane sowie Rüböl, Ricinusöl, Leinöl u. Kottonöl. Daneben werden auch Abfallfette, Harzöle, Mineralöle, Teeröle verwendet. Zur Erreichung fester Prodd. dienen Zusätze von Ceresin, Paraffin, Montanwachs, seltener von Bienenwachs. Anorg. u. org. Säuren, Fettsäuren sowie alkal. Bestandteile stören. Den Huffetten werden antiseept. u. desinficierende Stoffe u. evtl. Riechstoffe zugesetzt. Die Huffette werden ähnlich wie Lederfette hergestellt. (Seifensieder-Ztg. **51**. 206—07.) K. LINDNER.

A. Edeler, *Anmerkungen zum Trocknen von Fettsäuren in Baumwollsaat-Soapstock.* Vf. tritt PUTLAND (vgl. LONG, Bericht des Soapstock-Ausschusses für 1920—21, Cotton Oil Press **5**. Nr. 1. 46—48. 1921) gegenüber für das Erhitzen im Dampfbad, mit Anwendung von CO_2 bei zur Oxydation neigenden Fettsäuren, ein, das vor der Ofenerhitzung die kürzere Trocknungsdauer (ca. 1 Std. genügt zum Trocknen bis zur Gewichtskonstanz) u. die leichtere Entfernung der PAc-Dämpfe voraus haben soll. (Cotton Oil Press **5**. Nr. 5. 39—40. 1921. Cincinnati [O.], The Procter & Gamble Co.) ASCHER.

L. F. Hoyt, *Einige Farbreaktionen von ranzigem Sesamöl.* Vf. wendet die bisher bekannten Nachweismethoden auf ranziges Öl an u. kommt zu folgendem Ergebnis: Die Rkk. von BAUDOUIN u. VILLAVECCHIA versagen, letztere wird aber brauchbar durch gewisse Modifikationen: 1. Mit der 5fachen Menge Furfurol (0,5 ccm Lsg. auf 10 ccm Öl) entsteht eine flüchtige dunkelrote Farbe. 2. Bei Anwendung der Rk. auf das nach Durchschütteln mit HCl (1,20) abgesetzte Öl tritt Blaßrotfärbung ein. 3. Ein $^1/_2$ Stde. auf 200° erhitztes, dabei von inertem Gas durchströmtes Öl reagiert wie n. — Die beim Schütteln des Öls mit der gleichen

Menge HCl (1,20) in der Säureschicht nacheinander auftretenden Farben: grünlichgelb, grün, blaugrün, violett, braun (Bishop Rk., Journ. Pharm. et Chim. [5] 30. 244; C. 1889. II. 820) sind typ. für ranziges Sesamöl, bei sehr altem Öl bleiben sie jedoch aus. — Der Bosch-Test (Pharm. Weekblad 50. 526; C. 1913. I. 2184) gilt für n. u. für ranziges Öl, ist aber weniger empfindlich zum Nachweis von Sesamöl in anderen Ölen, als die Baudouin-Probe. — Nachweis durch den *Ring-Test*: zum Gemisch von 1 ccm HCl (1,20) u. 2 Tropfen einer 2%ig. Furfurol-A.-Lsg. werden langsam 2—3 ccm Öl gegeben; bald erscheint an der Grenze beider Schichten ein Ring von lebhafter Rosafärbung, die über 1 Stde. anhält (bei 8 Jahre altem ranzigem Öl war die Färbung rot); der Nachweis gelingt bei frischem u. ranzigem Öl, auch bei mindestens 0,5% Sesamöl im Gemisch mit Baumwollsaatöl. (Cotton Oil Press 7. Nr. 7. 37—39. 1923. Buffalo [N. Y.], LARKIN Co.) ASCHER.

Carl Stiepel, Berlin, *Trandestillatian unter gleichzeitiger Trennung der normal animalischen von den fischig animalischen Fettsäuren* gemäß Pat. 391235, dad. gek., daß die Tranfettsäuren unter Zusatz solcher Substanzen dest. werden, welche eine Polymerisation u. Anhydridbildung der fischig animalischen Fettsäuren begünstigen. — Als solche Stoffe kommen in Betracht: $ZnCl_2$ ZnCl, $(C_2H_3O_2)Na$, sowie auch stark W. anziehende Säuren oder deren Anhydride. (D. R. P. 391935 Kl. 23d vom 28/7. 1922, ausg. 13/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 391235; C. 1924. I. 2031.) OELKER.

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

G. L. Stadnikow, *Notiz über die Reinigung von Pflanzenfasern.* Die zwecks Entfettung mit Ä. u. A. gewaschenen Pflanzenfasern (Baumwolle u. Lein) können durch ein 8-monatliches Auswaschen in W. von A. nicht befreit werden; schneller zum Ziele führt mehrmaliges Auskochen mit W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 301—2. 1916. Odessa, Univ.) BIKERMAN.

Aage Christian Thaysen und **Henry James Bunker**, *Über die Behandlung von Cellulosefibern und Holz mit Schwefelkohlenstoff und Alkali.* (Vgl. FLEMING u. THAYSEN, Biochemical Journ. 15. 407; C. 1921. IV. 1282.) Durch Behandlung mit CS_2 + 15%ig. NaOH kann die n. Neigung des Holzes zur Säureabgabe umgekehrt oder zumindest neutralisiert werden. Die Wrkg. hält lange Zeit an. Nach Beobachtungen von HARRINGTON (Biochemical Journ. 15. 736) kann so vielleicht ein Schutz des Bauholzes gegen Schiffswurm erfolgen. (Biochemical Journ. 18. 136—39. Holton Heath, Roy. Naval Cordite Factory.) WOLFF.

Aage Christian Thaysen und **Henry James Bunker**, *Studien über die bakterielle Zerstörung von Textilfasern. I. Änderungen in der Widerstandsfähigkeit von Baumwolle verschiedener Herkunft gegen Zerstörung durch Mikroorganismen.* Rohe Baumwolle verschiedener Herkunft wechselt in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Zerstörung durch Mikroorganismen. Wahrscheinlich beruht der Widerstandsgrad auf Unterschieden in der physikal. oder chem. Natur der betreffenden Fasern. Da der Widerstand schwindet, wenn an sich widerstandsfähige Arten in einem nicht widerstandsfähige Arten erzeugenden Lande angebaut werden, wird er demnach durch klimat. Faktoren oder Bodenbeschaffenheit beeinflußt. Flachsfasern verhalten sich gegenüber bakterieller Zerstörung anders als Baumwollfasern. Jute- u. Hanffasern können so bzgl. Widerstandsfähigkeit nicht ausgewertet werden. (Biochemical Journ. 18. 140—46. Holton Heath.) WOLFF.

Ferd. Schoeller, *Die Rückgewinnung der Fettsäuren aus gebrauchten Seifenbädern.* Beschreibung einer Rückgewinnungsanlage, bei der die durch Säuren frei-

gemachten Fettsäuren durch Erhitzen entwässert werden. (Melliands Textilber. **5.** 243—44.) SÜVERN.

P. Heermann, *Neuere Forschungen über Faserschädigungen durch Wasch- und Bleichmittel.* (Chem.-Ztg. **48.** 79—80. — C. **1924.** I. 1123.) SÜVERN.

W. Kind, *Entgegnung an P. Heermann.* (Vgl. vorst. Ref.) Es kommt nicht nur auf die Festigkeitsveränderungen der Fasern an, auch das Reinigungsvermögen ist mit zu berücksichtigen. Kleinverss. sind für die Praxis nicht voll beweiskräftig. (Chem.-Ztg. **48.** 80.) SÜVERN.

P. Heermann, *Erwiderung an W. Kind.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Reinheitsgrad der prakt. Wäsche genügt auch ohne Bleichzusätze erfahrungsgemäß allen Anforderungen. Mitteilungen über Cl_2-Bleiche werden in Aussicht gestellt. (Chem.-Ztg. **48.** 80.) SÜVERN.

Joh. Matzinger, *Über das Entgerben der Ramie.* Entgerben nach D. R. P. 358144 liefert bei Ramie ein hochglänzendes, schön weißes u. alle direkt ziehenden Farbstoffe leicht aufnehmendes Prod. (Melliands Textilber. **4.** 539. 1923.) SÜVERN.

Friedr. von Hößle, *Alte Papiermühlen der deutschen Küstenländer.* (Vgl. S. 975.) Geschichte der Flensburger Papiermühle. (Papierfabr. **21.** 485—88.) SÜ.

Friedrich von Hößle, *Bayerische Papiergeschichte.* Es soll eine vollständige Beschreibung aller im rechtsrheinischen Bayern einst in Betrieb gewesenen Papiermühlen gegeben werden. Geschichtliche Angaben über das Papiererhandwerk. (Papierfabr. **22.** 95—97. 107—9.) SÜVERN.

Friedr. von Hößle, *Württembergische Papiergeschichte.* (Fortsetzung von Wchbl. f. Papierfabr. **54.** 1506; C. **1923.** IV. 300.) Angaben über 2 Papiermühlen in Eßlingen, 1 in Berg, 2 in Enzberg, die Papiermühle in Enzwaihingen, bei Markgröningen u. in Heilbronn. (Wchbl. f. Papierfabr. **55.** 281—82. 453—57. SÜVERN.

James G. Vall, *Wasserglas in der Papierfabrik.* Seine Anwendung zur Verbesserung der Eigenschaften des Papiers u. als Bindemittel, Mörtel u. Kesselsteinmittel wird beschrieben. (Zellstoff u. Papier **3.** 223—24. 1923.) SÜVERN.

Rose, *Das de-Vains-Verfahren.* Die Vorzüge des Verf. werden aufgezählt. (Nach Paper Trade Review **80.** 2105 u. La Papeterie **46.** 105. Wchbl. f. Papierfabr. **55.** 720—22.) SÜVERN.

Ernst Fues, *Über die „Beschleunigung der Schleimbildung bei der Mahlung im Holländer".* (Vgl. SCHWALBE S. 975.) Bereits 1906 hat Vf. die Verwendung strukturlosen, amorphen Zellstoffs als Füllmittel für Papier angegeben. Hydrocellulose behält aber bei Verarbeitung im Holländer ihren Pulverzustand nicht bei. Es gelang nicht, ein durch Hydrocellulose wenigstens einseitig vollständig ausgeebnetes u. hervorragend bedruckbares Papier herzustellen. Ob durch Verwendung von Hydrocellulose z. B. zur Herst. von Naturkunstdruckpapier ein Vorteil gegenüber der Benutzung anderer Füllstoffe zu erwarten ist, wird bezweifelt. (Papierfabr. **22.** 106. Hanau.) SÜVERN.

Jenny Beckering-Vinckers, *Über die Anwendung von Kautschukmilch zur Papierleimung.* (Vgl. S. 975.) Mitgeteilte Versuchsergebnisse zeigen, daß die Kautschukleimung Vorteile haben kann bei der Herst. wasserdichter Papiere u. solcher Papiere, welche eine hohe Falzfähigkeit haben müssen. Auch wo Papier als Ersatz für Leder u. Pergament in Frage kommt, kann Kautschukpapier Anwendung finden. (Papierfabr. **22.** 129—32. Delft, Niederl.) SÜVERN.

André Beltzer, *Die Leimung des Papiers.* Vf. erläutert die Herst. der zur *Leimung* des Papiers erforderlichen Harzmilch u. die Ausführung des Leimens. (Ind. chimique **11.** 59—61.) RÜHLE.

—Hy—, *Die Herstellung der Braunholzseiden.* Die Herst. dünner Seidenpapiere aus reinem Braunholzschliff, die als Einwickel-, Klosettpapiere u. a. m. verwendet werden, ist in allen Einzelheiten beschrieben. (Papierfabr. **22.** 65—69.) SÜVERN

U. Retzow, *Über einige elektrische Eigenschaften verschiedener Cellulosepapiere.* Ein Verf. zur Messung des Durchgangswiderstandes ist beschrieben, der ebenso wie die Beobachtung des Verh. bei Dauerbelastung wichtig ist. Der Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts auf die verschiedenen Eigenschaften wird betont. Paraffinierte Papiere zeigen in elektr. Hinsicht ein günstigeres Verh. als Rohpapiere, durch Evakuieren kann ein Teil der Feuchtigkeit entfernt werden. Mit Natronzellstoff wird bei Rohpapieren ein günstigeres Ergebnis erzielt als mit Sulfitpapieren. (Kunststoffe **14**. 20—24. Berlin.) SÜVERN.

Harold J. Payne, *Die Erzeugung von Buchpapier.* Vf. beschreibt zunächst die techn. Einrichtung der Newton Falls Paper Co., in Newton Falls, N. Y., wo sog. Mc Graw-Hillpapier erzeugt wird, u. die Technologie des ganzen Verf., im einzelnen die Aufbereitung des Holzes, die Darst. der Säure u. die Digestion u. Raffinierung der Pülpe. (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 831—37. 1923.) RHLE.

Karl Micksch, *Pergament, Pergamyn und Pergamentimitation.* Die Herst. von Pergament u. Pergamyn wird kurz geschildert. (Kunststoffe **14**. 24—25.) SÜVERN.

Hermann Hartung, *Neuzeitliche Apparate zum Tränken von Rohpappe.* Es werden die von der Firma HERMANN MEYER in Ballenstedt gebauten Tränkspp. beschrieben u. durch Abbildung erläutert, besonders empfohlen wird das „Revolversystem" (um eine Achse drehbar angeordnete Eindrehwalzen) u. das „Durchzugssystem" (die Pappe wird durch die Tränkungsmasse in einer Bahn hindurchgezogen). (Chem. Apparatur **11**. 33—35. Staßfurt.) NEIDHARDT.

André Duboso, *Schwefelcyancalcium, ein neues Lösungsmittel der Cellulose.* (Vgl. Rev. des produits chim. **26**. 507; C. **1923**. IV. 743.) Die Löslichkeit der Cellulose in $(NCS)_2Ca$ ist kein chem. Vorgang, eine Esterb. findet nicht statt, es handelt sich um einen physikal. Vorgang. Aus mitgeteilten Verss. auch mit anderen Rhodansalzen geht hervor, daß man die Konz. der Salzlsgg. vermindern kann durch Zugabe von Salzen, welche die Lösungswärmen nicht herabsetzen, aber die Viscosität erhöhen. $(NCS)_2Ca$ löst auch Celluloseacetat u. -formiat, ferner Gelatine u. Seide, ist aber ohne Wrkg. auf Wolle. (Rev. mens. du blanch. **8**. 43—44. 1923. Beilage zu Rev. gén. des Matières colorantes etc. **28**. 27.—28. 1924.) SÜVERN.

Hachiro Kumagawa und **Kenkichi Shimomura**, *Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und Aufschließbarkeit von Zuckerrohrabfall (Bagasse) und Reisstroh.* Analysen dieser Stoffe u. Verss. zur Aufschließung mit sauren u. alkal. Mitteln werden mitgeteilt. Analysen der erhaltenen Zellstoffe werden gegeben. Bagasse enthält sehr wenig SiO_2. Bei Reisstroh konnte trotz des hohen SiO_2-Gehalts leichter Aufschluß erzielt werden, als bei Bagasse. Bei Reisstrohzellstoff werden trotz des hohen Aschengehalts von 12—14% die papiertechn. Eigenschaften des Zellstoffs nicht wesentlich beeinträchtigt, auch bei alkal. Kochung bleibt in den Zellstoffen viel Asche. (Papierfabr. **22**. 21—23. Tokio.) SÜVERN.

Rudolf Sieber, *Schwefel oder Kies?* Die Gesichtspunkte, die bei der Auswahl dieser Stoffe für die *Sulfitlaugenherst.* zu beachten sind, werden besprochen. Beim Kies können Verluste durch S in den Abbränden, durch B. von SO_3, durch Verluste beim Auswaschen der Gase im Waschturm, durch $CaSO_4$ in der Lauge u durch Entweichen von SO_2 in den Austrittsgasen der Absorptionsapp. auftreten. Arbeiten mit S ist einfacher u. erfordert weniger Unterhaltungs- u. Reparaturkosten. (Svensk Papperstidning **1923**. Nr. 23 u 24. Papierfabr. **22**. 89—95. Kramfors.) SÜVERN.

Hans Ropposch, *Kurze Übersicht des Arbeitsganges der Viscosekunstseidefabrikation.* Die Herst. der Viscoseseide ist kurz geschildert. (Faserst. u. Spinnpfl. 6. 13—14. Berlin.) SÜVERN.

Heinrich Hawlik, *Erfindungen auf dem Gebiete der Kunstseide im Jahre 1923.*

Zusammenstellung nach der deutschen Patentliteratur. (Faserst. u. Spinnpfl. 6. 16 bis 18. Zittau.) SÜVERN.

H. Wenzl, *Die quantitative Bestimmung des Lignins in Holzzellstoffen.* Die bekannten Bestimmungsweisen, die, welche die Cellulose u. die übrigen Inkrusten zerstören u. die, welche durch chem. Angriff auf das Lignin selbst es ermitteln, werden besprochen. Eine neue Methode, die Cellulose durch ein Gemisch von P_2O_5 u. rauchender HCl bei etwa 30° zu lösen, wird beschrieben. (Papierfabr. 22. 101 bis 106. Griesheim a. M.) SÜVERN.

Walter O. Snelling, Allentown, Pennsylvania, *Konservieren von Geweben.* Pflanzliche Faser wird mit einer Lsg. von *Cu-Naphthenat* u. *Dichlorbenzol* in einem fl. nicht trocknenden Bindemittel getränkt. (A. P. 1482416 vom 17/4. 1923, ausg. 5/2. 1924.) FRANZ.

John Cameron Grant, Barnes, Surrey, England, *Wasserdichtmachen von Geweben.* Man verwendet hartes Paraffin, dem geringe Mengen von Carnaubawachs oder ähnliche pflanzliche Wachse zugesetzt sind. (E. P. 210865 vom 7/11. 1922, ausg. 6/3. 1924.) FRANZ.

Bruno Schwarz, Zehlendorf, Wanseebahn, *Imprägnieren mit Holzteerlösungen*, dad. gek., daß Lsgg. von Holzteer für sich oder mit bekannten Zusätzen in organ. Lösungsmm., die OH- oder CO-Gruppen enthalten, wie aliphat. Alkohole, aliphat. Ketone, hydrierten Phenolen oder Gemischen dieser Lösungsmm., verwendet werden. — Das hohe Lösungsvermögen dieser Fll. ermöglicht ein Tränken bei niedriger Temp. (D. R. P. 392525 Kl. 8k vom 4/3. 1923, ausg. 23/3. 1924.) FRZ.

Tootal Broadhurst Lee Company, Limited, England, *Kreppen und Pergamentieren von Geweben usw.* (F. P. 564994 vom 11/4. 1923, ausg. 16/1. 1924. E. Prior. 13/4. 1922. — C. 1923. IV. 807.) FRANZ.

Charles Schwartz, Eilenburg, *Verbesserung von Geweben aus Pflanzenfasern* nach D. R. P. 389547, dad. gek., daß zwecks Fällung der vom Gewebe aufgenommenen bezw. ihm anhaftenden Celluloselsg. an Stelle von W. verd. Säuren, Basen oder Salzlsgg. verwendet werden, worauf dann mit W. ausgewaschen wird. — Die Fällung erfolgt wesentlich schneller u. vollständiger als mit W. (D. R. P. 392122 Kl. 8k vom 13/6. 1919, ausg. 15/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 389547; C. 1924. I. 1461.) FRANZ.

Jacob Meister, Basel, *Entgummieren von Textilfasern.* Man behandelt zuvor das Material in verd. alkal. Lsg. von Borax u. NH_3, dann bei erhöhter Temp. mit einer enzymot. ammoniakal. Lsg., die Borax u. NaCl enthält, u. spült es schließlich. (A. P. 1397875 vom 3/8. 1914, ausg. 22/11. 1921.) KAUSCH.

Alfred Gibson, Irland, *Verzieren von Geweben.* (F. P. 562344 vom 17/2. 1923, ausg. 8/11. 1923. E. Prior. 23/6. 1922. — C. 1924. I. 1124.) FRANZ.

Heberlein & Co., A.-G., Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Verfahren, um Baumwolle neuartige Beschaffenheit zu geben.* (D. R. P. 389428 Kl. 8k vom 31/8. 1921, ausg. 5/2. 1924. — C. 1923. IV. 959.) FRANZ.

B. Loewe, Zürich, *Behandlung von Seidecocons.* Man tötet zunächst die Seidenraupenpuppen durch Einbringen der Cocons in eine Lsg. eines neutralen oder alkal. Salzes, einer Mineralsäure oder einer organ. Säure oder eines Öls, das in A. oder Ä. gel. oder emulgiert worden ist, ab u. behandelt sie dann unmittelbar oder nach dem Trocknen mit einer Lsg. von Alkali oder Erdalkali bei gewöhnl. oder noch niedriger Temp. u. haspelt sie alsdann in feuchtem Zustande in der Luft oder in k. W. ab. (E. P. 210431 vom 22/1. 1924, Auszug veröff. 19/3. 1924. Prior. 24/1. 1923.) KAUSCH.

S. C. Piana, Biella, Italien, *Behandeln von Seidencoconabfall.* Der Abfall wird auf 100—200° erhitzt u. gemahlen. Die hierbei in Pulverform übergehenden

Anteile von Holz, Blättern, Stroh usw. können von der Seide getrennt werden. (E. P. **207113** vom 28/3. 1923, ausg. 13/12. 1923.) Kausch.

Kanegafuchi Boseki Kabushiki Kwaisha, Japan, *Behandlung von Rohseide vor dem Abhaspeln.* Man läßt die Rohseide durch ein Rohr hindurchgehen, durch das ein Strom von h. trockner Luft im Gegenstrom hindurchgeschickt wird, u. setzt sie alsdann der Einw. atmosphär. Luft aus. (F. P. **566571** vom 19/5. 1923, ausg. 16/2. 1924.) Kausch.

Franz Müller-Meis, Zürich, *Beschweren metallisch vorbeschwerter Seide mit Blauholzextrakt oder Hamätoxylin*, dad. gek., 1. daß man unter gänzlichem oder teilweisem Fortfall der Seife dem Beschwerungsbade Hydroxyde oder Carbonate der Alkalien zusetzt; 2. daß man das Hämatoxylin oder den Blauholzextrakt durch Einw. oder Beimischung von Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien ganz oder teilweise in das Alkalisalz überführt u. in dieser Form dem Beschwerungsbad zusetzt. — Man erspart die Seife; eine Schädigung der Seife durch das Alkali findet nicht statt. (D. R. P. **392279** Kl. 8m vom 21/12. 1916, ausg. 18/3. 1924.) Franz.

Fritz Moeller, Kassel, *Härten bezw. Schwerbenetzbar- oder Wasserdichtmachen von Cellulose.* (Oe. P. **95302** vom 18/6. 1920, ausg. 27/12. 1923. D. Priorr. 22/8., 16/9., 18/9., 12/10. u. 21/11. 1918. — C. **1923**. IV. 960 u. II. 970.) Franz.

Ernst Fues, Hanau a. M., *Herstellung doppelseitig gefärbter oder farbig gemusterter Papiere*, 1. dad. gek., daß auf eine Seite einer Papierbahn mit Hilfe von Zerstäubern, Feuchtern o. dgl. Farbstofflösungen aufgebracht werden, worauf die Papierbahn aufgerollt wird, ehe die Farbstofflsgg. in das Papier eingedrungen sind, so daß sich die Farbe der besprengten Seite der Papierbahn auch der anderen Seite des Papiers mitteilt u. ein beiderseitig nahezu gleichmäßig gefärbtes oder gemustertes Papier entsteht. — 2. dad. gek., daß ein zu schnelles Eindringen der Farblösung in das Papier durch Zusatz von Verdickungsmitteln zur Farbe, wie z. B. Stärkekleister, Dextrin, Tierleim, Agar-Agar u. dgl., verhindert wird. Das Verf. bietet die Möglichkeit, unter Verwendung einfacher bekannter Vorr. u. Arbeitsweisen eine große Mannigfaltigkeit gefärbter u. farbig gemusterter Papiere herzustellen, zumal wenn man die z. B. mit Hilfe von Feuchtbürsten oder Zerstäubern auf die noch ungefärbte oder schon vorgefärbte Papierbahn aufgebrachte, z. B. tropfenweise aufgesprühte Farbstofflsg. mit Hilfe mechan. betriebener Vorr., z. B. Bürsten, Walzen, Lineale, die an der Papierbahn selbst angreifen, auf dieser verteilt. (D. R. P. **392325** Kl. 55f vom 30/4. 1922, ausg. 18/3. 1924.) Oelker.

Otto Günther, Papierfabrik, Greiz, *Herstellung gemusterter Papiere und Pappen*, dad. gek., daß auf farbiges Papier oder Pappe andersfarbiges Papier oder andersfarbiger Papierstoff ein- oder beiderseitig aufgebracht u. das so entstandene mehrfache Papierblatt mittels gravierter Walzen oder zwischen Walzen u. Papier geschalteter Musterungsvorrichtungen, wie Tüchern u. dgl., einem hohen Druck ausgesetzt wird. — Dadurch werden die Auflageschichten derart stellenweise verändert bzw. verdrängt, daß infolgedessen die andersartige Farbe der Rückseite oder Einlage im Muster zur Erscheinung kommt u. sich verschiedenartig schattierte Papiere ergeben. (D. R. P. **392612** Kl. 55f vom 25/6. 1921, ausg. 22/3. 1924.) Oe.

Katharina Wickel, Feucht b. Nürnberg, *Metallpapiere.* (Schwz. P. **102760** vom 13/7. 1922, ausg. 2/1. 1924. D. Prior. 15/7. 1921. — C. **1924**. I. 1133.) Kü.

S. H. Parrish Company, übert. von: **Sampel H Parrish**, Chicago, *Mittel zum Durchscheinendmachen von Papier*, bestehend aus Fichtenharz, Terpentin, A. u. CCl_4. (Can. P. **234510** vom 28/10. 1922, ausg. 25/9. 1923.) Kühling.

Robert Völkel, Zschopau, Sachsen, *Herstellung von Bedachungsmitteln und ähnlichen Belagstoffen* durch Imprägnierung mit bituminösen Stoffen, Harzen o. dgl. u. solchen Stoffen, die eine feuerfeste Imprägnierung ermöglichen, dad. gek., daß

ein Gewebe aus Baumwolle o. dgl. zunächst mit den Mitteln zur feuerfesten Imprägnierung getränkt u. dann in bekannter Weise mit den bituminösen Stoffen usw. behandelt wird. (**D. R. P. 393239** Kl. 81 vom 2/9. 1922, ausg. 31/3. 1924.) FRANZ.

Linn Bradley, Montclair, N. J., und **Edward P. McKeefe**, New York, *Herstellung von Zellstoff.* (**Can. P. 233395** vom 29/6. 1921, ausg. 14/8. 1923. — C. 1923. IV. 164.) OELKER.

Ernst Berl, Darmstadt, *Umnitrierung wasserfeuchter Nitrocellulose*, dad. gek., daß diese vor der Behandlung mit Mischsäure, mit gegebenenfalls gekühlter H_2SO_4 oder verd. Mischsäure (Abfallmischsäure) behandelt wird. — Infolge der durch die H_2SO_4 bewirkte Entwässerung der Nitrocellulose vollzieht sich die Umnitrierung in Nitrocellulosen mit höherem oder geringerem N-Gehalt leichter. (**D. R. P. 392130** Kl. 78c vom 10/4. 1921. ausg. 17/3. 1924.) OELKER.

Henry Dreyfus, London, England, *Celluloseäther.* (**A. PP. 1451330** u. **1451331** vom 5/8. 1920, ausg 10/4. 1923. — C. **1921.** IV. 882.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Oskar H. Weber**, Griesheim), *Vorbehandlung von einzudampfender Sulfitablauge*, 1. dad. gek., daß die Ablauge unter Druck bei Tempp. oberhalb 100° neutralisiert wird. — 2. dad. gek., daß die Ablauge unter dem Druck des Kochers aus diesem in ein geschlossenes Neutralisationsgefäß übergeführt wird. — Es wird unter weitgehender Beibehaltung des Wärmeinhalts der Lauge u. dadurch beschleunigter restloser Umsetzung der Laugenbestandteile mit den Neutralisierungsmitteln jede Störung durch Schaumbildung ausgeschaltet. (**D. R. P. 392360** Kl. 55b vom 14/11. 1922, ausg. 20/3. 1924) OELKER.

A/S. Sulfitkul, Kristiania (Norwegen), *Verfahren zur Gewinnung von wertvollen organischen und anorganischen Stoffen aus Sulfitcelluloseablaugen* durch Erhitzen der Ablaugen unter Druck, 1. dad. gek., daß in den die zu behandelnde Lauge enthaltenden Autoklaven SO_2 ohne Zusatz von Luft oder O_2 eingeleitet u. die Ablauge auf ca. 170—200° unter einem Druck von ca. 20 at so lange erhitzt wird, bis ein Teil der vorhandenen SO_2 in S. u. H_2SO_4 umgewandelt ist, wodurch die Sulfitablauge zers. u. die organ. Bestandteile der Lauge ausgefällt werden. — 2. dad. gek., daß das Abgas vom Autoklaven, das noch SO_2 enthält, in einen anderen Autoklaven eingeführt wird, um die Spaltung einer neuen Menge Ablauge zu bewirken. — 3. dad. gek., daß das Abgas vom Autoklaven mit O_2-haltigem Gas gemischt u. auf eine solche Temp. gebracht wird, daß der im Gas enthaltene S zu SO_2 oxydiert wird. — Z. B. wird die noch w. Lauge von einem Sulfidcellulosekocher in einen Autoklaven bis ca. $^2/_3$ seines Vol. gefüllt, SO_2-reiches Abgas von einem anderen Kocher unter Druck in den Autoklaven eingeleitet u. die Autoklaventemp. mittels Dampfschlange auf 170—200° erhöht, wobei der Druck auf ca. 20 at steigt. Hierbei werden sehr schnell $CaSO_4$ u. die *organ. Bestandteile* als Ndd. ausgeschieden. Das etwas H_2SO_4 u. sublimierenden S enthaltende Gas im Autoklaven wird durch ein Ventil abgelassen u. zu einem anderen mit Ablauge gefüllten Autoklaven geleitet. Durch Mischen des Gases mit Luft oder O_2 u. Erhöhung der Temp. um 50° wird der S glatt zu SO_2 verbrannt, die teilweise zur Herst. neuer Mengen Sulfitlauge verwendet werden kann. Bei der Zers. des lignin-sulfosauren Ca beteiligen sich außer der SO_2 auch HCO_2H u. CH_3CO_2H sowie andere saure organ. Verbb. in den Gasen. In der Lauge vorhandene kleine Mengen von Ca- u. Na-Sulfiten werden unter B. von Sulfaten u. Sulfiden zers. Die Sulfide erzeugen mit der während der Rk. gebildeten H_2SO_4 H_2S, der mit freier SO_2 unter B. weiterer Mengen *kolloidalen S* reagiert. Letzterer wird wie oben in SO_2 umgewandelt. (**Oe. P. 91509** vom 14/4. 1917, ausg. 10/3. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

A./S. Sulfitsprit, Drammen, Norwegen (Erfinder: **H. B. Landmark**), *Vorbehandlung von Sulfitablauge für Gärungszwecke.* (**Schwed. P. 54490** vom 8/11. 1919. — **E. 1921.** IV. 825.) Oelker.

Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, übert. von **Karl Hangleiter** und **Adolf Schneider**, Kehlheim, *Wiedergewinnung der schwefligen Säure und der Abwärme beim Abgasen von Zellstoffkochern.* (**Can. P. 232272** vom 5/4. 1922, ausg. 26/6. 1923. — **C. 1923** IV. 618 [Oe. P. 92284].) Oelker.

Martin Hölken jun., Barmen, *Herstellung von Kunstseide nach dem Streckspinnverfahren.* Bei der Herst. von Kunstseidefäden aus Celluloselsgg. wird eine Mehrzahl von Spinnvorr. gemeinsam mit Celluloselsg. gespeist, dabei aber jeder Spinnvorr. die Celluloselsg. in genau abgemessener, bei allen Spinnvorr. übereinstimmender Menge zugeteilt. (**Schwz. P. 102713** vom 19/2. 1923, ausg. 17/12. 1923.) Kausch.

H. Delahaye, Destelbergen bei Gent, Belgien, *Viscose für Kunstseide.* (**A. P. 1470711** vom 11/9. 1922, ausg. 16/10. 1923. **F. P. 557178** vom 7/10. 1922, ausg. 4/8. 1923. Belg. Prior. 7/10. 1921. — **C. 1923.** IV. 342.) Franz.

H. Dreyfus, London, *Kunstseide usw.* Man verbindet das Leimen mit der Herst. der Kunstfäden oder Garne aus Celluloseacetat oder anderen Cellulosederivaten nach dem trocknen oder Verdampfungsverf., indem man den Leim den vereinigten Fäden vor der Spulvorr. zufügt. (**E. P. 210266** vom 11/1. 1923, ausg. 21/2. 1924.) Kausch.

Henry Dreyfus, England, *Viscose.* (**F. P. 552834** vom 14/6. 1922, ausg. 8/5. 1923. — **C. 1922.** IV. 1112.) Franz.

Henry Dreyfus, England, *Kunstseide.* Es wird ein Zellenapp. verwendet, um aus Celluloseestern oder -äthern u. dgl. Kunstseide herzustellen, wobei jede einzelne der Zellen mit einer eigenen Abgasleitung versehen ist, die die mit Dämpfen beladene Luft nach einer Sammelleitung leitet. Diese Abgasleitungen sind je mit einer Vorr. ausgestattet, die das Vol. der aus jeder Zelle ausströmenden Luft anzeigt. Ein Hahn ist ferner vorgesehen, mit dessen Hilfe der entweichende Luftstrom reguliert bezw. beschränkt werden kann. (**F. P. 566385** vom 18/5. 1923, ausg. 13/2. 1924. E. Prior. 15/6. 1922.) Kausch.

H. Dreyfus, London, *Kunstseide und -roßhaar.* Die genannten Prodd. werden nach dem trocknen oder Verdampfungsverf. aus Lsgg. von Celluloseacetat oder anderer organ. Celluloseester u. Celluloseäther hergestellt. Durch Anwendung von 25—30%ig. Spinnlsgg. erzielt man festere u. einen runderen Querschnitt zeigende Fäden. (**E. P. 210108** vom 11/8. 1922, ausg. 21/2. 1924.) Kausch.

„Snia" Società di Navigazione Industria e Commercio Reparto Viscosa, Turin, *Fäden, Bänder, Filme u. dgl aus Viscose.* (**Oe. P. 95769** vom 3/4. 1922, ausg. 25/1. 1924. It. Prior. 7/4. 1921. — **C. 1924.** I. 1127.) Kausch.

William L. Voigt, New York, übert. von: **Raimund J. Löffler**, Dresden, *Masse zur Herstellung von Kunstfäden, Filmen usw.* (**Can. P. 234353** vom 2/1. 1923, ausg. 18/9. 1923. — **C. 1924.** I. 268.) Kausch.

Martin Hölken jun., Barmen, *Kunstfäden.* Bei der Herst. von Kunstseidefäden aus Celluloselsgg. werden die aus der Spinnbrause austretenden, verhältnismäßig dicken Fäden in dehnbarem Zustand zunächst durch eine in Richtung des Fadenabzuges fließende Fällfl. u. dann auf einem Wege, der mindestens gleich ist dem Wege der Fäden durch die Fällfl., durch die Luft geführt u. dabei auf ihrem Wege durch die Fällfl. u. die Luft gestreckt u. hierauf mit einer Härtefl. behandelt u. auf einen Haspel aufgewickelt. (**Schwz. P. 102712** vom 19/2. 1923, ausg. 2/1. 1924.) Kausch.

Schluß der Redaktion: den 12. Mai 1924.