

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 18.

29. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Rischbieth, *Zwei Bürettenversuche*. Um mit der Best. des Sauerstoffgehaltes der Luft die Synthese des W. zu verbinden, leitet man 100 ccm Luft aus einer Gasbürette über glühendes Cu in eine Hempelsche Pipette, alsdann den verbleibenden N₂ in die Bürette zurück, wodurch der O₂-Gehalt der Luft bestimmt wird, füllt die Bürette nach Verdrängung des N₂ durch W. mit H₂, reduziert durch diesen das CuO u. bestimmt das Vol. des dabei verbrauchten H₂. In ähnlicher Weise läßt sich die Red. des CuO durch CO zeigen u. die Zus. des CO ermitteln, indem man nach der Oxydation des Cu durch Luft das CuO durch CO reduziert u. das entstandene CO₂ in der KOH-Pipette absorbieren läßt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 37. 188—89. Hamburg.) BÖTTGER.

A. Hantzsch, *Über die Natur der nicht dissoziierten Säuren*. Entgegnung auf die von H. v. HALBAN (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 434; C. 1924. I. 609) an der Theorie des Vf. über die Natur der Säuren geübten Kritik. Opt. Konstanz eines in sich unveränderten Stoffes in verschiedenen Lösungsm. ist vom Vf. nie behauptet worden; vielmehr führt die B. von Solvaten stets primär zu Änderungen der Lichtabsorption. Qualitativ wesentlich ist, ob eine opt. Variabilität der Säure im Unterschied zu ihren Salzen u. Estern in gleichen Lösungsm. meßbar ist. — Der Satz des Vf.: „Die Ionisation in wss. Lsg. ist ein opt. indifferenten Vorgang“ ist an farbigen Salzen, starken Säuren u. Basen, sowie an vielen organ. Elektrolyten bewiesen. Festes KJ oder NaJ ist im Ultraviolett völlig durchlässig; in ganz wenig W. absorbiert es stark, in etwas mehr W. schwächer, um bei weiterer Verd. opt. konstant zu bleiben. Daraus folgt, daß nicht das Auseinanderfallen der Ionen, sondern ihre Hydratation (Solvatation) opt. wirksam ist. — Die Mol.-Refr. von NaNO₃ in W. ist von größter bis kleinster Konz. konstant; die von NaBr, CaCl₂ u. CaBr₂ zeigt nur bei größter Konz. Anomalie infolge noch nicht vollendeter Hydratation. Das Drehungsvermögen von d-Camphersulfonsäure bleibt von n/8 an, obschon dann noch 20% undissoziiert sind, bei weiterer Verd. konstant. Schwierigkeiten bei HNO₃ bestehen nach Vf. bei Zugrundelegung seiner Theorie nicht.

Zu der Behauptung v. HALBANS, daß in den Lsgg. nur undissoziierte Pseudosäure u. Ionen der echten Säure vorhanden sein könnten, erklärt Vf., daß zwar nach Verss. von Carlsohn, bei Nitroform in CH₃OH der farbige Anteil gleich dem ionisierten Anteil ist, dagegen die Absorptionskurve der Dithioessigsäure in CH₃OH fast in der Mitte zwischen der ihrer Salze u. der ihrer Ester liegt u. sich aus der Kurve der Salze in W. u. der der Säure in Ä. additiv zusammensetzen läßt, wobei sich 60% Pseudosäure u. 40% echte Säure ergibt, von denen nach der Leitfähigkeit nur 7% dissoziiert sind. Hier bleibt die Pseudosäure, u. damit im Gleichgewicht mit ihr auch die undissoziierte echte Säure, als solche erhalten, während die eigentliche Pseudonitrosäure in gewöhnliche Nitroverb. übergeht, u. dadurch alles, außer den Ionen, diese Umwandlung mitmacht. — Die Nichtadditivität bei HNO₃ erklärt sich dadurch, daß auch die Pseudosäure ein Hydrat bildet, das als solches noch nicht opt. ausgewertet ist; während bei den Dithiocarbonsäuren ihre viel stärkere Eigenabsorption den Einfluß der Solvatbildung verdeckt. Bei ihnen

besteht in den Absorptionskurven die Reihenfolge Salz-Säure-Ester. Wenn nach Verss. von v. HALBAN bei Xanthogensäure die Reihenfolge Salz-Ester-Säure besteht, so liegt dies an der Tendenz der freien Säure zu intramolekularem Zerfall in CS_2 u. A., die sich schon in der freien undissoziierten Pseudosäure in „Nebenvalenz“-Beziehungen zwischen dem beweglichen H u. dem O äußert. Auf diesen beruht die opt. Anomalie gegenüber dem Ester, dessen C_2H_5 solche Beziehungen zum O nicht eingeht. Die sehr große Beschleunigung des Zerfalls von Xanthogensäure durch W. oder A. wird durch intermediäre B. sofort zerfallender Dithioorthokohlensäuremonoester erklärt; dieser Wrkg. von Lösungsm. entspricht aber keine opt. Wrkg. Dithiocarbonsäuren $R \cdot CSSH$ bilden „echte Salze“ $R \cdot CS_2 \} Me$ mit stark positiv affinen Metallen, „Pseudosalze“ $R \cdot CS_2 \} SM_e$ mit Schwermetallen; eine Bestätigung von Vfs. Theorie für Salze.

Entgegen v. HALBAN, der nur eine dissoziierende, nicht eine umlagernde Wrkg. von Lösungsm. anerkennt, legt Vf. dar, daß es zwei Klassen von dissoziierbaren Stoffen gibt: 1. Echte Elektrolyte, die schon homogenen Elektrolyte sind; sie werden durch Lösungsm. dissoziiert je nach deren „dissoziierender Kraft“, die durch die DE. gemessen wird. 2. Pseudoelektrolyte, die homogen oder in völlig indifferenten Lösungsm. nicht Elektrolyte sind, aber in geeigneten Lösungsm. zu solchen werden, je nach deren „umlagernder Kraft“, die durch die „Umlagerungskonstanten“ gemessen wird; der Vorgang ist: Pseudoelektrolyt \rightarrow Solvat des Pseudoelektrolyten \rightarrow Solvat des echten Elektrolyten \rightarrow Ionen des echten Elektrolyten. Die Umlagerungskonstanten laufen oft durchaus nicht parallel den DEE., wie für Aceton u. A. an Beispielen belegt wird. — Gegen den Einwand v. HALBANS, daß die verschiedenen Zers. von Diazoessigester durch Säuren Rkk. verschiedener Ordnung u. daher ihre Geschwindigkeiten nicht vergleichbar seien, erklärt Vf., daß die Zeitrk. stets in der umlagernden B. von aliph. Diazoniumsalz bestehe, also 2. Ordnung sei; die Zers. des Diazoniumsalzes sei dann momentan, daher ihre Ordnung gleichgültig. — Die Einwände gegen die Indicatormethode u. die Inversionsmethode werden widerlegt. — Allgemein erklärt Vf. es für zweckmäßiger, sich konstitutive Änderungen diskontinuierlich, durch zwei verschiedene Formeln dargestellt, zu denken u. scheinbare Kontinuität — statt mit v. HALBAN, FAJANS u. a. durch graduelle Deformation — durch Gleichgewichte zwischen Isomeren zu erklären, auch wenn letztere, wie echte u. Pseudosäure, nicht einzeln existieren.

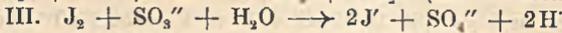
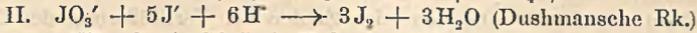
Über die Natur der homogenen Säuren gibt Vf. folgendes Gesamtbild: HCl, HBr, HJ u. Dithiocarbonsäuren sind reine, nichtassoziierte Pseudosäuren. Alle Sauerstoffsäuren dagegen sind im festen Zustande assoziierte Pseudosäuren (d. h. der Hydroxylwasserstoff ist auch an einen O eines Nachbarmol. gebunden u. so kreuzweise); im fl. Zustand besteht im Gleichgewicht mit der assoziierten Pseudosäure, noch eine salzartige Komponente aus der echten Säure u. der als Baseanhydrid fungierenden Pseudosäure, z. B. „Sulfuryliumsulfat“; die Konz. dieser Komponente nimmt mit der Stärke der Säure zu, ist also am größten bei $HClO_4$. Auch Lösungsm. bewirken die Umwandlung in echte Säure stets dadurch, daß sie den Säure-H an ihre eigene Molekel „Onium“-artig addieren. Trotzdem kann man die einfachen Formeln benutzen, z. B. für die echten Säuren die einfache Komplexformel, da die Übertragung des Säure-H aus diesen meist (z. B. bei Bzl.) sehr unbeständigen kation. Aggregaten einer Wrkg. von freiem Säurewasserstoff gleichkommt. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 194—214.) ARNDT.

A. Hantzsch, *Berichtigung zu meinen Arbeiten über die Natur der nicht ionisierten Säuren.* Vf. berichtigt eine durch techn. Versen verschuldete Unstimmigkeit zwischen den früheren Mitteilungen (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 229; C. 1923.

III. 276 u. vorst. Ref.), die HALBANS Kritik hervorrief. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 397.)

BIKERMAN.

A. Thiel und E. Meyer, *Zur Theorie der Landoltischen Reaktion*. Vff. untersuchen die 3 Stufen der Landoltischen Rk.:



direkt, von denen I. u. III. irreversibel sind u. (II.) unter den Bedingungen der Landoltischen Rk. auch nur von links nach rechts verläuft, u. messen die Geschwindigkeit von I. u. III. Vff. bedienen sich der „Methode der Isolierung“, indem die Konz. aller Ionenarten außer einer prakt. konstant gehalten werden, wozu z. B. für H-Ionen Puffergemische genommen werden. Acetatpuffer erwies sich in den Fällen, in denen die Rk.-Geschwindigkeit aus der abgelesenen Jodmenge bestimmt werden sollte, als ungeeignet, da Jod auf Acetat wirkt, u. zwar um so mehr, je kleiner die $[\text{H}']$. Mischungen, die für Borsäure u. Ba-Borat gleichzeitig gesätt. gehalten werden (Säurestufe 5,0–5,1), waren für diese Zwecke geeignet. Die JO_3' -Konz. wurde durch Sättigung mit $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ konstant gehalten. Als einziges Jodid zur Fixierung der J' -Konz. war Luteokobaltjodid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}_3$, brauchbar. Zur fortlaufenden Beseitigung des bei II. entstehenden J_2 bei gleichzeitiger Vermeidung der Red. des JO_3' eigneten sich Crotonsäure, Cyclohexen u. β -Naphthol ebenso wenig wie fein zerteiltes Hg, dieses zers. eine neutrale KJ-Lsg. (ohne freies J_2) unter Jodausscheidung; auch bei Luftabschluß reagiert die Lsg. allmählich alkal., so daß eine Verdrängung des Alkalimetalls durch Hg angenommen werden kann. Daher mußte die direkte Unters. der Kinetik von II. (bei Abwesenheit von J_3') aufgegeben werden. — Bei der Unters. von I. mußte, um II. nicht eintreten zu lassen, J' weggefangen werden, hierzu diente frisch gefälltes AgCl . Die Rk. wurde bei $\text{pH} = 5,0$ (Essigsäureacetatgemisch) u. $\text{pH} = 2,0$ (verd. H_2SO_4) bei 25° verfolgt. Die SO_3'' - bzw. SO_2 -Konz. wurde konstant gehalten, die JO_3' -Konz. variiert. Die Rk. verläuft für JO_3' als auch für SO_3'' (SO_2) unimolekular bei $\text{pH} = 2,0$, die Geschwindigkeitskonstante $k = 230$; für $\text{pH} = 5,0$ ist $k = 40$. Der Zusammenhang von k mit pH zeigt, daß H' nicht unmittelbar an der Rk. teilnimmt, denn ginge $[\text{H}']$ auch nur mit der 1. Potenz in die Gleichung für die Rk.-Geschwindigkeit ein, so müßte k für $\text{pH} = 2,0$ tausendmal so groß sein wie für $\text{pH} = 5,0$. Dies Ergebnis steht im Widerspruch mit der Differentialgleichung: $dx/dt = k[\text{JO}_3'][\text{SO}_3'']\cdot[\text{H}']$. Vff. erklären die geringe H'-Empfindlichkeit der Rk.-Geschwindigkeit dadurch, daß in der weniger sauren Lsg. fast nur HSO_3' , in der saureren Lsg. aber eine beträchtliche Menge freie Säure ($\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$) mit JO_3' reagieren. Wenn letztere bedeutend schneller auf JO_3' einwirkt als das primäre Anion, so ist die Erscheinung erklärt. Nach Verss. von R. Diehl hat das SO_3'' -Anion eine noch geringere Rk.-Geschwindigkeit mit JO_3' . — Die Rk. zwischen schwefliger Säure u. J_2 ist in so hohem Maße H'-empfindlich, daß eine Mitbeteiligung von OH' -Ionen an der Rk. angenommen werden muß. Bei Anwendung geeigneter Säurestufen läßt sie sich als typ. Zeitrk. nachweisen, unter den Bedingungen der Landoltischen Rk. verläuft die Einw. von J_2 auf SO_3'' (oder SO_2) jedoch so schnell, daß ihre Geschwindigkeit ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Gesamtrk. ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137. 125–40. Marburg, Univ.)

JOSEPHY.

H. Austin Taylor, *Die Zersetzung des Jodwasserstoffs*. Vf. bestimmt die therm. Zers. des HJ zwischen 400 u. 520° . Es wurde gereinigter HJ durch das Reaktionsrohr, dessen Temp. auf $\pm 1^\circ$ konstant gehalten werden konnte, mit einer gewissen Geschwindigkeit durchströmen gelassen u. dann durch eine KJ-Lsg. geleitet, wo das bei der Rk. frei gewordene J_2 maßanalyt. bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß der Temperaturkoeffizient der Rk. verschieden war, wenn das Gas in einer

einfachen Röhre erhitzt wurde u. wenn dieser Röhre außerdem noch Glas- oder Quarzpulver zugesetzt wurde. Dies führt zu dem Schluß, daß es sich bei der Zers. des HJ nicht um eine homogene Gasrk. handelt, sondern daß katalyt. Wandrk. eine erhebliche Rolle spielen. Während bei 400° in der einfachen Röhre die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = 1,23 \cdot 10^{-2}$ u. bei 520° $k = 23,1 \cdot 10^{-2}$ war, berechneten sich die entsprechenden Zahlen bei Vergrößerung der Oberfläche durch Glaspulver zu $k = 7,35 \cdot 10^{-2}$ bei 400° u. $k = 56,8 \cdot 10^{-2}$ bei 520°. Reines Quarzpulver übt eine stärker katalyt. Wrkg. aus als Glaspulver. Der Temperaturkoeffizient der homogenen Gasrk. berechnet sich zu annähernd 2 für 10°, jener der Wandrk. zu 1,10. (Journ. Physical Chem. 28. 984—91. Princeton [N. Y.]) BE.

Albert F. O. Germann und **Kenneth Gagos**, *Reaktionen in Phosgenlösungen*. II. *Bildung von Chloraluminaten*. (I. vgl. S. 1766.) COCl_2 reagiert in Ggw. von AlCl_3 mit einer Anzahl von Metallen, welche mit AlCl_3 in COCl_2 l. Doppelchloride bilden. Mg u. Ca lösen sich in COCl_2 -Lsg., welche AlCl_3 enthalten, leicht auf. Die Mg-Verb. scheidet sich beim Abkühlen als getrennte fl. Schicht von der COCl_2 -Lsg. ab, während sich das Ca-Salz als ll. krystallin. Prod. ergibt. Analysen ergeben seine Konst. zu $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{COCl}_2$. Es werden die Druck-Konz.-Diagramme einiger Proben aufgenommen. Bei 19,5° beträgt der Zersetzungsdruck des Phosgenats 25 mm. — Weiter wird eine Apparatur beschrieben, mittels welcher man techn. COCl_2 durch mehrfache Dest. reinigen kann. (Journ. Physical Chem. 28. 965—72. Stanford Univ., Cal.)

BECKER.

Kazimierz Jabłozyński, *Die Größen von Ionen in wässriger Lösung*. Aus der Gleichung: $w = 1/N \cdot [1000 - (1000d - MN)/d_0]$, wo N die Anzahl der Moll. im Liter, M = Mol.-Gew. des gel. Körpers, d_0 = D. des W., berechnet Vf. die Größe w eines Mol. des gel. Körpers. Bei unendlicher Verd. ist $w_0 = w_k + w_a$, wo k u. a Kation u. Anion bedeuten, oder $w_0 = w - aN^{1/2}$, worin a eine Konstante ist. Die für NaCl berechneten Größen stimmen mit den aus der Literatur bekannten gut überein. Für HBr, LiBr, HJ u. LiJ ergibt sich, daß das Vol. für deren nicht dissoziiertes Mol. gleich ist der Summe der das Mol. bildenden Ionen. Fußend auf BRAGGS u. NIGGLIS Unterss. über die Ionengröße in festen Körpern gelangt Vf. zu dem Schluß, daß die NaCl-, KCl-, RbCl- u. CsCl-Ionen im festen u. fl. Zustande dieselben Dimensionen haben. Ferner ergibt sich die Gleichheit der Volumina für das NH_4 -Ion u. das CH_4 -Mol. Die so errechneten Volumina bringt Vf. in Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Ionen u. der Ionenstrahlung u. diskutiert die diesbezügliche Gleichung von EINSTEIN (Ztschr. f. Elektrochemie 14. 238; C. 1908. I. 1870—71). (Roczniki Chemji 3. 362—77. 1923. Warschau, Univ.) PI.

A. Frumkin und **R. Kulvarskaja**, *Über die Verteilung des Silbernitrats zwischen Wasser und Anilin. Ein Beitrag zur Solvattheorie*. Bei der Best. des Verteilungskoeffizienten von AgNO_3 zwischen W. u. Anilin fanden Vf., daß das AgNO_3 fast vollständig in die Anilinschicht übergeht. 20 cem einer wss. AgNO_3 -Lsg. wurden mit 10 cem Anilin 20 Min. geschüttelt, die Mischung zentrifugiert, abgemessene Teile beider Fl. zur Trockene gedampft u. mit KCNS titriert. Von einer Anilinsg. des AgNO_3 ausgehend kommt man zu den gleichen Resultaten. Wird die Konz. der wss. Schicht stark erhöht, so fallen aus der Anilinschicht weiße Nadeln einer Komplexverb., die sich auch bildet, wenn man wasserfreies AgNO_3 mit Anilin zerreibt. Die große Verwandtschaft des Ag-Ions zum Anilin erklärt somit die in mancher Hinsicht abnormen Resultate der Verteilungsverss. Wird anstatt des Ag ein Metall genommen, das mit Anilin keine Komplexverb. gibt, so ändern sich die Verteilungsverhältnisse im System Anilin-W., so z. B. beim Übergang von AgNO_3 zu NaNO_3 um fünf Zehnerpotenzen für den Verteilungskoeffizienten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 278—80. Moskau, KARPOV-Inst.)

HORST.

Hugh S. Taylor, *Dritter Bericht des Komitees über Kontaktkatalyse*. (II. vgl. BANCROFT, Journ. Physical Chem. 27. 801; C. 1924. I. 853.) Vf. gibt einen zusammenfassenden Bericht über die Unterss. über die Natur der Kontaktkatalyse, ihren Mechanismus u. der allgemeinen Technik, welche im vergangenen Jahr ausgeführt wurden. Inhalt: Wandrkk., katalyt. Hydrierung, Dehydrierung, beschleunigende Wrkg., katalyt. Oxydation, Beziehung zwischen Adsorption u. Katalyse, Adsorptionswärme; Zwischenschichtenerscheinungen, Rkk. zwischen Gas u. Fl., Katalyse u. Strahlung, Gifte, Mechanismus der Reduktion. (Journ. Physical Chem. 28. 897—942.)

BECKER.

W. Meigen, *Zur Geschichte der katalytischen Hydrierung*. Berichtigung von Irrtümern u. Auslassungen in dem Aufsatz von v. BRAUN (S. 580). Der Name NORMANNS, dem der größte Fortschritt in der katalyt. Hydrierung zu verdanken ist, hätte erwähnt werden müssen. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 735—36. Gießen.) JUNG.

J. v. Braun, *Zur Geschichte der katalytischen Hydrierung*. Erwiderung an MEIGEN (vorst. Ref.). (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 736. Frankfurt a. M.) JUNG.

Jan Zawadzki, *Über einen besonderen Fall der komplexen Autokatalyse*. (Vgl. Roczniki Chemji 3. 64; C. 1924. I. 1733.) Ausgehend von der Gleichung für katalyt. Prozesse: $dx/dt = [k_1 + k_2 x \pm m(a-x) \pm r][a-x] \pm n$, gelangt Vf. durch $m = n = p = 1$ u. weitere Umformung zu der Gleichung:

$$dx/dt = k_1(1-x) + k_2x = k_1(1 + [(k_2 - k_1)/k_1]x) \quad (I).$$

Hieraus folgt, für $(k_2 - k_1)/k_1 = n$, $k_1 = 1/n t [\ln(1 + nx)]$, welche Gleichung Vf. für superponierte Werte graph. darstellt. Weiter erörtert Vf. die Anwendbarkeit von (I) auf die Rk. von LANDOLT (vgl. EGGERT, Ztschr. f. Elektrochem. 23. 8; C. 1917. I. 720) u. schließt daran allgemeine Betrachtungen. (Roczniki Chemji 3. 301—7. 1923. Warschau, Techn. Hochschule.)

PINCAS.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Gustav F. Hüttig, *Über die Gitterbestandteile, die im Krystallgitter vagabundieren*. Der Vf. gibt eine Übersicht über das experimentelle Material über Gleichgewichtsmessungen an heterogenen Systemen, aus welchem ein Rückschluß auf die Existenz zweikomponentiger Stoffe gezogen werden kann, bei denen eine freie Beweglichkeit der Moll. des einen Bestandteils innerhalb des starren Gitters des anderen Bestandteils angenommen werden kann. Die Zers. der verschiedenen angeführten Substanzen bei konstantem Druck, bzw. konstanter Temp. wird in Diagrammen veranschaulicht u., je nachdem, ob die Zersetzungskurven treppenförmig, mit oder ohne Wendepunkt verlaufen, werden die Substanzen in drei Gruppen eingeteilt. An Hand der Beispiele wird eine osmot. Theorie für die in festen Gittergerüsten frei beweglichen Atome, bzw. Atomgruppen aufgestellt. Ist p_0 der Dampfdruck des Lösungsm., p jener der Lsg., n das Mol.-Gew. des Lösungsm. u. k eine Konstante, dann wird durch die Gleichung: $\ln p_0/p = k/n$ die Abbaukurve aller dieser Substanzen festgelegt. Diese Beziehung wird an den weißen WO_3 α u. β (verschiedener Dispersitätsgrad), an den Systemen $U_3O_8/VO_2/O_2$, MgJ_2 -Ammoniakaten, LiH geprüft u. die Konstante k berechnet. Mit fl. Lsgg. verglichen, hat diese Konstante dieselbe Bedeutung wie der reciproke Wert des Raoult'schen Faktors i . Sie bedeutet also anscheinend das Verhältnis der an der Lsg. beteiligten Molekülzahlen der beiden Komponenten. Es ergab sich in allen Fällen keinerlei Gang von k bei verschiedenen Werten von p u. p_0 . Für die durchgerechneten Systeme war dieser Wert für $WO_3 \alpha$ 3; $WO_3 \beta$ 7; U_3O_8 6,9; MgJ_2 -Ammoniakate 15,2; LiH 390. — Die zweite Gruppe der betrachteten Systeme, deren Zersetzungskurve unscharfe Wendepunkte zeigt, bildet Übergänge zwischen der eben besprochenen Gruppe (Kurven ohne Wendepunkt) u. jener Gruppe, welche streng der Phasenregel gehorcht (treppenförmige Kurven). Diagramme

sind für folgende Systeme angegeben: $H_2O \cdot LiCl$, $H_2O \cdot LiJ$, $H_2O \cdot CaSO_4$, $H_2O \cdot MoO_3$, $NH_3 \cdot SrJ_2$, $NH_3 \cdot Sr$ (treppenförmige Kurven). $H_2O \cdot K_3RuCl_5$, $H_2O \cdot UO_3$, $H_2O \cdot WO_3$, $H_2O \cdot CaB_{10}O_{19}$, $H_2O \cdot CaB_6O_{11}$, $NH_3 \cdot CHJ_3$, $NH_3 \cdot HgJ$, $NH_3 \cdot SN$, $H_2O \cdot Heulandit$, $H_2O \cdot Sb_2O_5$, $H_2O \cdot MoO_3$ frisch bereitet, $H_2O \cdot SiO_2$, $H_2O \cdot SnO_2$ (Kurven mit Wendpunkt). $H_2O \cdot WO_3 \alpha$, $H_2O \cdot WO_3 \beta$, $O_2 \cdot UO_2$, $NH_3 \cdot MgJ_2$, $NH_3 \cdot MgBr_2$, $H_2O \cdot Al_2O_3$ (Kurven ohne Wendpunkt). (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 18. Nr. 1. 5—32. Jena, Univ.)

BECKER.

G. Shearer. *Die Beziehung zwischen Molekül und Krystallsymmetrie, wie sie durch die Röntgenstrahlenkrystallanalyse dargestellt wird.* (Vgl. SHEARER u. ASTBURY, Nature 111. 740; C. 1924. I. 533.) Die Röntgenstrahlenanalyse eines Krystallgitters ermöglicht die Best. der Anzahl der Moll., welche das Elementarparallelepiped enthält. Andererseits kann man durch Messung der Krystallklasse feststellen, wieviel symmetrieloze Moll. nötig waren, um ein Elementarparallelepiped von bestimmter Symmetrie aufzubauen. Diese Zahl nennt der Vf. „Symmetrienummer“ des Krystalls. Für jede der 32 Krystallklassen werden die Symmetrieeigenschaften besprochen u. die Symmetrienummer jeder einzelnen Klasse angegeben. Enthält das Elementarparallelepiped weniger Moll., als es der Symmetrienummer der betreffenden Krystallklasse entspricht, dann besitzt das Mol. schon eine gewisse Symmetrie, welche beim Aufbau des Elementarparallelepipeds aus diesen symmetr. Moll. ausgenutzt wird. Die Symmetrienummer des Mol. berechnet sich aus der Symmetrienummer der betreffenden Krystallklasse dividiert durch die Zahl der Moll. im Elementarparallelepiped. Besitzt das Mol. eine gewisse eigene Symmetrie, dann ergeben sich von vorherein bestimmte Anordnungsmöglichkeiten des Mol. im Elementarparallelepiped. An einer Anzahl von Beispielen (Al_2O_3 , SiO_2 , $NaCl$, *Naphthalin*) sind diese Gesetzmäßigkeiten besprochen. Die Molekülsymmetrie wird stets beim Aufbau des Krystalls mit verwendet. Daraus ergibt sich, daß ein symmetrielozes Mol. in sämtlichen 32 Klassen krystallisieren kann, wobei es in der am niedrigsten symmetr. Klasse (triklin asymmetr.) zum Bau des Elementarparallelepipeds nur eines Mol. bedarf, während in der am höchsten symmetr. Klasse (hexakis oktaedr.) 48 Moll. notwendig sind. Höher symmetr. Moll. müssen dagegen in höheren Klassen vorkommen u. zwar meistens so, daß die Krystallsymmetrie um einige Nummern höher liegt als die Molekülsymmetrie. Denn die Anzahl der Moll. im Elementarparallelepiped liegt meistens zwischen 2 u. 8. (Proc. Physical Soc. London 35. 81—100. 1923.)

BECKER.

Karl Becker. *Über die Entwicklung des Drehkrystallverfahrens.* Vf. hält gegen die gleichnamige Arbeit von POLANYI, SCHIEBOLD u. WEISSENBERG (S. 507) seine frühere Notiz (Ztschr. f. Physik 17. 352; C. 1924. I. 177) aufrecht u. weist auf deren Berechtigung hin. (Ztschr. f. Physik 27. 394—95. Berlin.)

BECKER.

S. Russ. *Die Messung der Röntgenstrahlenintensität und die Notwendigkeit einer internationalen Methode.* Der Vf. erörtert die Möglichkeit vergleichbarer Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge, indem er die Absorption der betreffenden Strahlung beim Durchgang durch ein bestimmtes Medium in Abhängigkeit von der Wellenlänge in ein Koordinatensystem aufträgt. Eine andere Methode zur Feststellung der Intensität harter u. weicher Strahlung besteht darin, die Strahlenintensität in verschiedenen Entfernungen von der Röhre gleichzeitig mit zwei Elektroskopen (40 cm u. 4 m Abstand) zu messen u. die Angaben beider Elektroskope auf ein Koordinatensystem zu beziehen. (Proc. Physical Soc. London 35. 5D bis 8D. 1923.)

BECKER.

L. Grebe und L. Kriegesmann. *Über den Energieverbrauch bei der Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.* (Vgl. GREBE, S. 429.) (Ztschr. f. Physik 28. 91—94. Bonn.)

BEHRLE.

A. Castille, *Über die ultravioletten Absorptionsspektren*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Bohrsche Atomtheorie u. über den Bau der Moll., über Normalzustand u. Aktivierung, Wellenlängenmessung, Aktivierungsmethoden, Theorie der Spektren der Atome u. Moll., Meßtechnik der Absorptionsspektren, photograph. Aufnahme von Spektren, u. die an einigen organ. Verb. gewonnenen Resultate. (Journ. Pharm. de Belgique 6. 601—5. 617—18. 633—37. 653—58. 669—74. Löwen, Univ.)

BECKER.

C. Porlezza, *Neue Regelmäßigkeit im Spektrum des Siliciumtetrafluorids*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 486; C. 1912. I. 399) findet Vf. neue Bandenserien im Spektrum des Siliciumtetrafluorids (3 Serien mit mehreren Komponenten u. 6 Serien mit je 2 Komponenten). Die Beziehungen zwischen der Frequenz der einzelnen Banden lassen sich durch eine der früheren analoge Formel ausdrücken. Bei 2 Serien wird auch der longitudinale Zeemaneffekt untersucht u. mit den dahingehenden Unterss. von DUFOUR (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 810; C. 1908. II. 2009) verglichen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 283—87.)

KIELHÖFER.

A. Thiel, A. Dassler und F. Wulfken, *Über Azo-Indicatoren vom Typus des Methylgelb, Methylorange und Methylrot*. (Beiträge zur systematischen Indicatorenkunde. 8. Mitteilung.) (7. Mitt. vgl. S. 373.) Ziel der Unters. ist Ermittlung der Beziehung zwischen Farb- u. Ionengleichgewichten im Sinne der modifizierten Ostwaldschen Theorie, des Zusammenhangs zwischen Farbe u. Konst. u. Ermittlung der Gestalt u. Lage der Charakteristik (Umschlagskurve) u. des okularen Eindrucks des Umschlags. Die Unters. beschränkt sich auf Azokörper mit s. gebautem Kern. Die Substanzen wurden vor der Ausführung der Präzisionsmessungen zum Teil so lange umkristallisiert, bis das Absorptionsvermögen in geeigneten Spektralgebieten innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethoden konstant blieb. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ wurde nach dem Lambert-Beerschen Gesetz: $\epsilon = 1/c \cdot \log J_0/J$ (J_0 u. J Lichtintensitäten vor u. nach dem Durchgang durch eine Schicht der Dicke d cm u. einer Farbstoffkonz. von c Mol/l) bestimmt, das an Methylorange u. Methylrot geprüft u. bestätigt gefunden wurde. Außer von den eigentlichen Indicatoren *p*-Amidoazobenzol (Anilingelb), *p*-Amidoazobenzol-*p'*-sulfosäure (von Vf. Anilinorange genannt), *p*-Dimethylamidoazobenzol, [(Di-) Methylgelb], *p*-Methylamidoazobenzol-*p'*-sulfosäure (Monomethylorange), *p*-Dimethylamidoazobenzol-*p'*-sulfosäure [(Di-) Methylorange [als Na-Salz]; *p*-Helianthin], *p*-Dimethylamidoazobenzol-*o'*-sulfosäure (*o*-Helianthin), *p*-Äthylamidoazobenzol-*p'*-sulfosäure (Monoäthylorange), *p*-Diäthylamidoazobenzol-*p'*-sulfosäure [(Di-) Äthylorange), *p*-Benzylamidoazobenzol-*p'*-sulfosäure (Monobenzylorange), *p*-Phenylamidoazobenzol-*p'*-sulfosäure [Monophenylorange, Tropäolin 00 (als Alkalisalz)], 4-Diäthylamido-2-chlorazobenzol-*4'*-sulfosäure [*m*-Chlor-(di-)äthylorange], *p*-Dimethylamidoazobenzol-*p'*-carbonsäure (*p*-Methylrot), *p*-Diäthylamidoazobenzol-*o'*-carbonsäure [(*o*-)Äthylrot], 4-Amido-5-methylazobenzol-*4'*-sulfosäure (von Vf. *o*-Toluidinorange genannt), 4-Amido-2-methylazobenzol-*4'*-sulfosäure (vic. *m*-Xylidinorange) u. 4-Amido-2,5-dimethylazobenzol-*4'*-sulfosäure (*p*-Xylidinorange), von denen die beiden letzten bisher nicht bekannt waren, wurde auch von Azobenzol-*p*-sulfosäure, *p*-Oxyazobenzol, *p*-Oxyazobenzol-*p'*-sulfosäure, 4-Oxy-2,6-dimethylazobenzol-*4'*-sulfosäure (bisher unbekannt), *m*-Amidoazobenzol (*m*-Anilingelb) u. Tetrabromphenol-sulphonphthalein (Bromphenolblau) das Absorptionsvermögen für monochromat. Licht im sichtbaren Spektrum gemessen, für jede dieser Substanzen ist ϵ bei verschiedenen Säurestufen bestimmt u. in Tabellen angegeben, u. die Absorptionskurven [$\epsilon = f(\lambda)$] sind gezeichnet; Absorptionskurven für Lsgg. einer bestimmten Säurestufe heißen Isobathmen; der Schnittpunkt aller Isobathmen des Umschlagsintervalls wird „isobestischer Punkt“ (Stelle gleicher Extinktion) genannt. An den Grenzen des Umschlagsintervalls zeigen die Isobathmen Anomalien. Eine Tabelle, in der die Konst.,

die charakterist. opt. Konstanten, die Halbwertstufe u. die eigentlichen Basenkonstanten K_B im Sinne von BJERRUM (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 147; C. 1923. I. 1575) u. für die Indicatoren, die einen doppelten Umschlag zeigen, auch die Säurekonstanten K_S angegeben sind, stellt die Ergebnisse übersichtlich dar. Die Konst. übt deutlich Einfluß auf das opt. Verh. der Azo-Indicatoren, u. zwar besteht bei der gelben Form der Zusammenhang zwischen Konst. u. Farbtiefe (Lage des Absorptionsmaximums im Spektrum) darin, daß Monoalkylsubstitution an sich stark bathochrom wirkt, jedoch um so weniger, je schwerer das Radikal ist. Beim Benzylderiv. macht sich entgegengesetzt gerichteter Einfluß des Aryls bemerkbar, der beim Phenylderiv. deutlich in Erscheinung tritt. Disubstitution wirkt noch stärker bathochrom. In den roten Formen wirkt der Übergang der freien Base zur p' -Sulfosäure schwach hypsochrom, während in der Reihe p' -Sulfosäure \rightarrow o' -Sulfosäure \rightarrow p' -Carbonsäure \rightarrow o' -Carbonsäure bathochrome Wrkg. auftritt. p -Alkylsubstitution in p' -Sulfosäuren verursacht um so mehr Bathochromie, je schwerer der Substituent ist, doch wirkt Benzyl nur ebenso stark wie Äthyl, auffallend stark wirkt Phenyl. Die Carboxylgruppe wirkt stärker als die Sulfogruppe, o' -ständige stärker als p' -ständige. m -Substitution wirkt kaum variochrom, o -Methylierung dagegen bathochrom. Ferner ergibt sich bei den roten Formen folgender Zusammenhang zwischen Konst. u. Farbtüchtigkeit (ϵ_{\max}): bei gleichem Restbestandteil des Mol. ist die p' -Sulfosäure farbtüchtiger als die freie Base, die o' -Sulfosäure nicht. Die isomeren Carbonsäuren, besonders die o' -Verb., übertreffen die entsprechenden Sulfosäuren. Bei Einführung eines Substituenten in die p -Amidogruppe der p' -Sulfosäure wächst die Farbtüchtigkeit in der Reihe $C_2H_5 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5$. Die Wrkg. von C_6H_5 ist besonders schwach u. wird bei doppelter Einführung noch geringer, ähnliche Anomalie tritt bei der o' -Carbonsäure auf.

Die Tatsache, daß durch opt. Messungen Halbwertstufen ermittelt wurden, die prakt. für das ganze Umschlagsgebiet konstant sind, zeigt, daß das Verh. der Indicatoren mit der modifizierten Ostwaldschen Theorie in Einklang steht. Bis auf Körper vom Typus des Methylrot sind die Azo-Indicatoren acidimetr. einwertig. Der Farbumschlag von gelb nach rot beruht auf Entfaltung ihrer bas. Funktion. Bei den freien Indicatorbasen wird der Umschlag durch Entstehung des Kations verursacht, bei Ampholyten durch B. des Zwitterions. Die Halbwertstufe dieser Umschläge, die primäre genannt werden, ist daher nicht der negative log der Affinitätskonstante einer Säure, sondern er muß in die entsprechende Basenkonstante transformiert werden: $p_H(1/2) = \log K_B - \log K_W$. Bei den freien Basen u. den p' - oder o' -Sulfosäuren der Ampholyten kann nur der primäre Umschlag beobachtet werden, während die o' -Carbonsäuren noch einen sekundären haben, der in der B. des Ampholytkations aus dem Zwitterion besteht; hier findet ein Übergang zwischen 2 verschiedenen Arten von „rot“ statt. Die Halbwertstufe dieses Umschlages ist als saure Funktion anzusehen: $p_H(1/2) = -\log K_S$. Mit Hilfe der beiden verschiedenen Halbwertstufen $p_H(1/2)_1$ u. $p_H(1/2)_2$ des primären u. sekundären Umschlages läßt sich einfach ableiten, daß die Säurestufe des isoelekt. Punktes $p_H 10 = 1/2 (p_H(1/2)_1 + p_H(1/2)_2)$ ist, d. h. der isoelekt. Punkt liegt in der Mitte zwischen den beiden Halbwertstufen. Die aus opt. Messungen erhaltenen Daten wurden durch Löslichkeitsmessungen bestätigt. Die gelben Grenzformen der Azo-Indicatoren, die wahrscheinlich azoide Struktur besitzen, sind frei von einer Beimischung roter Deriv., doch gilt das Umgekehrte nicht. Der opt. Effekt der Salzbildung bei konstitutiv unveränderlichen Substanzen steht im Einklang mit den Vorstellungen der Auxochromie. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 18. Nr. 3. 1—120. Marburg, Univ.)

JOSEPHY.

Walter C. Holmes, *Der Einfluß konstitutioneller Veränderung von Farbstoffen auf ihre relative Absorption in wässrigen und alkoholischen Lösungen.* (Vgl. S. 431.)

Bezeichnet man Farbstoffe, deren Absorptionsbande beim Übergang aus wss. in alkoh. Lsg. in Richtung der längeren Wellenlängen verschoben werden, mit *alco*positiv (+) solche, die das entgegengesetzte Verh. zeigen, mit *alco*negativ (−) u. Farbstoffe, die in beiden Lösungsm. gleiche Lage der Absorptionsbande zeigen, mit *alco*neutral (+), so ergibt sich (an Hand der Darst. von FORMANEK u. GRANDMOUGIN, Unters. u. Nachweis organ. Farbstoffe auf spektr. Wege [1913]) folgendes: die *Azofarbstoffe* sind wahrscheinlich in der Hauptsache +, mit zunehmender Komplexität des Mol. werden sie −, solche Farbstoffe herrschen in der Trisazoreihe vor. — *Diaminoderivv. der Triphenylmethanfarbstoffe*: die Ausgangsverb. dieser Reihe (*Döbners Violett*) ist stark +, Substitution durch Alkylgruppen wirkt schwächend. Die sauren Farbstoffe dieser Reihe (Aminoxyverb.) sind −. *Diaminoderivv. des Diphenyl-naphthylmethans* sind −. *Triaminoderivv.*: *Pararosanilin* u. Homologe sind schwach +, Alkylsubstitution in den NH₂-Gruppen macht die Verb. +. Bei den sauren Farbstoffen der Reihe hängt das Verh. von der Substitution in den NH₂-Gruppen ab: unsubstituierte Farbstoffe sind mäßig +, alkylsubstituierte sind schwach −, arylsubstituierte deutlich +. Sulfonierung scheint keinen bestimmenden Einfluß auszuüben. — *Rhodamine*: *Rhodaminchlorid* mäßig +; Substitution von NH₂ in den bas. Derivv. durch Alkyl wirkt −, Veresterung +; Arylsubstitution in den sauren Farbstoffen der Gruppe wirkt +. — *Phthaleine*: in den Resorcinresten halogenierte Derivv. sind weniger + als solche, die Halogen im Phthalanhydridrest enthalten, oder in denen Halogen in beiden Reihen ist. Veresterung wirkt +. *Chinonimidfarbstoffe*: die meisten Thiazine u. Oxazine sind +; Aminosubstitution wirkt wie bei Triphenylmethan- u. Rhodamin-derivv. C₆H₅-Substitution wirkt stärker − als CH₃-Gruppen. — *Indigodisulfosäure* ist ±, *Trisulfosäure* schwach +, *Tetrasulfosäure* deutlich +. Die vorliegenden Unters. zeigen, daß die Kundtsche Regel, wonach die Lage der Absorptionsbande von *n* des Lösungsm. abhängig sein soll, nicht zu Recht besteht; das Lösungsm. beeinflußt nicht merklich die Lage der Bande, sondern die Veränderungen werden durch konstitutionelle Unterschiede bedingt. Vf. erklärt die Änderung der Absorption durch die Annahme, daß in dem Farbstoffmol. Restaffinitäten vorhanden sind, daß diese mit dem Lösungsm. reagieren u. dadurch molekulare Umlagerungen eintreten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2118—24. Washington, U. S. A. Dep. of Agricult.)

HABERLAND.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Alfred Coehn und Emil Duhme, *Studien zur Berührungselektrizität: Über den Sprudeleffekt an flüssigen Metallen*. Vf. lassen H₂, N₂, CO₂, O₂, NH₃ durch Hg u. Na-, Zn-, Cd-, Sn-, Cu-, Ag-, Au-Amalgam durchsprudeln. Verss. an reinem Hg ergaben, daß das durchsprudelnde Gas sich positiv, das Metall negativ aufladet. Ein Zusatz von unedlen Metallen (Na, Zn, Cd) bewirkt schon in sehr geringer Konz. eine Umkehr des Vorzeichens, dagegen zeigen Zusätze edlerer Metalle (Sn, Ag, Au) keinerlei Einfluß. Es bestand kein qualitativer Unterschied im Verhalten der einzelnen Gase bei Verwendung des gleichen Metalls. Die Größe der Aufladung war nicht wesentlich verschieden, sondern sie war lediglich eine Folge der Zahl u. Art der bei verschiedenen Gasdrucken u. bestimmten Eintauchtiefen sich bildenden Blasen. Allgemein zeigte H₂ die größte Aufladung. (Ztschr. f. Physik 27. 358—83. Göttingen, Physikal.-chem. Inst.)

BECKER.

A. Günther-Schulze, *Der normale Kathodenfall der Glühmentladung und die Ablöscarbeit der Elektronen an Elektrolytkathoden*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 21. 50; C. 1924. I. 2328 u. S. 798). Vf. geht bei der Best. des n. Kathodenfalls an Elektrolytkathoden von folgender Überlegung aus. W. hat bei 0° einen Dampfdruck von 4,58 mm. Bei diesem Druck läßt sich der n. Kathodenfall V_n der

Glimmentladung an einer fl. Kathode bequem messen, wenn man die Anode beweglich anordnet u. sie langsam auf die Flüssigkeitsoberfläche hinabsenkt. Die dabei vor dem plötzlichen Abfall auf Null beobachtete Mindestspannung ist der n. Kathodenfall. Auf diese Weise wurden folgende Elektrolyte untersucht: NH_4NO_3 (sehr verd.); NH_4NO_3 , KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaOH (bei 0° gesätt.). Für alle untersuchten Elektrolyte ergibt sich der gleiche n. Kathodenfall u. zwar der des W., der im Mittel 423 V beträgt. Für V_n u. der Ablösesarbeit φ der Elektronen gilt die Beziehung: $V_n = C \cdot \varphi$, in der die Konstante C durch die Eigenschaften des benutzten Gases gegeben ist. Für W.-Dampf ist $C = 103,9$. Demnach ist die Ablösesarbeit φ der Elektronen des W.-Mol 4,07 V, u. ist gleich der der edleren Metalle. Ein spezif. Einfluß der Ionen der Elektrolyten läßt sich erst erwarten, wenn die Menge des W. so gering wird, daß die Ionen sich nicht mehr mit einer Hydrathülle umgeben können. Hierzu reicht im allgemeinen die Löslichkeit der Salze in der Nähe von 0° nicht aus. Dagegen läßt sich dieses Gebiet gut bei der H_2SO_4 untersuchen. Es zeigt sich, daß V_n an verd. H_2SO_4 bis zu einem Gehalt von 45% gleich dem an W. ist (422 V). Bei weiter zunehmender Konz. nimmt V_n anfangs beschleunigt, später wieder verzögert bis auf 310 V. bei einer Konz. von 75% ab, um dann bis auf 350 V an wasserfreier Säure zu steigen. Den Minimum des Kathodenfalles von 310 V entspricht eine Elektronenablösesarbeit von nur 2,98 V, also etwa der des Al. Vf. diskutiert dieses Verh. von V_n an H_2SO_4 -Kathoden: V_n ist von der Konz. der Säure in einer Weise abhängig, die sich durch die Konst. der Säure erklären läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 289—91.) K. WOLF.

Hugo Fricke, *Die elektrische Leitfähigkeit disperser Systeme*. Vf. entwickelt für die Leitfähigkeit von Suspensionen eine Gleichung:

$$k/k_1 = 1 + 3 \rho (k_2/k_1 - 1) / (k_2/k_1 + 2),$$

worin k , k_1 , k_2 die spezif. Leitfähigkeiten der Suspensionen, der Fl. u. des suspendierten Mediums, ρ die Volumkonz. des suspendierten Mediums bedeuten. Die Formel wird an Blut u. Sandsuspensionen geprüft u. hinreichend bestätigt gefunden. (Journ. Gen. Physiol. 6. 741—46. Cleveland.) BECKER.

Cecil D. Murray, *Anwendung der Diffusionshypothese auf das Membranpotential*. Vf. beschreibt die elektr. Erscheinungen an einem System, welches aus zwei wss. Lsgg. besteht, welche die gleiche Konz. von *Milchsäure*, aber verschiedene Konz. von *Na-Lactat* besitzen. Beide Lsgg. sind durch eine Schicht von *Amylalkohol* voneinander getrennt. Mit zunehmender Na-Lactatkonz. kennzeichnen die elektr. Erscheinungen des Systems alle Zwischenstufen zwischen einem einfachen Gleichgewicht u. einer einfachen Diffusion. In einer thermodynam. Ableitung werden die Eigenschaften von Membranen erörtert u. die Leitfähigkeit, Ionenbeweglichkeit, Verteilungskoeffizient in Membranen von diesem Standpunkt aus diskutiert. (Journ. Gen. Physiol. 6. 759—68. New York, Columbia-Univ.) BE.

Chas. R. Darling und **Chas. W. Stopford**, *Versuche über die Erzeugung elektromotorischer Kräfte durch Wärmeverbindung einfacher Metalle*. Wird ein heißes Metallstück gegen ein kaltes Stück von demselben Metall gepreßt, dann wird eine, von dem betreffenden Metall abhängige, galvanometr. meßbare elektromotor. Kraft erzeugt. Mit steigender Temp. des h. Stückes nahm die elektromotor. Kraft rasch zu. Verss. an *Cu*, *Graphit*, *Konstantan*, *Fe* ergaben folgende Resultate:

Metall	Temp. °	Stromrichtung	E.M.K. Volt	Widerstand der Bindung in Ohm
Cu	700	h. zu k.	0,25	40
Graphit	700	„	0,015	50
Konstantan	850	„	0,3 (max.)	Veränderlich
Fe	700	k. zu h.	0,024	120

Daß Graphit dieselbe Erscheinung zeigt, beweist, daß das Potential nicht durch Oxydbildung hervorgerufen ist. (Proc. Physical Soc. London 35. 215—16. 1923.)

BECKER.

J. C. Thompson, *Die Beziehung zwischen Magnetismus und Thermoelementen*. Während am Entstehen der Thermo-EK. zwei Moll. beteiligt sein müssen, existieren für den Molekularmagnetismus zwei Theorien, von denen die eine annimmt, daß die Elektronen jedes einzelne Atom durch ihre Kreisbewegung zum Magneten machen, die andere, daß ein Strom eine Gruppe von Moll. umkreist. Der Nachweis einer Beziehung zwischen Thermokraft u. magnet. Suszeptibilität würde zugunsten der zweiten Theorie sprechen. Ohne Ableitung wird eine Formel zur Verknüpfung der beiden Größen durch das At.-Vol. angegeben u. die danach für ca. 15 Metalle berechneten Werte mit den experimentell ermittelten verglichen. (Chem. News 129. 156—57.)

HERTER.

Emanuel Wasser, *Der photoelektrische Effekt an submikroskopischen Quecksilberkugeln*. Vf. untersucht mittels eines Ehrenhaftschens Kondensators den photoelektr. Effekt an kleinen, durch Verdampfung in N₂ u. CO₂ hergestellten Hg-Kugeln in bezug auf die Größe der Kugeln u. die Größe u. Art der Ladung. Dabei zeigte sich, daß die obere Grenze des inversen Photoeffekts, das ist die Abgabe positiver Ladungen, bei einer Teilchengröße von $1,2 \cdot 10^{-6}$ cm Radius auftritt. Die untere Grenze des normalen Photoeffekts, das ist die Abgabe negativer Ladungen, liegt bei $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm. Von $0,6$ bis $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm wird von den Teilchen bei Bestrahlung nur positive, oberhalb von $1,9 \cdot 10^{-6}$ cm nur negative Elektrizität abgegeben. Bei etwa $0,7 \cdot 10^{-5}$ cm kommen beide Arten des Photoeffektes vor. Weiter ergab sich eine Abhängigkeit der Ladung von der Größe der Kügelchen. Probekörper mit einer Aufladung von einem Achtel des Elementarquantums waren häufiger als jene, welche eine Ladung von einem Elektron oder einem ganzen Vielfachen davon besaßen. Auch bei Kugeln, deren Radius größer als $3 \cdot 10^{-6}$ cm war u. welche alle Voraussetzungen für die Anwendungsmöglichkeit der Stokes-Cunninghamschen Formel erfüllten, zeigte sich oft eine Ladung, welche kleiner als ein Elektron war. Die photoelektr. Empfindlichkeit der Hg-Kugeln auf ultravioletes Licht (2750) hing von der Art des umgebenden Gases, von der Größe der Probekörper, von der Ladung u. vom Potential ab. Eine mögliche Ionisation durch die ultraviolette Strahlung ist ohne Einfluß auf die Resultate. Ob der Photoeffekt seinen Ursprung an der Oberfläche des Probekörpers, in dem an diesem adsorbierten Gas oder im Inneren des Körpers zustande kommt, kann noch nicht entschieden werden. (Ztschr. f. Physik 27. 203—25.)

BECKER.

Emanuel Wasser, *Über die Abhängigkeit der Dichte submikroskopischer Quecksilberkugeln von der Gasadsorption an ihrer Oberfläche*. (Vgl. vorst. Ref.). Verss. des Vfs. hatten ergeben, daß zwischen der Ladung u. Größe des Probekörpers keine einfache Beziehung besteht. In gewissen Intervallen der Teilchengröße tritt oft die gleiche Ladung unabhängig vom Radius auf. In N₂ tritt meistens bei einem Radius oberhalb von $2,0 \cdot 10^{-6}$, in CO₂ bei oberhalb $1,8 \cdot 10^{-6}$ eine Ladung von einem ganzen Elementarquantum auf. Dieses widerspricht der Annahme, daß das Unterschreiten des Elementarquantums bei submikroskop. Teilchen eine Folge der Gasadsorption an der Oberfläche des Teilchens ist. Da N₂ sich schwerer verdichtet als CO₂, müßten bei dieser Annahme Teilchen in einer N₂-Atmosphäre bei einem kleineren Radius das Unterschreiten des Elementarquantums zeigen als in einer CO₂-Atmosphäre, wo entsprechend der leichteren Verdichtung des Gases die adsorbierte Schicht dicker sein muß als bei N₂. Wollte man die Unterschreitung des Elementarquantums aus dem Vorhandensein von adsorbierten Gasschichten erklären, dann müßte man bei einem Radius der Metallkugel von $1,2 \cdot 10^{-6}$ cm eine Gasschicht von $3 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke annehmen, was mehreren Hundert von Molekül-

lagen entspricht. In einem Intervall der Teilchengröße von 0,6 bis $2,0 \cdot 10^{-5}$ cm unterschieden sich die Ladungen nicht voneinander, welche die Teilchen bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht u. bei Bestrahlung mit einem Ra-Präparat aufnehmen. (Ztschr. f. Physik **27**. 226—36. Wien, Univ.) BECKER.

Charles H. Lees und J. E. Calthrop, *Der Einfluß von Torsion auf die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Metallen*. Der Vf. mißt den Unterschied in der Wärme- u. elektr. Leitfähigkeit zwischen verdrehten u. nicht beanspruchten Drähten aus Stahl, Al, Cu u. Pb. Es zeigt sich, daß ein Verdrillen der Drähte die Wärmeleitfähigkeit um 0 bis 2% herabsetzt. Diese Abnahme ist proportional der Verdrillung. Eine Verminderung der elektr. Leitfähigkeit durch Torsionsbeanspruchung ist ebenfalls deutlich wahrnehmbar, jedoch zu einem kleinen Betrag. Auch in diesem Fall ist die Änderung der aufgewendeten Torsion proportional. (Proc. Physical Soc. London **35**. 225—34. 1923.) BECKER.

A. S. Houghton, *Der thermische Effekt von Dampf auf Gummi*. Vf. beschreibt den therm. Effekt, der auftritt, wenn dünne Gummihäutchen einer Gasatmosphäre ausgesetzt sind. Von zwei sehr empfindlichen Thermometern, bezw. Thermoelementen wurde die Kugel, bezw. Lötstelle des einen mit einem dünnen Gummiüberzug versehen u. unter vollkommen gleichen Bedingungen wie das andere folgenden Dämpfen ausgesetzt: A., Bzl., Pyridin, W., trockene Luft, NH₃. Dabei zeigte das Thermoelement, dessen Lötstelle überzogen war, stets eine etwas höhere Temp. als das andere, dessen Lötstelle frei war. Bei A. betrug die Temperaturdifferenz etwa 1°, bei Bzl. u. Pyridin 0,3—0,4°, bei den anderen Dämpfen war sie bedeutend geringer. Wurden, nachdem ein Temperatenausgleich stattgefunden hatte, beide Thermolemente in ein mit Nußkohle gefülltes Gefäß gebracht, dann zeigte sich ein entsprechender Abkühlungseffekt. Ähnliche Erscheinungen zeigen Cellulosefilme. Nur ist in diesem Fall die Erwärmung geringer. Vf. zieht den Schluß, daß ein Teil der Wärme durch Kondensation des Dampfes in dem Gummifilm entsteht, während ein Teil der Wärme seine Ursache in dem chem. Verh. des Gummis zu den kondensierten Fl. hat. Doch sind diese nur sehr schwach an den Film gebunden, wie die Entfernung der Dämpfe durch Nußkohle zeigt. Es ist auch die B. fester Lsgg. zwischen Film u. Dampf möglich. (Proc. Physical Soc. London **35**. 39—44. 1923.) BECKER.

Teófilo Isnardi, *Über das Verhältnis der spezifischen Wärme c_p/c_v für Flüssigkeiten*. An am A. u. Ä. durchgeführten Rechnungen zeigt Vf., daß $k = c_p/c_v$ bei Fl. nicht immer den Wert 1 hat. (Physikal. Ztschr. **25**. 439—40. La Plata, Inst. de Fisica.) BEHRLE.

Giorgio Piccardi, *Von einer thermischen Methode für das Studium gasförmiger Systeme*. Vf. gibt Gleichungen zum Studium der Temp.-Zeit-Kurve bei vollkommenen Gasen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 287—90. Florenz, Istit. Sup.) KIEHLÖFER.

K. Bennowitz, *Zur Theorie der Gasentartung und der Nullpunktsenergie*. Lediglich auf Grund der drei Hauptsätze der Thermodynamik u. der Gleichung $p v = \frac{2}{3} U$ werden für einatomige, ideale, entartende Gase Energie- u. Zustandsgleichung $U = \frac{3}{2} RT \psi (C/Tv^{2/3})$ u. $p v = RT \psi (C/Tv^{2/3})$ abgeleitet, wobei ψ nur der Bedingung $(\psi + T \partial \psi / \partial T)_{T=0} = 0$ genügen muß. Entropie- u. chem. Konstante, die durch die Gleichung $i = S_0/R \psi_{(0)} - \frac{5}{2}$ verbunden sind, werden explizit gegeben, für reale Gase sind Abweichungen von der üblichen Form zu erwarten. Bei dem Grenzübergang vom entartenden zum klass. Gas ergibt sich, daß die Entartung durch die Endlichkeit des Dampfdrucks notwendig bedingt ist. Die Existenz der Nullpunktsenergie wird erst durch das für Gase erweiterte Korrespondenzprinzip, das besagt, daß im Limes für hohe Temp. die klass. Kinetik streng gilt, festgelegt. Ein Beweis dieses Prinzips ist nur experimentell möglich, doch wird es auf II.

schiedenen Wegen wahrscheinlich gemacht, so führt z. B. die Auffassung der Mechanik als Grenzfall der Thermodynamik notwendig zum Korrespondenzprinzip. Die Entartung läßt sich nur bei Ggw. von Nullpunktsenergie zwanglos auf eine Modifizierung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes zurückführen. Ferner ist die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, wenn sie physikal. Deutung zulassen soll, nur mit Hilfe von Nullpunktsenergie durchführbar. (Die strenge Herleitung all der Ergebnisse ist im Original nachzusehen.) Bei entartenden Gasen verschwindet die Verdampfungswärme λ , die explizit gegeben ist, für $T = 0$, es zeigt sich, daß das klass. λ_0' ein verkapptes Integral ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 75—67. Berlin, Univ.)

JOSEPHY.

H. Kohn und **M. Guckel**, *Untersuchungen am Kohlelichtbogen; Dampfdruckbestimmungen des Kohlenstoffs*. Verss. der Vff. am Kohlelichtbogen ergaben, daß die Flächenhelligkeit u. damit auch die Temp. des positiven Kraters der Reinkohle oberhalb einer gewissen Normalbelastung einen Maximalwert erreicht, der auch bei einer weiteren Belastungssteigerung bestehen bleibt. Bei Atmosphärendruck wird diese Konstanz bei 0,3 bis 2,1 Ampère/qmm erreicht. Dieser Wert ist für verschiedene Kohlesorten der gleiche, ebenso in verschiedener Gasatmosphäre (freier Luft, geschlossenem luftgefüllten Kessel, CO_2 , N_2 , Ar). Die Best. der Charakteristiken ergab, daß die Ionisationsverhältnisse in den verschiedenen Gasen verschieden sind. Verss. in Luft u. Ar ergaben z. B. einen Unterschied von 50% im Anodenfall. Die negative Kohle kann höchstens die Temp. der positiven erreichen. Vff. schließen aus diesen Ergebnissen, daß die Gleichgewichtstemp. des Kraters von den chem. u. elektr. Vorgängen im Bogen unabhängig ist. Man kann infolgedessen das Temperaturgleichgewicht des Kraters als sein thermodynam. Gleichgewicht ansehen, das lediglich durch das Verdampfungsgleichgewicht des Kohlenstoffs bestimmt ist. Die Gleichgewichtstemp. wurde bei den einzelnen Gasen in bestimmten Druckintervallen nachgewiesen: CO_2 0,06—5,0 at, Luft 0,06—3,2 at, N_2 u. Ar 0,06—2,0 at. Die Normalbelastung nahm mit abnehmendem Druck zu. Bei allen Gasen ergeben sich gleiche Drucktemperaturkurven. Zwischen 0,8—5,0 at gehorchen diese Kurven der Clausius-Clapeyronschen Gleichung u. können deshalb als Dampfdruckkurven des Kohlenstoffs angesehen werden. Aus ihnen berechnet sich als wahrscheinlichster Wert die Sublimationswärme des Graphits zu 139,2 Cal., jene des Diamants zu 139,4 Cal. Mit diesen Zahlen stimmt der mit Hilfe der chem. Konstanten berechnete Wert gut überein, wenn man den Dampf als einatomig annimmt. Diese berechneten Werte sind $\lambda_{\text{einatomig}} = 141,4$ Cal., $\lambda_{\text{zweiatomig}} = 186,0$ Cal. Infolge von Überhitzungserscheinungen u. Änderung des Reflexionsvermögens der Kohle läßt sich die Drucktemperaturkurve unterhalb von 0,8 at nicht mehr nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung darstellen. (Ztschr. f. Physik **27**. 305—57. Breslau, Univ.)

BECKER.

L. Hackspill und **R. Grandadam**, *Über den Dampfdruck von Mischungen von Kalium- und Natriumchlorid*. Die Dampfdruckkurve für KCl beträgt in mm Hg bei einer Temp. von 830° 1 mm, bei 868° 2,4 mm, bei 890° 3,5 mm, bei 920° 5 mm, bei 940° 6,2 mm, bei 970° 8,1 mm, bei 994° 10,8 mm, F. für KCl 770°: für NaCl 800° u. für K_2SO_4 1068°. Die Dampfdrucke für Mischungen von NaCl u. KCl vgl. in der Tabelle im Original. Der Dampf enthält mehr KCl im Verhältnis zu NaCl als der Bodenkörper, so daß eine Trennung durch fraktionierte Dest. möglich wäre. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 464—67.)

ENSZLIN.

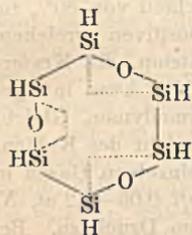
B. Anorganische Chemie.

A. O. Rankine und **C. J. Smith**, *Über die Struktur des Schwefeldioxydmoleküls*. Durch Vergleich der Bragg'schen Atomdurchmesser für S u. O mit der aus Vis-

cositätsmessungen berechneten Stoßfläche des SO_2 -Mol. von $0,94 \cdot 10^{-15}$ qem kommen die Vff. zu dem Schluß, dem Mol. die Struktur $\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ >S \end{matrix}$ zuzuschreiben. Ähnliche Strukturen scheinen COS u. CS_2 zu besitzen, deren Stoßflächen $1,09 \cdot 10^{-15}$ u. $1,31 \cdot 10^{-15}$ qem sind. (Proc. Physical Soc. London 35. 33—37. 1923.) BECKER.

Karl Schaum und **Albert Feller**, *Über die Aktivierung des Chlors durch elektrische Entladungen*. In Übereinstimmung mit den inzwischen veröffentlichten Verss. von VENKATARAMAIAH (Proc. Science Assoc., Maharadjah's Coll., Vizianagaram 1922. 14; Journ. Physical Chem. 27. 74; C. 1923. I. 1411, III. 348) wird gefunden, daß Cl durch Glüh- u. Funkenentladung ähnlich wie bei der Photochlorierung aktiviert wird entgegen der Angabe von RUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1310 [1905]) auch ohne gleichzeitige Belichtung, soweit hiervon bei den stets von Lichterscheinungen begleiteten Entladungen die Rede sein kann. Vff. verwenden als Acceptor Toluol. Die Aktivierung erstreckt sich hauptsächlich auf die Seitenkettenchlorierung. Die Abklingung ist verhältnismäßig langsam. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 66—71.) LESZYNSKI.

H. Kautsky und **G. Herzberg**, *Über einige neue Siliciumverbindungen*. Dem früher (KAUTSKY, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 209; C. 1921. III. 767) als *Oxydisilin*, Si_2OH_2 , bezeichneten *Siloxen* geben Vff. die Zus. $Si_6O_3H_6$ von nebenst. Konst. Dies begründen sie damit, daß sich die H-Atome des unl. farblosen Siloxens stufenweise durch Halogen ersetzen lassen. Diese Halogenverbb. sind je nach dem Halogengehalt schwach gelblichgrün bis gelb gefärbt u. geben bei der Hydrolyse entsprechend den vorhandenen Hydroxylgruppen gelbgrüne, gelbe, orange, rote, violette bis schwarze Körper. — Mit J entsteht das gelbgrüne *Jodsiloxen*, $Si_6O_3H_5J$, mit Br das *Bromid Sil_6O_3H_3Br_3*, im Druckrohr ersetzt Br alle H-Atome.



Weitere Einführung von Cl u. Br ergibt schließlich farblose Substanzen, bei vollständiger Chlorierung entsteht $SiOCl_2$. — Das Siloxen u. seine Derivv. haben große innere Oberflächenentwicklung, die sich in großer Fähigkeit zur Adsorption von Gasen u. gel. Körpern ausdrückt. Über ihre Chemiluminescenz vgl. KAUTSKY u. ZOCHER (Ztschr. f. Physik 9. 267. Ztschr. f. Elektrochem. 29. 308; C. 1923. I. 720. III. 1378). (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 508. 1923.) BEHRE.

H. Kautsky und **H. Thiele**, *Chemische Umsetzungen des Siloxens mit Halogenverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Leitet man HBr -Gas über trockenes Siloxen, so bildet sich *Bromsiloxen*: $Si_6H_6O_3 + HBr = Si_6H_5O_3Br + H_2$. Dadurch erhält die Formel des Siloxens eine neue Bestätigung. — Analog wirken Halogenalkyle, -aryle u. -fettsäuren sowie CH_3I , aber nur bei Belichtung, z. B.: $Si_6H_6O_3 + CH_3J = Si_6H_5O_3J + CH_4$. In nicht wss. Lösungsm. entstehen *Halogensiloxene*, in Ggw. von W . oder Aminen die stark gefärbten *Oxy-* u. *Aminosiloxene*. Die Rkk. werden so gedeutet, daß die entstehenden gefärbten Verbb. Licht absorbieren u. ihre Energie auf SiH -Bindungen übertragen (Autosensibilisierung). — Auch im Dunkeln kann man Rk. erzielen, wenn das Siloxen in statu nascendi zur Wrkg. gelangt; z. B. entsteht aus $CaSi_2$, wss.-alkoh. HCl u. C_2H_5J *Oxysiloxen*. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 540—41. Kaiser WILHELM-Inst. f. phys. Chemie u. Elektrochemie.) LINDENBAUM.

Victor Lenher und **H. Gordon Taylor**, *Das Befeuchten von Bariumsulfat*. Vff. zeigen, daß beim Schütteln von $BaSO_4$ mit zwei nicht mischbaren Fl. das Salz sowohl in die untere, als auch in die obere u. in die Zwischenschicht gehen kann. Beim Ausschütteln mit $SeOCl_2$ u. *Heptan* geht es in die $SeOCl_2$ -Schicht; dagegen bei Verwendung von $SeOCl_2$ u. H_2SO_4 (70%) in die Säureschicht. Beim

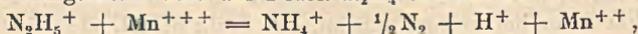
Ausschütteln mit Heptan u. W. geht es in die Zwischenschicht. Wird gefälltes oder mineral. BaSO_4 mit SeOCl_2 behandelt, dann bildet sich eine gelatinöse Masse, deren Plastizität davon herzurühren scheint, daß in ihr SeOCl_2 adsorbiert ist. (Journ. Physical Chem. 28. 962—64. Univ. of Wisconsin.) BECKER.

G. v. Hevesy und V. Thal Jantzen, *Über den Hafniumgehalt von Zirkonmineralien*. II. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 113; C. 1924. I. 1647.) Zu dem Ref. nach Chem. News (S. 450) ist nachzutragen, daß das Verhältnis Hf/Zr in den extremsten Fällen zu 0,01 (Zirkonsand) bzw. zu 1,7 (Thortveitit) gefunden wurde. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 387—92. Kopenhagen, Univ.) BEHRLE.

Eustace J. Cuy und William C. Bray, *Die Oxydation von Hydrazin*. II. *Die Wirkung von Sauerstoff auf die Zersetzung von Hydrazin. Die Reaktionen mit Ferricyanid in alkalischer Lösung, mit Bichromat in saurer Lösung*. (I. vgl. BRAY u. CUY, S. 216.) Vff. untersuchen, ob sich N_2H_4 in alkal. Lsg. spontan zers., oder ob es nur oxydiert wird. Dazu werden Verss. bei Abwesenheit von O_2 mit Hydrazinsulfat in 1-n. NaOH angestellt, in denen auch nach 26 Stdn. bei Zimmertemp. nur unbedeutliche Mengen zers. sind, während bei Ggw. von Luft nach 16 Stdn. bereits 20—25% N_2H_4 zers. sind. Die Analysen wurden nach der Jodsäuremethode (vgl. Teil I) ausgeführt. — Eine titrimetrische Methode zur Best. des N_2H_4 durch Oxydation mit einem Überschuß von Ferricyanid in alkal. Lsg. wird ausgearbeitet. Das Ferricyanid wird nach der Methode von MÜLLER u. DIEFENTHALER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 67. 418 [1910]), das Hydrazinsulfat gegen Jodsäure eingestellt. Der Ferricyanid-Überschuß wurde jodometr. bestimmt. Es empfiehlt sich Alkali tropfenweise zuzusetzen, um Oxydation möglichst zu vermeiden. Die Lsg. färbt sich grünblau, $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist durch den Geruch wahrnehmbar. Die Oxydation zu N_2 ist quantitativ. In saurer Lsg. verläuft die Rk. nur langsam. — Der Grad der Oxydation des N_2H_4 mit Bichromat ist sehr von äußeren Bedingungen abhängig. Die höchste Oxydation wird bei der Rk. $3\text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 13\text{H}^+ = 3\text{N}_2 + 4\text{Cr}^{+++} + 14\text{H}_2\text{O}$ erreicht, u. zwar wird die Rk. durch die Geschwindigkeit der Zugabe des Bichromats (bzw. Hydrazinsulfats) zur schwefelsauren Lsg. des $\text{N}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ (bzw. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) merklich beeinflusst; je schneller die Reagenzien zugesetzt werden, desto vollständiger verläuft die Rk. Günstig für die Annäherung an den Maximalwert von 4 Äquivalenten Bichromat auf 1 Mol Hydrazin ist ferner nicht zu hohe Säurekonz. u. Ggw. eines Überschusses an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Bei Überschuß von N_2H_5^+ werden beträchtliche Abweichungen erhalten. Die große Zahl der reagierenden Moll. spricht dafür, daß die Rk. in Stufen verläuft. Wahrscheinlich wird als Zwischenprod. eine Verb. von 4-wertigem Cr gebildet, wobei nur 1 oder 2 Äquivalente Bichromat auf 1 Mol Hydrazin verbraucht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1786—95.) JOSEPHY.

Eustace J. Cuy, Morris E. Rosenberg und William C. Bray, *Die Oxydation von Hydrazin*. III. *Die Grenzreaktion von Permanganat und Manganisalzen mit Hydrazin in saurer Lösung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Wrkg. aller Variablen auf die Oxydation des N_2H_4 u. prüfen, ob bei den Abweichungen von der Rk. $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\oplus = \text{N}_2 + 4\text{H}^+$ eine bestimmte Grenzzrk. erreicht wird. $\text{N}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ u. KMnO_4 wurden in schwefelsaurer Lsg. direkt gegeneinander titriert. Temp., Acidität, Konz., Ggw. von atmosphär. O_2 , Art der Mischung der Reagenzien sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Rk. 1,5—1,8 Äquivalente KMnO_4 reichen zur Oxydation von 1 Mol. N_2H_4 zu N_2 u. NH_3 . Dabei zeigte sich jedoch, daß bei Zugabe neuer Mengen $\text{N}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ zu dem bereits titrierten Reaktionsgemisch der Verbrauch an KMnO_4 sukzessive abnahm, was nicht etwa durch Ggw. von Ammoniumsalzen, sondern lediglich durch Ggw. von Manganosalzen herbeigeführt wurde, die vom KMnO_4 sehr schnell zu Manganisalzen oxydiert werden, die ihrer-

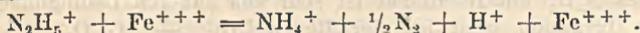
seits N_2H_4 oxydieren u. so den geringeren Verbrauch an $KMnO_4$ erklären. Nur 1 Äquivalent Mangansalz wird auf 1 Mol. N_2H_4 verbraucht:



diese Rk. wird auf Kosten der bloßen Oxydation des N_2H_4 mit $KMnO_4$ durch Mangansalz katalysiert. Vf. wenden sich dem Studium der Rk. zwischen Manganiacetat u. Hydrazinsulfat in essigsaurer Lsg. zu, welche unabhängig von der Art des Mischens, der Reaktionszeit u. von einem Überschuß eines der Reagenzien ist. 1,18—1,19 Äquivalente $Mn(CH_3CO_2)_2$ wurden auf 1 Mol. N_2H_4 verbraucht. Die Abweichungen von der Einheit wird durch Ggw. anderer Mn-Oxyde erklärt, u. es wurde experimentell bestätigt, daß z. B. kolloidal gel. MnO_2 Abweichungen in obiger Richtung hervorruft. Die B. von MnO_2 kann durch Hydrolyse erfolgen $2Mn^{+++} + 2H_2O = Mn^{++} + MnO_2 + 4H^+$. Es wird eine Theorie für den Mechanismus der Rk. vorgeschlagen, nachdem in der ersten Stufe dem N_2H_4 1H entzogen wird, u. das Zwischenprod. sich schnell in N_2 u. NH_4^+ umwandelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1796—1810.)

JOSEPHY.

Eustace J. Cuy, *Die Oxydation von Hydrazin*. IV. *Die Reaktion von Hydrazin und Ferrisalz in saurer Lösung*. (III. vgl. vorst. Ref.) Da die Rk. zwischen Fe^{+++} u. $N_2H_5^+$ bei Zimmertemp. langsam verläuft, wurde die saure $Fe_2(SO_4)_3$ -Lsg. auf 80 oder 90° erhitzt u. dann $N_2H_3SO_4$ -Lsg. zugegeben, weitere 10 Min. auf diese Temp. erhitzt, abgekühlt u. das gebildete Fe^{++} mit $KMnO_4$ titriert, es wurde stets ein Überschuß an Fe^{+++} angewandt. Der Verbrauch an Ferrisalz schwankte zwischen 1 u. 2 Äquivalenten, die Schwankungen wurden durch die verschiedene Acidität der Lsg. verursacht, welche von Einfluß auf die Rk. ist. Bei ca. 2-n. Säurekonz. wird das Minimum an Ferrisalz gebraucht. Bei konstanter Säurekonz. nimmt der Verbrauch mit abnehmendem Überschuß an Ferrisalz ab. Die Grenzkonz. ist entsprechend wie bei Mn^{+++} :



Da der Verbrauch an Ferrisalz mit abnehmender Säurekonz. wächst, wird diese Rk. in alkal. Lsg. wahrscheinlich nicht stattfinden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1810—14. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

Otto Haehnel, *Über die Löslichkeit der Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle in Wasser unter hohen Kohlendioxyddrücken, sowie über die Eigenschaften solcher Lösungen*. Die Verss. wurden durch Rühren der pulverisierten Carbonate mit CO_2 -haltigem W. im Autoklaven unter 56 at CO_2 -Druck mittels elektr. Rührers in derselben Weise ausgeführt, wie es für $CaCO_3$ (S. 925) u. $MgCO_3$ (S. 1324) beschrieben wurde. Für die Carbonate der Schwermetalle mußte allerdings 2 Stdn. gerührt werden. Die Löslichkeit des $SrCO_3$ nimmt mit wachsendem CO_2 -Druck bis 35 at zu, um dann konstant zu bleiben. Oberhalb 35 at ist die $Sr(HCO_3)_2$ -Lsg. beständig u. enthält etwa 0,38% $SrCO_3$. Auch die Löslichkeit von $BaCO_3$ steigt mit dem CO_2 -Druck an, um bei 25 at die Grenze der Löslichkeit zu erreichen. Die gesätt. $Ba(HCO_3)_2$ -Lsg. enthält dann 0,59% $BaCO_3$ oder 0,79% $Ba(HCO_3)_2$, was mit dem von Mc COY u. SMITH (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 470; C. 1911. I. 1791) gefundenen Wert 0,73% gut übereinstimmt. Die unter hohem Druck hergestellten Lsgg. zersetzen sich nur sehr langsam, wenn man sie plötzlich unter den Druck von 1 at setzt. Erst bei einer ganz bestimmten Temp. tritt plötzlicher Zerfall unter CO_2 -Entw. ein. Die Bodenkörper ließen sich zwar auch wie bei $Ca(HCO_3)_2$ u. $Mg(HCO_3)_2$ nicht näher untersuchen, doch deutet die gleich nach dem Öffnen des Autoklaven stattfindende Abgabe von CO_2 aus dem Bodenkörper auf das Vorhandensein von festem Bicarbonat. Während die Löslichkeit des $Ca(HCO_3)_2$ u. des $Sr(HCO_3)_2$ in W. etwa gleich groß ist, übersteigt die des $Ba(HCO_3)_2$ diese Werte um etwa $\frac{1}{2}$. Die Druckgrenze der Beständigkeit

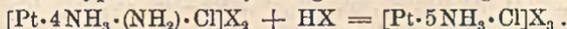
liegt demnach um so niedriger, je größer das At.-Gew. des Erdalkalimetalls ist (Ca 35—40 at, Sr 35 at, Ba 25 at).

Die Löslichkeit der Schwermetallcarbonate ist im Gegensatz zu den Erdalkalicarbonaten unter hohen CO_2 -Drucken viel geringer. Während bei den Erdalkalicarbonaten die relative Erhöhung der Löslichkeit durch hohe Drucke gegenüber 1 at CO_2 -Druck durchschnittlich das Dreifache beträgt, ist sie bei den Schwermetallen meist weniger als das Doppelte. Die Löslichkeiten der Schwermetallcarbonate bei 1 at CO_2 -Druck u. unter 56 at (in Klammern) sind in der Reihenfolge der abnehmenden Löslichkeit: Ag_2CO_3 : 0,105% (0,170%), FeCO_3 : 0,072% (0,077%), ZnCO_3 : 0,07% (0,084%), MnCO_3 : 0,04% (0,080%), CuCO_3 : 0,03% (0,041%), PbCO_3 : 0,014% (0,015%). Die Druckgrenzen der Beständigkeit für die Bicarbonate ließen sich wegen des flachen Verlaufs der Löslichkeitskurven nicht ermitteln. An der Luft stehen gelassen, scheiden die unter hohen Drucken hergestellten Lsgg. im Gegensatz zu den Bicarbonatlsgg. der Erdalkalimetalle schon nach wenigen Tagen fast ihre ganze gel. Substanz ab. Aus dem übrigen Verh. der Schwermetallcarbonatlsgg. ist zu schließen, daß auch in ihnen Bicarbonatlsgg. vorliegen. Die Druckgrenzen der Beständigkeit müssen jedoch höher als 40 at liegen. An allen untersuchten Lsgg. der Carbonate wurden Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. (Journ. f. prakt. Ch. 108. 187—93. Berlin.)

HORST.

Clara di Capua und Maria Arnone, *Die Härte der Legierungen von Blei und Cadmium und von Blei und Zinn*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 162; C. 1923. I. 496.) Das Härtediagramm einer Reihe von *Pb-Cd-Legierungen* weist mit zunehmendem Pb-Gehalt eine annähernd stetige Abnahme der Härte auf bis zum Cd-Gehalt von ca. 2—3%; hier verringert sich die Härte plötzlich zu der des Bleis. 200-std. Erhitzen der Legierungen auf 200° ändert nicht wesentlich die Werte; der Knickpunkt liegt in diesem Fall bei ca. 1,1% Cd-Gehalt. Vf. nimmt deshalb die Existenz einer festen Lsg. von Cd u. Pb bei ca. 2% Cd-Gehalt an, was durch Leitfähigkeitsmessungen (bei 10°) bestätigt wird. — Das Härtediagramm der untersuchten *Pb-Sn-Legierungen* zeigt zwei Knickpunkte: es besteht eine feste Lsg. von Pb in Sn bei ca. 1,1—2% Pb-Gehalt, eine feste Lsg. von Sn in Pb bei 10% Sn-Gehalt (bei gewöhnlicher Temp.). Nach 385-std. Erhitzen der Legierungen auf 150° zeigt das Diagramm in Übereinstimmung mit dem Eutektikum das gewöhnliche Maximum. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 293—97.) KIELH.

L. Tschugajeff, *Über eine neue Reihe Acidoamidotetraminderivate des vierwertigen Platins*. Abhandlung II. (I. vgl. S. 2133.) Die Salze des Platiamidochlortetramins haben die Koordinationsstruktur $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{Cl}]X_2$. Sie entstehen durch Einw. von Ätzalkalien oder NH_4OH auf Chlorpentaminsalze, letzteres ist vorzuziehen, weil der Nd. in Ätzalkalien leichter l. ist als in NH_4OH . Amidochlorpentaminchlorid wird erhalten, wenn der Lsg. eines Salzes der Chlorpentaminreihe gleichzeitig Cl- u. OH-Ionen zugeführt werden, ersetzt man Cl' durch Br', so entsteht $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{Cl}]Br_2$. Das l. Nitrat wird durch Behandlung des Nitrates des Platichlorpentamins mit sd. NH_4OH dargestellt. Die Salze des Platiamidochlortetramins u. ihre Lsgg. sind gelb, diese reagieren alkal. u. lassen sich mit Indicatoren vom Typus des Methylorange wie einwertige Basen titrieren:



In wss. Lsg. tritt teilweise Hydratation ein:



Wesentlich ist, daß in einem Molekül nur ein Cl-Atom ist, das zum Kation gehört u. fest an Pt gebunden ist. Bei Behandlung mit Alkali werden die NH_3 -Gruppen sukzessive durch NH_2 -Gruppen ersetzt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137. 401—6. Petersburg, Univ.)

JOSEPHY.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. Schäfer, *Über Adsorptions- und Flotationsvermögen verschiedener Mineralien*. Aus Verss., die Vf. analog denen von TRAUBE u. NISHIZAWA (vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 383; C. 1923. III. 996) ausgeführt hat, ergibt sich keineswegs der dort aufgeführte Parallelismus zwischen Adsorptions- u. Flotationsfähigkeit. Auch zeigen dieselben Mineralien verschiedener Herkunft ganz verschiedenes Adsorptions- u. Flotationsvermögen. Die in der erwähnten Arbeit aufgestellte Reihenfolge der Mineralien ist nach Verss. des Vfs. ebenfalls eine andere. (Metall u. Erz 21. 401—4. Bochum.)

ENSZLIN.

David Rotman-Roman, *Die Bostonite und Camptonite von Yemen*. Es wurden quarzhaltige Bostonite von El Birar, Obal, albit-quarzhaltige Bostonite von Wadi Chotba u. Djebel Safassaf, Hadjela, u. albithaltige Bostonite beschrieben u. analysiert. Außerdem wird auch ein Camptonit von Djebel Mehrak, Hadjela, erwähnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 469—72.)

ENSZLIN.

W. F. Hillebrand, *Carnotit und Tyuyamunit und ihre Erze in Colorado und Utah*. Die Zus. des Carnotits ist etwa $2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{—}3\text{H}_2\text{O}$, die des Tyuyamunits $2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$ u. mindestens $8\text{H}_2\text{O}$. Dabei ist in beiden etwas K_2O durch CaO bzw. umgekehrt ersetzt. Vf. gelang es nun im Tyuyamunit durch Behandeln mit Thoultscher Lsg. einen Teil des CaO durch K_2O zu ersetzen, wobei der Gehalt an W. stark zurückging. Andererseits läßt sich im Carnotit das K_2O durch eine $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. teilweise durch CaO ersetzen, was ein Ansteigen des Gehalts an W. mit sich bringt. Dadurch ist eine Umwandlung des einen Minerals in das andere ermöglicht. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 8. 201—16. Washington.)

ENSZL.

Friedrich Rinne, *Notiz über den Silberglanz*. Vf. nimmt nach der Drehkrystallmethode das Gitterspektrum des Silberglanz u. Akanthit, der sich dem ersteren analog verhält, auf u. findet, daß der reguläre Habitus dieser Mineralien der Krystallsymmetrie nicht entspricht. Die letztere ist wahrscheinlich rhomb. Es macht wahrscheinlich der Silberglanz bei 179° eine Modifikationsänderung durch, indem er aus der regulären α -Form in die rhomb. β -Form übergeht, welche paromorph in regulärem Habitus auftritt. Diese Umwandlung ist jener des Kupferglanzes vollkommen kongruent. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 299—301. Leipzig, Univ.)

BECKER.

G. Aminoff, *Über ein neues Mineral von Långban*. Vf. untersucht ein neues Mineral, das den Namen *Svedenborgit* erhalten hat. Es kommt in Krystallen von 7—8 mm Länge in körnigen Eisenglanz eingebettet im Kalkspat vor. Es kristallisiert hexagonal mit prismat. Habitus. $c:a = 1,6309$. Härte 8. Deutliche Spaltbarkeit (0001). Die Analyse des bei 120° getrockneten Materials ergab die Zus. Na_2O , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, Sb_2O_5 . Es ist wahrscheinlich ein Stibiit $\text{Na}(\text{AlO}_3)_2 \cdot \text{SbO}_4$. Die Strukturunters. nach der Laue- u. Drehkrystallmethode ergab die Abmessungen des hexagonalen Elementarparallelepipeds $a = 5,40$, $c = 8,81$ Å. Für $D = 4,285$ berechnet sich ein Mol. von der Zus. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ im Elementarparallelepip. Mit Hilfe des Indiusfeldes u. der Strukturfaktorbildung wurde die Raumgruppe D_{3h}^{12} festgelegt. Dies ergibt folgende Koordinaten für die Atomschwerpunkte: Sb ($2/3, 1/3, 1/4$), ($1/3, 2/3, 3/4$); Al ($1/3, 2/3, u$), ($1/3, 2/3, 1/2 - u$), ($2/3, 1/3, 1/2 + u$), ($2/3, 1/3, u$); Na (000), (00 $1/2$) oder (00 $1/4$), (00 $3/4$) u. $\approx 1/10$. Für die O-Atome, welche zwölfzählig sind, kommen die allgemeinsten Punktlagen dieser Raumgruppe in Betracht. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 262—74. Stockholm.)

BECKER.

Michael Rózsa, *Über den Jodgehalt der deutschen Zechsteinsalze*. Vf. untersucht verschiedene Salze u. Laugen auf ihren Jodgehalt u. findet einen solchen stets mit reichlichen Flüssigkeitseinschlüssen, mit einem Gehalt an MgCl_2 u. manchmal auch mit einem Gehalt an Br' verbunden. Der Jodgehalt wird auf Einschlüsse

J-reicher Restlaugen die in den bereits eingetrockneten Salzlagern zirkulieren, zurückgeführt. Vf. verweist auch auf die für die Jodtherapie der Kropfkrankheit wichtige Tatsache des Jodgehalts des Sudsalzes. (Kali 18. 249—52. Budapest.) ENSZ.

O. Weigel, *Eigenschaften und Entstehung der Zeolithe*. Bei der B. der Zeolithe, bei denen sich die Silicatatome zu einem verhältnismäßig starren Gitter vereinigt haben, bleibt das Lösungsm., in dem sich die Krystalle bilden, innerhalb des Gitters in den Gittermaschen, ohne sich am Aufbau desselben zu beteiligen. Den Silicatatomen geht durch die notwendige Überwindung des Binnendruckes des Lösungsm. Energie verloren, die zum Aufbau des Gitters gedient hätte. Das Gitter bleibt unter veränderten Verhältnissen infolge seiner Starrheit erhalten, wobei die Energie des Binnendruckes frei wird, die durch Anlagerung von Fremdstoffen abgesättigt werden kann. Der leichte Basenaustausch erklärt sich durch die geschwächten Bindungen im Silicatgitter. Die Zusammenhänge zwischen Temp., Dampfdruck der Umgebung u. Gehalt an adsorbierten Fremdmolekeln läßt sich durch die erweiterte

van der Waalsche Gleichung:
$$n = \frac{n}{b} - \frac{R(T - T_1)v^2}{(v - nb)\sqrt{aa'}}$$
 erklären, deren Ablei-

tung aus dem Original zu erschen ist. Es bedeuten n die Anzahl der adsorbierten Moleküle in einem Silicatmolekül, R die Gaskonstante, T die absolute Versuchstemp., T_1 die Temp. des Sättigungsdruckes der fl. Phase des Fremdstoffs, den derselbe bei der Temp. T in der Umgebung des Krystalls besitzt, a die van der Waalsche Konstante des Mittels, in dem der Zeolith sich bildete, bei der Temp. u. dem Druck der B., b ist die zugehörige Konstante. Die Gleichung hat mit dem verfügbaren experimentellen Material innerhalb gewisser Grenzen (vgl. Original) gute Übereinstimmung ergeben. (Sitzungsber. Ges. zur Beförder. der ges. Naturwiss. Marburg 1924. 73—101. Marburg, Sep. v. Vf.) ENSZLIN.

Treptow, *Die Aufbereitung der Diamanten in Britisch-Südafrika*. Vf. beschreibt alte u. neue Aufbereitungsverfahren u. gibt Zahlen über die Ausbeute an Diamanten. (Metall u. Erz 21. 397—401. Freiberg Sa.) ENSZLIN.

A. E. Fersman, *Edel- und Farbsteine in Rußland*. (Metallbörse 14. 1713. 1737—38. 1785—86.) BEHRLE.

Arthur Russell, *Topas aus Cornwall, mit einer Beschreibung seiner Fundorte*. Genaue Beschreibung der VV. u. kristallograph. Konstanten des Topases. (Mineral. Magazine 20. 221—36.) ENSZLIN.

M. Brücher, *Die Metallerz- und andern nutzbaren Vorkommen Chinas*. Es wird das V. von Au-, Cu-, Ag-, Pb-, Zn-, Sn-, W-, Ni-, Mo-, Hg-, As- u. Sb-Erzen sowie einiger anderer Mineralien beschrieben. (Glückauf 60. 759—65. 789—95. 811—15. 840—48. Schanghai.) BEHRLE.

G. H. Leopold, *Über das Verwitterungssilicat einiger älterer niederländischer Bodenablagerungen*. Ein Verwitterungssilicatkomplex eines grauen Kieseltons aus der Umgegend von Winterswijk, mol. Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1,63$, lagernd auf tertiärem Ton, sowie eines roten Kieseltones aus Gasselte, $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1,58$, beide durch sd. HCl leicht zerlegbar, aber von einem SiO_2 -reichen Komplex (1 : 4,2 bzw. 1 : 4,6) begleitet, konnte in holländ. Tonproben anderer Herkunft nicht aufgefunden werden. (Chem. Weekblad 21. 402—4. Groningen.) GROSZFELD.

W. Campbell Smith, *Über einen dichten Chlorit von Bernstein, Östreich*. Der Chlorit hat die Härte $2\frac{1}{2}$, D_{20}^{25} 2,695, ist dunkelgrün an den Ecken durchscheinend. Nach der Analyse von **G. T. Prior** hat das Mineral die Zus. $39H_2O \cdot 51RO \cdot 10R_2O_3 \cdot 31SiO_2$ oder annähernd $4H_2O \cdot 5RO \cdot R_2O_3 \cdot 3SiO_2$. (Mineral. Magazine 20. 241 bis 244.) ENSZLIN.

Miklós Vendl, *Die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften einer basaltischen Hornblende aus Ungarn*. Die schwarzen Krystalle

wurden lose in einer Tuffbreccie am Balatonsee gefunden. Sie zeigen auf den Spaltflächen metallähnlichen Glanz. D^{20} 3,178. Lichtbrechung $\alpha = 1,6698$, $\beta = 1,6825$ u. $\gamma = 1,6929$ für gelbes Licht. Starker Pleochroismus. Nach der Analyse handelt es sich um eine Mischung von Metasilicat u. Aluminat. (Mineral. Magazine 20. 237—40. Sopron, Bergakad.)

ENSZLIN.

Thomas Wayland Vaughan, *Ozeanographie, in ihren Beziehungen zu den andern Wissenschaften von der Erde*. Vf. beschäftigt sich mit der Frage der organogenen Sedimentation von CaCO_3 . Durch Verss. findet er, daß es Stickstoffbakterien, insbesondere die Art *Vibrios*, dann auch *Pseudomonas calcais* sind, die aus den Kalksalzen (CaSO_4 , CaCl_2) in Ggw. von CO_2 Kalk niederschlagen, gemäß der Umsetzung $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Besprechung der anorgan. Kalksedimentation. (Journ. Washington Acad. of Sciences 14. 307 bis 333.)

ENSZLIN.

J. H. Goodchild, *Der Natriumkreislauf und moderne geochemische Probleme*. Gegenüber der vielfach vertretenen Ansicht, daß dem Ozean, einem „mit festen, undurchdringlichen Wänden versehenen Behälter“ Na nicht entzogen werden kann, betont Vf., daß infolge ihrer Löslichkeit Na-Salze überallhin mit dem W. in das „unscheinend“ feste Land eindringen u. bei geeigneten Fixierungsbedingungen sich anhäufen u. abscheiden können; er erinnert an die B. von Permutit. — Ebenso wie der Kreislauf des Kohlenstoffs nur allmählich aufgeklärt werden konnte, werden unsere heutigen geolog. Ansichten sich mit der Zeit ändern u. z. B. die Unterscheidung von vulkan., metamorphen u. sedimentären Gesteinen sich eines Tages als veraltet erweisen. (Chem. News 129. 155—56.)

HERTER.

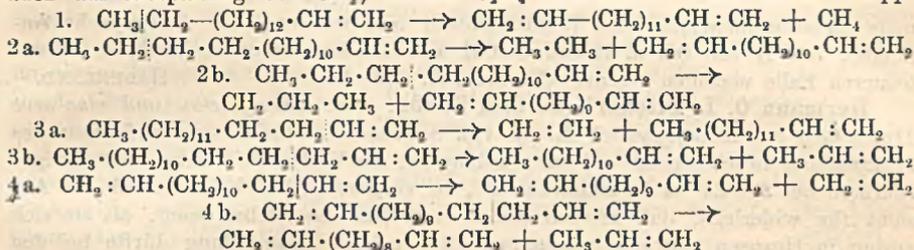
L. H. Adams und **H. S. Washington**, *Die Verteilung des Eisens in Meteoriten und in der Erde*. Vff. teilen die Meteoriten in „eisenhaltige“ u. „silicathaltige“, je nachdem die Grundmasse aus Silicat mit einzelnen Eisenteilen oder umgekehrt besteht. Im Aufbau der Erde glauben Vff., daß es sich beim Übergang der Silicathülle zum Ni-Fe-Kern um einen allmählichen von Silicat nach eisenhaltigem Silicat, silicathaltigem Eisen u. Eisen handelt. (Journ. Washington Acad. of Sciences 14. 333—40. Washington, CARNEGIE-Inst.)

ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

H. Gault und **Y. Alchidjian**, *Pyrogene Dissoziation des Hexadecens*. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. S. 1574. Nachzutragen ist: die Darst. von *Hexadecen*, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$, geschah durch Zers. von Walrat in der Wärme bei 300 bis 400 mm; Entfernung der gleichzeitig entstehenden Palmitinsäure durch Behandeln mit A., worin diese l. ist; Ausbeute 25% des angewandten Walrats. Kp_{15} 150 bis 160, Kp_{700} 270—280°; D^{20}_4 0,781, D^{20}_{20} 0,783; $n^{20}_{D^{20}}$ 1,4407; F. 3,5°. *Dibromid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Br}_2$. Es wurde versucht, das Ozonid des KW-stoffs darzustellen, die erhaltenen analyt. Daten stimmten jedoch besser für die Formel des *Perozonids*, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$, als für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3$; die erhaltene Verb. war weiß, gelatinös u. verbrannte ohne Explosion. Die höheren Fraktionen, die bei Darst. des Hexadecens erhalten wurden, bestanden aus *Octadecen*, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, Kp_{15} 175—180°, D^{20}_4 0,793; $n^{20}_{D^{20}}$ = 1,4456; *Dibromid* F. 23,5°. — Theoret. Schlüsse, die aus den früher referierten experimentellen Befunden sich ergeben, sind folgende: da am Anfange der Zers. gasförmige gesätt. Prodd. entstehen, ist anzunehmen, daß die Spaltung am leichtesten nach 1. vor sich geht. Die B. von CH_4 aus eventuell in Freiheit gesetztem CH_2 u. H_2 ist ausgeschlossen, da H_2 bei niedrigen Temp. sich nicht bildet. Die Annahme, daß zuerst das endständige CH_3 u. nicht die doppelte Bindung durch Wärme abgespalten wird, steht in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren (FAJANS, WIBAUT), daß bei aeycl. KW-stoffen die einfache Bindung zwischen C—C

weniger fest ist als in C : C. In dem Maße wie die Wärmezufuhr gesteigert wird, wird sich die Loslösung von C nicht nur auf CH₃ beschränken, sondern auch auf die benachbarten C-Bindungen sich erstrecken (Gleichungen 2a u. b). In geringem Maße werden, wie die analyt. Befunde zeigen, diese Rkk. auch schon bei niedrigeren Temp. eintreten. Der erst bei höheren Temp. reichlicher auftretende H₂ deutet auf eine festere Bindung zwischen C—H als zwischen C—C. Das Auftreten der ungesätt. KW-stoffe bei höherer Temp. kann durch Gleichungen 3a—b erklärt werden, die Spaltung setzt in diesem Falle am entgegengesetzten Ende der C-Kette ein wie bei Rkk. 2. Die Rk. nach 3a überwiegt wahrscheinlich die nach b. Die starke Zunahme ungesätt. Verb. ist ferner zurückzuführen auf Zers. der nach 1. u. 2. entstandenen Diäthylenverb., deren Zerfall nach 4a—b erfolgen kann, sowie auch auf Abspaltung von CH₂, woraus C₂H₄ sich bildet. — Bei hohen Temp.



finden vor allem folgende Vorgänge statt: Dissoziation der gasförmigen Äthylenverb. in Acetylen-KW-stoffe. Hydrierung ungesätt. Verb., Dissoziation der gasförmigen Äthylenverb. in beständigere Gase (CH₄), Polymerisation der Äthylenverb. u. schließlich Polymerisation u. Ringbildung der fl. Mono- u. Diäthylenverb. Die Best. von *n* in den verschiedenen fl. Fraktionen deutet darauf hin, daß der Übergang der Äthylenverb. in arom. progressiv erfolgt, z. B. nach: CH₃·CH₂·CH₂·CH₂·CH : CH₂ → Cyclohexan → Cyclohexen → Cyclohexadien → Benzol + H₂. Man kann daher zusammenfassend sagen: zwischen den niedrigen Temp., wo hauptsächlich Mono- u. Diäthylen-KW-stoffe entstehen u. den hohen Temp., bei denen arom. KW-stoffe oder noch höher kondensierte Prodd. (Teer) auftreten, liegt eine Temperaturzone, die die mehr oder weniger gesätt. cycl. KW-stoffe liefert, die als Übergangsverb. zu den arom. Derivv. anzusehen sind. (Ann. de Chimie [10] 2. 209—68. Straßburg, Univ.)

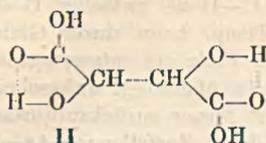
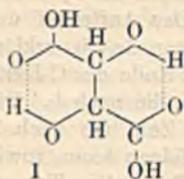
HABERLAND.

Octave Bailly und Jacques Gaumé, Über die Wirkung einiger Halohydrine auf das neutrale Natriumphosphat in wässriger Lösung und auf einige Glykolphosphate. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 590—97. — C. 1924. II. 456.) SPIEGEL.

P. A. Levene und L. A. Mikeska, Über die Waldensche Umkehrung. III. Oxidation optisch-aktiver Thiobernsteinsäure und Thiobernsteinsäureamid zu den entsprechenden Sulfosäuren. (II. vgl. S. 1579.) Die Oxidation der Thiobernsteinsäure u. ihres Monoamides zu den entsprechenden Sulfosäuren verläuft ohne Änderung des Drehungssinnes. — *d*-Xanthosuccinsäure (Xanthogensäureester der *d*-Thiobernsteinsäure), C₇H₁₀O₆S₂, aus l-Brombernsteinsäurem Na u. K-Xanthogenat 8 Tage bei 0°. Bei höherer Temp. beträchtliche Racemisierung. Aus W. Krystalle [α]_D²⁰ = +62,43° (c = 3,46). — Daraus mit wss. alkoh. NH₃ 7 Tage bei 0° *d*-Thiobernsteinsäure, C₄H₆O₄S, F. 138°, [α]_D²⁰ = +52,71° (c = 4,496), +68,43°. — Daraus durch Oxidation mit Br in Ggw. eines Überschusses von BaCO₃ *d*-Sulfobernsteinsäure, C₄H₆O₇S. Die Rk. der Fl. muß stets nahezu neutral bleiben, da bei saurer Rk. starke Racemisation. Ba-, Na- u. K-Salz. Aus ihren Lsgg. in 10%ig. HCl ergibt sich für die freie Säure [α]_D²⁰ = +15,27 bis +23,35°. — *d*-Xanthosuccinmonoamid, C₇H₁₁O₄NS₂, aus W. F. 138°; [α]_D²⁰ = +73,07° (c = 4,42). — *d*-Thiosuccinmonoamid, C₄H₇O₃NS, aus W. F. 133°. — Sulfosuccinmonoamid, C₄H₇O₃NS,

als Ba-Salz. Aus seiner Lsg. in 10%ig. HCl für die freie Säure $[\alpha]_D^{20} = +9,87^\circ$. (Journ. Biol. Chem. 60. 685—92. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) OHLE.

T. M. Lowry und P. C. Austin, *Die Rotationsdispersion der Weinsäure*. (Vgl. S. 1175; ferner ASTBURY, S. 1457, sowie die dort zitierte Literatur.) Vff. sind der



Ansicht, daß die anomale Rotationsdispersion der Weinsäure darauf zurückzuführen ist, daß H von OH u. O von CO—OH eine interne Koordinationsverb. (I bezw. II) bilden. Diese Erklärung gibt auch zugleich die Ursache für die ebenfalls ano-

male Rotationsdispersion der Weinsäureester an, während die Astburysche Annahme, daß H von OH u. H von COOH miteinander verbunden sind, in diesem letzteren Falle versagen würde. (Nature 114. 430—31.) HABERLAND.

Hermann O. L. Fischer und Carl Taube, *Über Dioxyaceton und eine neue Darstellung von Methylglyoxal*. II. (I. vgl. S. 170.) Es werden weitere Deriv. des Dioxyacetons beschrieben. — Ferner gelang es, die Verb. mit frischer untergäriger Bierhefe bei 23—24° in 36 Stdn. zu 80% zu vergären. Vff. halten damit die Ansicht für widerlegt, daß Triosen nur in dem Maße vergärbar seien, als sie sich vorher in Hexosen umwandeln können. Eine solche Umwandlung dürfte bei den milden Bedingungen des Vers. kaum anzunehmen sein. — Weiter wird ein Verf. beschrieben, welches aus Dioxyaceton mit guter Ausbeute das bisher schwer zugängliche Methylglyoxal darzustellen gestattet.

Dioxyacetonmethylglyoxal, $(C_4H_6O_5)$. Wird wie die Äthylverb. dargestellt. Prismen aus Essigsäuremethylester, F. 90—91°, ll. in W., A., CH_3OH , zl. in Essigester, wl. in Ä., $CHBr_3$. — Acetylverb. des Dioxyacetonäthylglyoxals, $(C_7H_{12}O_4)_2$. Mit Acetanhydrid u. Pyridin. Tafeln aus A., F. 109—110°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W., PAe. — *p*-Toluolsulfoverb. des Dioxyacetonäthylglyoxals, $C_{12}H_{10}O_5S$. Mit Toluolsulfochlorid in Pyridin. Aus A., F. 117—118° (Zers.), ll. außer in W. — Dioxyacetonbenzhydrazon, $OH \cdot CH_2 \cdot C(=N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. Mit Benzhydrazid in 25%ig. Essigsäure oder durch Benzoylieren von Dioxyacetonhydrazon. Aus A., F. 133°, ll. in A., Eg., sonst wl. Geht mit Säuren oder Alkalien in eine Verb. vom F. 243° über. — Dioxyaceton-*p*-nitrophenylhydrazon, $C_9H_{11}O_4N_3$. Nadelchen aus A., F. 156°, ll. in A., Pyridin. — Diacetylverb., $C_{13}H_{15}O_6N_3$. Darst. aus Diacetyldioxyaceton. Blättchen aus A., ll. in A., Bzl. — Methylglyoxal, $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$. Dioxyaceton wird mit der 3fachen Menge P_2O_5 im Vakuum dest. Die gelbgrünen Dämpfe erstarren in mit fl. Luft gekühlter Vorlage zu einer glasigen M. Letztere schm. bei Zimmertemp. zu einer dunkelgrünen Fl., welche sich rasch zu einer anorphen harzartigen M. polymerisiert. Diese geht bei ca. 50° wieder in die grüne Fl. über. Der Dampf ist monomol. (DD. nach V. MEYER), die grüne Fl. dimol. (Gefriermethode in $CHBr_3$), das Polymerisationsprod. von unbekanntem Mol.-Gew. Eigenschaften der frisch dargestellten dimol. Fl.: $D_{20}^{24} 1,0455$, $n_D^{20} = 1,3951$ steigt rapide), von stechendem, Kopfschmerz verursachendem Geruch, ll. in W. u. A. unter Entfärbung u. Erwärmung, in indifferenten Lösungsm. unter Erhaltung der Farbe. Brennt mit fahlblauer Flamme. — Phenylsazon, F. 145°. — *p*-Nitrophenylsazon. Aus Pyridin, F. 230—231°. — Methylchinoxalin, $C_9H_8N_2$. Mit *o*-Phenylendiamin in A. Rotgelbes, charakterist. riechendes Öl, Kp. 242°. — Methylglyoxaltetraäthylacetal, $C_{11}H_{24}O_4$. Mit $H \cdot C(OC_2H_5)_3$ u. NH_4Cl in absol. A. (Zimmertemp., 3 Tage). Fruchtätherartig riechendes Öl, Kp.₇₆₀ 192°. — Methylglyoxaldihydrazon, $C_5H_8N_4$. Mit N_2H_4 , H_2O in W. Pyramiden aus A., F. 93—94°, ll. in W., A., wl. in Chlf., Bzl. — Dicarboxymethylweinsäuredinitril, $CH_2 \cdot C(CN)(O \cdot CO_2CH_3)$.

$\text{CH}(\text{CN})(\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$. Methylglyoxal wird mit $\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ u. KCN in wenig W. unter Kühlung geschüttelt. Zähes Öl; dest. bei 0,6 mm u. 100° Badtemp. — Das zugehörige *Diamid*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$, bildet sich beim 2-std. Schütteln mit bei -5° gesätt. HCl. Krystalle aus W., F. 192° , wl., ll. in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1502—7. Berlin, Univ.)

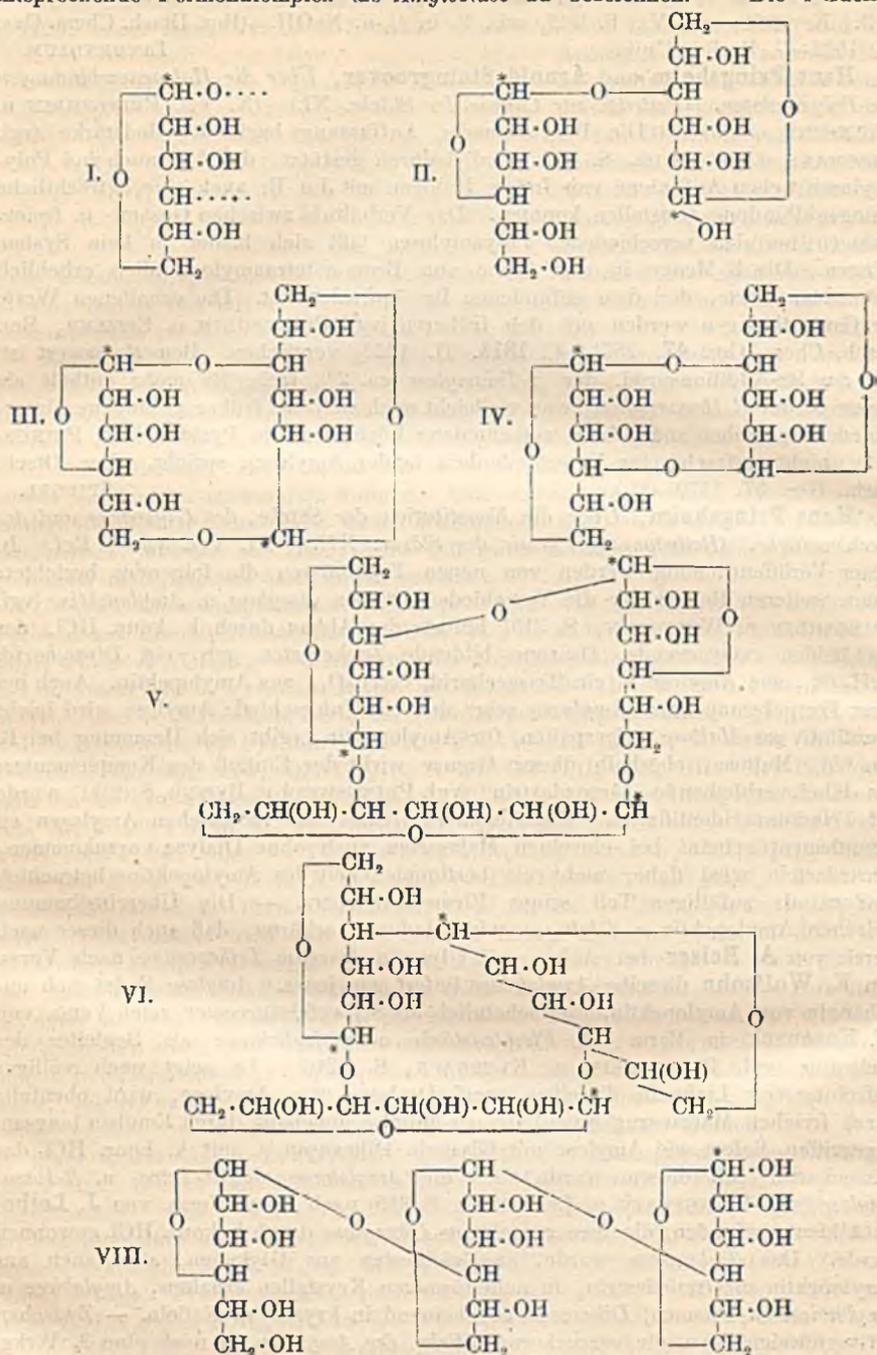
LINDENBAUM.

Hans Pringsheim und **Arnold Steingroever**, *Über die Halogenverbindungen der Polyamylosen.* (Beiträge zur Chemie der Stärke. XI.) (X. vgl. PRINGSHEIM u. WOLFSOHN, S. 315.) Die Bergmannsche Auffassung bzgl. der Jodstärke (vgl. BERGMANN u. LUDEWIG, S. 457) wird dadurch gestützt, daß Vf. auch bei Polyamylosen neben Aufnahme von freiem Halogen mit J u. Br auch eine beträchtliche Halogenidbindung feststellen konnten. Das Verhältnis zwischen Gesamt- u. freiem Halogen bei den verschiedenen Polyamylosen läßt sich bisher in kein System bringen. Die K-Menge in der Asche von Brom- α -tetraamylose blieb erheblich unter dem Werte, der dem gefundenen Br' äquivalent ist. Die erhaltenen Werte für Gesamthalogen werden mit den früheren (vgl. PRINGSHEIM u. EISZLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2571; C. 1914. II. 1225) verglichen. Bemerkenswert ist, daß das Br-Additionsprod. der β -Triamylose ca. 2% freies Br mehr enthält als dasjenige der β -Hexaamylose, was vielleicht noch mehr als früher gefundene Unterschiede (die früher angegebene verschiedene Löslichkeit in Pyridin hält PRINGSHEIM nicht aufrecht) für Verschiedenheit beider Amylosen spricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1579—81.)

SPIEGEL.

Hans Pringsheim, *Über die Konstitution der Stärke, des Glykogens und der Flechtenstärke.* (Beiträge zur Chemie der Stärke. XII.) (XI. vgl. vorst. Ref.) In diesen Veröffentlichungen werden von neuen Ergebnissen die folgenden berichtet: Einen weiteren Beweis für die Verschiedenheit von Amylose u. Amylopektin (vgl. PRINGSHEIM u. WOLFSOHN, S. 315) lieferte der Abbau durch k. konz. HCl, der aus beiden reduzierende, Osazone bildende Zuckerarten gab, ein Disaccharid, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, aus Amylose u. ein Trisaccharid, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, aus Amylopektin. Auch bei ihrer Verzuckerung durch Amylasen zeigt sich ein Unterschied: Amylose wird leicht quantitativ zu Maltose aufgespalten, für Amylopektin ergibt sich Hemmung bei B. von 65% Maltose, oberhalb dieser Grenze wirkt der Einfluß des Komplementes; das dabei verbleibende „Grenzdextrin“ (vgl. PRINGSHEIM u. BEISER, S. 1211) wurde mit Trihexosan identifiziert. (Ungenügender Gehalt der natürlichen Amylasen an Komplement scheint bei einzelnen Malzsorten auch ohne Dialyse vorzukommen.) Grenzdextrin wird daher nicht als bestimmter Teil des Amylopektins betrachtet, sondern als zufälliger Teil seines Elementarkörpers. — Die Übereinstimmung zwischen Amylopektin u. Glykogen wird dadurch erhärtet, daß auch dieses nach Verss. von A. Beiser bei Abbau mit Glycerin dasselbe Trihexosan, nach Verss. von K. Wolfsohn dieselbe Amylotriose liefert wie jenes. Amylose findet sich unabhängig von Amylopektin, wahrscheinlich als Schwefelsäureester, nach Verss. von W. Kusenack in Form der Flechtenstärke oder Isoliehenin als Begleiter des Lichenins (vgl. PRINGSHEIM u. KUSENACK, S. 1210). Es zeigt nach völliger Befreiung vom Lichenin dieselbe spezif. Drehung wie Amylose, wird ebenfalls durch frischen Malzauszug quantitativ zu Maltose abgebaut, durch Emulsin langsam angegriffen, liefert wie Amylose mit Glycerin Dihexosan u. mit k. konz. HCl das Disaccharid. Mit diesem wurde auch die Amylobiose aus α -Tetra- u. β -Hexaamylose (vgl. PRINGSHEIM u. LEIBOWITZ, S. 315) nach neuen Verss. von J. Leibowitz ident. gefunden, die ferner auch aus Diamylose durch k. konz. HCl gewonnen wurde. Das Trihexosan wurde, am leichtesten aus Glykogen, aber auch aus Amylopektin u. Grenzdextrin, in nadelförmigen Krystallen erhalten, Amylobiose u. Amylotriose in Prismen, Dihexosan anscheinend in krystallin. Nadeln. — Zwischen die verflüssigende u. die verzuckernde Wrgk. der Amylasen ist noch eine 3. Wrgk.

eingeschaltet, *Depolymerisation des Stärkemol.* zu den nicht reduzierenden Hexosanen. Da die Verzuckerung sich in Sprengung der Amylobiosebindung äußert, ist der entsprechende Fermentkomplex als *Amylobiase* zu bezeichnen. — Die 4 Zucker



werden durch Malzamylyase quantitativ in Maltose verwandelt. (Für derartige Verss. ist zu beachten, daß Maltose in 1% ig. Lsg. schon durch die für Malzamylyase optimale Acidität, $p_H = 4,5$, bei 37° deutlich, innerhalb 10 Tagen vollständig in *Glucose* gespalten wird.) Weder die α -glucosid. Maltase, noch daß β -glucosid. Ferment des Emulsins greift sie an, trotzdem kann die Amylobiosebindung ster. eine β -glucosid. sein. Die neuerdings von LING u. NANJI (S. 313) vertretene Meinung, daß in der Stärke Isomaltosebindungen vorhanden seien, wird zurückgewiesen. Zur Erklärung der Umwandlung der Trisaccharide in Maltose nimmt Vf. in Übereinstimmung mit der Auffassung von HESS (vgl. HESS, WELTZEN u. MESSMER, LIEBIGS Ann. 435. 1; C. 1924. I. 751) an, daß die Amylasen 1 Mol. Maltose herauspalten, dabei einen Glucoserest in einem, wahrscheinlich durch die Natur eines O-Ringes bedingten, Zustand eines Radikals zurücklassen, das sich mit einem zweiten gleichen, aus einem anderen Trisaccharidmol. stammenden zu Maltose vereinigt. Um reversible Fermentkatalyse kann es sich dabei nicht handeln, da der Vorgang unabhängig von der Konz. ist u. schon in kurzer Zeit quantitativ verläuft. Für das Radikal erscheint am annehmbarsten die Konst. I., aus der sich die B. sowohl von *Lävoglucosan* als von Maltose erklären läßt. Für Amylobiose läßt sich die früher (S. 315) angenommene Konst. nicht aufrecht halten, es wird ihr Konst. II. u. dem zugehörigen *Dihexosan* Konst. III. oder IV. beigelegt, dem *Trihexosan* V. oder VI. u. der *Amylotriose* VII. — Für Aufbau u. Abbau der Stärke u. des Glykogens ergibt sich eine neue Anschauung. Der bei Red. von CO_2 im Chloroplasten sich bildende CH_2O könnte sich alsbald mit W. zum Radikal I. kondensieren u. aus 2 dieser Radikale die Inhalts substanz, aus 3 die Hüllsubstanz sich zusammen schließen. Der Abbau des Glykogens könnte infolge Erhaltung der γ -Struktur zu Zuckern führen, die leichter oxydierbar sind als die furoide Glucose.

Mit **K. Wolfsohn**: *Amylobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (aus Amylose), Mol.-Gew. gef. 319,9 bis 335,4 (in W.), $[\alpha]_D^{20} = +110,9^\circ$ (in W., $p = 0,05-0,1524$), Red.-Kraft im Vergleich zu Maltose 32,5%. *Oktaacetylderiv.*, $C_{18}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, amorph., ll. in A., Chlf., Bzl., Toluol, unl. in W., Ä. u. P.Ac. — *Amylotriose*, $C_{18}H_{32}O_{16}$ (aus Amylopektin [A] bzw. Glykogen [G]), Mol.-Gew. 509—518 (in W.), $[\alpha]_D^{20} = +123,5$ bis $124,5^\circ$ (in W., $p = 0,0696$ u. $0,0498$) für A, $+124,4^\circ$ (in W., $p = 0,045$) für G, Red.-Kraft im Vergleich zu Maltose 22% (A) bzw. 26% (G). *Osazon*, $C_{30}H_{43}O_{14}N_4$, gelbe Nadeln (bei Darst. darf keine freie Essigsäure in der Lsg. sein), Zers. 142 bis 145°. *Undekaacetylderiv.*, $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$, Eigenschaften wie bei obiger Acetylverb. — Mit **W. Kusenack**: *Darstellung und Eigenschaften des Isolichenins*. 1 kg isländ. Moos mit 10 kg sd. W. h. ausgelaugt, Filtrat nach 24std. Stehen im Eisschrank von ausgeflockter Hauptmenge des Lichenins befreit; die letzten Reste desselben durch 3maliges Ausfrühen in Kältemischung, wobei es in unl. Form übergeht, entfernt. Lsg. im Vakuum bei 50° auf 50 cem eingeeengt, durch Pergamentpapier dialysiert, mit A. gefällt, Fällung nach Lösen in verd. HCl wiederholt. Rein weiß, mit J-KJ-Lsg. rein blau, Fehlingsche Lsg. nicht reduzierend. Ausbeute 8 g, noch 0,3% Asche (K, Ca, SO_4) enthaltend. $[\alpha]_D^{20} = +189,4^\circ$ (in W., $p = 0,0076$). Durch Diastaselsg. in 144 Stdn. bei 37°, $p_H = 4,5$, vollständig in Maltose gespalten, durch Emulsin in 240 Stdn. zu 49%, durch Glycerin (in Ggw. von Chinolin) bei 185—190° zu Dihexosan von $[\alpha]_D^{20} = +154^\circ$, durch k. konz. HCl zu Amylobiose abgebaut. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1581—98. Berlin, Univ.)

SIEGEL.

Mieczyslaw Dominikiewicz, *Eine Annahme über die Bauart des Benzolkerns*. Es wird eine neue Theorie des Benzolringes aufgestellt, wonach die durch Tetra- oder dargestellten C-Atome sich in fortwährender Bewegung befinden. An Hand von Figuren werden auf Grund dieser Hypothese B. u. Konfiguration von Benzolderivv. erklärt. (Roczniki Chemji 3. 326—49. 1923.)

PINCAS.

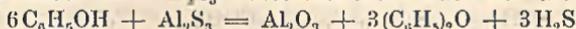
Wilhelm Strecker und Heinrich Heuser, Über das Verhalten der Ester der Metaphosphorsäure und der phosphorigen Säure gegen Hydrazin, Hydroxylamin und ihre Derivate. Nachdem LANGHELD (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2076; C. 1911. II. 598) durch Anlagerung von NH_3 u. Aminen an den Äthylester der Metaphosphorsäure zu Derivv. der Orthophosphorsäure gekommen war, sollte auch das Verh. von Hydrazin u. Hydroxylamin einer Unters. unterzogen werden. Es zeigte sich, daß die B. eines Hydrazids der Metaphosphorsäure nicht eintritt. Jedoch entsteht bei der Einw. von molekularen Mengen des Metaphosphorsäureäthylesters gel. in Chlf. auf Hydrazinhydrat ein sirupöses Prod., das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, dessen einwandfreie Analysen aber erkennen lassen, daß ein Orthophosphorsäuremonoäthylesterhydrazid, $\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot (\text{NH} \cdot \text{NH}_2)$, vorliegt. Auch mit W.-freiem Hydrazin wurde das gleiche Rk.-Prod. erhalten. Die sirupöse Beschaffenheit u. ebullioskop. Bestst. deuten auf das doppelte oder noch höhere Mol.-Gew. Zu festen, krystallisierten Prodd. konnte man gelangen, als Substitutionsprodd. des Hydrazins zur Einw. auf den Metaphosphorsäureester gebracht wurden. Mit Phenylhydrazin wurde nach kurzem Erwärmen das Orthophosphorsäureäthylesterphenylhydrazid, $\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, erhalten, aus A. F. 192°. *p*-Tolylhydrazin liefert das Orthophosphorsäureäthylester-*p*-tolylhydrazid, $\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot (\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$, F. 195°. Saure Substituenten im Phenylhydrazin wirken verzögernd auf die Rk. ein. Orthophosphorsäureäthylester-*p*-bromphenylhydrazid, $\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br})$ F. 187°, bildet sich erst nach längerem Kochen der Komponenten in Chlf.-Lsg. *p*-Nitrophenylhydrazin konnte selbst nach längerem Kochen nicht an den Ester angelagert werden.

Hydroxylamin verhält sich ähnlich wie Hydrazin. Es empfiehlt sich, durchaus reines Hydroxylamin zu der Rk. zu verwenden, die zu einem sirupösen Additionsprod. der Zus. $\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NHOH})$ führt. Substitutionsprodd. des Hydroxylamins wie Phenylhydroxylamin werden nicht angelagert. — Es macht sich somit auch bei den Estern der Metaphosphorsäure das Bestreben der freien Säure bemerkbar, in die energiereichere Orthosäure überzugehen, wobei die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Basen durch den verschiedenen elektrochem. Charakter begründet sein mag. — Vergleichende Verss. über das Verh. der Ester der phosphorigen Säure zu NH_3 u. Hydrazin ergaben wider Erwarten keine Additionsrkk., es trat vielmehr in allen Fällen Verseifung des Phosphorigsäureesters ein. Mit dem Triphenyl- u. Tritolyester der phosphorigen Säure reagiert NH_3 nicht; ebenso verhält sich Hydrazinhydrat. Beim Erwärmen tritt eine Rk. ein, die unter Wärmeabgabe zu Ende geht u. einerseits zu Hydrazinphenolat vom F. 63—64° führt, andererseits unter B. eines bei 105° schmelzenden, in Prismen krystallisierenden Hydrazinsalzes der phosphorigen Säure: Bishydrazinphosphit, $\text{P}(\text{OH})_3, 2\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$, verläuft. Hydrazin liefert mit dem Phosphorsäuretri-*p*-tolylester: Hydrazin-*p*-Kresolat u. Bishydrazinphosphit. Halogenierte Phosphorigsäureester zeigen die gleichen Spaltungsrrkk., wobei sich mit wachsender Halogenzahl im Mol. die Reaktionsfähigkeit erhöht. Beim Einleiten von gasförmigem NH_3 in die Lsg. von Phosphorigsäurediphenylesterchlorid u. Phosphorigsäurephenylesterdichlorid werden NH_4Cl , Ammoniumphosphit u. Phenol gebildet. Phosphorigsäuretriäthylester reagiert im Gegensatz zu den Triarylestern nicht mit Hydrazinhydrat. Sobald jedoch für das Hydrazinhydrat an dem aliphat. Ester ein Angriffspunkt vorliegt, tritt die Verseifung wie bei dem aromat. Ester ein. Aus Phosphorigsäurediäthylester u. Hydrazinhydrat entsteht so unter Abspaltung von A. Bishydrazinphosphit in besonderer Reinheit. Chlor im Mol. begünstigt auch hier die Reaktionsfähigkeit. Mit den Estern der Thio- oder Orthophosphorsäure ändert sich das Verh. gegen NH_3 u. Hydrazin vollständig. Eine Verseifung tritt hier nicht ein, vielmehr bilden sich Amide oder Hydrazide. Vf. stellten noch dar das Thio-

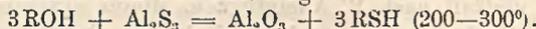
phosphorsäure-*p*-tolylesterdiamid, $P(\text{S})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$, F. 84°, das Thiophosphorsäurephenylesterdihydrazid, $P(\text{S})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$ vom F. 95° u. das Thiophosphorsäure-*p*-tolylesterdihydrazid, $P(\text{S})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)(\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$ vom F. 106°. Von den Deriv. der Orthophosphorsäure wurde das Phosphorsäurephenylesterdihydrazid, $P(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$ als dickes Öl erhalten, das schließlich erstarrte u. bei 100° schmolz.

Versuche: Orthophosphorsäureäthylesterhydrazid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{P}$, aus Metaphosphorsäureester in Chlf. gel. u. Hydrazinhydrat bei Eiskühlung tropfenweise zugegeben. Reinigung im Vakuum bei 100°. Nicht destillierbar, da bei 150° Zers. Sirupöse M., die II. in W. u. A., unl. in Ä. u. Chlf. — Phosphorsäureäthylesterphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{P}$, aus A. weiße Krystalle, F. 192° (Zers.), II. in A. u. W., unl. in Chlf. u. Ä. — Tolyhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}_3\text{N}_2\text{P})\text{CH}_3$, weiße Krystalle, aus A., F. 195°. — *p*-Bromphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}_3\text{N}_2\text{P})\text{Br}$, aus A. F. 187°. — Thiophosphorsäure-*p*-tolylesterdiamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ON}_2\text{SP})\text{CH}_3$, bildet sich durch Schütteln des Thiophosphorsäure-*p*-tolylesterdichlorids mit überschüssigem konz. wss. Ammoniak, aus A., F. 84°. — Thiophosphorsäurephenylesterdihydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{ON}_2\text{SP})_2$, B. beim Verreiben von Thiophosphorsäuremonophenylesterdichlorid u. Hydrazinhydrat F. 95° aus A., unl. in W. — Thiophosphorsäure-*p*-tolylesterdihydrazid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ON}_2\text{SP})\text{CH}_3$, Öl, das beim Reiben zu Krystallen erstarrt, aus A. F. 106°. — Phosphorsäurephenylesterdihydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_3\text{N}_2\text{P})_2$, entsteht durch Verreiben von Phosphorsäurephenylesterdichlorid mit Hydrazinhydrat u. kristallisiert bei starker Kühlung aus A. beim Abpressen auf Ton wird es weich u. schmilzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1364—72. Marburg, Univ.) HORSF.

G. R. Levi und G. Natta, *Einwirkung von Aluminiumsulfid auf einige organische Verbindungen*. Al_2S_3 wirkt auf organ. Verb. sowohl wasserentziehend unter B. von Al_2O_3 u. H_2S wie auch substituierend (Ersatz von O durch S). 1. Auf arom. KW-stoffe ist Al_2S_3 auch bei 800° ohne besonderen Einfluß. — 2. Auf sauerstoffhaltige arom. Verb. wirkt Al_2S_3 wasserentziehend nach der Gleichung:

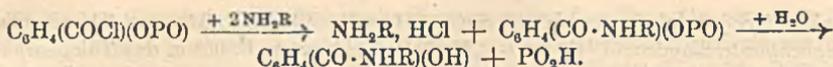


(Temp. etwas unterhalb des Kp. von Phenol). — 3. Bei aliph. Alkoholen verläuft die Rk. im wesentlichen nach der Gleichung:

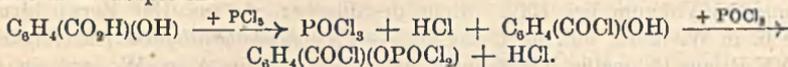


Daneben entstehen Dialkylsulfide u. KW-stoffe. In einer Tabelle sind die bei verschiedenen Temp. (150—360°) aus A. mittels Al_2S_3 erhaltenen Mengen an Äthylmercaptan u. Diäthylsulfid angegeben. Aus CH_3OH entstehen bei 300° 40—45% Methylmercaptan u. 15% Dimethylsulfid, aus *n*-Propylalkohol bei 310° 32,5% *n*-Propylmercaptan, Kp. 67—68° u. 7,5% Di-*n*-propylsulfid, Kp. 142°. — 4. Äther reagieren unter B. von Dialkylsulfiden (300—400°); in einer Tabelle sind die Resultate der Einw. von Al_2S_3 auf Ä. unter B. von Diäthylsulfid gegeben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 350—53. Mailand, Polytechn.) KIELHÖFER.

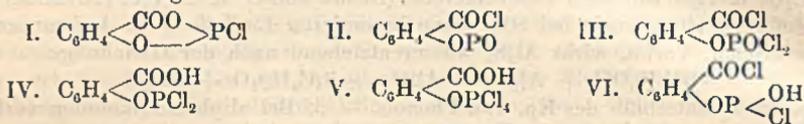
Ludwig Anschütz, *Über den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenolcarbonsäuren*. Für das Rk.-Prod. aus Salicylsäure u. PCl_3 von der Zus. $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{PCl}$, gebildet aus mol. Mengen der Komponenten unter Austritt von 2HCl , kommen nach R. ANSCHÜTZ u. EMERY (LIEBIGS Ann. 239. 301 [1887]. 253. 105 [1889]) die Formeln I. u. II. in Betracht, von denen die erstere eines Salicylphosphorsäurechlorids den Vorzug verdienen soll. Vf. zeigt, daß diese Ansicht unrichtig ist. Läßt man 1 Mol. der Verb. mit 2 Mol. *p*-Toluidin in Ä. reagieren, so hinterläßt das Filtrat vom Toluidinchlorhydrat eine zähe, gelbe, nicht weiter zu reinigende M., die mit h. W. das bekannte Salicyl-*p*-toluidid, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, F. 155,5—156,5°, liefert. Außerdem bilden sich nichtselbstentzündliches PH_3 , $\text{P}(\text{OH})_3$ u. wenig H_3PO_4 . Analog verlaufen die Umsetzungen mit Anilin, *o*- u. *m*-Toluidin. Demnach ist das Cl an CO gebunden u. Formel II. richtig. Die Rkk. vollziehen sich wie folgt:



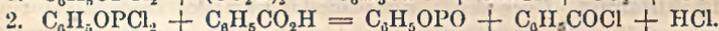
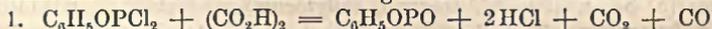
PO_2H würde in statu nascendi unter B. von PH_3 zers. werden. Verb. II. wäre *O-Phosphorylsalicylchlorid* oder *o-Phosphitobenzoylchlorid* zu benennen. Um ihre Bildungsweise verständlich zu machen, wurde die Unters. auf die Rk. zwischen Salicylsäure u. PCl_5 ausgedehnt. Dabei entsteht nach R. ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 346. 294 [1906]) die II. völlig entsprechende Verb. III., u. zwar sollen sich folgende Rkk. abspielen:



Setzt man PCl_3 für PCl_5 ein, so tritt an die Stelle von POCl_3 das noch nicht sicher bekannte POCl . Wäre diese Erklärung richtig, so müßte man III. auch aus dem jetzt zugänglichen Salicylchlorid mit POCl_3 gewinnen können. Vf. zeigt jedoch, daß diese beiden Komponenten auch bei längerem Kochen nicht miteinander reagieren. POCl_3 wird zurückgewonnen, u. das nur bis 60° beständige Salicylchlorid geht in ein Gemenge von Di-, Tetra- u. Polysalicylid über. Man muß daher annehmen, wie es R. ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 346. 368 [1906]) für die PCl_5 -Rk. bereits getan hat, daß zuerst das phenol. OH angegriffen wird unter B. der Zwischenstufen IV. (für PCl_3) u. V. (für PCl_5). (Tatsächlich reagiert PCl_3 bei Zimmertemp. wohl mit Phenol, aber nicht mit Benzoesäure.) Dann erfolgt, entsprechend der Verwandtschaft des P zum O u. des Cl zum H, Umgruppierung zu II. u. III. unter Abspaltung von HCl. Als wahrscheinlichstes Zwischenprod. käme z. B. für die PCl_3 -Rk. VI. in Betracht, weil diese Auffassung auch auf m- u. p-Oxybenzoesäure übertragbar ist.



Die PCl_5 -Rk. verläuft nach R. ANSCHÜTZ u. MOORE (LIEBIGS Ann. 239. 335 [1887]) bei m- u. p-Oxybenzoesäure wie bei Salicylsäure. Dagegen werden mit PCl_3 , wie Vf. zeigt, nur gelbbraune, firnisähnliche, undefinierbare Prodd. erhalten. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Existenzfähigkeit von II. auf einem Valenzausgleich zwischen dem O der CO-Gruppe u. P beruht, um so mehr, als Verb. mit der freistehenden Gruppe $-\text{P}:\text{O}$ bisher nicht bekannt geworden sind. Vf. hat daraufhin versucht, das Phosphitobenzol (Metaphosphorigsäurephenylester), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{P}:\text{O}$, darzustellen. Phenoxyphosphordichlorid könnte sowohl mit wasserfreier Oxalsäure als mit Benzoesäure die gesuchte Verb. liefern:



Die 2. Rk. würde völlig dem Übergang von IV. in II. entsprechen. Beide Vers. verlaufen jedoch unter weitgehender Zers., u. wenn wirklich die fragliche Verb. intermediär auftritt, so ist doch die Anschauung gestützt, daß Verb. mit dem Rest $-\text{P}:\text{O}$ wahrscheinlich nicht existenzfähig sind, wenn dem P-Atom die Möglichkeit zur Betätigung einer Nebenvalenz fehlt. (LIEBIGS Ann. 439. 265—75. Bonn, Univ.)

LINDENBAUM.

Gustav Heller, Über die Reduktionsprodukte des o-Nitromandelsäurenitrils. Gegenüber REISSERT u. HESSERT (S. 964) glaubt Vf. an seiner früheren Auffassung von der Natur des bei der Red. des o-Nitromandelsäurenitrils erhaltenen Salzes festhalten zu müssen. Er stützt sich auf folgenden Vers.: Das Salz wurde in absol. A. mit HCl gesätt. u. $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 50° erwärmt. Als Rk.-Prodd. wurden

Anthroxansäureäthylester, *Anthroxansäureamid* u. *Isatin* isoliert. Vf. sieht darin einen Beweis für die Gruppen CN u. N(OH)₂. Es sei allenfalls möglich, daß die eine Komponente NH(OH)·C₆H₄·CH(OH)·CONH₂, die andere N(OH)₂·C₆H₄·CH(OH)·CN sei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1501—2. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

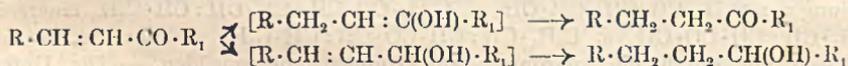
David I. Hitchcock, *Die Löslichkeit von Tyrosin in Säuren und Alkali*. Vf. bestimmt die Löslichkeit von *Tyrosin* (durch Kochen mit HCl aus handelsüblichem Casein bereitet) bei 25° in W., HCl- u. NaOH-Lsgg. in einem Konzentrationsintervall von 0,001 bis 0,05 m. Ferner wurde die [H] gesätt. wss. Tyrosinlsg. mittels einer Wasserstoffelektrode gemessen. Die gel. Tyrosinmenge wurde aus dem N₂-Gehalt nach der Kjeldahlmethode bestimmt. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit in reinem W. gering war, u. daß sie durch Zusatz sowohl von H' als auch von OH' zuerst langsam, bei größerer Ionenkonz. sehr schnell ansteigt. Für p_H = 5,1—5,5 ist die Konz. des Tyrosins (Mol./Liter × 10³) c = 2,62; für p_H = 1,450, c = 16,5; p_H = 9,953, c = 35,8. Aus diesen Messungen berechnen sich die bas. u. die beiden sauren Dissoziationskonstanten des amphoteren Tyrosins k_b = 1,57 · 10⁻¹², k_{a1} = 7,8 · 10⁻¹⁰, k_{a2} = 8,5 · 10⁻¹¹. Der isoelekt. Punkt liegt zwischen p_H = 5—6. (Journ. Gen. Physiol. 6. 747—57. Rockefeller Inst.) BECKER.

Fritz Straus und Hans Grindel, *Über die Bildung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Hydrierung von aromatischen und fettaromatischen Carbonylverbindungen*. Bei Verss., *Benzylacetophenon* durch milde Hydrierung von *Benzalacetophenon* darzustellen, machte die Red. bei der Aufnahme von 2H nicht Halt, sondern ging bis zum gesätt. KW-stoff weiter. Die daraufhin unternommenen Verss. mit einer Anzahl nahestehender CO-Verbb. ergaben, daß die Beobachtung nicht vereinzelt dasteht. Es wurde unter besonders milden Bedingungen gearbeitet: bei Zimmertemp., ohne Überdruck, mit dem als ungünstig für Hydrierungen bekannten Aceton als Lösungsm. u. mit wenig Pd als Katalysator (meist $\frac{1}{100}$ vom Gewicht der zu reduzierenden Substanz in Form wss. 1,5%ig. PdCl₂-Lsg.). Auf ein Schutzkolloid wurde verzichtet, da es das Ergebnis kaum beeinflusste, ohnedies zunächst kolloidale Lsgg. entstanden, die aber mit u. ohne Schutzkolloid nach einer gewissen Zeit (stets nach Sättigung der Äthylenbindungen) ausflockten. — Obwohl meist ungesätt. CO-Verbb. untersucht wurden, bezieht sich der Begriff der Reduzierbarkeit nur auf die O-haltige Gruppe, d. h. bei ungesätt. Verbb. nach Absättigung der Lückenbindungen. In diesem Sinne hat sich ergeben, daß Ketone oder Alkohole nur dann reduziert werden, wenn die Gruppe CO bzw. C(OH) unmittelbar mit einem aromat. Kern verbunden ist. Besonders überzeugend wirkt die Gegenüberstellung von C₆H₅·CO·CH:CH·CH₃ u. C₆H₅·CO·CH:CH·CH:CH·C₆H₅ einerseits, C₆H₅·CH:CH·CO·CH₃ u. C₆H₅·CH:CH·CO·CH:CH·C₆H₅ andererseits, Verbb., die sich nur durch die Anordnung der Gruppen unterscheiden. — Die Unters. wurde auch auf Ketone beider Arten mit p-ständigem OCH₃ ausgedehnt. Der Einfluß dieses Substituenten setzt an den gesätt. Carbinolen ein, indem wie in bekannten Fällen die Haftfestigkeit des OH bedeutend herabgesetzt ist. Die Carbinolstufe hebt sich daher bei der Hydrierung nicht mehr ab, da schon B. des KW-stoffs erfolgt; bevor der Angriff des CO beendet ist. Vom *Dimethoxybenzophenon* aus konnte überhaupt kein Hydrol gefaßt werden, u. der Vers. zeigte denn auch, daß dieses fast ebenso schnell hydriert wird wie das Keton.

Benzalacetophenon. Verbesserte Darst.: Mol. Mengen Acetophenon u. Benzaldehyd werden in wenig Eg. unter Kühlung mit HCl gesätt. u. das HCl-Additionsprod. (gelbliche Blättchen, Zers. bei 120°) im Vakuum auf 150° erhitzt. — Die einzelnen Hydrierungsstufen heben sich durch Abnahme der Absorptiongeschwindigkeit deutlich ab. — 1H₂: *Benzylacetophenon*. — 2H₂: α,γ -*Diphenyl-n-propylalkohol*, C₆H₅·CH(OH)·CH₂·CH₂·C₆H₅. (Gute Darst.-Methode.) Kp.₁₈ 195°. Färbung mit konz. H₂SO₄ citronengelb. *Phenylurethan*, C₂₂H₂₁O₂N; Nadeln aus

PAe., F. 83—84°. — 3H₂: *1,3-Diphenylpropan* neben etwas Carbinol. Aufnahme des 3. Mol. H sehr verlangsamt. Es erfolgt zweifellos direkter Ersatz von OH durch H, nicht Hydrierung nach vorheriger H₂O-Abspaltung (CLEMMENSEN). — *p,p*-Dimethoxybenzalacetophenon. 1 H₂: *p,p*-Dimethoxybenzylacetophenon, C₁₇H₁₈O₃. Zur Darst. läßt man besser etwas mehr als 1 H₂ aufnehmen. Säulen aus CH₃OH, F. 42—43°. H₂SO₄-Lsg. hellgelblich. *Oxim*, C₁₇H₁₉O₃N; Blättchen aus A., F. 116—118,5°. *Semicarbazon*, C₁₈H₂₁O₃N₃; Nadeln aus CH₃OH, F. 148 bis 149°; gibt bei der Spaltung mit Oxalsäure das reine Keton. — 3H₂: *p,p*-Dimethoxy-*1,3-diphenylpropan*, C₁₇H₂₀O₂. Blättchen aus CH₃OH, F. 45—46°. — 2H₂: Gemisch von gesätt. Keton, Carbinol u. Propan. Der *p,p*-Dimethoxy- α,γ -diphenyl-*n*-propylalkohol, C₁₇H₂₀O₃, bildet Nadelchen, F. 66—67°; H₂SO₄-Lsg. rotviolett. — Acetophenon u. Benzophenon geben mit 1 H₂ *Phenylmethylcarbinol* u. *Benzhydrol*, mit 2 H₂ *Äthylbenzol* u. *Diphenylmethan*. Die Hydrierung verläuft ziemlich träge, besonders beim Acetophenon. — *p*-Acetylanisol. 2H₂: *p*-Äthylanisol. — 1H₂: Gemisch von Keton, Äthylanisol u. *p*-Methoxyphenylmethylcarbinol, C₉H₁₂O₂; Öl. Kp.₂₃ 142—143°. — *p,p*-Dimethoxybenzophenon. 2H₂: *Di-p-anisylmethan*, C₁₅H₁₆O₂. Blättchen aus CH₃OH, F. 51—52°. — 1H₂: Gemisch von Keton u. *Di-anisylmethan*. — Benzaldehyd. 2H₂: *Toluol*. — 1H₂: Gemisch von Aldehyd, *Benzylalkohol* u. *Toluol*. Es ist überraschend u. den Literaturangaben widersprechend, daß der Alkohol schon zu *Toluol* reduziert wird, während noch Aldehyd vorhanden ist. Der Alkohol wird nach Verss. in der Tat so schnell reduziert wie der Aldehyd, was wohl seinem prim. Charakter zuzuschreiben ist. Sein *Phenylurethan*, C₁₄H₁₃O₂N, bildet Nadeln aus PAe., F. 75,5—76°.

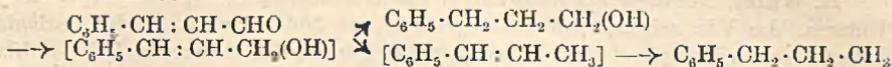
Äthylidenacetophenon. 2H₂: *n*-Propylphenylcarbinol, C₉H₉·CH(OH)·CH₂·CH₂·CH₃. Kp.₁₀ 114—115°. Erstarrt in CO₂ + Ä. zu Nadeln, F. 14,5°. — 3H₂: *n*-Butylbenzol, C₁₀H₁₄. Angenehm riechendes Öl, Kp. 181—182°. — *Cinnamylidenacetophenon*. 4H₂: *1,5-Diphenylpentan*, C₁₇H₂₀. Kp.₂₀ 185°. — Diese beiden Ketone schließen sich in ihrem Verh. dem Benzalacetophenon an, doch wurde auf die Isolierung der anderen Zwischenstufen verzichtet. — Die folgenden 4 ungesätt. Ketone, die zu den „nicht reduzierbaren“ gehören, verbrauchen konstant mehr H, als zur Absättigung der Lückenbindungen nötig ist, indem sich außer den gesätt. Ketonen mehr oder weniger gesätt. Carbinole bilden, die von den methoxylierten Ketonen aus sogar rein isolierbar sind. Da die gesätt. Ketone selbst keinen H aufnehmen, so ist anzunehmen, daß sie wie gewöhnlich durch 1,4-Addition, die Carbinole aber durch 1,2-Addition an das CO u. Red. der Lückenbindung entstehen:



Benzalacetone. Verbraucht ca. 1,2 H₂. Hauptprod.: *Benzylacetone*. *Phenylbutanol*, C₉H₉·CH₂·CH₂·CH(OH)·CH₃, wurde nachgewiesen; Kp. ca. 240°. — *p*-Anisalacetone. Verbraucht ca. 1,5 H₂. 1. Prod.: *p*-Anisylacetone. 2. Prod.: *p*-Methoxyphenylbutanol, C₁₁H₁₆O₂. Kp.₂₂ 155—156°. — *Dibenzalacetone*. Verbraucht ca. 2,4 H₂. Hauptprod.: *Dibenzylacetone*. *1,5-Diphenylpentanol*(-3), C₉H₉·CH₂·CH₂·CH(OH)·CH₂·CH₂·C₆H₅, wurde mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen. — *p,p*-Dianisalacetone. Verbraucht ca. 2,7 H₂. 1. Prod.: *p,p*-Dianisylacetone. 2. Prod.: *p,p*-Dimethoxy-*1,5-diphenylpentanol*(-3), C₁₉H₂₄O₄. Nadeln aus CH₃OH, F. 80—81,5°.

Zimtaldehyd. Verbraucht bei erschöpfender Hydrierung ca. 2,1 H₂. Die Rk.-Prodd. sind *Hydrozimtalkohol* (ca. 70%) u. *n*-Propylbenzol (ca. 12%). Mit nur 1 H₂ erhält man dieselben Prodd. neben unverändertem Zimtaldehyd. *Hydrozimtaldehyd* ist in beiden Fällen nicht nachweisbar. Da weder *Hydrozimtaldehyd* noch *Hydrozimtalkohol* für sich H aufnehmen, so muß der *Zimtalkohol* die Rolle des

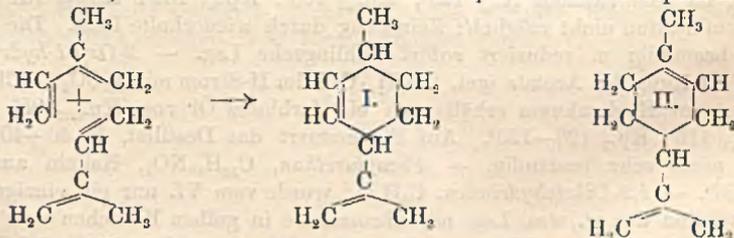
Zwischenprod. spielen, u. der Vers. ergab denn auch, daß er noch schneller hydriert wird wie Zimtaldehyd u. die gleichen Endprodd. liefert. Die Hydrierung verläuft also nach dem Schema:



Die leichte Eliminierung des OH vor Absättigung der Lückenbindung ist wie beim Benzylalkohol mit dem prim. Charakter des Zimtalkohols zu erklären. (So ist vielleicht auch die B. von Cyclohexan neben Cyclohexanol aus Phenol zu verstehen.) Der Zimtaldehyd addiert H demnach ausschließlich in 1,2-Stellung am CO. Er ist den „nicht reduzierbaren“ CO-Verbb. zuzurechnen, denn die B. des KW-stoffs erfolgt auf einem Seitenweg. — Im Widerspruch mit diesem Befund hat SKITA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1691; C. 1915. II. 1101) mit Pd u. Gummi in wss.-alkoh. Lsg. mit Stillstand bei 1 H₂ 90% Hydrozimtaldehyd u. 10% Zimtalkohol erhalten. Vf. fanden jedoch bei der Nacharbeitung dieser Verss. (mit Ausnahme des Überdrucks), daß ohne Abstufung ca. 1,8 H₂ aufgenommen wurden; Hydrozimtalkohol bildete wieder das Hauptprod., daneben wurden ca. 20% Hydrozimtaldehyd isoliert, während Propylbenzol fehlte. Mit nur 1 H₂ wurden dieselben Prodd. neben unverändertem Zimtaldehyd erhalten. Während diese Abweichung nicht zu erklären ist, hat sich doch ergeben, daß Wechsel des Lösungsm. u. Verwendung von Schutzkolloid die Hydrierung insofern beeinflussen, als geringe 1,4-Addition die 1,2-Addition begleitet u. die Rk. Zimtalkohol \longrightarrow Propenylbenzol ausbleibt. (LIEBIGS Ann. 439. 276—312. Berlin, Handelshochsch. u. Breslau, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Ossian Aschan, *Über Dipren, ein neues Terpen*. Reines Isopren (aus l-Limonen) wurde in eine sonst mit CO₂ gefüllte Glasflasche eingeschm. u. ca. 10 Jahre im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. gehalten. Nach Abtreiben der flüchtigen Stoffe blieb dann ein ungefärbter kautschukartiger Rückstand (ca. 10%), über den später berichtet werden soll. Die Hauptmenge des Isoprens war unverändert, zu ca. 5% fand sich ein eigentümlich riechender KW-stoff, Kp.₇₀₉ 171—174°, Kp.₇ 50—53° von Zus. eines Terpens. Mehrfache Fraktionierung über Na, wobei jedesmal etwas dicklicher Rückstand blieb, gab hauptsächlich 3 Fraktionen von Kpp. 171—172°, 173—173,5° u. 175,5—178°, D.D. 0,8535, 0,8552 u. 0,8603. Alle lieferten, die dritte mit etwas spärlicherer Ausbeute, dasselbe *Dihydrochlorid*, C₁₀H₁₈Cl₂, Nadeln (aus h. 60%ig. A.), F. 51,5—52°, kräftig nach Wacholderöl riechend, das nach seinem ganzen Verh. von keinem bekannten monocycl. Terpen abzuleiten ist. Unter der Annahme, daß das neue Prod. aus 2 Moll. Isopren unter kleinsten Strukturänderungen entsteht, labiler als das bei höherer Temp. entstehende Dipenten (II.) ist u.



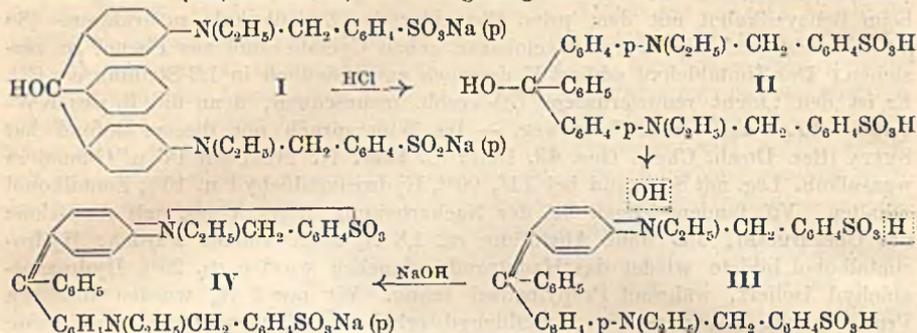
Neigung zum Übergang in dieses hat, dürfte jenem die Konst. I. beizulegen sein. Es wird ihm der Name *Dipren* beigelegt. (LIEBIGS Ann. 439. 221—32. Helsingfors, Univ.)

SPIEGEL.

Kazimierz Sławiński, *Über die Konstitution der bicyclischen Terpene*. (Vgl. S. 327.) Die beiden Hypothesen von DUPONT (Bull. Soc. Chim. de France 31. 897; C. 1923. I. 424—25) bieten keine genügende Erklärung für die abnormen Erschei-

nungen in der Gruppe der bicycl. Terpene. (Roczniki Chemji 3. 378—83. 1923. Wilna, Organ. Chem. Inst.) PINCAS.

H. Wales, *Nachweis der Konstitution von Guineagrün B*. Spektrograph.-analyt. Unterss. des Vfs. zeigen, daß *Guineagrün B* das *Mononatriumsalz der Diäthyl-dibenzylamidotriphenylcarbinoldisulfonsäure (IV)* ist; das Dinatriumsalz (I) ist farblos, die freie Säure (III) ist braun; die Umlagerung von II in die chinoidale Form (III)

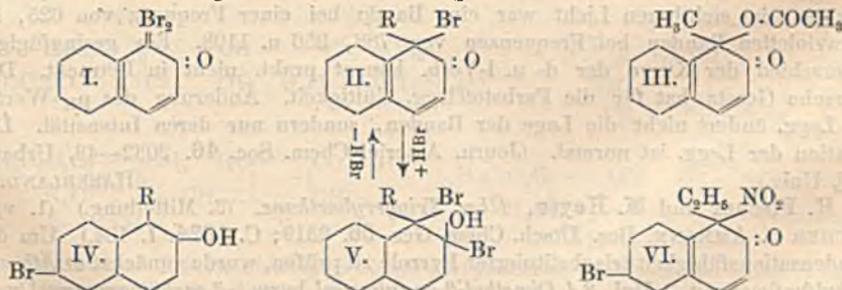


wird durch Hitze beschleunigt. Zur Titration des wirklichen Gehalts an IV mittels TiCl_3 werden 0,5 g gel. in 250 ccm dest., vorher ausgekocht u. in CO_2 -Atmosphäre erkaltetem W., die Titration wird bei 60—70° ausgeführt, nachdem der Lsg. 30 g saures Na-Tartrat zugefügt worden sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2124—28. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) HABERLAND.

F. Ishiwara, *Beiträge zur Kenntnis der Indenreihe*. Es wird der Vers. einer Darst. von *1,2-Diketohydrinden* ausgehend von *Indendibromid* über teilweise bisher unbekannte Zwischenverb. beschrieben. *Indendibromid* wird durch Kochen mit 10%ig. A. in *Indenoxybromid* übergeführt. Vf. hat letztere Verb. auch erhalten durch 6-std. Kochen von *Indendibromid*, Aceton, W. u. MgCO_3 . Mit PAc. waschen u. aus viel W. umkristallisieren; Blättchen vom F. 128°. — *2-Brom-1-hydrindon*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{OBr}$, wurde durch Oxydation von *Indenoxybromid* mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 erhalten. Die Mischung wird erst bei Zimmertemp., dann bei allmählich gesteigertem Erhitzen (50—70°) 7 Stdn. stark turbinirt. Aus dem Ä.-Auszug wurde ein im Exsiccator erstarrendes Öl gewonnen; aus PÄ. gelbe Blättchen vom F. 38,5°; im gewöhnl. Vakuum nicht destillierbar (explosionsartige Zers.). — *Acetat des 2-Oxy-1-hydrindons*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$, Darst. durch 5-std. Kochen von *Bromhydrindon* in Eg. (14 Mol.) mit geschmolzenem Na-Acetat. Eiskalt ausäthern, dann Vakuumdest., Kp_{-17} 165°; im Hochvakuum $\text{K}_{-0,1}$ 128°, $\text{Kp}_{-0,3}$ 130°, $\text{Kp}_{-0,5}$ 132°, $\text{Kp}_{-0,75}$ 134°, Kp_{-1} 137°. Krystallisation nicht möglich; Reinigung durch wiederholte Dest. Die Verb. ist wenig beständig u. reduziert sofort Fehlingsche Lsg. — *2-Oxy-1-hydrindon*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, Verseifung des Acetats (gel. in $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$) im H-Strom mit K_2CO_3 u. CH_3OH . Durch Dest. im Hochvakuum erhält man ein farbloses Öl vom $\text{Kp}_{-0,05}$ 95°, $\text{Kp}_{-0,1}$ 102°, $\text{Kp}_{-0,5}$ 110°, Kp_{-1} 128—133°. Auf Eis erstarrt das Destillat, F. 40—40,5°, ll. in W. u. nicht sehr beständig. — *Phenylurethan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_3$, Nadeln aus PÄ. F. 133—134°. — *1,2-Diketohydrinden*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, wurde vom Vf. nur ein einziges Mal durch Oxydation der w. wss. Lsg. mit Chromsäure in gelben Blättchen vom F. 95° gefaßt, alle anderen Verss. führten zu Homophthalsäure. — *Osazon des 1,2-Diketohydrindens*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4$, aus Bzl. hellgelbe Krystalle, F. (Zers.) 222—223; (GABRIEL: 228—229°; PERKIN: 230—235°). (Journ. f. prakt. Ch. 108. 194—99. Berlin, Chem. Inst. d. Handelshochschule.) HORST.

K. Fries und H. Engel, *Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes bei Substitutionsvorgängen*. Bei Einw. von Br auf Derivv. von 2-Naphthol mit besetzter 1-Stellung

entstehen vor den bisher ausschließlich festgestellten 6-Bromverbb. Verbb., die sich vom *Naphthalindihydrid-1,2* ableiten. Man kann sie neben wenig von den ersten in Form harzartiger, in Alkali unl. Prodd. gewinnen, wenn man die Bromierungsmischungen nicht, wie üblich, einige Zeit stehen läßt, sondern alsbald in W. gießt (das Br wird augenblicklich aufgenommen), einheitlich u. gut krystallisierend, wenn dafür gesorgt wird, den während der Zugabe des Br entstehenden HBr zu binden, z. B. durch Zugabe von Na-Acetat. Aus *Brom-1-naphthol-2* entsteht dann *Dibrom-1,1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2* (I.), aus *Methyl-* u. *Äthyl-1-naphthol-2* die entsprechenden *Alkyl-1-brom-1-oxo-2-naphthalindihydride-1,2* (II.). Die Stellung des Br in I folgt daraus, daß die II. entsprechende Methylverb. mit Ag-Acetat leicht in die *Acetylverb. des Methyl-1-oxo-2-naphthalindihydrids-1,2* (III.) (vgl. FRIES u. HÜBNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 447; C. 1906. I. 845) übergeht. Die Verbb. I. u. II. sind gelbe Verbb., durch Red. leicht in die Naphtholderivv., aus denen sie entstanden, verwandelbar. Sie sind unbeständig, beginnen nach wenigen Tagen sich zu verfärben, worauf rasch weitere Zers. eintritt u. eine nach Naphthol riechende, schwarze, pechartige M. hinterbleibt. In direktem Sonnenlicht erfolgt diese Zers. in wenig Stdn. Erhitzt man die Bromide an einer Stelle etwas über den F., so erfolgt dort Violettfärbung, kurz danach explosionsartige Zers. der ganzen M. unter massenhafter Entw. von HBr. Unter dem Einfluß von HCl oder HBr in Eg. verwandeln sie sich leicht u. vollständig in Derivv. des Typus IV. (R = Br, CH₃ oder C₂H₅), um so rascher, je größer die Konz. an Halogenwasserstoff ist. Daß dieser nicht zunächst in 5,6 Stellung angelagert wird, wie man annehmen könnte, ist daraus zu schließen, daß bei Verwendung von HCl auch stets nur 6-Br-, nicht 6-Cl-Verbb. entstehen. — Vff. nehmen an, daß die Prodd. I. u. II. bereits sekundärer Natur sind, daß ihnen Additionsprodd. von Br an die Doppelbindung in 1,2-Stellung gemäß Formel V. vorausgehen, u. daß V. u. II. sich mit HBr in einem beweglichen Gleichgewicht befinden, daß der Platzwechsel des in 1 befindlichen Halogenatoms mit dem H in 6 nicht direkt von II., sondern von V. aus stattfindet. Damit steht in Übereinstimmung, daß die B. von IV. (R = CH₃) schneller durch Einw. von Br auf Methylnaphthol als von HBr auf II. unter sonst gleichen Bedingungen erfolgt. — Bei der Bromierung in Eg. können die Verbb. vom Typus IV. weiterhin in ihre *Acetylderivv.* verwandelt werden. Vom *Brom-6-methyl-1-naphthol-2* entsteht dabei nur eine *Doppelverb. mit der Acetylverb.*, C₁₁H₉BrO₃·C₁₃H₁₁BrO₂, prismat. Krystalle (aus Bzn.), F. 119°, durch Beimischung einer der Komponenten stark erniedrigt, ll. in A., zl. in Bzl. u. Eg., mäßig l. in Bzn. Die entsprechende *Äthylverb.* geht durch konz. Lsg. von HBr in Eg. bei gewöhnlicher Temp. in die Acetylverb. über, das *Äthyl-1-naphthol-2* auch ziemlich leicht, das *Methyl-1-naphthol-2* schwerer, *Naphthol-2* auch ziemlich langsam. Bei Ersatz des HBr durch HCl erfolgen diese Umwandlungen nicht.



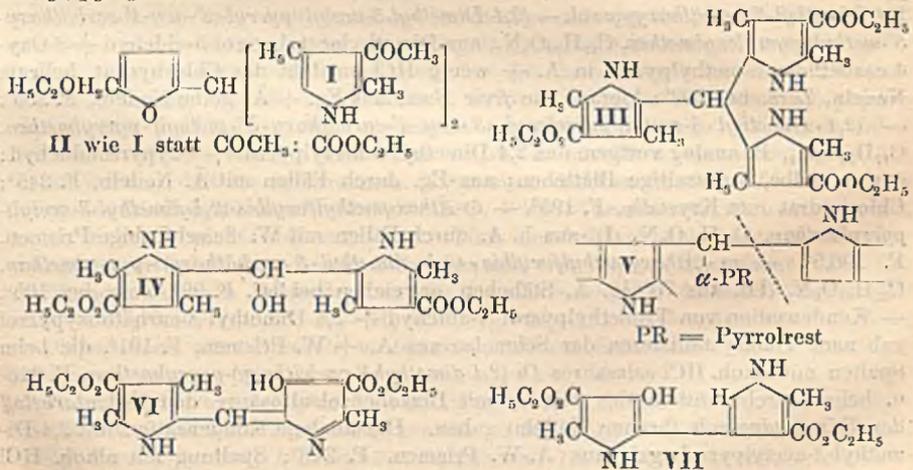
Versuche. *Dibrom-1,1-oxo-2-naphthalindihydrid*, C₁₀H₆OBr₂ (I.), Blättchen (aus Bzn.), F. 70°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., etwas weniger l. in A. u. Eg., mäßig l. in Bzn.

— *Tribrom-1,1,6-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2*, $C_{10}H_5OBr_3$, aus *Dibrom-1,6-naphthol-2*, prismat. Krystalle (aus Bzn.), F. 115°, Löslichkeit wie beim vorigen. Gegen HBr in Eg. bei gewöhnlicher Temp. beständig. — *Methyl-1-brom-1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2*, $C_{11}H_9OBr$ (II., R = CH_3), prismat. Krystalle, F. 80°, Löslichkeit wie oben, l. in konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner, dann unter Entw. von HBr rotbrauner Farbe. — *Methyl-1-dibrom-1,6-oxonaphthalinhydrid*, $C_{11}H_8OBr_2$, aus *Brom-6-methyl-1-naphthol-1,2*, prismat. Krystalle (aus Bzn.), Löslichkeit u. chem. Verh. ähnlich wie bei II., aber wesentlich beständiger, gegen HBr in Eg. bei gewöhnlicher Temp. beständig. — *Aceto-1-naphthol-2* wird nach FRIES u. FRELLSTEDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 711; C. 1921. I. 947) bereitet, dabei die Ausbeute durch Lösen des gut ausgewaschenen Umlagerungsprod. von β -Naphthylacetat in h. verd. NaOH u. Fällung des gelben Na-Salzes aus der mit Tierkohle behandelten Lsg. mit starker elektrolyt. NaOH wesentlich erhöht. — *Äthyl-1-naphthol-2*, $C_{12}H_{12}O$, aus dem vorigen durch Red. nach CLEMMENSEN; Prod. geht mit W.-Dampf langsam über. Nadeln (aus Bzn.), F. 105°, ll. in Eg., Bzl., Ä. u. Chf., mäßig l. in Bzn., zwl. in W., ll. in verd. NaOH, kaum l. in Sodalsg., an Luft bald schmutziggrau, dann B. von Öltröpfchen. *Acetylverb.*, Nadeln (aus A.), F. 53°. — *Äthyl-1-brom-6-naphthol-2*, $C_{12}H_{11}OBr$, Nadeln (aus Bzn.), F. 109°, Löslichkeit ähnlich wie beim vorigen. *Acetylverb.*, $C_{14}H_{13}O_2Br$, Blättchen (aus Bzn.), F. 138°. — *Äthyl-1-brom-1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2*, $C_{12}H_{11}OBr$ (II., R = C_2H_5), prismat. Krystalle, F. 71°, Löslichkeit u. Verh. wie bei der CH_3 -Verb. — *Äthyl-1-dibrom-1,6-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2*, $C_{12}H_{10}OBr_2$, Prismen, F. 103°. — *Äthyl-1-brom-6-naphthochinonol-1,2*, $C_{12}H_{10}O_3NBr$ (VI.), aus Äthyl-1-brom-6-naphthol-2 in Ä. mit $NaNO_2$ u. Eg., weiße Nadeln (aus Bzl. + Bzn.), F. 112°, unl. in NaOH, bei Erhitzen für sich oder in Lsg. zers. unter Abgabe von Stickoxyden. (LIEBIGS Ann. 439. 232—45. Braunschweig, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Wallace R. Brode und Roger Adams, *Optisch-aktive Farbstoffe*. II. *Adsorption, Absorptionsspektren und Rotation*. (I. vgl. INGERSOLL u. ADAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2930; C. 1923. III. 490.) Es wurde das Verh. der enantiomorphen Formen der *4-Naphtholderiv.* von *diazotierter d-, l- u. dl-Phenyl-p-aminobenzoylaminoessigsäure*, $HO_2C \cdot CH \cdot (C_6H_5)NHCOC_6H_4N : N \cdot C_{10}H_6OH$, in bezug auf Adsorption, Absorptionsspektren u. Rotation der Lsgg. untersucht. Als Adsorptionsmittel wurden für die gleich starken wss. Lsgg. der Farbstoffe + molekularen Mengen Alkali angewandt *Ton* (Tennessee ball clay), *Tierkohle* u. *Tierkohle + SiO₂*. Die beiden erstgenannten Mittel waren die geeignetsten. Es ergab sich, daß die d- u. l-Farbstoffe in gleichen Mengen, die dl-Verb. reichlicher adsorbiert wurde (für Tierkohle z. B. 41,96% für d-, 41,93% für l-, 46,25% für dl-Verb.). Die akt. Formen scheinen mit W. mehr echte Lsgg. zu bilden, als die dl-Form, die größtenteils kolloidal gel. ist. Die Lsgg. aller drei Farbstoffe geben dieselben Absorptionsspektren; im sichtbaren Licht war eine Bande bei einer Frequenz von 625, im Ultravioletten Banden bei Frequenzen von 788, 956 u. 1108. Ein geringfügiger Unterschied der Kurve der d- u. l-Verb. kommt prakt. nicht in Betracht. Das Beersche Gesetz hat für die Farbstofflsgg. Gültigkeit. Änderung des p_H -Wertes der Lsgg. ändert nicht die Lage der Banden, sondern nur deren Intensität. Die Rotation der Lsgg. ist normal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2032—43. Urbana [Ill.], Univ.) IIABERLAND.

H. Fischer und M. Heyse, *Über Tripyrrylmethane*. (2. Mitteilung.) (I. vgl. FISCHER u. AMMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2319; C. 1924. I. 184.) Um die Kondensationsfähigkeit trisubstituierter Pyrrole zu prüfen, wurde zunächst *o*-Äthoxymethylfurfurol mit 2 Mol. *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol* bezw. *-3-carbäthoxy-pyrrol* verschmolzen, wodurch die *Furyldi-pyrrylmethane* I bezw. II erhalten wurden. Analog wurden durch Kondensation von α - u. β -Pyrrolaldehyden mit trisubstituierten

Pyrrolen *Tripyrrylmethane* vom Typus III erhalten. Daß diese Derivv. tatsächlich der angegebenen Formel entsprechen, geht außer aus der Mol.-Gew.-Best. vor allen Dingen aus ihren Spaltprodd. hervor. Bei der Hydrolyse mit Säuren erfolgt bei III z. B. Spaltung in *Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)-pyrrylmethen* u. *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrrol*; wahrscheinlich erfolgt die B. des Methens, indem sich zunächst IV bildet, das in Ggw. der Mineralsäure sofort aus der NH- u. OH-Gruppe H₂O unter Übergang in das Methen abspaltet. Die Annahme, daß eventuell bei der Hydrolyse der angewandte Aldehyd als Hydrat regeneriert werden u. mit 1 Mol. Dimethylecarbäthoxypyrrrol unter B. des Dipyrrylmethens reagieren könnte, ist nicht wahrscheinlich, da bei der Spaltung der Tripyrrylmethane mit Aldehydreagenzien keine Rk. der Spaltprodd. eintrat. Bei den aus β -Pyrrrolaldehyden gebildeten *a. Tripyrrylmethanen* (Typus V) erfolgt die Spaltung stets so, daß das Methen aus den in α -Bindung verknüpften Pyrrolen u. das in β -Stellung nicht substituierte trisubstituierte Pyrrrol gebildet wird; eine Spaltung, wie sie in V durch die gestrichelte Linie angedeutet ist, tritt nicht ein. Das Verh. der Verb. vom Typus V ist ein weiterer Beweis für die schon früher (vgl. FISCHER u. ZERWECK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 519; C. 1923. I. 940) festgestellte Tatsache, daß die Bindung zwischen C u. Pyrrolkern in β -Stellung lockerer ist, als die in α -Stellung erfolgte. — Die Kondensation von *Trimethylpyrrrol- β -aldehyd* mit *2,4-Dimethyl-3-acetyl- u. -3-carbäthoxypyrrrol* führte zu krystallisierten Prodd., die nach ihrem Verh. beim Abbau Tripyrrylmethane sein könnten; da die Analyse aber nicht eindeutige Resultate gab, ist die Konst. dieser Derivv. noch nicht sicher. — Durch Kondensation von *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrrol- δ -aldehyd* mit *3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrrrol* entstand kein oxypyrrrolhaltiges Tripyrrylmethan, sondern das Methen VI (vgl. FISCHER u. LOY, Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 59; C. 1923. III. 933). Der Aldehyd des von BENARY u. SILBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1363; C. 1913. I. 1976) dargestellten Oxydipyrryls VII, der durch Kondensation mit Pyrrolen eventuell ein bilirubinähnliches Tripyrrylmethanderiv. geben sollte, hat sich bisher noch nicht kondensieren lassen. Durch Kondensation von C₆H₅CHO bzw. p-NO₂·C₆H₄CHO mit VII entstanden *Phenyl- bzw. p-Nitrophenyldi-(2,5'-bis-3-oxy-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl)-pyrrylmethan*.



Versuche. *Tri-(2,4-dimethyl-3-acetyl)-pyrrylmethan*, C₂₅H₃₁O₃N₃, 1 C₂H₅OH (analog III), aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formylpyrrrol + 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrrol durch vorsichtiges Schm. in Ggw. von KHSO₄; aus A. (worin wl.) Prismen oder Blättchen, F. 265°; wird am Licht an der Oberfläche rasch rötlich; swl. in Chlf.,

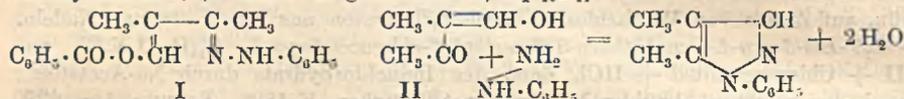
II. in Pyridin; durch sd. Eg. u. Füllen mit \bar{A} . wird an Stelle des A. $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Eg. aufgenommen, F. dann 187°. Durch Spaltung mit alkoh. HCl entsteht salzsaures *Bis-(2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrrylmethen)*, F. 203°; *freie Base* aus Chlf.-A. F. 211°. — (*2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrryl-di-(2',4'-dimethyl-3'-carbäthoxy-pyrrylmethan)*, $C_{27}H_{35}O_5N_3$, B. analog vorigen aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl; aus A. Nadeln (mit Krystall.-A.), die am Licht rosenschwarz werden; F. 146°, ll. in Aceton, Chlf., wl. in Bzl., fast unl. in \bar{A} .; wird durch Füllen der alkoh. Lsg. mit W. ohne Krystall.-A. erhalten, sintern dann bei 146°, F. 219°. — (*2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-di-(2',4'-dimethyl-3'-acetyl-pyrrylmethan)*, $C_{26}H_{33}O_4N_3$, aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrryl + 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrryl; aus A. Nadeln, die am Licht rosa werden; F. 231° (Zers.), swl. in Aceton, l. in Chlf., ll. in Eg.; wird durch h. alkoh. HCl gespalten in Chlorhydrat des *Bis-(2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrrylmethens)*, aus A. F. 203°; *freie Base*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, aus sd. Chlf. + A. ziegelrote, rhomb. Blättchen, F. 219° u. in *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl*, F. 117°. — *2,5-Dimethyl-3-carboxy-di-(2',4'-dimethyl-3'-carbäthoxy-pyrrylmethan)*, $C_{28}H_{37}O_6N_3$, aus A. fadenförmige Krystalle, am Licht rosa werdend, F. 184°, ll. in Aceton, Eg. u. Chlf. — *Tri-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrylmethan)*, $C_{28}H_{37}O_6N_3$ (III), aus A. am Licht rasch rot werdende Prismen, F. 194°, l. in Chlf. u. A., fast unl. in \bar{A} . Spaltung durch alkoh. HCl gibt *Chlorhydrat des Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrylmethens)*, aus A. (worin wl.) F. 213°, *freie Base* F. 189° u. *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl*, F. 75°. Das salzsaure Methen entsteht auch aus alkoh. Lsg. von III + $FeCl_3$ in W.; Eg.-Lsg. von III + $K_2Cr_2O_7$ gibt intensive Rotfärbung. — Verb. VI. Zers. bei 244°, bei langsamem Krystallisieren aus viel A. orangefarbene Blättchen, bei schnellem Krystallisieren aus konz. alkoh. Lsg. oder Chlf. gelbe Nadeln; Chlorhydrat F. 196°, aus Chlf.-Pac. Zers. bei 206°. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-di-(2',4'-dimethyl-3'-acetyl-pyrrylmethan)*, $C_{26}H_{33}O_4N_3$, aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrryl + 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrryl; aus verd. A. Prismen, F. 247°. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-di-(2',4'-dimethyl-3'-carbäthoxy-pyrrylmethan)*, $C_{28}H_{37}O_6N_3$, aus A., danach aus Chlf. mit Pac. gefällt Rauten u. Rhomboeder, F. 201°; ll. in A. u. Aceton, beim Aufbewahren oberflächlich rotbraun werdend. Spaltung führt zum *Chlorhydrat des Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrylmethens)*, aus A.-Chlf. rote Nadeln, F. 213°; *freie Base* aus Aceton F. 189° u. *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrryl*. — (*2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrryl-(3'-oxy-4'-carbäthoxy-5'-methyl-pyrrrolenylmethen)*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$, aus Dimethylacetylpyrryl-5-aldehyd + 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrryl in A. + wenig HCl entsteht das Chlorhydrat, hellrote Nadeln, Zers. bei 203°; hieraus die *freie Base*, aus Eg. + \bar{A} . gelbe Nadeln, F. 253°. — (*2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrryl-(3'-oxy-4'-carbäthoxy-5'-methyl-pyrrylmethen)*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$, B. analog vorigem aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrryl + Oxyrrylaldehyd; aus A. gelbe, sechseckige Blättchen; aus Eg. durch Füllen mit \bar{A} . Nadeln, F. 245°; Chlorhydrat rote Krystalle, F. 195°. — ω -*Äthoxymethylfurylbi-(2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrrylmethan)*, $C_{23}H_{29}O_3N_2$ (I), aus h. A. durch Füllen mit W. fleischfarbige Prismen, F. 196,5°. — ω -*Äthoxymethylfurylbi-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrylmethan)*, $C_{25}H_{33}O_5N_2$ (II), aus 70%ig. A. Stäbchen, erweichen bei 94°, F. 99°, Zers. bei 105°. — Kondensation von Trimethylpyrryl- β -aldehyd + 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl gab nach Umkrystallisieren der Schmelze aus A. + W. Prismen, F. 191°, die beim Spalten mit alkoh. HCl salzsaures *Di-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrylmethen)*, F. 213° u. beim Durchschütteln des Filtrats mit Diazobenzolsulfosäure den β -Azofarbstoff des *Trimethylpyrryls* (braune Nadeln) gaben. Die analoge Kondensation mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrryl gab aus A.-W. Prismen, F. 246°; Spaltung mit alkoh. HCl liefert *Bis-(2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrrylmethen)* u. Trimethylpyrryl. — *2,3'-Bis-3-oxo-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methylpyrryl* (VII), durch Erhitzen von 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrryl in A. + wenig HCl, nach Erkalten mit NH_4OH alkal. gemacht; aus A. Blättchen, F. 161°; *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{22}O_6N_2$, aus Eg., Aceton oder A. + W.

Stäbchen, F. 169—170°, l. in Bzl., wl. in Lg. — Verb. $C_{21}H_{23}O_4N_4$ durch Kuppeln des Acetylprod. mit $C_6H_5N_2Cl$; aus Eg. + W. braune Blättchen, F. 176°, ll. in A. u. Eg. — *2,3'-Bis-3-acetoxy-5,5'-methyl-4,4'-carbäthoxy-2'-formylpyrrol*, $C_{19}H_{22}O_7N_2$, aus dem Acetylderiv. in A. mittels HCN + HCl; aus Eg.-W., danach aus A.-W. Rhomboeder, F. 206,5°, Ehrlichsche Rk. in der Kälte sehr schwach gelbgrün, beim Kp. schmutzig rotviolett, grünlich fluorescierend; rote Farbe verschwindet beim Zugeben von viel A.; beim Verd. mit W. farblos, violette Fluorescenz. ll. in Aceton, Chlf. u. A., l. in Bzl., unl. in Lg. u. PAe. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{26}H_{26}O_6N_4$, aus A. orangefarbene Nadelbüschel, F. 262° (Zers.). — *Phenylid(2,3'-bis-3-oxo-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl-pyrrylmethan*, $C_{30}H_{44}O_{10}N_4$, aus VII + C_6H_5CHO in A. + $KHSO_4$; aus Aceton-W. Blättchen, F. 208° unter Verkohlung u. vorheriger Braunfärbung; Ehrlichsche Rk. schmutziggrün; ll. in Aceton, A., Chlf. — *p-Nitrophenylid(2,3'-bis-3-oxo-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl-pyrrylmethan*, $C_{30}H_{43}O_{12}N_5$, aus VII + $p-NO_2C_6H_4CHO$; aus h. Bzl.-Lg.-Lsg. mit PAe. gefällt gelbe Nadeln, F. 173°. — *2,3'-Bis-3-oxo-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl-2'-formylpyrrol*, $C_{17}H_{20}O_6N_2$, aus VII mittels HCN + HCl; aus A.-W. grünliche Krystallfäden, bei 185° Bräunung, F. 200° (Zers.); ll. in h. Eg., Chlf., Aceton, unl. in Bzl.; alkoh. Lsg. + $FeCl_3$ dunkelgrüne Färbung, bald in gelbbraun umschlagend; Ehrlichsche Rk. in der Kälte negativ, beim Kochen grün, auf Zusatz von W. farblos; *Nitrophenylhydrazon* aus Eg.-W. braune Nadeln. — *2,3'-Bis-3-oxo-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl-2'-chloracetylpyrrol*, $C_{18}H_{21}O_6N_2Cl$, aus VII + Chloracetonitril + HCl, Zers. des Iminchlorhydrats durch Na-Acetatlg.; aus A. bei raschem Abkühlen Nadeln, sonst Blättchen, F. 183°. (LIEBIGS ANN. 439. 246—64. München, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

K. v. Auwers und **W. Kohlhaas**, I. *Zur Spektrochemie heterocyclischer stickstoffhaltiger Verbindungen*. Es wurde die spektrochem. Unters. einer größeren Zahl von *Pyrrolen*, *Pyrazolen*, *Indazolen* u. *hydrierten Indazolen* durchgeführt, wobei die $E\Sigma$ -Werte als Grundlage der Betrachtungen dienen. — *Pyrrole*. Untersucht wurden *Pyrrrol*, *N-Methylpyrrrol*, *2,4-Dimethylpyrrrol*, *2,5-Dimethylpyrrrol*, *2,3,5-Trimethylpyrrrol*. Beobachtet wurde eine mäßige Depression der Stammsubstanz, die durch Methylierung am N nicht verändert wird. Schwache Änderung tritt erst bei Austausch von Kernwasserstoffen gegen Methyl ein, wobei der Ort der Substitution wenig von Belang ist. — *Pyrazole*. Da die Pyrazole die Gruppe $C-N(R)-N=C$ enthalten, wurde versucht, für das doppelt gebundene N-Atom, den *Carbimstickstoff*, $N=C$, die *Atomrefraktionen* zu ermitteln. Die dahingehenden Verss. von BRÜHL (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 1; C. 1912. I. 1434) u. EISENLOHR (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 137; C. 1912. I. 1651) erschienen ergänzungsbedürftig. Es wurde daher eine Reihe weiterer hierher gehörender Verbb. dargestellt u. untersucht. Die Annahme jedoch, daß die spektrochem. Konstanten des Carbimstickstoffs in den verschiedenen Bindungsformen $C=N=C$, $O=N=C$, $N=N=C$ annähernd gleich sein würden, erwies sich als nicht voll zutreffend. Man beschränkte sich daher für die Ableitung der erforderlichen Atomrefraktionen auf rein aliphat. Hydrazone. Die Beobachtungen ergaben folgende, immerhin noch unsichere Atomrefraktionen für $N=N=C$: H_α 3,40; D. 3,46; $H_\beta-H_\alpha$ 0,19; $H_\gamma-H_\alpha$ 0,34. Die „theoret.“ Mol.-Refr. u. -Dispersionen aller Pyrazole u. Indazole sind mit Hilfe dieser Werte berechnet worden.

Untersucht wurden *Pyrazol*, *3-Methylpyrazol*, *3,4-Dimethylpyrazol*, *3-Methyl-4-brompyrazol*, *3,4,4,5-Tetramethylpyrazol*, *1-Methylpyrazol*, *1,3-Dimethylpyrazol*, *1-Äthyl-3-methylpyrazol*, *1-Benzyl-3-methylpyrazol*, *1,3,4-Trimethylpyrazol*, *1,3,5-Trimethylpyrazol*, *1-Benzyl-3,5-dimethylpyrazol*, *1,3,4,5-Tetramethylpyrazol*, *1-Phenylpyrazol*, *1-Phenyl-3-methylpyrazol*, *1-Phenyl-5-methylpyrazol*, *1-Phenyl-4-chlorpyrazol*, *1-Phenyl-4-brompyrazol*, *1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol*, *1-Phenyl-4,5-dimethylpyrazol*, *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol*, *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, *1-Phenyl-5-methyl-*

3-chlorpyrazol, 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol, 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-chlorpyrazol, 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-brompyrazol. — Darst. 3,4-Dimethylpyrazol, $C_6H_9N_2$. Aus Oxymethylenäthylmethylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot OH$, in A. mit Hydrazinsulfat u. NaOH. Krystalle; in organ. Lösungsm. ll., F. 58°. Pikrat, goldgelbe Nadeln, zl. in h. W. u. Bzl., ll. in A., F. 153°. — 1,3,4-Trimethylpyrazol, $C_6H_{10}N_2$. Durch Erhitzen von Benzoesäureester des Oxymethylenäthylmethylketons, F. 118—119°, mit Methylhydrazinsulfat u. Na-Acetat auf dem Wasserbad oder aus dem freien Keton in W.-A. mit freiem Methylhydrazin oder durch Erhitzen im Rohr (8 Stdn., 100°) von 3,4-Dimethylpyrazol mit CH_3J . Farbloses Öl, Kp. 163—165°, Kp._{10–11} 61—62°. Pikrat, F. 147—148°. — 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol. Aus dem Benzoesäureester des Oxymethylenäthylmethylketons in Eg. mit Phenylhydrazin in Eg.-A. (24 Stdn.), Kp._{10–11} 148°. Hellgelbes Pikrat, F. 122°. Bei der Darst. konnte als Zwischenprod. das Phenylhydrazon, $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (I) isoliert werden. Gelbe Nadelchen (aus Bzn.), F. 117—118°. Färbt sich an der Luft orange u. verwandelt sich in eine harzige M. — 1-Phenyl-4,5-dimethylpyrazol. Aus dem freien Keton in W.-A. mit salzsaurem Phenylhydrazin (vgl. II). Farbloses Öl, Kp.₁₁ 141°. Pikrat, F. 106—108°. — 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-chlorpyrazol, $C_{11}H_{11}N_2Cl$. Aus 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol in Ä. mit Sulfurylchlorid (0°). Schwach gelbliches Öl, Kp._{10–11} 162—165°.



Die spektrochem. Unters. der Pyrazole zeigte bei den 1-Phenylpyrazolen eine bemerkenswerte Wrkg. des CH_3 , je nachdem es in 3- oder 5-Stellung eintritt, denn im 1. Fall. erhöht es die Exaltationen beträchtlich, im 2. vermindert es sie. Die Vereinigung von 3- u. 4-ständigem CH_3 ruft die stärkste Wrkg. hervor, während 4- u. 5-, wie auch 3- u. 5-ständiges CH_3 sich neutralisieren. Im übrigen scheinen die Substituenten in 4-Stellung nur eine verhältnismäßig schwache Wrkg. auszuüben. Der Einfluß der Halogene zeigt sich schwankend. Die opt. Verhältnisse der komplizierter gebauten Verb. sind so verwickelt, daß für spektrochem. Konstitutionsbest. kein sicherer Boden vorhanden ist; nur die ein- u. zweifach alkylierten 1-Phenylpyrazole wird man nach ihrem opt. Verh. voneinander unterscheiden können. Diese Ergebnisse lassen sich jedoch nicht auf die 1-Alkylpyrazole u. die am N nicht substituierten Stammkörper übertragen. So werden die Depressionen des 1-Methylpyrazols durch Eintritt von 3-ständigem CH_3 nicht vermindert, sondern bleiben unverändert; 5-ständiges CH_3 verstärkt die Depressionen nicht, sondern schwächt sie ab. Im übrigen sind die 1-Alkylpyrazole in ihrem opt. Verh. einander recht ähnlich, so daß an eine Verwertung der spektrochem. Konstanten für Ermittlung des Ortes von Substituenten nicht zu denken ist.

Tetrahydroindazole (vgl. v. AUWERS, BUSCHMANN u. HEIDENREICH, LIEBIGS Ann. 435. 277; C. 1924. I. 2132). Zur spektrochem. Unters. gelangten Derivv. des Tetrahydroindazols (2-Methyl-, 2-Äthyl-, 1-Äthyl-, 2-Benzyl-, 1-Benzyl-, 2-Acetyl-, 2-Phenyl-, 1-Phenyltetrahydroindazol), Derivv. des 7-Methyltetrahydroindazols (Stammkörper, 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Benzyl-, 2-Essigsäureäthylester, 2-Phenyl-, 1-Phenyl-7-Methyltetrahydroindazol) u. Derivv. des 5-Methyltetrahydroindazols (2-Methyl-, 2-Äthyl-, 1-Äthyl-, 2-Benzyl-, 2-Acetyl-5-methyltetrahydroindazol). Die Unters. erwies die Gleichartigkeit der opt. Verhältnisse der Tetrahydroindazole mit denen der Pyrazole. Auch hier zeigen die E_{Σ} -Werte der N-Alkylderivv. große Einförmigkeit im Gegensatz zu denen der N-Phenylverb.

Indazole (vgl. v. AUWERS u. DÜSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1179; C. 1920. III. 345 u. v. AUWERS u. SCHAICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1738; C. 1921. III. 1240). Untersucht wurden: 1-Methyl-, 1-Äthyl-, 1-Propyl-, 1-Isopropyl-,

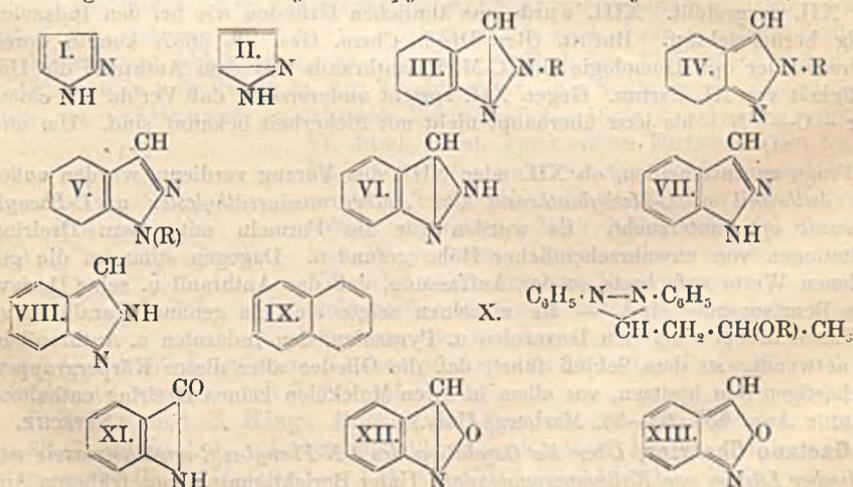
1-n-Butyl-, 1-i-Amyl-, 1-Allyl-, 1-Äthyl-5-methyl-, 1-Allylmethyl-, 1-Äthyl-3-methyl-, 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl-, 2-n-Butyl-, 2-i-Amyl-, 2-Allyl-, 2-Äthyl-5-methyl-, 2-Allylmethyl-, 2-Äthyl-3-methyl-, 2,3-Diäthylindazol. Die spezif. Exaltationen sowohl der 1- wie der 2-Derivv. weisen eine für derartig kompliziert gebaute Körper bemerkenswerte Konstanz auf. (LIEBIGS ANN. 437. 36—63.) NITSCHÉ.

K. v. Auwers, II, Über die Konstitution der Pyrazole, Indazole und Anthranile. (I. vgl. vorst. Ref.) Pyrazole. Für die Pyrazole kommen neben dem gebräuchlichen Schema (I.) nur noch Formeln mit Dreiring (II.) in Frage. Chem. Anhaltspunkte für II. haben sich bis jetzt nicht ergeben. Zur Prüfung der Frage vom spektrochem. Standpunkt sind die $E\Sigma$ -Werte von Pyrazolen zusammengestellt worden, wie sie sich bei Annahme eines Dreiringes aus den Beobachtungen ergeben würden. Man findet dabei einen erheblichen Überschuß an Brechungsvermögen, für den man den Vier- oder Dreiring oder auch beide zusammen verantwortlich machen könnte. Nun verhalten sich indes Ringe wie $\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ u.

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ opt. n. Zur experimentellen Prüfung des opt. Verh. von $\begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$

wurden die Verbb. 3-[β -Methoxy]- u. 3-[β -Äthoxy]-1,2-diphenylhydrazomethylen (X.) untersucht. Da jedoch diese Verbb. wegen der zweimaligen Verkettung von N mit einem Benzolkern ganz unabhängig von dem etwaigen Einfluß des Dreiringes Exaltationen besitzen mußten, wurden außerdem entsprechend gebaute Verbb. ohne Dreiring, nämlich *m*-Methylhydrazobenzol u. *N*-Methylhydrazobenzol, sowie der Dimethyl- u. Diäthylester der Hydrazoisobuttersäure, untersucht. Es ergab sich, daß der Stickstoff in Aminen u. Hydrazinen stets spektrochem. gleichwertig zu sein scheint, ferner daß die zweifache Konjugation $\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}$ in den Molekülen der aromat. Hydrazoverbb. recht kräftige Exaltationen hervorruft, deren Höhe im Einklang zu den Beobachtungen an einfach phenylierten Hydrazinderivv. steht, u. daß schließlich der Dreiring keinen exaltierenden Einfluß ausübt, sondern im Gegenteil die Überschüsse im Brechungsvermögen verringert. Unwahrscheinlich nach dem

spektrochem. Verh. von Vierringen ist es, daß ein Vierring $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{N} \end{array}$ die Ursache starker opt. Exaltationen sein könnte. Demnach spricht das spektrochem. Verh. der Pyrazole gegen das Vorhandensein eines Dreiringes in ihren Molekülen. — Dasselbe gilt von den Tetrahydrobenzopyrazolen oder Tetrahydroindazolen (III.—V.),



die in ihrem spektrochem. Verh. sich eng an die einfachen Pyrazole anschließen u. als 3,4- bzw. 4,5-Dialkylpyrazole aufgefaßt werden können. Man darf daher für die Tetrahyroindazole Formel IV. u. V. als bewiesen ansehen.

Indazole. Auf Grund chem. u. spektrochem. Tatsachen nahm Vf. früher an, daß die Stammindazole nicht nach VII., sondern nach VI. gebaut seien; es wurde jedoch betont, daß die Beweisführung unsicher sei, u. die scheinbare Neigung zur B. eines Dreirings eine schwerverständliche Anomalie bilde. Symbol VIII. wurde bisher abgelehnt, da man in ihm eine orthochinoide Formulierung sah, für die das Verh. der Indazole keinen Anhalt bot. Indes zeigten Arbeiten über den Bau des Naphthalins (v. AUWERS u. FRÜHLING, LIEBIGS Ann. 422. 192; C. 1921. I. 768 u. v. AUWERS u. KROLLPFEIFFER, LIEBIGS Ann. 430. 230; C. 1923. I. 1030), daß das spektrochem. Verh. dieser Verb. auf ein einheitliches System konjugierter Doppelbindungen deutet (IX.) Auf Grund dieser Arbeiten erscheint Formel VIII. als ein Gebilde, das dem $C_{10}H_8$ bis zu einem gewissen Grade verwandt ist. An Hand spektrochem. Versuchsmaterials (vgl. vorst. Ref.) wurde die neue Auffassung der 2-Alkylindazole im Sinne von VIII. geprüft. Für die 1-Alkylindazole ergab sich, daß ihr spektrochem. Verh. durchaus die allgemein für diese Verbb. angenommene Konst. VII. bestätigt.

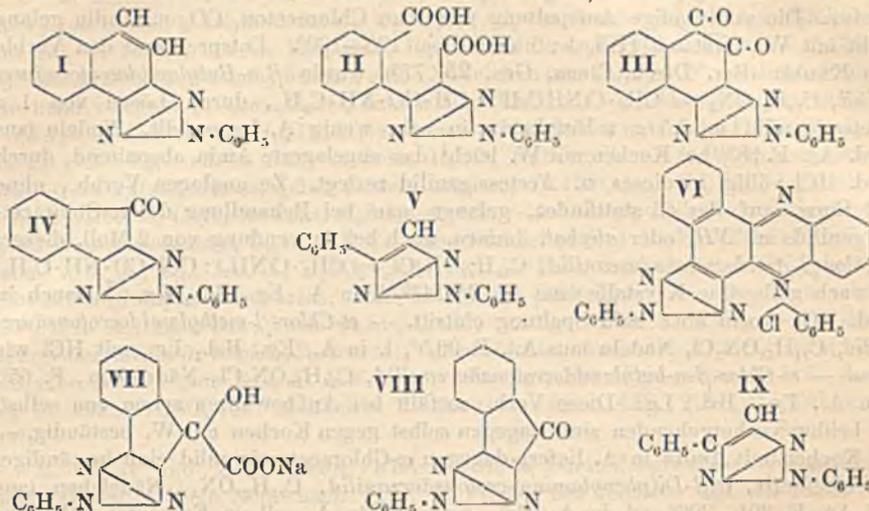
Hält man bei den 2-Alkylpyrazolen an der Dreiringformel VI. fest u. berechnet die „theoret.“ Mol.-Refraktionen u. -Dispersionen, so würden die 2-Alkylindazole abnorm hohe Exaltationen besitzen. Da diese jedoch durch den hypothet. Dreiring nicht bedingt sein können, muß Formel VI. aufgegeben werden. Um so mehr wird Symbol VIII. den opt. Eigenschaften der 2-Alkylindazole gerecht. Die kräftige Erhöhung des Brechungs- u. Zerstreuungsvermögens ist bei derartigen Verbb. mit einem System fortlaufend konjugierter Doppelbindungen selbstverständlich. Zur Behebung aller Zweifel teilt Vf. Beobachtungen an Carbonsäureestern des Indazols mit, u. zwar die $E\Sigma$ -Werte der Äthylester der Indazol-2-carbonsäure, der 1-Äthyl- u. der 2-Äthylindazol-3-carbonsäure, teils unter Annahme eines Dreirings, teils unter Annahme der neuen Formel berechnet. Die Ergebnisse zeigten, daß keine Art von Indazolverbb. einen Dreiring im Mol. enthält, sondern die 1- u. 2-Derivv. sich nur durch die verschiedene Lage ihrer Doppelbindung unterscheiden. — Bestst. am 3-Äthylindazol weisen darauf hin, daß die Stammindazole mit freier Imidogruppe wahrscheinlich nach VIII. gebaut sind.

Anthranile. Die Konst. des Anthranils wurde bisher entweder nach XI. oder XII. dargestellt. XIII. wurde aus ähnlichen Gründen wie bei den Indazolen wenig berücksichtigt. BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3637) konnte durch Nachweis der opt. Homologie des C-Methylantranils mit dem Anthranil die Unrichtigkeit von XI. dartun. Gegen XII. spricht andererseits, daß Verbb. mit einem Ring $\begin{matrix} \text{C} & \text{---} & \text{N} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \end{matrix}$ bis jetzt überhaupt nicht mit Sicherheit bekannt sind. Um nun

die Frage zu entscheiden, ob XII. oder XIII. den Vorzug verdiene, wurden außer dem Anthranil u. C-Methylantranil der Anthroxansäureäthylester u. C-Phenyl-antranil opt. untersucht. Es wurden für die Formeln mit einem Dreiring Exaltationen von unwahrscheinlicher Höhe gefunden. Dagegen stimmen die gefundenen Werte aufs beste zu der Auffassung, daß das Anthranil u. seine Derivv. echte Benzisoxazole sind. — In einzelnen zeigte sich ein genauer Parallelismus der Erscheinungen bei den Isoxazolen u. Pyrazolen, den Indazolen u. Anthranilen, der notwendig zu dem Schluß führt, daß die Glieder aller dieser Körpergruppen gleichartigen Bau besitzen, vor allem in ihren Molekülen keinen Dreiring enthalten. (LIEBIGS Ann. 437. 63—86. Marburg, Univ.) NITSCHKE.

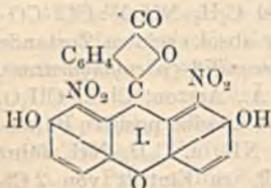
Gaetano Charrier, Über die Oxydation des 2-N-Phenyl- α,β -naphthotriazols mit alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat. Unter Berichtigung seiner früheren An-

sicht (Gazz. chim. ital. 53. 829; C. 1924. I. 2362) gibt Vf. als Oxydationsprod. von 2-N-Phenyl- α,β -naphthotriazol (I) mit KMnO_4 in alkal. Lsg. O-2-N-Phenyl-4-carboxyl-5-triazolyl-benzoesäure (II) an. Mit Chromsäuremischung erhält man aus I 2-N-Phenyl-4,5-diketo- α,β -naphthotriazol (III). Analog dem Phenanthrenchinon läßt sich III mit KMnO_4 in alkal. Lsg. zu II oxydieren. II zeigt auch in seinen physikal. (F.) u. chem. Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Phenanthrenchinon. Es reagiert wie dieses quantitativ mit o-Diaminen u. mit Phenylhydrazinchlorhydrat. Bei der trockenen Dest. mit Ätzkalk entsteht Verb. IV, mit Natronkalk oder beim



Schmelzen mit Ätznatron oder Ätzkali Verb. V. Mit o-Aminodiphenylamin bildet sich ein dem Flaviindulin ähnlicher Farbstoff (VI) (*N*-Phenylphenanthrenphenazoniumchlorid). Beim Kochen mit verd. Ätzalkalien entsteht die Säure VII, welche bei der Oxydation in das Keton VIII übergeht. Der Übergang von II in 2,5-Diphenyltriazol (IX) liefert einen neuen Beweis für dessen Struktur. (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] I. 33. 346—49. Pavia, Univ.) KIELHÖFER.

Mieczylaw Dominikiewicz, Über die Konstitution der Derivate des Fluorans und Phthalophenons. Vom Phthalophenon, wofür Vf. die bekannte Struktur voraussetzt, leiten sich beim Eintritt von OH-Gruppen je nach deren p- oder o-Stellung verschiedenartige Abkömmlinge ab. In den gewöhnlichen Phthaleinen stehen die OH-Gruppen in p-Stellung, in den Fluoranderivv. in o-Stellung. In diesem Falle haben die OH-Gruppen auxochrome Eigenschaften. Diese Anschauung erhärtet Vf. durch Darst. eines neuen Farbstoffs. Zu 5 g in Eg. gebracht pulverisiertem Hydrochinonphthalein werden 3,5—4 g HNO_3 (D. 1,5) langsam unter Kühlung zutropfen gelassen. Nach 1 Stde. wird das Gemisch in k. W. gegossen. Der ausfallende apfelsinenfarbige Nd. wird abgesaugt, mit W. gewaschen u. aus Eg. umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die sich beim Schmelzen zers., von der Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9$. Diese Verb. ist



als 1,8-Dinitro-2,7-dioxyfluoran (I) anzusprechen. Es ist ein typ. Farbstoff für Wolle u. Seide. (Roczniki Chemji 3. 350—61. 1923.) PINCAS.

C. Bülow und E. King, Beiträge zur Kenntnis des Acetessiganilids. Einw. von SO_2Cl_2 in absol. Ä. auf Acetessiganilid in molekularen Mengen liefert α -Chloracetessiganilid (I), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl} = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Nadeln (aus A.)

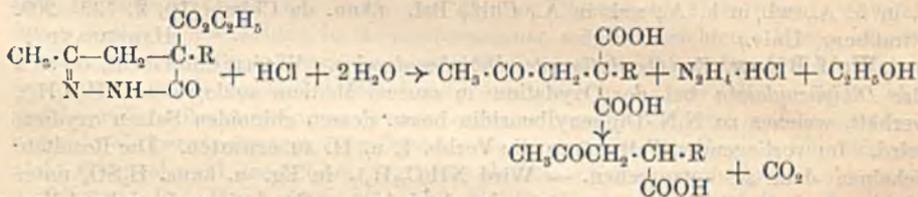
F. 137,5°, sl. in CH_4O , Chlf., Aceton, konz. H_2SO_4 , l. in A., Eg., Bzl., Lg., unl. in W., verd. Säuren, Laugen, konz. HCl u. HNO_3 . Die Konst. ist erwiesen durch B. des *1-Phenyl-3-methyl-4-(phenylazo)pyrazolons* vom F. 157° bei Kochen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$ in Eg. u. von Anilin bei Hydrolyse mit Säuren oder Alkalien. Mit 3 Moll. SO_2Cl_2 wurde α,α -Dichloracetessiganilid, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2$, erhalten, F. ca. 46 bis 47°, äußerst ll. in organ. Lösungsmm. außer Lg., bei Einleiten von Cl_2 bis zur Sättigung in die äth. Aufschwemmung von Acetessiganilid dagegen in kleiner Menge α,α -Dichloracetessig-p-chloranilid, F. 63—64°, neben im Anilinrest höher chlorierten Derivv. Die vollständige Aufspaltung von I zu Chloraceton, CO_2 u. Anilin gelang nicht mit W., erst mit HCl , 1 : 5 verd., bei 120—130°. Entsprechend den Verb. von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 775) wurde β -n-Butylamidocrotonsäureanilid, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ON}_2 = \text{CH}_3\text{-C}(\text{NH}\text{C}_4\text{H}_9) : \text{CH}\text{-CO}\text{-NH}\text{-C}_6\text{H}_5$, durch Lösen von 1 g Acetessiganilid u. 0,5 g n-Butylamin in sehr wenig A. hergestellt. Nadeln (aus verd. A.), F. 98°, bei Kochen mit W. leicht das angelagerte Amin abspaltend, durch verd. HCl völlig in dieses u. Acetessiganilid zerlegt. Zu analogen Verb., ohne daß Einw. auf das Cl stattfindet, gelangt man bei Behandlung des α -Chloracetessiganilids mit NH_3 oder aliph. Aminen, auch bei Anwendung von 2 Moll. dieser: α -Chlor- β -Amidocrotonsäureanilid, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl} = \text{CH}_3\text{-C}(\text{NH}_2) : \text{CCl}\text{-CO}\text{-NH}\text{-C}_6\text{H}_5$, schwach gelbrüne Krystalle (aus A.), F. 143°, l. in A., Eg., Bzl., Lg., Ä., auch in verd. HCl , worin aber bald Spaltung eintritt. — α -Chlor- β -methylamidocrotonsäureanilid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$, Nadeln (aus A.), F. 96,5°, l. in A., Eg., Bzl., Lg., mit HCl wie oben. — α -Chlor- β -n-butylamidocrotonsäureanilid, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl}$, Nadelchen, F. 65°, l. in A., Eg., Bzl., Lg. Diese Verb. zerfällt bei Aufbewahren schon von selbst, die beiden vorhergehenden sind dagegen selbst gegen Kochen mit W. beständig. — Bei Kochen mit Anilin in A. liefert dagegen α -Chloracetessiganilid eine beständige, Cl-freie Verb., α,β -Di(phenylamino)-crotonsäureanilid, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, Nadelchen (aus viel A.), F. 201—202°, wl. in A., Bzl., Lg., unl. in Ä., sl. in Eg. unter teilweiser Zers. — Entsprechend der Knorrschen Synthese von Chinolinderivv. wird auch dem α -Chloracetessiganilid durch H_2SO_4 1 H_2O entzogen unter B. von α -Oxy- β -chlor- γ -methylchinolin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONCl}$, Nadeln, F. 276°, l. in A., Eg., Pyridin, konz. Mineralsäuren, woraus durch W. fällbar, verd. Alkalien, wl. in Bzl. u. Lg. Das Cl ist hier sehr fest verankert, u. die CH_3 -Gruppe reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid (vgl. EIBNER u. LANGE, LIEBIGS Ann. 315. 303; C. 1901. I. 948) unter den dort angegebenen Bedingungen. — 2-Oxy-3-chlor-4-methyl-5(?)-nitrochinolin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, aus dem vorigen bei Kochen in konz. HNO_3 , Nadelchen (aus Eg.), F. >330°, l. in Eg., Nitrobenzol, Pyridin, wl. in A., Aceton, CH_4O , Bzl. u. Lg. Legg. in konz. H_2SO_4 , HCl u. KOH sind gelb. Die durch Ersatz des NO_2 durch Cl daraus erhältliche Verb. hatte F. ca. 295°.

Kuppelung von Diazoniumsalzen mit α -Chloracetessiganilid führte unter Abspaltung des $\text{CH}_3\text{-CO}$ zu Arylhydrazidchloriden der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}\text{-N} : \text{CCl}\text{-CO}\text{-NH}\text{-C}_6\text{H}_5$, fast alle mehr oder weniger stark gefärbt, in absol. reinem Zustande aber sehr wahrscheinlich farblos: α -Chlorglyoxylsäureanilid-(phenylhydrazon), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{Cl}$, gelbe Nadelchen, F. 161°, l. in A., Eg., Bzl., Ä., Aceton, Chlf., CH_4O , etwas schwerer l. in Lg., in konz. H_2SO_4 schwach gelbgrün l., gibt positive Bülowse Rk. u. mit HNO_3 in Eg. Diazospaltung. Einw. von NH_3 u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ führt unter Austausch des Cl zu Hydrazidinen, Einw. von Cl_2 zu Eintritt von 2 Cl-Atomen in 2,4-Stellung des Hydrazonrestes u. 1 Cl-Atom in 2-Stellung des Anilidrestes. — α -Amidoglyoxylsäureanilid-(phenylhydrazon), $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_4$, blaß gelbgrüne Nadeln (schwer erhältlich, da meist in Gallertform ausgeschieden), F. ca. 152—154°, sl. in A., Eg., Aceton, Pyridin, Nitrobenzol, schwerer l. in Lg. HCl -Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_4\text{Cl}$, F. ca. 213°, aber schon bei ca. 150° teilweise zers., an Luft rasch HCl verlierend, wirkt stark reduzierend auf Au- u. Ag-Salze. — α -Anilino-glyoxylsäure-

anilid-(phenylhydrizon), $C_{20}H_{18}ON_4$, fleischfarbene Nadelchen (aus A.), F. 171° , l. in A., Eg., Ä., Bzl., Lg., H_2SO_4 , HCl. — *α -Chlorglyoxylsäure-2-chloranilid-(2,4-dichlorphenylhydrizon)*, $C_{14}H_8ON_3Cl$, auf oben genanntem Wege weiße, durch Cl-Spaltung des Kuppelungsprod. von *Acetessig-2-chloranilid* u. *2,4-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid* (vgl. BÜLOW u. NEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3732; C. **1913**. I. 399) gelbe Fasern, F. $199,5^\circ$ (auch bei Mischprobe beider Modifikationen), l. in Bzl., Aceton, Pyridin, Nitrobenzol, weniger l. in Lg., wl. in A. u. Eg., l. in konz. H_2SO_4 , Bülow'sche Rk. negativ, liefert bei reduzierender Spaltung *2,4-Dichloranilin*. — *α -Chlorglyoxylsäureanilid-(o-tolyhydrizon)*, $C_{16}H_{14}ON_3Cl$, schwach gelbstichige Blättchen (aus A.), F. 115° , l. in A., Eg., Bzl., Lg., Ä., Bülow'sche Rk. positiv. — *α -Chlorglyoxylsäureanilid-(p-tolyhydrizon)*, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 175° , Löslichkeit usw. wie beim vorigen, in konz. H_2SO_4 schwach gelbbraun. — *α -Chlorglyoxylsäureanilid-(1,3,5-xylylhydrizon)*, $C_{16}H_{10}ON_3Cl$, ockergelbe Nadelchen (aus A.), F. $135,5^\circ$, l. in A., Eg., Ä., Lg., sl. in Bzl., in konz. H_2SO_4 rötlichgelb. — *α -Chlorglyoxylsäureanilid-(1,3,4-xylylhydrizon)*, gelbe Nadeln (aus A.), F. 138° , l. in A., Eg., Lg., sl. in Bzl., Ä., Aceton, Chlf., in konz. H_2SO_4 rotgelb. — *α -Chlorglyoxylsäureanilid-(phenylhydrizon-o-carbonsäure)*, $C_{16}H_{12}O_3N_3Cl$, gelbe Nadelchen (aus A.), F. $216-217^\circ$ (stürm. Zers.), l. in A., Eg., NaOH, H_2SO_4 (gelb), wl. in Bzl., Lg., Ä. — *α -Chlorglyoxylsäureanilid-(β -naphthylhydrizon)*, blaß braunrote Blättchen (aus A.), F. unsharp 183° , l. in A., Eg., Bzl., konz. H_2SO_4 (gelb), weniger l. in Ä. u. Lg. — *α -Chlorglyoxylsäureanilid-(α -naphthylhydrizon)*, in schlechter Ausbeute u. nicht ganz rein, hellgelbe Nadeln (aus Eg.), F. $189-191^\circ$, l. in Eg., Bzl., Lg., schwerer l. in A. u. Ä., in konz. H_2SO_4 tief dunkelrot l. (LIEBIGS Ann. **439**. 211—20. Tübingen, Univ.)

SPIEGEL.

H. Gault und T. Salomon, *Über eine neue Darstellungsmethode der α -Alkyl-lävulinsäuren*. Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1922**. III. 345. 1299. Nachzutragen ist: die Darst. der *α -Alkyl-lävulinsäuren* gelingt besser durch Hydrolyse der Pyridazinoncarbonsäureester nach unten stehendem Schema mittels w. konz. HCl, wobei sogleich unter CO_2 -Abspaltung die Lävulinsäuren entstehen, als durch CO_2 -Abspaltung aus den schwer in reinem Zustande zu erhaltenden Alkylacetonmalonsäuren bezw. ihren Estern.



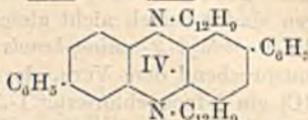
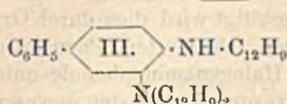
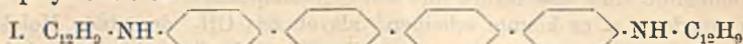
Phenylhydrizon des Acetonmalonsäurediäthylesters, aus sd. 50%ig. A. weiße, schnell ölig werdende Krystalle, F. 109° . — *Semicarbazon des Esters*, $C_{11}H_{16}O_5N_3$, aus A. weiße Krystalle, F. $128-129^\circ$. — Darst. eines Oxims, der $NaHSO_3$ -Verb. u. eines Lactons aus dem Ester gelingt nicht. — *Äthantetracarbonsäuretetraäthylester*, $C_{14}H_{22}O_8$, entsteht als Nebenprod. bei der Kondensation von Bromaceton + Na-Malonester, F. 76° . — *Semicarbazon des Äthylacetonmalonesters*, $C_{13}H_{24}O_5N_3$, aus Ä. + PAe. weiße Krystalle, F. $126-127^\circ$. — *Semicarbazon des Isobutylacetonmalonesters*, $C_{15}H_{27}O_5N_3$, aus verd. A., F. $128-129^\circ$. — Verss. zur Kondensation von Acetonmalonester mit Oxalester in Ggw. von C_2H_5ONa oder mit CH_2O führten nicht zu definierten Prodd. — *Semicarbazon der Acetonmalonsäure*, $C_7H_{11}O_5N_3$, aus A. weiße Krystalle, F. $176-178^\circ$ (Zers.). — *Äthylacetonmalonsäure*, $C_8H_{12}O_5$, aus Ä. + Bzl. weiße Blättchen, F. $122-123^\circ$ (Zers.); *Phenylhydrizon*, wurde bei 2 Verss. erhalten aus A. mit F. 160° u. $136-137^\circ$ (Zers.), beide sehr

unbeständig; *Semicarbazon*, $C_9H_{16}O_5N_3$, aus A. F. 176—177° (Zers.). — Beim Vers. zur Darst. vom *Isobutylacetylmalonsäure* durch Verseifen des entsprechenden Esters oder aus dem Ester der 3-Methyl-5-isobutyl-6-pyridazinon-5-carbonsäure wird stets ein Gemisch des sauren *Isobutylacetylmalonesters* u. der α -*Isobutyl-lävulinsäure* erhalten; bei einem Vers. wurde eine weiße Verb. mit F. 140° (Zers.) erhalten, deren Konst. nicht ermittelt werden konnte. *Saurer Ester der Isobutylacetylmalonsäure*, schwarzbraunes Öl; *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{20}O_4N_2$, aus A. mit W. gefällt, F. 131—132°. Beim Vers. zur Darst. des *Semicarbazons* wurde stets das *Semicarbazon der α -Isobutyl-lävulinsäure*, $C_{10}H_{16}O_5N_3$, erhalten. — Darst. eines Amids durch Einw. von NH_3 unter verschiedenen Bedingungen auf Acetylmalonester gelang nicht; mit $NH(C_2H_5)_2$ erfolgt ebenfalls keine Rk. — *Hydrazid der 3-Methyl-6-pyridazinon-5-carbonsäure*, $C_8H_{10}O_2N_4$, weiße Krystalle, F. 153°, ll. in W., l. in h. A., unl. in Ä. — *3,5-Dimethyl-6-pyridazinon-5-carbonsäureester*, $C_9H_{11}O_3N_2$, aus Chlf. weiße Krystalle, F. 43°, l. in W. u. A., wl. in Ä. — *5-Isobutyl-3-methyl-6-pyridazinon-5-carbonsäureester*, $C_{10}H_{16}O_5N_2$, weiße Krystalle, F. 80—81°, ll. in A. u. Chlf., h. Bzl., wl. in Ä., unl. in W. — *3,5-Dimethyl-6-pyridazinon-5-carbonsäure*, $C_7H_{10}O_5N_2$, weiß, F. 153—154° (Zers.). — *5-Äthyl-3-methyl-6-pyridazinon-5-carbonsäure*, $C_8H_{12}O_5N_2$, aus A. F. 137°. — *5-Isobutyl-3-methyl-6-pyridazinon-5-carbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_5N_2$, aus A. F. 122—124° (Zers.), weiße Krystalle. — *3-Methyl-6-pyridazinon*, $C_6H_8ON_2$, durch Kochen einer alkoh. oder wss. Lsg. von Methylpyridazinoncarbonsäure, ll. in W. u. Chlf., gelblich-weißes Prod., F. 92—93°. — *Lävulinsäure*, $C_6H_8O_5$, die Lsg. von Methylpyridazinoncarbonsäureester in überschüssiger konz. HCl bleibt 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen u. wird danach 3—4 Stdn. (bis zum Aufhören der CO_2 -Entw.) auf sd. Wasserbad erhitzt; weiße Krystalle, aus Ä. F. 31°, Kp_{15} 152 bis 154°; *Semicarbazon*, $C_6H_{11}O_5N_3$, aus A. F. 187°. — α -*Methyl-lävulinsäure*, $C_6H_{10}O_5$, aus Dimethylpyridazinoncarbonsäureester; hygroskop., farbloses Öl, Kp_{13} 144—145° unter leichter Zers.; *Semicarbazon*, $C_7H_{13}O_5N_3$, aus h. A. F. 189—190°. — α -*Äthyl-lävulinsäure*, $C_7H_{12}O_5$, aus Äthylmethylpyridazinoncarbonsäureester; gelblich-weißes Öl, Kp_{13} 151—152° (geringe Zers.), l. in A., W. u. Ä.; *Semicarbazon*, $C_8H_{15}O_5N_3$, F. 171—172°. — α -*Isobutyl-lävulinsäure*, $C_9H_{16}O_5$, gelbliches Öl, Kp_{30} 171—173° l. in A., Ä. u. W.; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}O_5N_3$, weiße Krystalle, F. 188—189° (Zers.), l. in h. A., wl. in k. A., unl. in Ä., Chlf., Bzl. (Ann. de Chimie [10] 2. 133—209. Straßburg, Univ.)

HABERLAND.

Wolf Bülow, *Zur Oxydation des Dibiphenylamins*. Vf. hat untersucht, ob sich das *Dibiphenylamin* bei der Oxydation in saurem Medium analog dem $NH(C_6H_5)_2$ verhält, welches zu N,N' -Diphenylbenzidin bzw. dessen chinoiden Salzen oxydiert wird. Im vorliegenden Fall wären die Verb. I. u. II. zu erwarten. Die Resultate scheinen dem zu entsprechen. — Wird $NH(C_{12}H_9)_2$ in Eg. u. konz. H_2SO_4 unter Kühlung mit $Na_2Cr_2O_7$ -Lsg. versetzt, das dunkelgrüne Gemisch nach einigen Min. mit Zn-Staub bis zur Entfärbung geschüttelt u. der gewaschene u. getrocknete Zn-Staub nacheinander mit k. u. w. Pyridin extrahiert, so werden 2 Verb. erhalten. Der w. Auszug gibt, mit A. gefüllt, das *Perazin IV.*, der k. Auszug eine Verb., die ident. ist mit dem von WIELAND u. SÜSZER (LEEBIGS Ann. 381. 217; C. 1911. II. 277) beschriebenen *o*-*Biphenylaminotribiphenylamin* (III.), d. h. dem Prod. der Semidinumlagerung des Tetrabiphenylhydrazins. Diese Auffassung der Verb. ist aber irrtümlich. Denn nach KEHRMANN u. MICEWICZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2641; C. 1912. II. 1538) werden Verb. vom Typus III. zu den entsprechenden Perazinen oxydiert. Die vorliegende Verb. liefert jedoch bei der Oxydation nicht IV., sondern wieder das dunkelgrüne Prod. (vgl. oben). Diesem benzidinartigen Verh. würden die Formeln I. für das Red.-Prod., u. II. für das grüne Oxydationsprod. gerecht werden. — Zur Erklärung des Rk.-Verlaufes kann Tetrabiphenylhydrazin nicht als Zwischenprod. angenommen werden, denn, wie besondere Verss. zeigten, läßt es

sich zu keinem der obigen Prodd. oxydieren, auch ist es bei der Temp. des obigen Vers. (ca. 20°) kaum dissoziiert. Vf. ist daher der Ansicht, daß sich die primär gebildeten Radikale nicht zum Hydrazin, sondern teils zum Benzidin, teils zum Semidin polymerisieren.



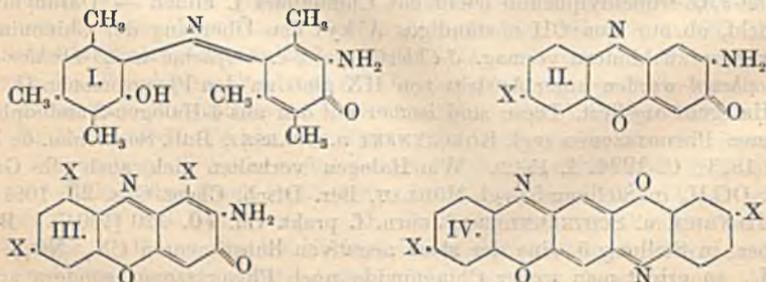
Verb. $C_{48}H_{36}N_2$ (I). Nadeln aus Xylol, F. 276°, wl. bis unl. außer in Pyridin. H_2SO_4 -Lsg. blau, mit $NaNO_2$ Umschlag nach Dunkelgrün. Wird von $NaNO_2$ in Eg. nicht nitrosiert, sondern oxydiert. Nicht acetylierbar. — Dagegen ließ sich leicht das *Monoacetyldiphenylbenzidin*, $C_{26}H_{22}ON_2$, darstellen. Aus Xylol, F. 267°. — *Biphenoperazin* (IV.) Dunkelgelbe Nadeln aus Xylol (grüne Fluorescenz), schm. noch nicht bei 345° (nach WIELAND u. SÜSZER F. 325—330°?), swl. oder unl. H_2SO_4 -Lsg. blau, mit $NaNO_2$ Umschlag nach Violett. Lsg. in sd. Eg. rotviolett. — Bei der Darst. des $NH(C_{12}H_9)_2$ nach WIELAND u. SÜSZER ohne Acetylierung des $C_{12}H_9NH_2$ bildet sich neben jenem *Tribiphenylamin*, $C_{36}H_{27}N$. Trennung durch h. Aceton. Aus Bzl. F. 261—262°. H_2SO_4 -Lsg. grün, Entfärbung durch $NaNO_2$. Die Bzl.-Lsg. fluoresciert. — Verb. $C_{38}H_{27}N$, $SbCl_5$. Aus den Komponenten in Chlf.-Bzl. (3 : 1) bei -15° . Fällung des Filtrats mit Bzl. Stahlblau glänzende Prismen, zerrieben dunkelgrünes Pulver, F. 130—131° (Zers.). Lsg. in Chlf. dunkelgrün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1431—34. Freiburg i. Br., Univ.) LINDENBAUM.

K. v. Auwers, *Über die Bildung von Chinonimiden und Phenoxazonen aus o-Aminophenolen*. (Nach Verss. von E. Mürbe †, K. Saurwein, G. Deines und J. Schornstein.) v. AUWERS, BORSCHÉ u. WELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1291; C. 1921. III. 414) fanden, daß die Oxydation einiger 2-Aminophenole mit CH_3 in Stellung 5 auf der Stufe der *dimeren Chinonimide* Halt macht, obwohl deren weitere Umwandlung in *Aminophenoxazone* möglich erschien. Ferner wurde am Beispiel des *p*-Brom-*o*-amino-*s*-*m*-xylenols festgestellt, daß sich unter Umständen auch dann ein Chinonimid bilden kann, wenn sich in *p* zum OH ein leicht abspaltbarer Substituent befindet. Wie zu erwarten war, verhält sich *p*-Chlor-*o*-amino-*s*-*m*-xylenol ebenso, dagegen ist *p*-Cyan-*o*-amino-*s*-*m*-xylenol zur B. eines Chinonimids nicht fähig, obwohl das CN bei einer ganz ähnlichen Versuchsreihe (vgl. v. AUWERS u. RÖHRIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 988 [1897]) herausgeworfen worden war. Nicht abspaltbar ist, wie vorauszusehen, ein Alkyl, z. B. im *o*-Amino*hemellithenol* (2-Amino-3,4,5-trimethylphenol), wogegen das isomere *o*-Amino*isopseudocumenol* (2-Amino-3,5,6-trimethylphenol) leicht das Chinonimid I. bildet. — Daraufhin wird untersucht, ob nur zum OH *m*-ständiges Alkyl den Übergang der Chinonimide in Phenoxazone zu hindern vermag. 5-Chlor(Brom)-2-aminophenol u. 3,5-Dichlor-(brom)-2-aminophenol werden unter Austritt von HX glatt zu den Phenoxazonen II. u. III. (X = Halogen) oxydiert. Diese sind isomer mit den aus 4-Halogen-2-aminophenolen erhaltenen Phenoxazonen (vgl. KORCZYNSKI u. OBARSKI, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1823; C. 1924. I. 1542). Wie Halogen verhalten sich auch die Gruppen NR_2 u. OC_2H_5 in Stellung 5 (vgl. MÖHLAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1061 [1892] sowie HENRICH u. SCHIERENBERG, Journ. f. prakt. Ch. 70. 329 [1904]). Befindet sich aber in Stellung 5 eine der stark negativen Substituenten CN, NO_2 , CO_2H , CO_2CH_3 , so erhält man weder Chinonimide noch Phenoxazone, sondern amorphe

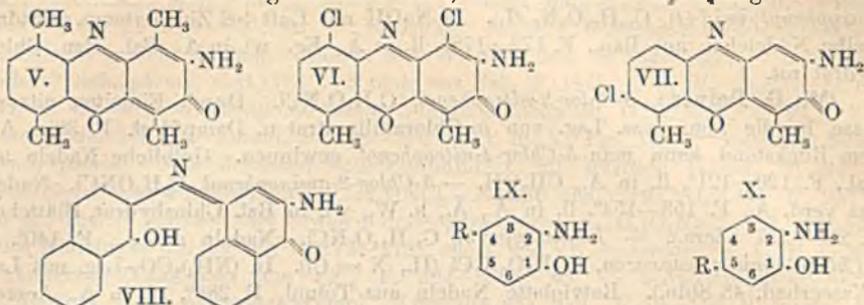
dunkle, undefinierte Prodd. Nur bei der *p*-Amino-*m*-oxybenzoesäure wurde die B. von Triphendioxazindicarbonsäure (vgl. IV.) wenigstens an ihren Eigenschaften festgestellt.

Chinonimide sind also bisher nur aus *o*-Aminophenolen mit CH_3 in Stellung 5 erhalten worden, u. es könnte scheinen, als ob das CH_3 der einen Molekülhälfte vom OH der anderen angezogen u. so der Ringschluß verhindert wird. Dann müßte aber das gleiche Verh. bei einem CH_3 in Stellung 3 angetroffen werden, was nicht zutrifft. Denn *o*-Amino-*p*-xylenol liefert glatt das Phenoxazon V. Die beiden *m*-Stellungen sind demnach nicht gleichwertig. Bestätigt wird dies durch Oxydation des 3-Chlor-6-methyl-2-aminophenols zum 2-fach chlorierten Phenoxazon VI., während entsprechend dem Verh. der bisherigen Halogenaminophenole unter Austritt von HCl ein 1-fach chloriertes 1-Aminophenoxazon zu erwarten gewesen wäre. — Wesentlich für die B. eines Phenoxazons ist also ein abspaltbares Element oder Radikal in *p* zum NH_2 , das zugleich die B. eines primären Chinonimids nicht verhindert. Folgende Regeln lassen sich ableiten: 1. Ein Phenol der Konst. IX. wird zu einem 3-Aminophenoxazon oxydiert bei $\text{R} = \text{H}$ oder Halogen, bleibt unverändert oder wird anders umgewandelt bei $\text{R} = \text{CH}_3$. Noch ungewiß ist das Verh. bei $\text{R} =$ negative Gruppe, da das CN in dem bisher einzigen Fall durch die benachbarten Gruppen in seiner Beweglichkeit gehemmt sein kann. 2. Ein Phenol der Konst. X. wird zu einem 3-Aminophenoxazon oxydiert bei $\text{R} = \text{H}$, Halogen, OR, NR_2 , dagegen zu einem Chinonimid bei $\text{R} = \text{CH}_3$ u. wird anders umgewandelt bei $\text{R} = \text{NO}_2$, CN, CO_2H , CO_2CH_3 . 3. Indifferente oder schwach negative Substituenten in 3 oder 6 sind ohne Einfluß. — Daß sich der Verlauf der Rk. aus diesen Regeln voraussagen läßt, geht z. B. aus der Oxydation des 6-Methyl-5-chlor-2-aminophenols zu VII. hervor, wie es Regel 2 fordert. Auch zur Ermittlung der Konst. bisher zweifelhafter Verbb. sind die Regeln wertvoll, wofür Beispiele angegeben werden. Das Oxydationsprod. des 2-Amino-1-naphthols, von LIEBERMANN u. JACOBSON (LIEBIGS ANN. 211. 55 [1882]) als monomol. Chinonimid aufgefaßt, ist wahrscheinlich das dimere Chinonimid VIII., da es mit Semicarbazid eine alkalilösliche Verb. liefert. — Ein abweichendes Verh. wurde bisher aufgefunden für *o,o*-Diamino-*s. m*-xylenol u. *p*-Brom-*o*-amino-*p*-xylenol, die sich nicht im Sinne der Regeln oxydieren lassen. — Unverständlich bleibt ferner, weshalb ein Hindernis gegen die B. von 1-Aminophenoxazonen besteht.

Zur Unterscheidung der Chinonimide u. Phenoxazone ist zu bemerken: Letztere sind meist tiefer gefärbt, schm. höher u. sind wl. Die Lsgg. in konz. H_2SO_4 sind bei ersteren orangerot, beim Verd. mit W. gelb ohne Fällung, bei letzteren malvenfarbig, beim Verd. kirschrot mit Fällung wegen geringerer Basizität. Erstere werden durch h. Säuren zu den Aminophenolen zurückgespalten, letztere nicht. Erstere geben Diacetyl-, letztere nur Monoacetylverb. Erstere liefern mit Semicarbazid alkalilösliche Verbb., wahrscheinlich Azocarbonamide von Diphenylaminen, letztere nicht, verbinden sich jedoch mit Aldehyden u. *o*-Aminophenolen zu Benzyliden-



derivv. u. Triphendioxazinen, während die Prodd. ersterer mit diesen Agenzien ungewisser Natur sind. Triphendioxazine bilden sich manchmal schon bei der Oxidation der Aminophenole als Nebenprodd., z. B. IV. ($X = \text{Br}$) aus 5-Brom-2-aminophenol. Sie sind swl. u. geben eine blaue, mit W. fällbare H_2SO_4 -Lsg.



(Mit E. Mürbe und K. Saurwein.) *p*-Chlor-*s. m.*-xylenol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}$. Aus Xylenol in Eg. mit 1 Mol. Cl unter Kühlung. Prismen aus Bzn., F. 114—115°, Kp. 246°, ll. — 1,3-Dimethyl-2,4,4,6 oder 2,2,4,6-tetrachlorcyclohexadien-(2,6 oder 3,6)-on-(5), $\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}_4$. Durch Chlorieren bis zur Sättigung bei 35°. Krystalle aus Eg. oder CCl_4 , F. 106—107°, meist l. Wird von w. NaOH zers. — *p*-Chlor-*s. m.*-xylenolmethyläther, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OCl}$. Krystalle, F. 22,5—23,5°, Kp.₁₄ 117°, ll. — *p*-Chlor-*o*-aceto-*s. m.*-xylenolmethyläther, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$. Mit CH_3COCl u. AlCl_3 in CS_2 . Prismen aus verd. CH_3OH , F. 76—77°, ll. — Oxim, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Nadeln u. Tafeln aus A. oder CCl_4 , F. 134—135°, wl. in Bzl. u. NaOH. — *p*-Chlor-*o*-aceto-*s. m.*-xylenol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Aus dem Methyläther mit AlCl_3 bei 140—150° (6 Stdn.). Nadeln aus PAe., F. 106 bis 109°, ll. — Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Blättchen aus verd. A., F. 138,5°, wl. in Chlf., Bzl. — *p*-Chlor-*o*-amino-*s. m.*-xylenol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONCl}$. Aus dem Oxim mit sd. HCl 1 : 1 u. Fällen mit Na_2SO_3 (auch in den folgenden Fällen). Blättchen aus Bzl., F. 148 bis 149°, ll. in A., Ä., wl. in Bzl. Färbt sich an der Luft gelb. — *o*-Nitro-*p*-chlor-*s. m.*-xylenol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$. Aus Chlorxylenol in Eg. mit 1 Mol. HNO_3 1 : 2. Eigelbe Kryställchen aus verd. A., F. 87—89°, ll. Wird von SnCl_2 u. HCl + A. (auch in den folgenden Fällen) zu obigem Chloraminoxylenol reduziert. — 3,5-Dimethyl-2-aminobenzochinon-(1,4)-[2,4'-dimethyl-3'-chlor-6'-oxyphenyl]-imid-(4), $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus Chloraminoxylenol in 4%ig. NaOH mit O bei 60° (2 Tage) oder besser mit H_2O_2 u. Luft in h. W. (ca. 1 Stde.). Braunrote Prismen u. Täfelchen aus Bzl., F. 188—189°, zl. in A., sonst ähnlich dem analogen Br-Deriv. (l. e.). — *p*-Cyan-*s. m.*-xylenol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$. 1,3-Dimethyl-5-oxy-2-benzaldoxim wird mit Acetanhydrid u. Na-Acetat gekoclit u. die Acetylverb. (Nadeln aus W., F. 56,5—57,5°) mit alkoh. NaOH verseift. Nadeln aus Bzl., F. 174—175°, ll. in A., Eg., wl. in Bzl., Bzn. — *o*-Nitroverb., $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$. Mit 1 Mol. HNO_3 (D. 1,4) in Eg. (Wasserbad). Hellgelbe Nadeln aus Bzn., F. 136,5—137,5°, meist ll. Reizt zum Niesen. — *p*-Cyan-*o*-amino-*s. m.*-xylenol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2$. Nadelchen, F. 165—166°, ll. in A., zl. in Bzl., wl. in Bzn., sll. schon in NH_3 . — *o*-Acetohemellithenol, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus Hemellithenolmethyläther (gelbliches Öl, Kp. 220,5°), CH_3COCl u. AlCl_3 in CS_2 . Prismen aus Bzn., F. 83,5—84,5°, ll. — Oxim, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Nadelchen aus Bzl., F. 147°, ll. in A., Ä., wl. in Bzl. — *o*-Aminohemellithenol, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$. Wird zur Trennung von der gleichzeitig gebildeten Anhydrobase (folgende Verb.) mit Dampf übergetrieben. Silberglänzende Blätter aus Bzl., F. 164—165°, wl. in Bzl., Bzn. Färbt sich an der Luft gelb. — 2,4,5,6-Tetramethylbenzoxazol. Nadelchen aus PAe., F. 70 bis 71°. Schwache Base. — *o*-Nitrohemellithenol, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Damit sich kein Chinitrol bildet (vgl. v. AUWERS u. SAURWEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2385; C. 1922. III. 1258), versetzt man Hemellithenol in Eg. unter Kühlung rasch mit

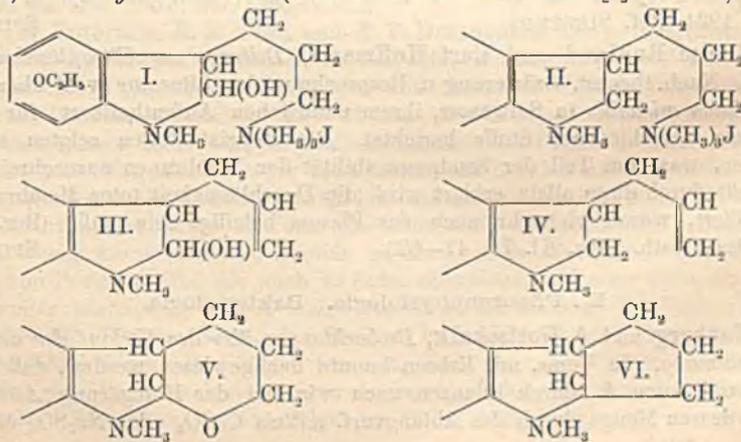
HNO_3 (D. 1,4), neutralisiert sofort mit Alkali u. leitet Dampf ein. Gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 96—98°, ll. Wird zu obigem Amin reduziert. — *o*-Aminoisopseudocumenol, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$. Aus *o*-Nitroisopseudocumenol (l. c.). Blättchen aus Bzl., F. 157—158°, zl. — *3,5,6*-Trimethyl-2-aminobenzochinon-(1,4)-[2,4',5'-trimethyl-6-oxyphenyl]-imid-(4), $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.). In NaOH mit Luft bei Zimmertemp. (2 Stdn.). Gelbe Nadelchen aus Bzn., F. 177—178°, ll. in Ä., Eg., wl. in A., Bzl., Bzn. Chlorhydrat rot.

(Mit G. Deines.) *5*-Chlor-2-nitrophenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$. Durch Einleiten nitroser Gase in die konz. wss. Lsg. von *m*-Chloranilininitrat u. Dampfdest. F. 39°. Aus dem Rückstand kann man *5*-Chlor-4-nitrophenol gewinnen. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 120—121°, ll. in A., CH_3OH . — *5*-Chlor-2-aminophenol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{ONCl}$. Nadeln aus verd. A., F. 153—154°, ll. in A., Ä., h. W., wl. in Bzl. Chlorhydrat, Blättchen, F. 226—227° (Zers.). — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$. Nadeln aus A., F. 140°. — *7*-Chlor-3-aminophenoxazon, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (II., X = Cl). In $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. mit Luft (Wasserbad, 48 Stdn.). Rotviolette Nadeln aus Toluol, F. 288°, zl. in A., Aceton, wl. in Ä., Bzl., Toluol. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$. Aus Eg. oder Bzl., orange-gelb, F. 325°. — *o*-Oxybenzylidenverb. (?), $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$. Mit Salicylaldehyd bei 175°. Fast schwarze, metallglänzende Nadelchen, F. 315—317°, l. in h. Nitrobenzol. Fällt aus der blauen H_2SO_4 -Lsg. in rostroten Flocken aus. — *2,6*-Dichlortriphenedioxazin, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ (IV., X = Cl). Mit *5*-Chlor-2-aminophenolchlorhydrat bei 150—180°. Weinrote Krystalle durch Sublimation bei über 360°. — *5*-Brom-2-nitrophenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NBr}$. Krystalle aus Bzn., F. 41,5—42,5°, ll. — *5*-Brom-4-nitrophenol. Gelbliche Nadelchen aus Bzl., F. 129—130°, ll. — *5*-Brom-2-aminophenol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{ONBr}$. Rosafarbige Nadeln aus verd. A., F. 146—147°, sonst wie die Cl-Verb. — *7*-Brom-3-aminophenoxazon, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (II., X = Br). Trennung von IV. mit sd. Toluol. Dunkelrote Kryställchen, F. 285—286°. — *2,6*-Dibromtriphenedioxazin, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (IV., X = Br). Wie die Cl-Verb. — *2*-Aceto-3,5-dichlorphenol, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$. Aus Dichlorphenolmethyläther (für Dichlorphenol wird eine verbesserte Darst. angegeben), CH_3COCl u. AlCl_3 in CS_2 . Nadelchen aus verd. CH_3OH , F. 49—50°, ll. — *Oxim*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$. Nadelchen aus verd. CH_3OH , F. 140—141°. — *4*-Aceto-3,5-dichlorphenol, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$. Bildet sich als Nebenprod. Kp.₁₄ 197°. Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 117—119°, kaum l. in Lg. — Verss., diese Acetoverbb. aus *Dichlorphenylacetat* (Kp.₉ 125°) u. AlCl_3 zu gewinnen, lieferten schlechte Ausbeuten. — *3,5*-Dichlor-2-aminophenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONCl}_2$. Aus obigem Oxim. Nadeln aus Bzl., F. 132—133°. — Nebenprod.: *2*-Methyl-4,6-dichlorbenzoxazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}_2$. Platten aus Ä., F. 50—51°, ll. in A., Bzl. — *4,5,7*-Trichlor-3-aminophenoxazon, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$ (III., X = Cl). Aus Bzl., F. 286—287°, zl. in A., wl. in Bzl., Toluol. — *2*-Aceto-3,5-dibromphenol, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$. Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 96—97°, ll. — *Oxim*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NBr}_2$. Aus verd. A. oder Bzl., F. 139—140°. — *4*-Aceto-3,5-dibromphenol, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$. Blättchen aus verd. CH_3OH , F. 141—142°. — *3,5*-Dibrom-2-aminophenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONBr}_2$. Nadelchen aus verd. SO_2 -Lsg., F. 142—143°, ll. — *2*-Methyl-4,6-dibrombenzoxazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONBr}_2$. Blättchen aus verd. CH_3OH , F. 100—102°, ll. — *4,5,7*-Tribrom-3-aminophenoxazon, $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$ (III., X = Br). Weinrote Krystalle, F. 305—306°.

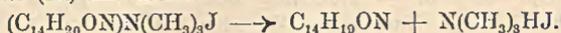
(Mit J. Schornstein.) *3*-Oxy-4-nitrobenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$. Hellgelbe Nadelchen aus Chlf., F. 161°, ll. in A., zl. in Chlf., Bzl., swl. in Bzn. — *5*-Cyan-2-nitrophenylacetat, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$. Aus dem vorigen mit sd. Acetanhydrid. Blättchen aus A., F. 107°, wl. in PAe. — *5*-Cyan-2-nitrophenol, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$. Bräunliche Nadelchen aus verd. A., F. 121°, ll. außer in PAe. — *5*-Cyan-2-aminophenol, $\text{C}_7\text{H}_6\text{ON}_2$. Mit Al-Amalgam in A. Hellgelbe Blättchen aus W., F. 149—150°, ll. in A., zl. in W., wl. in Bzl., Bzn. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Nadelchen aus A., F. 165—166°. — *5*-Nitro-2-aminophenol. Aus *p*-Nitrodiazobenzolimid mit einem Gemisch von 2 Vol. konz. H_2SO_4 u. 1 Vol. W. (60—70°, 1—2 Tage). Aus W., F. 201—202°. —

N-Benzoylverb., $C_{15}H_{10}O_4N_2$. Nadelchen aus A., F. 266—267°. — *6*-Methyl-3-chlorphenol, C_7H_7OCl . Durch Diazotieren u. Verkochen von Chlor-*o*-toluidinsulfat. Nadeln aus PAe., F. 73—74°, ll. — *6*-Methyl-3-chlor-2-nitrophenol, $C_7H_6O_3NCl$. Mit rauchender HNO_3 in Eg. bei 5°; mit Dampf übertreiben. Goldgelbe Prismen aus PAe., F. 54,5—55°, ll. — Nebenher entsteht *6*-Methyl-3-chlor-4-nitrophenol, $C_7H_6O_4NCl$, nicht flüchtig. Nadeln aus W. oder Bzl., F. 144—145°. — *6*-Methyl-3-chlor-2-aminophenol, C_7H_7ONCl . Nadeln aus Bzl., F. 151°, zl. in A., weniger in Bzl., wl. in W. — *1,8*-Dimethyl-4,5-dichlor-3-aminophenoxazon, $C_{11}H_{10}O_2N_2Cl_2$ (VI). Blutrote Nadelchen aus Toluol, F. 308—309°, swl. in A., Eg., Bzl. — *6*-Methyl-5-chlor-2-nitrophenol. Aus 2-Methyl-3-chloranilinnitrat mit nitrosen Gasen. F. 64°. — *6*-Methyl-5-chlor-2-aminophenol, C_7H_7ONCl . Nadeln aus verd. SO_2 -Lsg., F. 102°, ll. in A., Bzl. — *1,8*-Dimethyl-7-chlor-3-aminophenoxazon, $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$ (VII). Dunkelrote Nadelchen aus Toluol, F. 278—279°, sonst wie VI. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_{13}O_3N_2Cl$. Orangerote Nadelchen aus Eg., F. 304—305°, wl. — *o*-Nitro-*p*-xylenylbenzoat, $C_{15}H_{13}O_4N$. Aus *o*-Nitro-*p*-xylenol. Krystalle aus Bzn., F. 79—80°, ll. in Eg., Bzl., wl. in A., Bzn. Gibt mit Sn u. alkoh. HCl 2-Phenyl-4,7-dimethylbenzoxazol, Nadelchen aus verd. A., F. 75°, ll. (Konst.-Beweis). — *o*-Amino-*p*-xylenol, $C_8H_{11}ON$. Aus der Nitroverb. Blättchen aus Bzl., F. 149—150°, ll. in A., zl. in Chlf., wl. in W., Bzl. — *N*-Benzoylverb., $C_{16}H_{15}O_3N$. Nadelchen aus Bzl., F. 210—211°. — *O,N*-Dibenzoylverb., $C_{22}H_{19}O_3N$. Nadeln aus Bzl., F. 178—179°. — *1,4,5,8*-Tetramethyl-3-aminophenoxazon, $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (V). Dunkelbronzerote Nadeln aus Bzl., F. 275—286°, swl. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{18}O_3N_2$. Rote Kryställchen aus Acetanhydrid + Eg., F. 228 bis 229°, ll. in Chlf., zl. in Bzl., wl. in A. — *p*-Brom-*o*-nitro-*p*-xylenol, $C_8H_8O_3NBr$. Aus *p*-Brom-*p*-xylenol mit rauchender HNO_3 in Eg. Nadelchen aus Bzn., F. 102 bis 103°, ll. — *p*-Brom-*o*-amino-*p*-xylenol, $C_8H_{10}ONBr$. Blättchen aus Bzl., F. 135,5 bis 136°, wl. in PAe. — *O,N*-Dibenzoylverb., $C_{22}H_{18}O_3NBr$. Nadelchen aus A., F. 217—218°. — *o,o*-Diaceto-*s*-*m*-xylenol, aus Xylenol, CH_3COCl u. $AlCl_3$ in CS_2 . Aus CH_3OH , F. 109—110°. — *Dioxim*. Aus Bzl., F. 173—174°. — *o,o*-Diamino-*s*-*m*-xylenol, $C_8H_{12}ON_2$. Blättchen aus W. oder Toluol, F. 179—180°, ll. in A., zl. in Chlf., h. W., wl. in Toluol. — 2-Aminonaphthochinon-(1,4)-[1'-oxy-2'-naphthyl]-imid-(4) (VIII). Aus Aminonaphthol mit NH_3 u. Luft. Violett, nicht analysenrein, offenbar sehr zersetzlich. H_2SO_4 -Lsg. dunkelblau. — *Semicarbazon*, $C_{21}H_{17}O_2N_5$ (?). Dunkelbraun, ohne scharfen F., ll. in A., Eg., wl. in A., Bzl., l. in NaOH. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 18. Heft 2. 1—45. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

Max und Michel Polonovski, *Abbau der Hydroderivate des Eserins*. (Vgl. S. 1593.) Das *Hydroetheserolen* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 970; C. 1923.



III. 1228) ist zwar neutral gegen Lackmus, aber viel basischer als *Etheserolen* u. gibt ein gut krystallisiertes Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}ON, HCl$, Blättchen aus A., F. 177°, wl. in Aceton. Die aus demselben regenerierte Base zeigte $\alpha_D = +3^\circ$ in A., $+35^\circ$ in PAe., -31° in verd. HCl. Sie bildet sich auch beim Abbau des *Hydroeseretholmethinjodmethylats* (II.) mit KOH:



Da nun Etheserolen durch Abbau des *Eseretholmethinjodmethylats* (I.) erhalten wurde (l. c.), so würden dem Etheserolen u. Hydroetheserolen die Formeln III. u. IV. zuzuschreiben sein, d. h. die Red. von III. zu IV. (l. c.) würde wie in der ganzen Eserinreihe (vgl. S. 663) im Ersatz des OH durch H bestehen. Mit diesen Formeln steht allerdings nicht im Einklang, daß III. erstens weder ein Alkoholat noch ein Na-Salz bildet u. zweitens bei der Hydrierung ($+ Pd$) nur 2H unter Übergang in IV. verbraucht. Daher werden die Formeln V. u. VI. statt III. u. IV. in Erwägung gezogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 178—81.) LINDENB.

E. Biochemie.

L. A. Herrera, *Über die Nachahmung des faserigen und zellulären Gewebes mit Pottasche, Kieselsäure und Alkohol*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. 101; C. 1924. I. 2711.) Fügt man zu einer Mischung aus 50 g absol. A., 1 g kaust. Pottasche u. 1 g Milch Kieselsäuregel, das man aus K-Silicat durch A. erhalten hat, u. gießt man dann nach einiger Zeit die Lsg. über eine Glasplatte, die man darauf schnell erhitzt, so bilden sich auf ihr mkr. Zellstrukturen, die bei Anwendung einer frischen Lsg. faserig erscheinen mit zahlreichen Ausläufern u. Dendriten, bei Anwendung einer älteren Lsg. dagegen parenchymat. mit konzentr. Einschlüssen. Damit die Bilder nicht zerfließen, ist gleich nach dem Erhitzen eine zweite Glasplatte über die erste zu legen u. am Rande mit ihr zu verkleben. Auch Nervenzellen können auf ähnliche Weise mittels Chinatusche imitiert werden. — Vf. erinnert schließlich daran, daß die Asche von Hirnabschnitten Si neben K_2CO_3 enthält. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 510—12.) DEHN.

Matilda Moldenhauer Brooks, *Studien über die Permeabilität lebender und toter Zellen*. I. *Neue quantitative Beobachtungen über den Eintritt von Säuren in lebende und tote Zellen*. II. *Beobachtungen über den Eintritt von Alkalidicarbonaten in lebende und tote Zellen*. Ausführliche Darst. der früher (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 384; C. 1924. I. 2150) in großen Zügen berichteten Unterss. (Public health reports 38. 1449—70. 1470—77. 1923; Ber. ges. Physiol. 26. 245 bis 247. 1924. Ref. SIEBERT.) SPIEGEL.

Wilhelm Ruhland und Curt Hoffmann, *Beiträge zur Ultrafiltertheorie des Plasmas*. Nach. theoret. Erörterung u. Besprechung der Literatur wird über Verss. an *Beggiatoa mirabilis* in Solwasser, ihrem natürlichen Aufenthaltsort, für sich u. bei Zusatz verschiedener Stoffe berichtet. Die Beggiatoafäden zeigten sich als Ultrafilter, was zum Teil der Semipermeabilität der Membranen zuzuschreiben ist, aber nicht durch diese allein erklärt wird (die Durchlässigkeit toter Membranen ist weit größer), woran vielmehr auch das Plasma beteiligt sein muß. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 76. 47—62.) SPIEGEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

C. Neuberg und A. Gottschalk, *Beobachtungen über den Verlauf der anaeroben Pflanzenatmung*. In Verss. mit Erbsen konnte nachgewiesen werden, daß bei der anaeroben B. von A. durch Pflanzensamen wie bei der Hefegärung *Acetaldehyd* auftritt, dessen Menge durch das Abfangverf. mittels $CaSO_3$ oder Na_2SO_3 erheblich

gesteigert werden konnte. (Biochem. Ztschr. 151. 167—68. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therap. u. Biochem.) SPIEGEL.

R. A. Brink, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Entwicklung von Pollenkörnern*. Vf. läßt verschiedene verd. Salzlsgg. auf Erbsen u. Pollen von *Nicotiana* einwirken u. beobachtet deren Keimen u. Längenwachstum. NaCl , KCl , LiCl wirken in Konz. von 0,01—0,0066 m als Gift u. vermögen jede Keimwrkg aufzuheben. Bei 0,001 m vermögen NaCl u. KCl das Längenwachstum noch auf die Hälfte, bei 0,0002 m um 15% herabzusetzen. KCl scheint eine Kleinigkeit weniger giftig zu sein als NaCl . BaCl_2 u. MgCl_2 wirken auf Erbsen etwa 15mal giftiger als NaCl . Dagegen vermag CaCl_2 in gewisser Konz. die Keimung zu begünstigen. Bei 0,01 m nahm das Längenwachstum um 50% zu. Ähnlich, jedoch in anderen Grenzen, verhalten sich $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. CaSO_4 . Anders verhalten sich die Erdalkalisalze gegen *Nicotiana*-Pollen. Auf diese wirkte CaCl_2 stark giftig, dagegen MgCl_2 in 0,002 m Lsgg. klimfördernd. Durch Zusatz von CaCl_2 zu NaCl oder KCl -Lsgg. wird die vergiftende Wrkg. des Alkalisalzes bei Erbsen aufgehoben. Verss. in wechsellnder $[\text{H}^+]$ von $\text{pH} = 4 - 10$ zeigten ein rundes Maximum der Keimung bei $\text{pH} = 7$ u. ein spitzes Maximum des Längenwachstums bei $\text{pH} = 6$. Für $\text{pH} < 4$ tritt keine Keimung mehr ein. (Journ. Gen. Physiol. 6. 677—82. Univ. of Wisconsin.) BECKER.

Stanislaw Sierakowski, *Über Veränderungen der Wasserstoffionenkonzentration in den Bakterienkulturen und ihren Entstehungsmechanismus*. Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Unterss. sind bereits in früheren Mitteilungen (vgl. C. r. soc. de biologie 89. 1371; C. 1924. I. 1548 u. S. 482) wiedergegeben. Es wird der Schluß gezogen, daß die Regulierung der $[\text{H}^+]$ durch Bindung bzw. Ausscheidung von CO_2 erfolgt, also prinzipiell ebenso wie diejenige im Blute des Menschen u. der höheren Tiere verläuft. In älteren Kulturen, wo das Absterben der Bakterien beginnt, hört die B. von CO_2 auf, was Alkalisierung des Nährbodens zur Folge hat, sowohl in sauren als auch in alkal. Kulturen. Das Absterben der Bakterien bewirkt also die Alkalisierung. (Vgl. auch SIERAKOWSKI u. MILEJKOWSKA, S. 71.) (Biochem. Ztschr. 151. 15—26. Warschau, Staat. Inst. f. Hyg.) SPIEGEL.

G. A. Wyon und J. W. McLeod, *Vorläufige Mitteilung über Behinderung von Bakterienwachstum durch Aminosäuren*. In relativ niedrigen Konz., zwischen 0,2 u. 2% wirken Aminosäuren, besonders *Histidin*, *Tyrosin*, *Tryptophan*, *Phenylalanin* u. *Cystin*, oft wachstumshemmend. Manche Bakterien, besonders einige Darmbakterien, sind gegen diesen Einfluß unempfindlich. *Polypeptide* wirken im allgemeinen nur wachstumsfördernd. (Journ. of Hyg. 21. 376—85. 1923; Ber. ges. Physiol. 26. 306. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

W. H. Peterson, E. B. Fred und B. P. Domogalla, *Die proteolytische Wirkung von Bacillus granulobacter pectinovorum und seine Wirkung auf die Wasserstoffionenkonzentration*. 5%ig. Aufschlämmungen von *Maismehl* wurden mit Kulturen des genannten *Bacillus* versetzt u. nach 12-, 24-, 48- u. 96-std. Einw. analysiert bzgl. der verschiedenen N-Verbb.; Ergebnisse tabellar. im Original. Der am Anfange des Vers. pro 100 g Mehl 210 mg hohe Gehalt an l. N ist nach 96 Stdn. auf etwa 1000 mg gestiegen; in 24 Stdn. beträgt die Zunahme etwa 200 mg. Die Zunahme des l. N erfolgt zunächst in Form von Protein-N; während der ersten 24 Stdn. werden wenig Aminosäuren u. Peptide gebildet, nach dieser Zeit überwiegt ihre B. die von Proteinverbb.. die nach 48 Stdn. abnehmen, während die erstgenannten noch weiter ansteigen. $\text{NH}_3\text{-N}$ steigt von Null am Anfang des Vers. auf 20 mg nach 96 Stdn. Längere Einw. des *Bacillus* bewirkt stärkeren Abbau; die Hauptzers. ist jedoch innerhalb 4 Tagen beendet. Best. von pH im Laufe der Umsetzung zeigt, daß die Werte nach den ersten 4—5 Stdn. fallen, die titrierbare Säure zeigt nur geringe Zunahme; in den folgenden Stdn. ändert sich pH nur wenig, die

titrierbare Säure erreicht ein Maximum (5 ccm 0,1-n. Alkali pro 10 ccm Lsg.) u. fällt danach schnell, da Aceton u. Butylalkohol gebildet werden. Die Zunahme an titrierbarer Säure u. die dieser nicht entsprechende Abnahme von p_{H} kann auf die Pufferwrkg. der Proteinhydrolysenprodd. u. die geringe Dissoziation von CH_3COOH u. $\text{C}_1\text{H}_5\text{COOH}$ zurückgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2086—90. Madison [Wisc.], Univ.)

HABERLAND.

Pietro Santomauro, *Über die phytochemische Reduktion des Methyl- α -chloräthylketons*. Durch gärende Hefe kann $\text{CH}_3\text{-CO-CHCl-CH}_3$ trotz seiner Giftigkeit mit ziemlich guter Ausbeute zu dem entsprechenden Alkohol reduziert werden, der hierbei in linksdrehender Form entsteht. Das Keton wurde in alkoh. Lsg. durch Scheidetrichter dem Gärgemisch allmählich zutropft. *l- γ -Chlor- β -oxybutan*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl} = \text{CH}_3\text{-CH-CH(OH)-CHCl-CH}_3$, zähfl., von angenehmem Geruch, Kp. 139° , $\alpha = -4,8^\circ$ (im 2 dm-Rohr). — Auch das isomere *Chlormethyläthylketon*, $\text{CH}_2\text{Cl-CO-C}_2\text{H}_5$, läßt sich in gleicher Weise zum Alkohol reduzieren. (Biochem. Ztschr. 151. 48—50. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therap. u. Biochem.)

SPIEGEL.

H. K. Sen, *Die biochemische Umwandlung von unsymmetrischem Dichloraceton in optisch-aktiven α,α -Dichlorisopropylalkohol*. Die Red. wurde in analoger Weise wie diejenige des Methyl- α -chloräthylketons (vgl. SANTOMAURO, vorst. Ref.) ausgeführt u. lieferte in befriedigender Ausbeute *1- α,α -Dichlorisopropylalkohol*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$, Kp. $146\text{—}148^\circ$, bezw. 147° , $[\alpha]_D = -8,62$ bezw. $8,87^\circ$, Geschmack süßlich u. brennend. (Biochem. Ztschr. 151. 51—53. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therap. u. Biochem.)

SPIEGEL.

E₅. Tierphysiologie.

Giuseppe Medici, *Untersuchungen über den Einfluß einzelner Bestandteile der Ringerlösung auf die Wirkung von Hormonen*. Unter den Bestandteilen der Ringerlsg. beeinflussen NaHCO_3 u. Ca die Wirksamkeit des *Adrenalins* auf die Gefäße; fehlt einer dieser Bestandteile, so ist die gefäßverengernde Wrkg. viel geringer, ohne daß bei Mangel an Ca eine erregbarkeitssteigernde Wrkg. nachgewiesen werden konnte. Völlig aufgehoben wird die Adrenalinwrkg. erst durch Perfusion mit reiner NaCl -Lsg., es müssen also noch andere als die oben genannten Bestandteile der Ringerlsg. von Einfluß sein. Das für Adrenalin gesagte gilt in schwächerem Grade auch für *Hypophysenextrakte*. (Biochem. Ztschr. 151. 133—45. Bern, Univ.) SP.

V. Troteano, *Über die direkte Wirkung des Sekretins auf den Stickstoffwechsel überlebender Organe*. Am isolierten Schildkrötenherzen fand Vf. unter der Einw. von Sekretin erhöhte Werte für Nichtprotein-N. (C. r. soc. de biologie 91. 590—92. Straßburg.)

LEWIN.

Aldo Muggia, *Über den Glucosegehalt im Blut in der frühesten Kindheit*. (Riv. di clin. pediatr. 22. 1—12. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 346. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

Sozo Hirayama, *Zuckergehalt der Verdauungssäfte bei dem mit Phlorrhizin vergifteten Kaninchen*. Der Blutzucker von n. Kaninchen stieg durch die für die Unterss. notwendigen Operationen u. Anwendung von Pilocarpin zur Erzeugung von Speichelfluß durchschnittlich von 0,09 auf 0,27% bei deutlicher Glucosurie. Mit Phlorrhizin wurde die Glykämie nicht weiter, die Glucosurie aber sehr stark gesteigert. In Submazillarspeichel (0,192%), Parotisspeichel (0,065%) u. im Pankreassaft stieg der Zuckergehalt durch Phlorrhizin nicht, in der Galle von 0,058 auf 0,224% im Mittel. (Tohoku Journ. of exp. med. 4. 507—22. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 448. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

Y. Fujimaki, *Über die Wirkung intravenöser Kochsalz- und Zuckerinfusionen auf die Alkalireserve des Blutes. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Alkalireserve*

im Fieber. Das früher (vgl. S. 699) beschriebene Ansteigen des CO_2 -Bindungsvermögens nach intravenöser Zufuhr von Zucker- u. NaCl -Lsgg. beruht auf folgendem: die pyret. Wrkg. der Injektionen kommt durch Einsparung von Wärme zustande. Neben der Stoffwechselsteigerung von etwa 10—30% setzt das Wärmecentrum die Wärmeabgabe herab, wozu die Lungenventilation eingeschränkt wird; es kommt zu einer CO_2 -Retention, die unkompensiert zu einer Verschiebung der Blutrkt. nach der sauren Seite führen müßte. Diese drohende Acidosis wird aber durch Vermehrung der alkal. Valenzen im Blute ausgeglichen: die CO_2 -Kapazität nimmt zu. Ist die Fieberhöhe erreicht, so steigt die Wärmeabgabe über die Norm an (Entfieberung); auch hieran nimmt die Atmung teil, die Lungenventilation ist vermehrt, der CO_2 -Gehalt des Blutes sinkt wieder entsprechend. Damit ist der Mechanismus für das Zustandekommen der beschriebenen Blutveränderungen als Folgezustand der Wrkg. auf die Wärmeregulation klargestellt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 103. 178—87. Heidelberg, Univ.) WOLFF.

Tsutomu Odaira, *Der Einfluß einiger Neutralsalzlösungen bei intravenöser Anwendung auf die Alkalireserve des Blutes*. Isoton. Lsgg. von 10° über Körpertemp. erhöhen beim Kaninchen im allgemeinen die Alkalireserve, noch wärmere tun dies in geringerem Grade, beidemale tritt vor der Erhöhung eine kleine Senkung ein, bei den wärmeren Lsgg. ausgesprochener. Isoton. Lsgg. unter Körpertemp. erniedrigen die Alkalireserve, nur genau temperierte lassen sie unverändert. Dest. W. erhöht körperwarm den CO_2 -Gehalt des Blutes momentan (nach 13—25 Min. beginnt langsame Rückkehr zur Norm), erwärmtes steigert, mit Zunahme der Übertemp. steigend, die Alkalireserve, kühleres erniedrigt sie etwas. Hyperton. Salzlsgg. erniedrigen in allen Fällen, stärker mit dem Grade der Hypertonie u. der Erniedrigung der Temp. In vitro verursachten weder Zusatz von NaCl noch Hämolyse eine Änderung. — Von den einzelnen Neutralsalzen ändert NaCl den CO_2 -Gehalt des Plasmas nur wenig, steigert ihn NaBr u. senkt ihn Na_2SO_4 ein wenig, isoton. CaCl_2 -Lsg. beträchtlich. Phosphatgemisch mit $\text{pH} = 7,4$ steigert anfangs ein wenig mit nachfolgender Senkung. (Tôhoku Journ. of exp. med. 4. 523—71. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 438—39. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

G. Amantea, *Die Krystallisation des menschlichen Hämoglobins in Beziehung zum Alter und zu verschiedenen pathologischen Zuständen*. (Vgl. Arch. di fisiol. 21. 107; C. 1924. I. 2789.) Die Krystallisation des Hämoglobins nach dem Saponinverf. zeigt beim Foetus u. bis 1 Monat nach der Geburt anderes Aussehen als beim n. Erwachsenen, in den verschiedenen untersuchten Krankheitszuständen keine Abweichung von der Norm. (Arch. di fisiol. 21. 411—17. 1923. Roma, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 437—38. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

N. S. Spasski, *Über die Wirkung des Ledum palustris auf die Gewinnung des Blutes und auf das Blutgefäßsystem*. Verss. mit Infus u. Fluidextrakt aus Blättern während der Blütezeit. Kein bemerkenswerter Einfluß auf die Gerinnungszeit. Blutdruck unbeeinflusst oder herabgesetzt, je nach Dosis. Herztätigkeit in situ durch kleine Dosen unverändert, durch größere (höher als für Blutdruckwrkg.) verlangsamt, am isolierten Herzen nur unbedeutende Wrkg. Die Coronaren u. peripheren Gefäße werden stets erweitert, die Gefäße der isolierten inneren Organe nur bei kleineren Dosen, durch größere verengt. An isolierten Lungen von Kaninchen bewirkten Konz. von 0,005—1 : 1000 mehr oder weniger energ. Verengung der Gefäße bis zu völliger Stockung des Flüssigkeitsstromes in ihnen. (Irkutski Medizinski Journ. (Russ.) 1. 3—10. 1923. Irkutsk, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 448. 1924. Ref. SSOKOLOFF.) SPIEGEL.

Charles W. Edmunds und Ruth P. Stone, *Die Wirkung von Epinephrin auf die Zahl der Blutzellen*. (Vgl. EDMUNDS u. LLOYD, S. 499.) Bei kleinen Gaben Adrenalin ist die Gesamtzahl der Leukocyten, besonders die der Polynucleären ver-

mehrt, bei großen auch auch die der Erythrocyten stark. Dies gilt für Hund u. Katze, nicht für Kaninchen, wird durch Exstirpation der Milz oder Ausschluß der Leber aus dem Kreislauf nicht verhindert. *Nicotin* bewirkt beim Hunde starke Veränderungen des Leberkreislaufes, ohne daß das Bild der Erythrocyten sich ändert. *Ergotoxin* macht keine Zunahme der roten Blutzellen. Die Wrkg. des Adrenalins auf das Erythrocytenbild wird einer Wrkg. auf die blutbildenden Organe zugeschrieben. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 28. 391—419. Ann Arbor, Univ. of Michigan; Ber. ges. Physiol. 26. 436. Ref. EICHHOLTZ.) SPIEGEL.

J. Nageotte, *Über die Löslichkeit lipoidlöslicher Farbstoffe im Serum. Scharlach-Rot* erwies sich als l. im Serum, u. zwar im gleichen Verhältnis wie in Na-Oleat. Bei längerem Stehen wurden zunehmende Mengen des Farbstoffs gel. (C. r. soc. de biologie 91. 539—41.) LEWIN.

Frederic S. Lee und **B. Aronovitch**, *Über das hypothetische „Ermüdungstoxin“ von Weichardt*. Einspritzung von Muskelpreßsaft ermüdet Tiere an andere erzeugt Müdigkeit, nicht regelmäßige Wrkg. auf die Atmung, eine zeitweise Senkung der Körpertemp. u. gelegentlich nachfolgenden Tod. Derartige Ermüdungssaft verursacht an ausgeschnittenen Muskeln einen deutlichen Abfall ihrer Arbeitskraft, d. h. Verkürzung der Arbeitsperiode u. Minderung der Leistung. Der Preßsaft von Muskeln nicht ermüdeten Tiere wirkt aber an beiden Objekten ebenso. Die Existenz eines besonderen Ermüdungstoxins kann also nicht zugestanden werden. (Amer. Journ. Physiol. 69. 92—100. New York, Columbia-Univ.) WOLFF.

Frederic S. Lee, *Weitere Daten über Weichardts hypothetisches „Ermüdungstoxin“*. Muskelpreßsaft von ermüdeten Meerschweinchen verursacht bei frischen Ruhe u. alle im vorst. Ref. geschilderten Symptome. Ebenso wirkt Muskelpreßsaft aus nicht ermüdeten Meerschweinchen. *Milchsäure* verursacht bei Injektion an Meerschweinchen Ruhe u. zeitweisen Temperaturabfall, der aber geringer ist als der nach Injektion von Muskelpreßsaft. Die Ggw. eines spezif. Toxins (WEICHARDT) konnte nicht bewiesen werden. (Amer. Journ. Physiol. 69. 101—6.) WOLFF.

Felix Klopstock, *Komplementadsorption durch Farbstoffe. Beitrag zu den physikalisch-chemischen Grundlagen der Wassermanischen Reaktion*. (Klin. Wchschr. 3. 1448—49. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. exp. Ther. — C. 1924. II. 1813.) WOLFF.

J. Lucien Morris, **Vernon Jersey** und **Charles T. Way**, *Diurese bei Schafen. Vergleich der Konzentration von Harnsäure und Harnstoff durch den Ausscheidungsmechanismus beim Schaf und Kaninchen*. Während der Salzdiurese gehen beim Schafe Harnsäure- u. Harnstoffausscheidung parallel. Das Konzentrationsverhältnis (zwischen Harn u. Blut) ist für Harnstoff beim Schafe gleich demjenigen bei Kaninchen (vgl. MORRIS u. REFS, Amer. Journ. Physiol. 66. 363; C. 1924. I. 570), für Harnsäure aber beim Kaninchen erheblich größer. Der höhere Stand des Purinstoffwechsels bei den Nagern ist vielleicht die Ursache der gesteigerten Wirksamkeit ihrer Nieren in der Konzentrierung von Harnsäure. (Amer. Journ. Physiol. 70. 122—29. Cleveland [Oh.], Univ.) SPIEGEL.

M. Polonovski und **G. Galbrun**, *Über die Verteilung des Kohlenstoffs in der Spinalflüssigkeit*. (Vgl. POLONOVSKI u. C. AUGUSTE, Journ. physiol. et path. gén. 21. 267. Bull. Soc. Chim. de France 35. 414; C. 1924. I. 945. 2722.) Der Mittelwert von C war 1—1,10 g %₀₀ im n. Liquor; im pathol. Fällen fanden sich Werte bis zu 1,35%₀₀. In der Norm (u. in patholog. Fällen) verteilte sich C etwa wie folgt: Harnsäure-C 0,04 (0,036), Protein-C 0,10 (0,39), Glucose-C 0,23 (0,23), nicht bestimmbarer C 0,74 (0,746). Es sind immer die maximalen Werte angegeben. (C. r. soc. de biologie 91. 565—67. Lille.) LEWIN.

Giovanni Genoese, *Untersuchungen über Aceton in der Rückenmarksflüssigkeit bei mit Acetonurie einhergehenden Kinderkrankheiten*. Selbst bei Ggw. großer

Mengen der Ketone im Harn fanden sich Aceton oder Acetessigsäure im Liquor nur in Fällen, wo meningit. Symptome vorlagen oder wo es durch Allgemeinvergiftung des Körpers zu Erlahmung aller Funktionen kam. (*Pediatrics* **31**. 1249 bis 1261. 1923. Roma, Univ.; *Ber. ges. Physiol.* **25**. 349—50. 1924. Ref. ASCHENHEIM.) SPIEGEL.

Adolph Bernhard, *Der Harnsäuregehalt der Cerebrospinalflüssigkeit*. Harnsäure findet sich im n. Liquor u. steigt bei manchen Erkrankungen. Konz. 0,3 bis 4,8 mg in 100 ccm. (*Proc. of the New York pathol. soc.* **23**. 18—21. 1923. New York, LENOX HILL Hosp.; *Ber. ges. Physiol.* **26**. 441. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Benjamin Harrow und **Francis Krasnow**, *Fütterungsversuche an Ratten mit Pflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien*. II. (I. vgl. *Journ. Metabol. Res.* **2**. 401; C. 1923. III. 327.) Die früheren Verss. wurden mit verbesserter Methodik wiederholt. Ob während der Keimung Vitamin entsteht, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen oder verneinen. Die Samen selbst scheinen mehr B als A zu enthalten. (*Proc. of the soc. f. exp. biol. and med.* **21**. 232—34. New York, Columbia Univ.; *Ber. ges. Physiol.* **26**. 425. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

M. Javillier, **P. Baude** und **Simone Levy-Lajeunesse**, *Lebertran und sein Gehalt an Faktor A*. Die bereits früher (*Bull. de la soc. scient. d'Hyg. aliment.* **11**. 540; C. 1924. II. 854) mitgeteilten Unterss. wurden ergänzt durch Verss. mit dem Unverseifbaren, in dem das Vitamin A enthalten sein sollte, von einer der untersuchten Tranproben. Obwohl eine reichliche Portion davon der Grundkost zugefügt wurde, war kein Erfolg festzustellen. Man muß an die Veränderlichkeit des Vitamins durch Alkali, Wärme, oxydierende Einflüsse denken, vor allem auch an die Adsorbierbarkeit durch gewisse Ndd. (*Bull. Sciences Pharmacol* **31**. 442 bis 457. *Inst. des Rech. agronom.*) SPIEGEL.

A. G. Young und **C. W. Muehlberger**, *Die Ausscheidung von Tryparsamid*. Es geht unverändert in den Harn, u. zwar meist zu 88—95% in den ersten 24 Stdn. Manche Individuen halten es länger zurück; es kann dann zu Kumulation kommen. (*Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics* **23**. 461—64. Wisconsin, Univ.) WOLFF.

H. Bierry und **F. Rathery**, *Die Ausscheidung von Ketonkörpern und β -Oxybuttersäure bei depankreatisierten Hunden*. Im Harn wurde reichlich β -Oxybuttersäure ausgeschieden, auch bei Verfütterung von entfettetem Fleisch. Ketonkörper konnten vollständig fehlen. (*C. r. soc. de biologie* **91**. 534—37. LEWIN.

H. Bierry, **F. Rathery** und **L. Levina**, *Über Schwankungen in der Glykämie beim splenektomierten Hunde*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Entfernung der Milz steigt der Blutzuckerspiegel mit Bezug auf freien wie gebundenen Zucker. (*C. r. soc. de biologie* **91**. 537—39.) LEWIN.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. No. 67. **Kimio Nakayama**, *Erneute Untersuchungen über die Milz als ein Organ des Eisenstoffwechsels*. (66. vgl. *Biochem. Ztschr.* **149**. 491; C. 1924. I. 1822.) Unter Anwendung des Verf. von JAHN (*Ztschr. f. physiol. Ch.* **75**. 308; C. 1912. I. 428) zur Best. des Fe wird nachgewiesen, daß bei hinreichend Fe-armer Ernährung die tägliche Ausscheidung von Fe auf minimale Werte sinkt, im Hungerzustande aber, wo Körpersubstanz zerfällt, viel größer ist. Nach Milzexstirpation kann sie (in reinen Fällen) sowohl bei Fe-armer Ernährung als auch im Hunger u. nach Fleischernährung gesteigert sein. Wo diese Folge nicht eintrat, ist eine Umstellung der Regulationsmechanismen anzunehmen, für die auch histolog. Unterss. (von Wegelin) Anhaltspunkte gaben. Die Befunde bestätigen die Auffassung, daß die Milz eine Rolle im Fe-Stoffwechsel spiele, indem sie im Stoffwechsel freiwerdendes Fe zu weiterer Verarbeitung aufbewahre. (*Biochem. Ztschr.* **151**. 119—32. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Christian Kroetz, *Zur Biochemie der Strahlenwirkungen*. I. Mitteilung. *Der Einfluß ultravioletter und Röntgenstrahlen auf die aktuelle Blutreaktion und auf die*

Erregbarkeit des Atemzentrums. Aus den Verss. werden folgende Schlüsse gezogen: Sowohl das ultraviolette Licht der Hg-Dampflampe als auch Röntgenstrahlen führen primär zu Umstellungen im organ. Haushalt der bestrahlten Gewebe u. des Blutes, im Gefolge davon zu Verschiebungen in dem anorg. Bestande des Blutes. Es kommt unmittelbar nach der Bestrahlung zu einer flüchtigen Acidose, vermehrter [H] im Blute, hervorgerufen durch Auftreten saurer Eiweißbauprodukt. im Serum. Dieses Stadium ist von Hypokapnie des Blutes u. Zunahme des Anionendefizits im Serum begleitet. Ca. 1—2 Stdn. nach der Bestrahlung beginnt Umschlag der aktuellen Blutr. nach der alkal. Seite; die Alkalose, Ausdruck einer gesteigerten Erregbarkeit des Atemzentrums, wird, begleitet von deutlicher Hyperkapnie, tagelang festgehalten. Für jene Erregbarkeitssteigerung wird die experimentell festgestellte Verschiebung des Äquivalentgleichgewichts von Kationen u. Phosphorsäureanionen verantwortlich gemacht. Die durch die Verschiebung bedingte Reizbarkeitssteigerung ist in ihrem Grade anscheinend individuellen Schwankungen unterworfen. (Biochem. Ztschr. 151. 146—66. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (Januar bis März 1924).* (Vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 45. 81; C. 1924. I. 2717.) (Zentralblatt f. inn. Med. 45. 425—39. 449—58.) WOLFF.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie. (April bis Juni 1924.)* (Vgl. vorst. Ref.) (Zentralblatt f. inn. Med. 45. 750—57. 769—84. Bonn.) SPIEGEL.

Heinz Kalk, *Über den Einfluß des Pilocarpins auf die Tätigkeit des menschlichen Magens.* Nach 0,01 g Pilocarpinchlorhydrat subcutan war die Entleerungszeit des Magens um ca. 75—100 Min. vermehrt, Abscheidung von Magensekret innerhalb ca. 1 Stde. nach Injektion gesteigert, Acidität des Saftes in der Regel vermindert (nur in 5 Fällen von Uleus duodeni oder pylori anfangs vermehrt), Schleimgehalt anscheinend vermehrt. Rückfluß von Duodenalinhalt in den Magen war nicht gesteigert. (Arch. f. Verdauungskrankh. 32. 219—42. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 434. Ref. VAN EWYK.) SPIEGEL.

Werner Teschendorf, *Zum Mechanismus der Phlorrhizinwirkung.* Verss. über die Wrkg. des Phlorrhizins an isolierten Organen u. ihre Beeinflussung durch andere Gifte führen zu dem Schlusse, daß die Wrkg. auf die Niere nur eine Teilwrkg. des Phlorrhizins ist u. daß dessen Wrkg. wenigstens in gewissem Grade vom sympath. Nervensystem beeinflußt wird. (Klin. Wchschr. 3. 1811—13. Königsberg i. Pr., Univ.) SPIEGEL.

W. Storm van Leeuwen, *Über die Empfindlichkeit von Tieren und Menschen gegenüber Drogen.* Die Empfindlichkeit ist abhängig von der individuellen Empfindlichkeit des Angriffspunktes, die wieder auf der dort befindlichen Hauptrezeptoren beruht, welche ganz bestimmte physikochem. Eigenschaften besitzen; mit ihnen treten die wirksamen Drogen in chem. oder physikochem. Rk. Die meisten Substanzen reagieren aber noch mit anderen Stoffen, den sekundären Rezeptoren. Wichtig sind der Grad der chem. Zerstörung der Droge im Organismus, dann das Milieu für Wrkg. u. Verteilung zwischen Haupt- u. sekundären Rezeptoren. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 13—19.) WOLFF.

W. Storm van Leeuwen, *Über Antagonismus von Drogen.* Wenn zwei Drogen die gleichen Hauptrezeptoren in Anspruch nehmen, so treten die Gesetze der Verdrängungstheorie in Wirksamkeit. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 21 bis 24.) WOLFF.

W. Storm van Leeuwen, *Eine mögliche Erklärung für gewisse Fälle von Arzneiüberempfindlichkeit beim Menschen.* Der Überempfindlichkeit ist eigentümlich, daß nur relativ wenige Menschen darunter leiden, u. daß bei ganz verschiedener chem. Konst. u. pharmakolog. Wrkg. die Symptome der Überempfindlichkeit unter-

einander sehr ähnlich sind. Neben der quantitativen Seite (z. B. A., Nicotin, Chinin) ist die qualitative zu berücksichtigen (Asthma nach *Aspirin*, *Pyramidon*, *Luminal* usw., epilept. Anfälle auf *Borsäure*einnahme, Ekzeme nach *Antipyrin*, *Borsäure*, *Veronal*). Am isolierten Organ wirken diese Substanzen stärker, weil die hemmende Wrkg. des Blutersums wegfällt. Außerdem ist es für sie eigentümlich, daß sie in unterschwelligen Dosen eine verstärkende Wrkg. auf die Wrkg. anderer Arzneimittel ausüben. Bei Individuen mit Idiosynkrasie ist vermutlich die hemmende Wrkg. des Blutersums vermindert, so daß Substanzen wie Chinin, Salicylsäure usw. bei solchen Personen frei im Blute kreisen, während sie n. an bestimmte Blutbestandteile gebunden sein dürften. Sie können somit andere Arzneimittelwrkgg. oder Rkk. des Organismus verstärken. So wäre auch eine Erklärung für den gleichartigen Effekt der verschiedenen übersensibilisierenden Substanzen denkbar, wobei dann eine latente Neigung zu irgendwelchen Krankheitszuständen zum Ausbruch kommt. Nach Verss. mit dem Serum entsprechend Leidender ist bei solchen Fällen von Idiosynkrasie die bindende Kraft des Blutersums für das betreffende Arzneimittel tatsächlich verringert. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 25—32. Leiden, Holland.)

WOLFF.

A. C. Kolls und E. M. K. Geiling, *Beiträge zur Pharmakologie der Hypophysenhinterlappenextrakte*. Nach intravenöser Injektion von Hinterlappenextrakt wurden die Haut u. sichtbaren Schleimhäute (bei Hunden) blaß. Apnoë wechselt mit rascher Atmung. Der Blutdruck steigt an namentlich infolge Zunahme des diastol. Druckes als Zeichen vermehrten peripheren Widerstandes. Der Radialisblutdruck fällt ab. Die Herzttätigkeit ist deutlich verlangsamt. Das Minutenvol. des Herzens sinkt. Es tritt fluoroskop. u. röntgenograph. sichtbare Herzdilatation ein. Nach diesen Erscheinungen besteht eine starke periphere Arterien- u. Capillarenkonstriktion, die auch direkt am Hundeohr zu beobachten ist. Nach großen Dosen *Atropinsulfat* tritt Herzverlangsamung ein. Der O₂-Verbrauch ist stark vermindert. Der Hämoglobingehalt des Blutes ist für kurze Zeit unmittelbar nach der Injektion vermehrt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 67—81. JOHN HOPKINS UNIV.)

WOLFF.

W. W. Swingle, O. M. Helff und R. L. Zwemer, *Die Wirkung von Thyroxin und seinem Acetylderivat auf Amphibien und Säugetiere*. Kurz mitgeteilte Beobachtungen von KENDALL (Amer. Journ. Physiol. 39. 136; C. 1920. III. 314) wurden nachgeprüft mit folgendem Ergebnis: Bei der Schilddrüse u. der Hypophyse beraubten Kaulquappen fördern sowohl Thyroxin als sein Acetylderiv. bei Verfütterung wie bei Injektion die Metamorphose lebhaft. Bei n. erwachsenen Menschen ist perorale Darreichung selbst hoher Gaben von beiden wirkungslos, intravenös erzeugt Thyroxin, nicht aber das Acetylderiv., ähnliche Erscheinungen wie übermäßige Zufuhr von Schilddrüse. Das Ansprechen der Amphibien bzgl. der Metamorphose, das gegenüber den verschiedensten J-Komplexen besteht, ist nicht in Vergleich zu stellen mit der eine bestimmte Struktur der J-Verb. fordernden Stoffwechselwrkg. bei Säugetieren. (Amer. Journ. Physiol. 70. 208—24. YALE-SPIEGEL.)

W. Burrige, *Versuche mit Schilddrüsensubstanz*. Wss. Schilddrüsenextrakt wirkt am isolierten Froschherzen primär schnell abschwächend, dann langsam verstärkend. Bei Auswaschen mit Ringerlsg. treten die Erscheinungen umgekehrt auf. In starken Konz. überwiegt die lähmende Wrkg., die zu diastol. Stillstände führt, aber durch Ca-reiche Lsg. rasch aufgehoben wird. Diese rasche Erholung wird auch durch eine akt. Wrkg. der Schilddrüsensubstanz selbst gedeutet, die ein nach Einführung u. Auswaschen infolge Erschöpfung stillstehendes Herz wieder zum Schlagen bringen kann. Schilddrüsenextrakt enthält 2 da⁹ Herz hemmende Substanzen, die Wrkg. der einen, vermutlich *Cholin*, kann durch *Atropin* aufgehoben

werden. Die fördernde Substanz kann konz. durch Ausziehen des in A. unl. Teiles mit h. Ringerlsg. erhalten werden; im alkoh. Extrakt finden sich die hemmenden Substanzen. Beide sind kochbeständig. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 28. 367—78. Lucknow, Physiol. lab.; Ber. ges. Physiol. 26. 443—44. Ref. FROMMERZ.)

SPIEGEL.

R. Wasicky, *Über Insulin*. Bei Unters. von nach den Insulinmethoden hergestellten Pflanzenextrakten (Champignon, Runkelrübe, Meerrettich) wurde gefunden, daß deren blutzuckerherabsetzende Wrkg. in Beziehung zu ihrer oxydationskatalyt. Wirksamkeit steht, u. daß die *Peroxydase* aus Meerrettich u. die *Tyrosinase* aus Champignon, subcutan gegeben, beim Kaninchen beträchtliche Senkung des Blutzuckergehaltes herbeiführten. Dies gilt auch für die *Katalase* aus Schafleber. Daraufhin bei verschiedenen Insulinpräparaten angestellte Verss. ergaben darin stets Ggw. von Peroxydasen u. *Aldehydasen*. Prozesse, welche diese Oxydationsfermente schädigen, beeinträchtigen oder vernichten auch die blutzuckerherabsetzende Wrkg., in quantitativer Beziehung ist der Zusammenhang kompliziert. *Enterokinase* aus Katzendarm steigerte die glykolyt. Wrkg. des Insulins. (Klin. Wchschr. 3. 1819. Wien, Univ.)

SPIEGEL.

Kurt Herzberg, *Die Einwirkung des Insulins auf die nichtdiabetische Ketonurie*. Bei gesunden Personen, welche infolge Kohlenhydratkarenz Ketonurie aufwiesen, ließ sich diese ohne Zuckerzufuhr einschränken. Da Zuckergaben bei den betreffenden Personen den O₂-Verbrauch steigerten, Insulin ihn dagegen verringerte u. hierbei in den ersten 2 Stdn. stärker wirkte als jene, ist die antiketogene Wrkg. wohl nicht auf Mobilisierung von Glykogen oder Erleichterung der Zucker- verwertung zurückzuführen. (Klin. Wchschr. 3. 1816—17. Würzburg, Univ.) Sp.

W. G. Mackerzie, *Die diuretische und antidiuretische Wirkung von Hypophysenextrakt und Vorschläge für eine Auswertung*. Die unmittelbare kurze antidiuret. Wrkg. durch Hypophysenextrakt beruht auf einer Kontraktion der glatten Muskulatur von Blase oder Ureter oder bei größeren Dosen auf einer vaskulären Nierenwrkg. Der diuret. Effekt ist von einem Wechsel der Wasserverteilung im Organismus begleitet. Die antidiuret. Wrkg. erfordert größere Dosen, als zur Erzeugung von Diurese notwendig sind; mehrere kleinere Dosen summieren sich. Es ist nicht bewiesen, daß die antidiuret. Wrkg. anderswo als in der Niere angreift. — Im Vergleich mit einer Standardlsg. wird die gerade diuret. wirkende Dosis des zu untersuchenden Präparates bestimmt unter entsprechender Berücksichtigung von Blutdruck u. Ggw. von Histamin. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 83—99. Toronto, Univ.)

WOLFF.

Julius Bauer und Berta Aschner, *Die therapeutische Wirkung des Novasurols bei Diabetes insipidus*. In jedem Falle von Diabetes insipidus besteht eine Konzentrationsstörung der Niere für NaCl. Das therapeut. Bestreben muß dahingehen, diese verminderte Konzentrationsfähigkeit der Niere zu erhöhen. Das stärkste uns zur Verfügung stehende Kochsalzdiureticum, Novasurol, vermag die Harnflut bei Diabetes insipidus zu vermindern u. das Durstgefühl herabzusetzen. (Zentralblatt f. inn. Med. 45. 682—88. Wien, Allg. Poliklinik.)

WOLFF.

Pierre Woringer, *Einfluß des Adrenalins auf Phosphatämie und Calcämie*. Unmittelbar nach Injektion von Adrenalin erfolgt beim Hunde eine bedeutende Herabsetzung des P im Blute (bis zu 50% des n. Wertes). Darauf folgt eine ausgesprochene Hyperphosphatämie. Der Ca-Gehalt wird wenig beeinflusst; es findet sich zuweilen eine leichte Senkung bei maximalem P. Adrenalin scheint demnach in elektiver Weise auf den P-Gehalt des Blutes zu wirken. (C. r. soc. de biologie 91. 588—90. Straßburg.)

LEWIN.

Henri Claude und René Targowla, *Über die Behandlung der Nervensyphilis mit Tryparsamid*. Bei Paralytikern erwies das Mittel sich zwar als unschädlich,

zeigte aber gegenüber anderen *As*-Präparaten keinen Vorzug. (C. r. soc. de biologie 91. 527—29.) LEWIN.

Viktor Hoffmann, *Zur Frage der prophylaktischen Digitalisverabreichung vor Operationen. I. Experimentelle Untersuchungen am Frosch.* Diese in der Praxis geübte Vorbeugungsmaßnahme gegenüber der zu erwartenden höheren Inanspruchnahme des Herzens ist bisher experimentell nicht begründet. Vf. stellt durch seine Verss. fest, daß die Herzen von Fröschen, die kleine Dosen *Digipurat* oder *Strophanthin* erhalten hatten, in Ringerlsg. mit Zusatz von A. in Konz., die ohne diese Behandlung zum Stillstand führen (5%), weiter schlagen. Nach großen Dosen findet sich dagegen umgekehrt größere Empfindlichkeit gegen A. (Stillstand schon bei 3%). Der erste Effekt kann tagelang nach der Vorbehandlung festgestellt werden. (Klin. Wchschr. 3. 1802—5. Köln, Augustahosp.; Univ.) SPIEGEL.

Jean La Barre, *Wirkung der Chlorhydrate von Kryptopin und Xanthalin auf das isolierte Herz des Frosches und der Schildkröte.* Bei Konz. bis ca. $\frac{1}{10000}$ definitiver diastol. Stillstand, bis ca. $\frac{1}{200000}$ Herabsetzung von Frequenz u. Umfang der Herzschläge. Dabei wird der Ventrikel schneller u. stärker geschädigt als die Vorhöfe. Dies spricht wegen der Übereinstimmung mit den Beobachtungen von HANZLIK bei Papaverin für die Zugehörigkeit der genannten Opiumalkaloide zur Benzylisochinolingruppe. — Bei Kaninchen führen 10—15 mg pro kg von beiden Salzen, subcutan injiziert, zum Tode. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 28. 429—36. Brüssel, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 441—42. Ref. WACHHOLDER.) SPIEGEL.

M. Petzetakis, *Calciumchlorid in intravenösen Injektionen bei vollständiger Arrhythmie, Tachykardie und extrasystolischer Arrhythmie.* Nach eigenen Verss. des Vfs. wirkt CaCl_2 in Gaben von 0,5—1 g in 10%ig. Lsg. als eins der besten Cardiotonica. Diese Wrkg. äußert sich durch Erhöhung des arteriellen Blutdrucks, Vermehrung der Systolenkraft, Verlangsamung des Pulses u. leichte Steigerung der Vaguserrregbarkeit. Es wird über die bei oben genannten Krankheitserscheinungen beobachteten Erfolge berichtet, die CaCl_2 in dieser Form neben Digitalin, Ouabain, Chinidin stellen. (C. r. soc. de biologie 91. 645—48.) SPIEGEL.

Ernst Billigheimer, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung und Wirkungsweise des Calciums und der Digitalis.* 10%ig. CaCl_2 -Injektion bewirkt beim Menschen in der Regel eine Pulsverlangsamung für 25—30 Min. Auf den beschleunigten Puls übt CaCl_2 teils eine starke, teils keine verlangsamende Wrkg. aus. Von künstlichen Tachykardien bleibt die nach *Atropin* ganz oder fast ganz unbeeinflusst, die nach *Adrenalin* nach Absinken des Blutdrucks erfährt eine mäßige vorübergehende Verlangsamung bis zu 50%. Der extrem langsame Vagus puls wird auch durch Ca nicht weiter verlangsamt. Demnach greift Ca am Vagus wie auch peripher von den Vagusendigungen (noch mögliche Pulsverlangsamung nach *Atropin*) am Hemmungszentrum im Herzen selbst an. Starke Ca-Pulsverlangsamung bei erhöhter Pulsfrequenz kann nicht auf Vagusschädigung beruhen, fehlende Pulsverlangsamung auf Ca bei Tachykardie aber auf Schädigung des Vagus oder mangelnder Ansprechbarkeit des Herzens auf den Vagusreiz. Ca u. Digitalis gleichen sich auch beim Menschen völlig sowohl im Angriffspunkt wie in ihrer Wrkg., nur mit dem Unterschied, daß die Wrkg. bei dem einen flüchtig, bei dem anderen Mittel dauerhaft ist, denn Ca bewirkt neben der Pulsverlangsamung u. der Umkehr in den Beschleunigungstyp bei tiefer Atmung Irregularitäten vom Typus des Sinusblocks u. der Sinusarrhythmie, also die der Digitalis eigenen spezif. Effekte. Ca verstärkt die Digitaliswrkg. bzw. umgekehrt; die Ca-Wrkg. dauert im Beginn der Digitaliswrkg. bis zu 5 Stdu. Die Stadien der Digitaliswrkg. nach PONGS konnten auch an Hand der Ca-Kurven erkannt werden. Die weitgehende Übereinstimmung geht auch daraus hervor, daß eine *Digipuratinjektion* manchmal eine rasch

vorübergehende Ca-Vermehrung im Blut mit nachfolgender Senkung des Blut-Ca hervorruft. Fortlaufende Digitalisverabreichung bewirkt eine schließliche Erhöhung des Blutkalkspiegels, wahrscheinlich durch Mobilisation von Ca-Ionen, die allmählich sich selbst am Eindringen in die Zellen hemmen. Die noch sichtbare kumulierende Digitaliswrkg. kann durch eine Ca-Injektion aufgedeckt werden. Wo Digitalis nicht oder paradox wirkt, tut es auch Ca. Wahrscheinlich wirkt auch Ca auf die tertiären Kammerzentren erregbarkeitssteigernd. Ca kann Extrasystolen auslösen. K kann Extrasystolen vorübergehend fast ganz zum Verschwinden bringen. Ca bewirkt Vergrößerung des Schlagvol.; der diastol. Druck nimmt ab, der systol. etwas zu, steigt aber in manchen Fällen stark an (konstriktor. Gefäßwrkg.). Auch bzgl. des Blutdrucks wirkt Ca u. Digitalisvorbehandlung verstärkend auf die Adrenalindr. Ca ist eher ein gefäßtonisierendes als blutdrucksenkendes Mittel. Die Anwendung von Ca allein kommt vorwiegend bei Tachykardien in Betracht. Nach Kombinationsverss. u. aus der übereinstimmenden Wrkg. von Ca u. Digitalis ergibt sich, daß beide Mittel gemeinsam zu einer verstärkten Wrkg. führen müssen. Die Ca-Rk. kann bei richtiger Beurteilung als Testprobe für die individuelle Digitalisempfindlichkeit verwandt werden. (Ztschr. f. klin. Med. 100. 411—57. Frankfurt a. M., Univ.)

WOLFF.

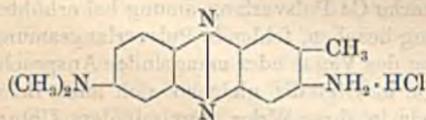
A. Mayer, *Über die wehenregende Wirkung des Liquor cerebrospinalis von Gebärenden.* Sowohl bei intravenöser als auch bei intraduraler Injektion kann der Liquor Wehen auslösen, anscheinend am sichersten, wenn er während der Geburt bei vorhandenen guten Wehen entnommen wird. Beim Liquor Nichtgravidar konnte solche Wrkg. nicht sicher festgestellt werden. Auch ist noch nicht entschieden, ob zu verschiedenen Zeiten der Gravidität u. in verschiedenen Geburtsphasen ein Unterschied der Wirksamkeit besteht. (Klin. Wehschr. 3. 1805—6. Tübingen, Univ.)

SPIEGEL.

J. Albert Key, *Bleistudien. IV. Blutveränderungen bei Bleivergiftung bei Kaninchen unter besonderer Berücksichtigung der punktierten Zellen.* (Vgl. Arch. of internal med 28. 511; C. 1922. III. 199. Vgl. auch AUB u. REZNIKOFF, S. 1951.) Nach Vergiftung mit Pb (subcutane Injektion von frisch gefälltem Carbonat) wurden beim Kaninchen im Gegensatz zu Hühnchen u. Katzen im Blute stets punktierte Zellen gefunden, viel reichlicher, wenn die Tiere vorher anäm. gemacht waren. Da die punktierte Zelle als junger Erythrocyt zu betrachten ist, so muß demnach die Anämie bei Bleivergiftung der aktuellen Zerstörung von Erythrocyten im Blutstrom zugeschrieben werden, nicht einer Hemmung der Knochenmarksbetätigung. Bei der akuten Pb-Vergiftung tritt auch Leukoeytose auf. (Amer. Journ. Physiol. 70. 86—99. HARVARD Medical School.)

SPIEGEL.

G. Politzer, *Über die Giftwirkung des Neutralrots.* Das für Vitalfärbung



hauptsächlich verwendete Neutralrot oder Toluylenrot (Konst. nebstehend) hat schon FISCHEL bei Tierlarven als wachstumsschädigend befunden. Vf. fand mit dem Grübler'schen Präparat u. auch mit einem

solchen von CASSELLA in Verss. an Salamanderlarven, wobei die Veränderungen der Hornhaut untersucht wurden, schwere Schädigungen des Zellteilungsrythmus u. der Zellteilung selbst. Da Bismarckbraun, das dieselben Granula färbt, solche Wrkkg. nicht hat, kann eine mech. Schädigung als Ursache nicht in Frage kommen. Die tox. Wrkg. des Neutralrots kommt auch im Dunkeln zustande, wird aber durch starke Belichtung erheblich verstärkt, so daß auch eine photodynam. Wrkg. des Farbstoffes besteht. (Biochem. Ztschr. 151. 43—47. Wien, Univ.) SPIE.

Benj. H. Schlomovitz und E. G. Seybold, *Die Giftigkeit der „Acetonkörper“*. I. *Intravenös verabreichtes Aceton*. Aceton wirkt, intravenös gegeben, mit einer Geschwindigkeit von 0,045—1,303 ccm pro kg u. Min. tödlich bei Hunden, mit 0,403—3,430 ccm bei Katzen, Kaninchen u. Meerschweinchen. Der Tod tritt nach 0,5—48,5 Min. ein, je nach der innerhalb 1 Min. gegebenen Menge, besonders wenn dadurch der Gehalt im Blute pro Min. um 0,1 bis 3,0 gesteigert wird. Durch das Aceton werden Atemzentrum, Herz u. vasomotor. Zentrum in der ausgegebenen Reihenfolge gelähmt. (Amer. Journ. Physiol. 70. 130—39. Milwaukee, Univ. of Wisconsin Med. School; Soldiers Home.) SPIEGEL.

H. Muir Evans, *Die Giftdrüse des Trygons*. Ergänzende Mitteilung. (Vgl. Philos. Transact. Roy. Soc. London. Series B 212. 1; C. 1924. I. 2884.) Es wird auf Grund neuer Unterss. die Existenz einer besonderen Giftdrüse, deren Bau aus Abb. erhellt, endgültig nachgewiesen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 96. 491—93.) SPIEGEL.

G. Analyse. Laboratorium.

T. H. Laby, *Ein Standardbarometer neuer Konstruktion*. Der Abstand der beiden Hg-Oberflächen wird durch die äquivalente Länge eines 30' langen Schraubensmikrometers gemessen, dessen oberes Ende in das Vakuum des Barometers eingekittet ist, während das untere Ende von dem mit einer Teilung versehenen Kopf der Mikrometerschraube gebildet wird. Mit dem Vakuum ist eine luftleer gemachte Röhre verbunden, in welcher mittels elektr. Entladungen der etwaige Luftgehalt bestimmt werden kann. Die Enden des Mikrometers lassen sich mit den Hg-Oberflächen bis auf $\frac{1}{1000}$ genau zur Berührung bringen, der Abstand seiner Enden ist bis auf einige Zehntausendstel eines Zolls durch einen als Normallehre dienenden Stahlstab bestimmt. Die Konstruktion des Barometers macht die Anwendung des Kathetometers entbehrlich u. vermeidet die Schwierigkeiten, mit denen sonst die Ablesung der Hg-Oberflächen verbunden ist. (Journ. scient. Instruments 1. 342 bis 345. Melbourne, Univ.) BÖTTGER.

H. P. Waran, *Ein Vorschlag zu einer einfachen Vakuumregenerierung und einige seiner Anwendungen*. (Vgl. S. 1239.) Nachdem einmal ein Vakuum erzeugt ist, vermögen Restspuren von Gasen aus dem Hg u. Glaswänden das Vakuum zu verschlechtern. Vf. verhindert dies, indem er an dem Vakuumraum, z. B. einer Torricellischen Röhre, ein weites Gefäß anbringt, das mit dem ersten durch ein S-förmig gebogenes Capillarrohr verbunden ist u. welche mit halber Höhe über das eigentliche Vakuumgefäß hinausragt. Mit beendigtem Evakuieren stehen beide Gefäße unter dem gleichen Druck. Das zweite ist zum Teil mit Hg gefüllt, so daß es durch die Hg gefüllte Capillare vom Hauptgefäß abgeschlossen ist. Wird in diesem durch aufsteigende Gasblasen u. Restspuren das Vakuum verschlechtert, dann kann in ihm das Vakuum dadurch regeneriert werden, daß man durch die Wirkg. des Atmosphärendruckes das Hg des Bodens bis zur vollen Höhe des Gefäßes aufs eigen läßt, wodurch dieses ganz u. ein Teil des zweiten Gefäßes mit Hg gefüllt wird. Damit werden auch die eingedrungenen Gasspuren in das zweite Gefäß gedrängt. Nach dem Ablassen des Hg verschließt die Hg gefüllte Capillare den Weg vom zweiten zum ersten Gefäß, in welchem dann wieder die Torricellische Leere herrscht. Auf diese Weise können Manometer u. Hg-Dampflampen regeneriert werden. (Proc. Physikal. Soc. London 35. 199—203. 1923.) BECKER.

Walter Block, *Über die Herstellung von Aräometern*. Vf. erörtert die Möglichkeit, bei der Herst. von Aräometern gedruckte Skalen zu verwenden. Einer geringen Änderung des Stengeldurchmessers entspricht eine erhebliche der Skalenlänge. Durch Änderung des Vol. des Körpers vor der Gebläseflamme u. Justieren

durch Verschieben der Skala kann man zum Ziele gelangen. Eine kegelförmige Gestalt des Stengels bringt eine nicht unbedeutende Fehlerquelle mit sich. Für das Arbeiten mit gedruckten Skalen dürfen die Stengel keine größere Abweichung im mittleren Außendurchmesser als einige Hundertstel mm haben. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 37. 736—38.) JUNG.

M. Schilainer, *Regelbare Vorrichtung zur Feineinstellung für Mikroskope*. Vf. erörtert die Anforderungen, die an die Feinstellvorr. der Mikroskope gestellt werden müssen, u. beschreibt eine von ihm erfundene, mit zwei Feinheitsgraden versehene Mikrometereinstellung, bei welcher der tote Gang so gut wie ausgeschlossen ist, das Heben u. Senken stets parallel der Handbewegung am Triebknopf geschieht, das Senken des Tubus aufhört, sobald das Deckglas von dem Objektiv berührt wird, eine sichere Bewegung auch in horizontaler Lage des umgelegten Mikroskops ausgeführt werden kann, u. welche zarte u. absol. gleichmäßige Bewegungen ergibt, eine genügende Zahl von Umdrehungen des Triebknopfes gestattet, u. gut geschützt im Gehäuse des Tubusträgers liegt. (*Ztschr. f. wiss. Mikroskopie* 41. 155—66. Berlin.) BÖTTGER.

T. Péterfi, *Neue mikrurgische Nebenapparate*. Vf. beschreibt einige Neuerungen, die er an der für das mikrurg. Verf. (Naturwissenschaften 11. 81 [1923]) bestimmten feuchten Kammer mit luftdichtem Abschluß u. an der Hochdruck- u. Vakuumpipette angebracht hat. (*Ztschr. f. wiss. Mikroskopie* 41. 263—68. Jena.) BÖTTGER.

O. Gertz und **E. Naumann**, *Über die Anwendung von Molybdänblau in der limnologischen Mikrotechnik*. Es wird über Verss. berichtet, durch welche die Brauchbarkeit des durch Red. der schwefelsauren Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ mittels H_2S gewonnenen Molybdänblaus zur Tinktion der Bestandteile des limnischen Phyto- u. Zooplanktons zum Zwecke ihres Nachweises u. ihrer Unterscheidung dargetan wird. Die Einzelergebnisse sind in 2 Tabellen zusammengestellt. (*Ztschr. f. wiss. Mikroskopie* 41. 268—72. Lund i. Schweden, Univ.) BÖTTGER.

A. Köhler, *Die Aufnahme von Spektren mit der mikrographischen Kamera*. Es wird eine für die mikrograph. Aufnahme bestimmte Vorr. beschrieben, welche die Spektren etwa in dem Umfang u. mit der Genauigkeit aufzunehmen erlaubt, wie sie die Handspektroskope aufweisen, u. welche wesentlich aus denjenigen Teilen zusammengesetzt ist, die ohnedies bei dem mikrograph. App. verwendet werden, so daß ihr Preis niedrig ist. (*Ztschr. f. wiss. Mikroskopie* 41. 167—75. Jena.) BÖTTGER.

H. Ley und **F. Volbert**, *Über Absorptionsmessung im Ultraviolett mit Hilfe photographischer Photometrie*. Absorptionsmessungen nach HENRI (*Physikal. Ztschr.* 14. 516; C. 1913. II. 478). Übereinstimmung mit Messungen nach der vom Schwarzschild'schen Plattenfaktor unabhängigen Merton-Wintherschen Methode (*Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie* 22. 125; C. 1923. IV. 486). Bei KNO_3 Abweichung von Resultaten von GHOSH u. BISVAS (S. 432), Übereinstimmung mit Messungen WINTHERS. Die von WINTHER bestrittenen von K. SCHÄFER nach der Hartley-Balymethode gefunden Ausnahmen vom Beerschen Gesetz bei einigen Nitraten schwach elektroaffiner Metalle werden bei AgNO_3 bestätigt. (*Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie* 23. 41—51. Münster i. W.) LESZYNSKI.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Hermann Häusler, *Über gewichtsanalytische Bestimmungen mit dem Filterstäbchen*. Vf. hat für gewichtsanalyt. Mikro- u. Makrobestst. die Methode von EMICH (*Mikrochem. Practicum*, S. 63ff., München 1924) ausgearbeitet, die mit Hilfe eines Filterstäbchens, welches bei allen Wägungen mitgewogen wird, die Trennung des Nd. von der Fl. erreicht. Die zu verwendenden Filterstäbchen (5—6 cm) sind

entweder aus schwerschmelzbarem Glas, Quarz oder aus Porzellan. Die Herst. des Asbestfilterbodens wird beschrieben. Am vollkommensten sind die Platinfilterstäbchen mit Pt-Ir-Filtereinlage. (Herst. HERAEUS). Das bei allen Operationen mitzuwägende Glasbecherchen, in welchem Auflösen u. Fälln der Substanz vorgenommen wird, kann man aus Jenaer Gerätglas leicht selbst herstellen. Bei Wägungsformen, zu deren Erreichung die Temp. des Trockenschrankes oder schwaches Glühen nicht ausreicht, müssen an Stelle der Glasgefäße Porzellantiegel genommen werden. Vf. gibt genaue Angaben über Reinigung, Trocknen, Glühen, Abkühlen u. Wägen. Als Einwage empfiehlt es sich, 5—6 mg zu nehmen. Das Rühren während der Fällung erfolgt mit eingewogenem Pt-Draht. Das Einleiten von Gasen geschieht durch das Filterstäbchen. Ein App. zum Filtrieren u. Dekantieren mit Hilfe der Saugpumpe wird beschrieben. Zum Auswaschen genügen geringe Mengen Waschlöslichkeit. Während des Trocknens u. Glühens bleibt das Filterstäbchen im Fällungsgefäß u. wird dort mitgewogen. Für Mikro- u. Makrobestst. ist die Methode gleicherweise gut anwendbar u. zeichnet sich vor allem durch Schnelligkeit, Einfachheit u. Sicherheit vor den bislang bekannten Methoden aus. Für die Makroanalyse ist das zu benutzende Material u. die Arbeitsvorschrift im wesentlichen dieselbe wie für die mikroanalyt. Verf. Es werden Beispiele gegeben für die Best. von Cl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Ni , Hg , Fe , Cu , As , Mg , Ca , Ba , K u. der Zementbestandteile. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 361—79. Graz, Techn. Hochschule.)

HORST.

A. Benedetti-Pichler, *Mikroversuche über quantitative Trennungen. I. Versuche unter Benutzung des Filterstäbchens.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. schildert sehr eingehend die zu den Verss. benötigten App. u. Gefäße, ihre Herst., die Anforderungen, welche an sie bzgl. Material u. Leistungsfähigkeit gestellt werden können u. ihre Handhabung für den Gang der Analysenmethoden nach dem neuen Verf. Die Darlegungen, welche durch zahlreiche Abbildungen u. Skizzen verdeutlicht sind, gestatten auch dem mit mikrochem. Arbeitsmethoden weniger Vertrauten die sichere u. rasche Anwendung dieser Trennungsvf. Als Beispiele werden im Anschluß hieran die Trennung von Ag u. Cu , von Ca u. Mg u. die Best. von K u. Na in ausführlichster Weise beschrieben. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 409—36. Graz, Techn. Hochschule.)

HORST.

D. Balarew und M. Dotschewa, *Eine Verbesserung der Bleimethode zur Abscheidung der Phosphorsäure bei qualitativer Analyse.* Vf. gibt eine Verbesserung der früher (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 254; C. 1922. IV. 404) beschriebenen Methode, indem er, um die oxydierende Wrkg. der frei werdenden HNO_3 auszuschließen, an Stelle von $Pb(NO_3)_2$ zur Fällung von Phosphorsäure $Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ anwendet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 79—80. Sofia, Univ.) KIELHÖFER.

Horace Barratt Dunicliff, *Die Bestimmung von Carbonaten in starkgefärbten Flüssigkeiten.* Sie geschieht in einem Nitrometer, in dessen beweglichen Schenkel in einer Entfernung von 16—18 Zoll vom unteren Ende der Meßröhre ein Glasrohr mit einer Kugel von etwa 100 cem eingeschoben ist. Die Kugel kann in einem Wasserbade erwärmt werden. Für eine Best. gibt man 25 cem der Fl. in das Aufnahmegefäß des Nitrometers u. saugt die Fl. von da wie üblich in das Nitrometer, derart, daß keine Luft mit eintritt. Das Gefäß wird 2mal mit je 10 cem W. nachgespült. Dann gibt man 20 cem 16%ig. H_2SO_4 zu u. 2 cem „Parolein“, das das Lösen der entwickelten CO_2 in der hinterbleibenden Fl. beim Abkühlen verhindert. Durch Senken des beweglichen Schenkels führt man die Fl. in die Kugel über, u. erwärmt sie im Wasserbade auf 65—70°, wobei sie in mäßiges Sieden gerät. Dann wird die entwickelte CO_2 in üblicher Weise gemessen u. die Berechnung als g Na_2CO_3 in 100 cem Fl. gezeigt. (Analyst 49. 426—28. Lahore [Indien].)

RÜHLE.

V. Macri, *Über den Nachweis des Carbonats in Natriumdicarbonat mit Phenolphthalein*. Vf. wendet sich gegen die völlige Verurteilung dieser Probe durch SABALITSCHKA u. KUBISCH (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 161; C. 1924. I. 2389). Deren Versuchsergebnisse werden bestätigt, aber die Probe hat immerhin Wert, wenn sie unter etwas anderen Bedingungen, als das Arzneibuch vorschreibt, ausgeführt wird. Die Folgerung eines Na_2CO_3 -Gehaltes aus der Best. des Glührückstandes sie jedenfalls kein geeigneter Ersatz. Als solchen schlägt Vf. Prüfung mit CaSO_4 -Lsg. vor. Diese darf mit Lsg. 1 : 20 von reinem Dicarbonat zunächst keine Trübung geben, die bei 4% Carbonat sofort u. deutlich eintritt. (Boll. Chim. Farm. 63. 531—33. Calcinato [Brescia], Farmacia.) SPIEGEL.

H. Bokemüller, *Kalibestimmung im Speisesalz*. Es wird folgende Vorschrift gegeben: 20 g Salz werden zu 200 cem gel., 20 cem abpipettiert, 2 cem KCl 1 : 10, sowie 5 cem 1,5-n. weinsaures Natrium, 5 cem 1,5-n. Weinsäure zugesetzt, 10 bis 15 Min. stark bei 18° gerührt u. filtriert. Das Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Rosolsäure titriert. In einer Tabelle (vgl. Original) ist für jeden bestimmten Verbrauch an cem NaOH der Gehalt an KCl angegeben. Die Salzlsg. wird trübe abpipettiert, um etwaige im Schlamm enthaltene Kalimengen ebenfalls zur Umsetzung zu bringen. (Kali 18. 271—72. Aschersleben.) ENSZLIN.

Karl Jellinek und Leo Winogradoff, *Titration von Ferrichlorid mit Thio-sulfat*. Zur Ergänzung einer früheren Arbeit (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 15; C. 1923. IV. 277) gibt Vf. eine genaue Vorschrift dieser Titration. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 78. Danzig, Techn. Hochschule.) KIELHÖFER.

Ernst Wilke-Dörfurt und Eugen Locher, *Über die Verwendung von Papierbrei bei analytischen Filtrationen*. Durch den bei analyt. Ausfällungen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zwecks besserer u. rascherer Filtrierfähigkeit zugesetzten Filtrierpapierbrei können unter gewissen Umständen beträchtliche Fehler verursacht werden. Vf. konnten nachweisen, daß bei gleichzeitiger Ggw. von HNO_3 u. H_2SO_4 sich mit der Cellulose der Papiermasse gegen NH_3 beständige Komplexsalze des Fe u. Al bilden, wodurch diese der Fällung entzogen werden. Der B. dieser Komplexsalze ist es daher zuzuschreiben, daß bei geeigneter Konz. der beiden Mineralsäuren Fe nur zum Teil u. Al fast gar nicht ausgefällt werden können. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 436—41. Stuttgart, Techn. Hochschule.) HORST.

Ernst Wilke-Dörfurt und Ulrich Rhein, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupfers*. Da die Überführung des Kupfersulfids in das Sulfür im H-Strom trotz der guten Resultate, die F. L. HAIN mit seiner prakt. Arbeitsvorschrift zu verzeichnen hat, von manchen Analytikern als lästig empfunden wird, beschreitet man häufig den kürzeren Weg u. röstet das gefällte Sulfid ab, um es als CuO zu bestimmen. Die bisherige Annahme, daß durch das Zurückbleiben von Sulfat die allzuhohe Werte verursacht werden, was wegen der niederen Dissoziations-temp. der Cu-Sulfate kaum anzunehmen war, hat sich nach den Unterss., die Vf. in dieser Richtung angestellt haben, als irrig erwiesen. Die höher gefundenen Werte rühren vielmehr von einem Gehalt an C, der beim Veraschen des Filters gebildet u. hartnäckig zurückgehalten wird. Qualitativ u. quantitativ konnte C nachgewiesen werden. Vermied man die Benutzung von Papierfiltern, so war die Fehlerquelle ausgeschaltet, die Werte waren exakt. Dies wurde erreicht durch Verwendung von Membranfiltern, deren Anwendung schon G. u. W. JANDER (S. 725) empfohlen haben. Die Dauer der Filtration u. des Auswaschens ist kürzer u. eine Oxydation des Nd. ist nicht zu befürchten. Die Werte zeigten nun keine positive Abweichungen mehr. Vorteilhaft verwendet man auch zur Umgehung der Papierfiltration die neuen Porzellantiegel mit filtrierenden Böden der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin, wie sie von HÜTTIG (S. 1239) beschrieben wurden. Durch Erhitzen an der Luft u. Glühen vor dem Gebläse erhält man so aus dem Sulfid

direkt reines CuO. Die Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen genau. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 380—88. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

HORST.

Wm. H. Swanger und Edward Wichers, Untersuchungen der Platinmetalle. V. Die analytische Trennung des Kupfers von den Platinmetallen. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1268; C. 1922. I. 185.) In Lsgg., welche etwa 50 mg Cu u. verschiedene Mengen Edelmetalle (Au, Pt, Pd, Ir u. Rh) enthielten, wurden die Sulfide mit H₂S gefällt. Das Sulfidgemisch wurde stark an der Luft geglüht u. dann mit 20 ccm HNO₃ (1 Vol. HNO₃ D. 1,42 mit 1 Vol. W. verd.) 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad ausgelaugt. Auf diese Weise wurde keine vollständige Trennung des Cu von den übrigen Metallen erzielt, besonders bei Ggw. von Rh blieb noch Cu im Rückstand. Gleiche Resultate wurden bei Verwendung von HCl statt HNO₃ erhalten. Noch weniger befriedigend sind die Ergebnisse, wenn die Sulfide un-geglüht mit HNO₃ oder Bromwasser behandelt werden, besser sind sie bei Anwendung von 3^o/ig. H₂O₂, jedoch bleibt auch hierbei etwas Cu im Rückstand u. die Lsg. enthält geringe Mengen von Pt-Metallen, besonders Ir. — Quantitative Trennung wird durch Fällung des Cu als Rhodanid erreicht, wobei ein Überschuß an SO₂ die Fällung der Pt-Metalle als Rhodanide verhindert. Vf. empfehlen folgendes Verf.: Zu 150—200 ccm der Lsg., die 100 mg Cu u. ca. ebensoviel Pt-Metalle enthält, werden so oft Portionen von 20 ccm einer gesätt. SO₂-Lsg. gegossen, bis nach 1/2-std. Erwärmen auf dem W.-Bad die Lsg. noch stark nach SO₂ riecht u. schwach gelb gefärbt ist. Die Lsg. wird dann abgekühlt, der größte Teil der Säure mit NaOH gerade bis zur B. eines Nd. neutralisiert, 6—10 Tropfen konz. HCl werden zugesetzt. Säureüberschuß bewirkt unvollständige Fällung des Cu, Säuremangel Fällung der Pt-Metalle. Auf je 50 mg Cu werden 10 ccm NH₄SCN-Lsg. (0,2 g Salz in an SO₂ gesätt. Lsg.) tropfenweise zur k. Lsg. gegeben. In mehreren Stdn. setzt sich der Nd. ab, wird abfiltriert u. mit k. etwas NaCl enthaltendem W. gewaschen. Nd. u. Filter werden mit HNO₃ übergossen u. 1/2 Stde. auf dem W.-Bad gelassen. In der filtrierten Lsg. wird Cu wie vorher gefällt. Das Filtrat wird mit dem ersten Filtrat vereinigt. Das Cu wird als metall. Cu bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1814—18.)

JOSEPHY.

Edward Wichers, Untersuchungen der Platinmetalle. VI. Die analytische Trennung des Rhodiums von Platin. (V. vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt eine Methode zur Trennung des Rh aus einem Gemisch von vierwertigem Pt u. Rh, wenn beide Metalle als Chloride in der Lsg. sind. Die Methode beruht auf der Hydrolyse des Rhodiumchlorids in fast neutraler Lsg. unter B. einer unl. Verb. Die Hydrolyse ist für analyt. Zwecke vollständig genug in schwach alkal. Lsg. (p_H = 7). Unter diesen Bedingungen unterliegt Chloroplatinat keiner Hydrolyse, u. in stark alkal. Lsg. bilden sich l. Verbb. Nd. von Pt-Verbb. wurde nur erhalten, wenn eine sehr verd. Lsg. von Chloroplatinat mit einem Überschuß von Na₂CO₃ oder wenn eine konz. Lsg. mit einer zur Umwandlung in l. Platinat unzureichenden Menge NaOH behandelt wurde. Wird Rh durch ein hydrolysierendes, aber nicht oxydierendes Mittel gefällt, so entsteht orangefarbenes Rh(OH)₃. Bei Ggw. von Cl₂, Br₂ oder NaOCl, NaOBr entsteht grünschwarzes hydratisiertes Rhodiumdioxid, Rh(OH)₄, das leicht kolloidal gel. bleibt, aber bei längerem Kochen gut filtrierbar ausfällt. Daten für die Trennung des Rh mittels NaOBr u. BaCO₃ sind angegeben, letzteres ist seiner Alkalinität wegen das geeignetere. Meistens genügt doppelte Fällung. Folgendes Verf. zur Trennung wird empfohlen: Zur Lsg. der Chloride wird bei Zimmertemp. schnell eine Lsg. von NaOH gegeben, bis B. des Nd. beginnt. Nach der vorläufigen Neutralisation soll das Vol. der Lsg. so groß sein, daß der Gesamtgehalt an Pt u. Rh 1 g pro 100 ccm nicht übersteigt. Dann wird ein Gemisch gleicher Voll. einer Lsg., welche 90 g krystallisiertes BaCl₂ u. einer Lsg., welche 36 g wasserfreies Na₂CO₃ pro l enthält, zugesetzt, das Mindestmaß ist 5 ccm jeder

Lsg. Das Rk.-Gemisch wird schnell erwärmt, 2 Min. am Kp. gelassen. Der Nd. wird abfiltriert, mit 2%ig. NaCl-Lsg. gewaschen u. mit dem Filter im ursprünglichen Reaktionsgefäß mit 25 ccm HCl (1 Vol. HCl D. 1,18 u. 4 Vol. W.) bis zur vollständigen Lsg. digeriert. (Enthält der Nd. kein BaCO₃, so soll die Fällung in der Pt-Lsg. wiederholt werden.) Die salzsaure Lsg. wird etwas verd., filtriert u. die Lsg. genau wie vorher behandelt. Bei der Neutralisation ist ein Überschuß an NaOH zu vermeiden. Schließlich wird die salzsaure Lsg. von BaCl₂ u. Rh-Chlorid auf 100—150 ccm verd., bis fast an den Kp. erhitzt u. H₂S eingeleitet. Rh-Sulfid wird abfiltriert, mit NH₄Cl enthaltendem W. gewaschen u. im Porzellantiegel geglüht, das geglühte Sulfid wird mit H₂ red., im H₂-Strom erkalten gelassen u. als Metall gewogen. — Die gewöhnliche Trennung des Rh von Pt mit NH₄Cl kann nur als vorläufige Fraktionierung angesehen werden, als analyt. Trennung liefert sie unbefriedigende Resultate. — Ferner wird das Verh. anderer Metalle hinsichtlich der Hydrolyse untersucht. Pd u. Os lassen sich in schwach alkal. Lsg. durch Kochen mit BaCO₃ vollständig fällen, Ir fast vollständig, zweiwertiges Pt zum großen Teil, Au nur zu einem geringen Teil, RuCl₃ vollständig, während RuNOCl₂ durch BaCO₃ kaum gefällt wird. Ggw. dieser Metalle stört oben beschriebene Trennung des Rh von Pt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1818—33. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) JOSEPHY.

Robert E. Cooper und **Charles O. Sisler**, Sault Ste. Marie, Kanada, *Gasanalyse*. Zur Best. wasserl. Bestandteile von Gasgemischen wird das Gas durch eine mit gleichförmigem Druck betriebene Wasserstrahlpumpe angesaugt, die entstandene Lösung einer elektrolyt. Zelle zugeleitet, welche zwecks Erhaltung eines stets gleichmäßigen Gehalts an Fl. mit einem Überlauf versehen ist, u. es wird die Änderung des Widerstandes gemessen, welche der durchgeleitete Strom durch das gel. Gas erfährt. Gegebenenfalls können an Stelle von W. auch andere Fl. verwendet werden. (A. P. 1475 000 vom 29/11. 1922, ausg. 20/11. 1923.) KÜHLING.

Alfred Williams und **Leo Daft Williams**, London, *Bestimmung des Methan-gehalts von Grubenluft*. (D. R. P. 401094 Kl. 421 vom 16/7. 1921, ausg. 29/8. 1924. — C. 1922. IV. 742.) KÜHLING.

Svenska Aktiebolaget Mono, Stockholm, *Gasanalytischer Apparat für zwei oder mehrere Reihen von Analysen*. (D. R. P. 401220 Kl. 421 vom 10/5. 1921, ausg. 28/8. 1924. Schwed. Prior. 23/4. 1920. — C. 1921. IV. 324.) KÜHLING.

Paul Nettmann, Köln a. R., *Vorrichtung zur Analyse von Gasgemischen, z. B. von Rauchgasen, bei welcher die zur Messung, Absorption und Gasförderung dienenden Räume ineinander angeordnet sind*, dad. gek., daß sie die Form von konzentr. um eine mittlere Hohlkugel angeordneten Kugelschalen besitzen, welche mit einer die Gas- u. Flüssigkeitsbewegung bewirkenden Steuervorr. in Verb. stehen. — Durch die Anordnung wird erreicht, daß die Meßvoll. in jeder Lage der Vorr. dieselben bleiben. (D. R. P. 401021 Kl. 421 vom 4/12. 1923, ausg. 25/8. 1924.) KÜHLING.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges., Gelsenkirchen, und **Hermann Rohmann**, Saarbrücken, *Messung der Größe und der Zahl der Schwebeteilchen in Gasen*, dad. gek., daß ein die Schwebeteilchen enthaltender, durch ein teilweise ionenführendes elektr. Feld geschickter Gasstrom der Wrkg. eines schwebeteilchenfreien Gas- oder Luftstroms unterworfen wird, u. daß der ionenführende Teil des Feldes gegenüber der von den Schwebeteilchen zu durchlaufenden Breite des Reingasstromes schmal ist. — Das Verf. dient zur Unters. der Brauchbarkeit elektr. Gasreinigungsvorr. u. zur Überwachung des Betriebes von Gasreinigungseinrichtungen. (D. R. P. 401023 Kl. 421 vom 12/4. 1923, ausg. 28/8. 1924.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. Beck, *Keremonit-Thermonit*. Zwei neue Werkstoffe für die Feuerungstechnik. (Chem. Apparatur 11. 123. — C. 1924. II. 95.) NEIDHARDT.

S. Schuster, *Die Gasreinigung*. Zusammenfassende Darst. der Entfernung von festen u. fl. Stoffen aus Gasen, Trennung von Gasbimischungen, Gastrocknung u. Befeuchtung, Kühlung u. Erhitzung. (Chem.-Ztg. 48. 645—47. 666—69. Zwickau.) JU.

Theodor Blakkolb, Feuerbach, und **Ernst Maag**, Murrhardt, Württemberg, *Kocher zum Aufschluß erdiger Stoffe*, insbesondere Bleicherden, mittels Dampf u. Säuren, gek. durch einen zweckmäßig zylindr. Kochraum, in den entweder mehrere tangential angeordnete Düsen oder eine in ein konzentr. weiteres Rohr hineinragende Düse oder ein Düsensystem für den Dampf unten mündet. (D. R. P. 402154 Kl. 12 vom 2/5. 1923, ausg. 16/9. 1924.) KAUSCH.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung kolloidlöslicher Stoffe*, gek durch Verwendung der gepaarten oder ungepaarten Säuren der Schweinegalle sowie ihrer wasserlöslichen Salze. (D. R. P. 402514 Kl. 12g vom 13/12. 1921, ausg. 17/9. 1924.) KAUSCH.

Sharples Specialty Company, Philadelphia, V. St. A., *Abscheidung fester oder halbflüssiger Stoffe aus Flüssigkeiten durch Ausschleudern* unter Benutzung einer Trägerfl. von größerer D. als die spezif. schwache Komponente des zu scheidenden Gemisches, 1. dad. gek., daß die Trägerfl. u. das zu trennende Gemisch unabhängig voneinander an voneinander entfernt liegenden Stellen in die Trommel eingeleitet werden, wobei die Trägerfl. zweckmäßig an der Stelle, an der sie die Trommel wieder verläßt, zugeführt u., in der Trommel zu einer Ringschicht ausgebreitet, in ihrer Hauptmenge festgehalten wird, u. das zu scheidende Gemisch in den inneren Hohlraum der von der Trägerfl. gebildeten Ringschicht eintritt, so daß die Scheidung in die getrennt abzuführenden Bestandteile ohne wesentliche Durchmischung mit der Trägerfl. erfolgen kann. — 3 weitere Ansprüche betreffen Ausführung u. Anwendung des Verf., sowie eine Vorr. (D. R. P. 402055 Kl. 12d vom 12/9. 1922, ausg. 12/9. 1924. A. Prior. 7/10. 1921.) KAUSCH.

Isidor Traube, Charlottenburg, *Trennen von in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Chemikalien*. (D. R. P. 402515 Kl. 12g vom 10/8. 1921, ausg. 17/9. 1924. — C. 1923. IV. 1024.) KAUSCH.

Max Buchner, Hannover-Kleefeld, und **Alfred Wakenhut**, Hannover, *Vorrichtung zum Filtrieren*, 1. dad. gek., daß Filter beliebiger Art zwischen einer mit Bohrung u. Erweiterung zum Sammeln u. zur Ableitung des Filtrates versehenen elast. Zwischenlage u. einem als Filterkammer dienenden Aufsatz elast. gehalten wird. — 3 weitere Patentansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 402252 Kl. 12d vom 5/1. 1921, ausg. 15/9. 1924.) KAUSCH.

Hugo Petersen, Berlin-Steglitz, *Steinzeugfutter für Reaktionstürme*, gek. durch ausgesparte, übereinander liegende, nicht miteinander in Verb. stehende Luftschichten. (D. R. P. 402512 Kl. 12g vom 24/5. 1922, ausg. 16/9. 1924.) KAUSCH.

George Français Jaubert, Frankreich, *Trennung der Luftbestandteile voneinander*. Nach der Verflüssigung wird der fl. O₂ in einer Zusatzsäule von N₂ u. Ar befreit. (F. P. 573451 vom 5/2. 1923, ausg. 25/6. 1924.) KAUSCH.

E. Barbet & Fils & Cie., Paris, *Herstellung von reinem Sauerstoff und Stickstoff in einem einzigen Arbeitsgang*. (D. R. P. 401904 Kl. 17g vom 6/7. 1920, ausg. 12/9. 1924. F. Priorr. 31/1. u. 9/10. 1917. — C. 1921. IV. 689.) KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Martin Rohmer**, Soden i. Taunus, und **Karl Blumrich**, Höchst a. M.), *Abtreibung flüchtiger Stoffe mittels strömender Dämpfe*, dad. gek., daß der durch eine druck-erhöhende Fördervorr. im Kreislauf bewegte Dampf durch seine Kondensations-wärme das nach Ausscheidung der abgetriebenen flüchtigen Stoffe entspannte Kon-densat zur Wiederverdampfung bringt. (D. R. P. 385745 Kl. 12a vom 25/9. 1921, ausg. 12/9. 1924.) KAUSCH.

Reform-Kältemaschinen Petroll & Co., Komm.-Ges., Nordhausen, *Gasdicht geschlossene umlaufende Kältemaschine*, dad. gek., daß zum Festhalten des Antriebes des im Innern des Vorflüssigergehäuses oder des Verdampfergehäuses angeordneten Verdichters die Kreiselwrkg. eines Schwungkörpers benutzt wird. (D. R. P. 401902 Kl. 17a vom 29/3. 1924, ausg. 11/9. 1924.) KAUSCH.

Hugo Andriessens, Schweiz, *Endothermische Gasreaktionen*. Die Gase strömen schnell in einem Kreislauf durch eine Heizvorr. u. werden nach jedem Passieren der Heizvorr. abgekühlt. (F. P. 547778 vom 23/2. 1922, ausg. 23/12. 1922. Schw. Prior. 25/2. 1921.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Herbert Wittenberg**, Schöneberg i. T.), *Schwefelofen*. (D. R. P. 402265 Kl. 12i vom 1/2. 1923, ausg. 16/9. 1924. — C. 1924. I. 2731.) KAUSCH.

Charles Elam Hope, Frankreich, *Schwefel*. Freien S enthaltende Stoffe werden der Hitze von verbrennenden Stoffen ausgesetzt. (F. P. 573674 vom 23/2. 1923, ausg. 27/6. 1924.) KAUSCH.

Brown Company, Berlin, N. H., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, N. H., *Schwefel aus Sulfitablauge*. Man behandelt die Lauge mit einem bas. Material, u. das ausgefallene unl. Monosulfit wird durch SO_2 in Bisulfit übergeführt. (Can. P. 235424 vom 22/12. 1922, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

Koppers Company, Pittsburgh, Penns., V. St. A., *Gewinnung von Schwefel-wasserstoff*. (D. R. P. 402093 Kl. 12i vom 3/11. 1922, ausg. 12/9. 1924. — C. 1924. I. 371.) KAUSCH.

Complex Ores Recovering Company, Denver, übert. von: **Melville F. Cool-baugh** und **John Burne Read**, Golden, Colorado, *Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure*. Man röstet Schwefeleisenerze bei einer unter der Sinterungstemp. des S-Minerals liegenden Temp., um Fe_2O_3 u. SO_2 zu erzeugen u. bringt die er-haltenen Gase im Gemisch mit Luft mit dem Fe_2O_3 in Berührung; das gebildete SO_3 führt man mit Wasserdampf in H_2SO_4 über. (A. P. 1504813 vom 29/5. 1922, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

Chance and Hunt, Limited, Oldbury, Engl., *Kondensation saurer Dämpfe*. D. R. P. 402094 Kl. 12i vom 29/7. 1923, ausg. 16/9. 1924. E. Prior. 1/8. 1922. — C. 1924. II. 1385.) KAUSCH.

Georg Ornstein, Charlottenburg, *Einführung von Chlor in Flüssigkeiten*, 1. dad. gek., daß man fl. Cl_2 unterhalb der Oberfläche der Reaktionsfl. durch einen Flüssig-keitsstrahl, der in einem Winkel oder parallel oder konzent. einen Strahl fl. Cl_2 trifft, innerhalb der Absorptionsfl. fein zerstäubt. — 2 weitere Patentansprüche be-treffen eine Ausführungsform des Verf. u. eine hierzu geeignete Vorr. (D. R. P. 402149 Kl. 12i vom 15/7. 1923, ausg. 15/9. 1924.) KAUSCH.

Kaliforschungs-Anstalt G. m. b. H. und Hans Friedrich, Staßfurt-Leopolds-hall, *Gewinnung chlorfreier Bromide* aus Cl_2 -haltigen Mutterlaugen, indem diese mit soviel oder überschüssigem HBr erhitzt werden, daß die Chloride unter Entweichen von HCl in Bromide übergeführt werden können, dad. gek., daß entweder die Temp. der Fl. bis zur Austreibung der HCl innerhalb des Kp. konz. HBr gehalten

wird oder die Dämpfe der sd. Fl. durch Dephlegmation unter Rückfluß von HBr u. Entweichen von HCl auf dieser Temp. gehalten werden. (D. R. P. 402 092 Kl. 12i vom 10/4. 1923, ausg. 12/9. 1924.) KAUSCH.

Dorr Company, London, *Herstellung von Phosphorsäure in ununterbrochenen Betrieben*, bei welchem die Beschickung durch eine Reihe von Zersetzungsbehältern u. im Anschluß daran Absätzbehältern geführt wird, dad. gek., daß die Waschwasser der Waschanlage den Zersetzungsbehältern zugeführt werden, u. die in den Waschbehältern abgesetzte Beschickung einer Überlaufrinne zugeführt u. dort mit dem Waschwasser der folgenden Absätzbehälter gemischt wird. (D. R. P. 402 096 Kl. 12i vom 1/11. 1922, ausg. 16/9. 1924.) KAUSCH.

American Smelting and Refining Company, New York, übert. von: **James Graham Lamb**, Denver, Colorado, *Behandlung natürlicher Arsenaterze*. Fünfwertiges As enthaltendes Roherz wird in feinzerteiltem Zustand mit einer 50%ig. Ätzalkalisch. behandelt. (A. P. 1504627 vom 1/2. 1921, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

Francis X. Govers, New York, *Kieselsäure*. Man stellt eine gallertartige, kolloidale SiO₂ her, trocknet diese, bis sie nicht wieder gelatinös wird, wäscht das Prod. aus u. trocknet es nochmals. (A. P. 1504549 vom 7/8. 1923, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

Franz Herrmann G. m. b. H., Köln-Bayenthal, *Herstellung von Kieselsäuregel*, dad. gek., daß man dem Gel bis auf ungefähr 90% Wassergehalt entzieht, dem Gut Form gibt u. dann trocknet. (D. R. P. 402519 Kl. 12i vom 31/5. 1923, ausg. 15/9. 1924.) KAUSCH.

Percy George Somerville, Buckingham Gate, und **Evan Clifford Williams**, Huddersfield, Engl., *Adsorptionsmaterial*. Man hydrolysiert eine Si-Verb. in Abwesenheit einer l. Base u. trocknet das SiO₂-Gel bei erhöhter Temp. (E. P. 219352 vom 23/2. 1923, ausg. 21/8. 1924.) KAUSCH.

Joseph Blumenfeld, London, *Titanhydroxyd*. Ein gut filtrierbares Ti(OH)₃, erhält man durch hydrolyt. Fällung indem man eine Ti-Lsg. in eine andre von verschiedener Konz. u. Temp. hineindiffundieren läßt. (A. P. 1504672 vom 4/2. 1924, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

Joseph Blumenfeld, London, *Titanoxyd*. Ti enthaltendes Material wird mit H₂SO₄ zunächst auf wenigstens 130°, dann auf höchstens 220° erhitzt, mit soviel W., daß sich eine 15–20%ig. TiO₂-Lsg. bilden kann, worauf die Lsg. hydrolysiert wird, unter Vermeidung der Ggw. von Fe₂O₃ in der Lsg. (A. P. 1504669 vom 28/4. 1924, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

Joseph Blumenfeld, London, *Titanylsulfat*. Ti enthaltendes Material wird mit H₂SO₄ erst auf wenigstens 130° u. allmählich auf höchstens 220° erhitzt. (A. P. 1504670 vom 28/4. 1924, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

Joseph Blumenfeld, London, *Titanfarbstoff*. Aus Ti(SO₄)₂-Lsg. durch Hydrolyse gefälltes TiO₂ wird zwecks Entfernung der gesamten freien H₂SO₄ mit einer leicht zersetzbaren Erdalkaliverb. (BaCl₂) innig gemischt. (A. P. 1504673 vom 17/7. 1923, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

K. A. Hofmann, Charlottenburg und **Curt Röchling**, Berlin, *Herstellung von Glanzkohle*. (D. R. P. 402153 Kl. 12i vom 6/9. 1923, ausg. 13/9. 1924. — C. 1923. III. 1303.) KAUSCH.

Linn Bradley, Montclair, New Jersey und **Edward P. Mc Keefe**, New York, *Ätzalkali*. Ein Alkalisulfat wird mit einem unl. Ca-Salz, dessen Säureradikal ein kaustifizierbares Alkalisalz bildet, in Ggw. von hinreichender Menge freier Säure behandelt. (Can. P. 236529 vom 1/12. 1921, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

Guggenheim Brothers, V. St. A., *Natriumnitrat*. Man laugt Caliche bei gewöhnlichen Temp. aus, trennt das NaNO₃ von der Lsg. durch Kühlung u. zwar in einem Maße u. bei solchen Temp., sowie Aufrechterhaltung einer solchen Zu-

sammensetzung, die jedes Ausfallen von Sulfat aus der Lsg. vermeiden. (F. P. 554535 vom 28/7. 1922, ausg. 12/6. 1923. A. Prior. 19/1. 1922.) KAUSCH.

Walter Glaeser, Brooklyn, New York, *Mononatriumphosphat*. Man läßt auf Dicalciumphosphat Natriumoxalat einwirken in Ggw. von W. unter Umrühren, trennt das Mononatriumphosphat vom Calciumoxalat durch Filtration u. dampft dann die Mononatriumphosphatlsg. zur Trockne ein. (A. P. 1504339 vom 12/4. 1922, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

Walter Glaeser, Brooklyn, New York, *Mononatriumphosphat*. Man behandelt ein phosphathaltiges Material mit H₂SO₄ u. W. u. setzt das erhaltene Monocalciumphosphat mit Natriumoxalat um: $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2\text{O}_4$. (A. P. 1504340 vom 12/4. 1922, ausg. 12/8. 1924.) KAUSCH.

Société des Produits Azotés, Frankreich, *Calciumcyanamid in Körnerform*. Calciumcyanamid wird hergestellt, dann durch Erschütterungen zerteilt, wobei sich körniges Cyanamid neben pulverigem erhalten wird. (F. P. 554259 vom 28/11. 1921, ausg. 8/6. 1923.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Köln a. Rh., **J. Marwedel** und **Wilhelm Scholz**, Hönningen, *Gewinnung salpetersauren Strontiums*, dad. gek., daß natürlicher Strontianit in HNO₃ gel. u. die Lsg. entsprechend dem Verf. des Hauptpat. mit SrSiO₃ oder SrSiO₃-haltigen Rückständen in der Wärme, vorteilhaft unter Druck, behandelt wird. (D. R. P. 402056 Kl. 12m vom 21/6. 1923, ausg. 12/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 394051; C 1924. II. 106.) KAUSCH.

Armand Louis Andrien Teillard, Frankreich, *Bleichen von Schwerspat*. Der Schwerspat wird geglüht, wobei er in kleine Stücke von verschiedener Größe, aber einem Mindestdurchmesser von 0,05 mm zerspringt, welche zahlreiche bis in den Kern reichende Sprünge aufweisen. Die M. wird 24 Stdn. mit W. oder besser verd. HCl getränkt, welche in die Sprünge eindringen, dann mit NaCl gemischt u. mit H₂SO₄ behandelt. Nach einigen Stdn. wird erschöpfend ausgewaschen. (F. P. 572937 vom 8/11. 1923, ausg. 16/6. 1924.) KÜHLING.

United States Gypsum Company, Chicago, übert. von: **Harry E. Brookby**, Eranston, Illinois, *Verdünnte Lösungen von Magnesiumsulfat*. Dolomitkalk wird in W. suspendiert, hierzu eine gesätt. Gipslsg. gesetzt u. CO₂ eingeleitet. CaCO₃ setzt sich ab u. die Lsg. wird dekantiert. (Can. P. 236143 vom 27/4. 1922, ausg. 4/12. 1923.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Philipp Siedler**, Griesheim a. M. und **Willy Hilland**, Bitterfeld), *Herstellung von weitgehend oder völlig entwässertem Carnallit* unter Anwendung des Verf. nach D. R. P. 383436, dad. gek., daß man natürlichen oder künstlichen Carnallit im Gegenstrom zu den ankommenden Heizgasen einen Drehrohrofen durchlaufen läßt u. den Durchgang der Beschickung so regelt, daß diese mit Temp. unter dem F. des wasserfreien Carnallits den Ofen verläßt. (D. R. P. 402416 Kl. 12m vom 25/7. 1923, ausg. 15/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 383536; C 1924. I. 89.) KAUSCH.

Compagnie Générale des Produits Chimiques de Louvres, Frankreich, *Zinksulfid*. Eine beliebige Zinkverb., z. B. ZnSO₄, wird in einem Strom von H₂S oder von H₂S u. einem anderen schwefelhaltigen Gas, vorzugsweise SO₂, wobei bekanntlich Schwefel entsteht, geglüht. Bei Dunkelrotglut bildet sich amorphes, bei Kirschrotglut kristallin. ZnS. (F. P. 572764 vom 11/1. 1923, ausg. 12/6. 1924.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges. und Walter Schopper, Frankfurt a. M., *Erzeugung zinkfreier Eisenniederschläge*, dad. gek., daß das Fe in Form eines bas. Salzes ausgeschieden wird, indem der in gewöhnlicher Weise, z. B. mit Kalkmilch, gefällte Fe-Nd. u. neuer Fe-Lsg. bei erhöhter Temp.

unter stetigem Rühren u. Belüften nachbehandelt wird. (D. R. P. 402253 Kl. 12n vom 14/7. 1920, ausg. 15/9. 1924.) KAUSCH.

Albert Wehrung, Frankreich, *Aktivierung von natürlichem Pyrosulfit*. Man zerkleinert das Naturprod. auf feuchtem Wege z. B. in einer Kolloidmühle. Gegebenenfalls setzt man organ. Verbb., Metallsalze, Säuren oder Alkalien hinzu. (F. P. 552723 vom 8/6. 1922, ausg. 5/5. 1923.) KAUSCH.

Compagnie Générale des Produits Chimiques de Louvres, Frankreich, *Chromsalze*. Cr enthaltende Mineralien werden in zwei Stufen mit Halogenen behandelt. (F. P. 573530 vom 16/2. 1923, ausg. 25/6. 1924.) KAUSCH.

Jean Baptiste Rasamoël, Madagaskar, *Änderung der Farbe von Halbedelsteinen*. Halbedelsteine, besonders Berylle, werden einer allmählich gesteigerten, zweckmäßig nicht zu starken Erhitzung unterzogen, wobei rötliche, gelbe oder grüne Steine in dunkelblaue Erzeugnisse von höherem Handelswert übergehen. (F. P. 571811 vom 30/12. 1922, ausg. 23/5. 1924.) KÜHLING.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

V. Steger, *Zusammensetzung von Gläsern nach der neuesten Patentliteratur*. (Sprechsaal 57. 400—402.) PFLÜCKE.

Richard Grün, *Die Umwandlung von Flint in amorphen Quarz*. Verss. des Vfs. über die Umwandlung des kryptokrystallinen Flints in amorphen Quarz ergaben, daß beim Erhitzen des Flints oberhalb 1200° schon eine merkliche Umwandlung vor sich geht, wobei die D. mit zunehmender Temp. abnimmt. Bei 1500° ist die D. des Tridymits erreicht. Da die Umwandlung schnell vor sich geht u. infolge der starken Volumzunahme der Flint schon nach einmaligem Brennen volumbeständig geworden ist, ergibt sich daraus eine techn. Anwendungsmöglichkeit bei der Herst. von feuerfesten Erzeugnissen. (Stahl u. Eisen 44. 883—87. Düsseldorf.) BECKER-ROSE.

A. Kleinlogel, „Stahlbeton“ als Baumaterial. Vf. empfiehlt den ihm patentierten „Stahlbeton“, ein Gemisch gleicher Raunteile von Zement und einem besonders hergestellten, entstaubten und präparierten Härtematerial von hoher Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung als Bodenbelag u. für besonders beanspruchte Bauteile in Gasanstalten etc. (Gas- u. Wasserfach 67. 487—90. Darmstadt.) BÖRNSTEIN.

J. W. Ryde und R. Huddart, *Die Analyse von Blasen im Glas*. Blasen in Glas können von chem. Rkk. im Glas oder von Luft einschließen, die durch mechan. Bearbeitung hineingekommen sind, herrühren. Eine Entscheidung nach der Herkunft der Blasen ist daher spektroskop. durch den N₂-Nachweis möglich. Zur Freimachung der Gaseinschlüsse wird das blasenhaltige Glas in einem U-förmigen Quarzrohr, dessen einer Schenkel mit Hg gefüllt ist, erhitzt, plötzlich abgekühlt und gleichzeitig mit dem k. Hg übergossen. (Proc. Physical Soc. London 35. 197—98. 1923.) BECKER.

Carborundum Company, übert. von: Miner L. Hartmann, Niagara Falls, V. St. A., *Aufräumen der Oberflächen kristallinischer Stoffe*. Die zwecks besseren Haftens von Bindemitteln, wie Leim, Kautschuk, Schellack, Ton, Zement o. dgl., aufzurauhenden, vorzugsweise als *Schleifmittel* verwendbaren Stoffe, z. B. Siliciumcarbid, geschmolzenes Al₂O₃, Korund, Quarz u. dgl., werden mit Halogensalzen, vorzugsweise NaF, auf hohe Temp. (500°) erhitzt. (A. P. 1482792 vom 12/5. 1920, ausg. 5/2. 1924.) KÜHLING.

Manufactures des Glaces et Produits Chimique de Saint Gobain, Chauny & Cirey, Frankreich, *Als Farbstoff und Glättmittel für Glas verwendbares Eisenoxyd*. Eine Lsg. von FeCl₂ wird mit einer Mischung von MgO u. Mg₂OCl₂ gefällt, der

entstandene Nd. abgetrennt, gewaschen, getrocknet u. an der Luft geglüht. Das Filtrat von dem Nd. wird zur Trockne verdampft, im geschlossenen Gefäß oder im Luft- oder Dampfstrom geglüht u. der Rückstand zur Fällung weiterer Mengen von FeCl₂-Lsg. benutzt. (F. P. 570205 vom 14/11. 1922, ausg. 25/4. 1924.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Quarzglasröhren*. Auf eine wagerecht angeordnete, durch ein Triebrad gedrehte Achse ist ein Kern aus Kohle oder anderem hitzebeständigen Stoff aufgeschoben, der elektr. oder mittels Flamme erhitzt u. durch einen Arm vorwärts getrieben wird, welcher von einer Förderschraube bewegt wird, die zugleich mit der erstgenannten Achse durch eine Übertragung gedreht wird. Oberhalb dieses Kernes befindet sich ein elektr. Röhrenofen, durch den ein Stab oder Band aus Quarzglas herabgeführt u. zugleich bis zum Erweichen erhitzt wird. Der Stab bzw. das Band wird von dem sich drehenden Kern erfaßt, auf ihn aufgewickelt u. zugleich von einer dem elektr. Ofen gegenüber unter dem Kern angeordneten Welle zusammengepreßt. (F. P. 570877 vom 18/9. 1923, ausg. 8/5. 1924. A. Prior. 20/9. 1922.) KÜHLING.

Orqualin-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Keramische Erzeugnisse*. Tone, welche mangels ausreichenden Gehalts an SiO₂ nicht mit l. Fluoriden reagieren, werden in fein gepulvertem Zustand mit Quarzsand gemischt, die erforderliche Menge eines l. Fluorids u. dann so viel W. zugefügt, daß die M. sich formen läßt, u. bei verhältnismäßig niedriger Temp. gebrannt. Die Erzeugnisse besitzen nach dem Brennen eine glasurartige Oberfläche, welche, da sie aus der gleichen M. besteht wie die Hauptmasse des Gutes, mit dieser sehr fest verbunden ist. Tone, welche sonst rot brennen, liefern weiße Erzeugnisse, schwarze Eisenflecke treten nicht auf. Bei Verwendung etwas größerer Mengen l. Fluoride muß ein Calciumsalz zugesetzt werden, um vollständige Verglasung zu verhindern. (F. P. 572475 vom 31/10. 1923, ausg. 6/6. 1924.) KÜHLING.

Carl Roschmann, Hennigsdorf b. Berlin, *Salzglasieren von Steinzeugwaren im Gasfeuerofen*, dad. gek., daß das Salz mittels eines Gebläses in Mischung mit Brennstoffen in den Ofen eingebracht wird. — Die Herst. einwandfreier Salzglasuren im Gasfeuer war bisher nicht möglich. (D. R. P. 401359 Kl. 80b vom 29/11. 1922, ausg. 2/9. 1924.) KÜHLING.

Otto Dormann, Stettin, *Herstellung von Zement u. dgl.* Die Rohstoffe werden in einem Drehrohfen Heizgasen entgegengeleitet, welche in der Glühzone dadurch schleierartig über den ganzen Durchschnitt des Ofens verbreitet werden, daß h. Luft im Winkel gegen den eingeblasenen Heizgasstrom geleitet wird. Zwecks Vorwärmung wird die Sekundärluft durch in den Wänden befindliche Kanäle des Ofens geführt. (A. P. 1484254 vom 25/5. 1922, ausg. 19/2. 1924.) KÜHLING.

Erle Palmer Halliburton, Duncan, V. St. A., *Mischen von Zement und Wasser*. Der Zement wird durch einen aufgeschraubten Fülltrichter einem röhrenförmigen Mischraum zugeführt, in den eine Düse mündet, durch welche das W. unter Druck geleitet wird. Die Mischung gelangt unter dem durch eine Pumpe ausgeübten Druck des W. durch ein siphonartig gebogenes Rohr in einen Vorratsbehälter, von dem aus sie mittels Rohrleitung u. Saugpumpe zum Verwendungsort gelangt. (A. P. 1486883 vom 20/6. 1922, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

Martial Maguet, Maxeville, Frankreich, *Dichtkörnen basischer (kurzer) Hochofenschlacken zur Zementbereitung* unter Vorkühlung vor dem Einfallen in das Löschw., dad. gek., daß der Schlackenstrom beim Abfall von der Schlackenrinne in einer kurzen Luftfallstrecke mittels eines unter Umständen anzufeuchtenden Luftstromes von gerade ausreichender Pressung in Strahlen zerlegt u. dadurch auf eine 1300° betragende Temp. abgekühlt wird, bevor die Schlackenstrahlen in die Löschrinne fallen, wo eine in die Löschrinne gesetzte Haube den Luftweg derjenigen

Schlackenmm., die nicht sofort in das Löschw. fallen, begrenzt. Durch innere Berieselung der Haube mit W. wird verhindert, daß sich diese Schlackenmm. an der Haube zusammenballen u. festkleben. — Das Erzeugnis besitzt hervorragende puzzolan. Eigenschaften u. eine Farbe, welche für die Herst. von Zement besonders geeignet ist. (D. R. P. 400380 Kl. 80b vom 5/2. 1920, ausg. 7/8. 1924.) KÜHLING.

Société d'Entreprises Agricoles et Industrielles du Midi, Frankreich, *Praktisch reines Kalkhydrat*. Man verwendet zum Sieben des aus an CaCO_3 reichen Kalksteins erhaltenen Ca(OH)_2 ein Gewebe, das 635 Maschen auf dem qcm aufweist. (F. P. 25147 vom 5/8. 1921, ausg. 16/12. 1922. Zus. zu F. P. 540312; C 1922. IV 1166.) KAUSCH.

Rhenania, Verein Chemischer Fabriken A. G. Zweigniederlassung Mannheim, Mannheim, und **Friedrich Böhm**, Mannheim-Wohlgelegen, *Herstellung von Gipssteinen und Gipsplatten* gemäß Patent 382460, dad. gek., daß hierbei das bei der Herst. von HF gemäß Patentschrift 355524 anfallende CaSO_4 Verwendung findet. — 2. dad. gek., daß man das CaCO_3 ganz oder teilweise durch Schlacke oder Kesselasche ersetzt. — Das verwendete CaSO_4 gemäß Patentschrift 355524 besitzt eine überraschend hohe Abbindefähigkeit u. ist deshalb für die Ausführung des Verf. des Hauptpatentes besonders geeignet. (D. R. P. 401190 Kl. 80b vom 16/6. 1923, ausg. 29/8. 1924. Zus. zu D. R. P. 382460; C 1924. I. 93.) KÜHLING.

Robert W. Strehlenert, Nol, Schweden, *Bausteine*. Ton, Holzmehl oder andere Holzabfälle u. Sulfitzellstoffablage werden unter Zusatz von soviel W. gemischt, daß eine körnige M. entsteht, unter hohem Druck von 100—200 at. je qcm zu Steinen gepreßt u. an der Luft getrocknet. Die entstandenen hornartigen MM. lassen sich wie Metalle verarbeiten. Sie besitzen eine Druckfestigkeit von mehr als 400 kg je qcm. Zwecks Verstärkung ihrer Härte werden sie schnell auf etwa 200° erhitzt u. einige Minuten auf dieser Temp. erhalten. (A. P. 1501975 vom 18/9. 1923, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

Sven Emil Sieurin, Höganäs, Schweden, *Herstellung feuerfester Ziegel*. Gekörnte Schamotte u. 30—60% ihres Gewichtes an einem 73—90, vorzugsweise 80—90% SiO_2 enthaltendem Ton bezw. einem Gemisch von Ton mit soviel SiO_2 , daß die geglühte Mischung die angegebene Menge SiO_2 enthält, werden innig gemischt u. die M. gebrannt. (E. P. 218495 vom 17/7. 1923, ausg. 31/7. 1924.) KÜHLING.

Allen S. Davison Company, übert. von: **Albert P. Meyer**, Pittsburgh, *Basische feuerfeste Erzeugnisse*. Eine Mischung von feingepulvertem MgO , Magnesit oder Dolomit, einem Bindemittel, wie Ton, Eisenerz, bas. Schlacke o. dgl. u. W. wird zu harten Kuchen gepreßt, diese gebrochen, von feinpulvrigen Anteilen abgesiebt u. der Siebrückstand im Drehrohfen gebrannt. (A. P. P. 1483468 u. 1483469 vom 25/1. 1922. ausg. 12/2. 1924.) KÜHLING.

Georges René Bayart, Frankreich, (Nord), *Herstellung von Pflastersteinen u. dgl.* Bei der Herstellung von Pflastersteinen, die durch asphaltartige Massen zusammengehalten werden, verfährt man vorteilhaft so, daß man das Rohmaterial unter geringem Druck mahlt, u. dann die Steine in der Kälte schwach u. in der Hitze stark preßt, wodurch sie sehr haltbar werden sollen. (F. P. 564181 vom 21/3. 1923, ausg. 22/12. 1923.) OELKER.

Frants Djörup, Chicago, *Herstellung von Steinfußböden*. 60 Teile gepulverter geglühter Magnesit, 30 Teile Kieselgur, 5 Teile Sand, 5 Teile gepulverter Feuerstein u. ein kalkfester Farbstoff werden sehr fein vermahlen u. mit 60 Teilen einer Magnesiumchloridlg. von 20,22° Bé vermisch. Diese Mischung wird auf eine Zementunterlage aufgetragen, gegebenenfalls in 2 Schichten, von denen die untere dünne, als Überzug u. Verbindungsmittel der Zementschicht mit der beim Festwerden der Hauptmenge der obigen M. entstehenden Schicht dient. (A. P. 1502645 vom 23/12. 1921, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

Edmond Henry Coudray, Frankreich, *Straßenbelag*, bestehend aus 40 l. Teer, 25 l. „Mergelwasser“, 25 l. Ton, 3 l. gepulvertem Schiefer, 2 l. gepulvertem schwarzem Farbstoff, 2 l. schwerem Teeröl u. 3 l. gepulvertem Asphalt. (F. P. 573240 vom 7/8. 1923, ausg. 20/6. 1924.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

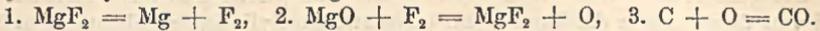
Robert Durrer, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Holzkohle und Koks*. Um festzustellen, wie weit Holzkohle in *Elektrometallöfen* durch Koks ersetzbar ist, wurde der elektr. Widerstand von Hüttenkoks mit 14,5% Feuchtigkeit, 13,15% Asche, 0,88% S u. von Retortenbuchenkohle mit 1,89% Feuchtigkeit, 1,62% Asche, 0,10% S in Nußgröße, Eiergröße, Faustgröße u. grobstückig (ca. 25 × 10 × 10 cm) in zwei elektr. Öfen (Abmessungen im Original) geprüft. Die elektr. Leitfähigkeit von Koks in gehäuftem Zustande ist durchschnittlich etwa 1,8mal so groß wie die von Holzkohle. Nach den gleichzeitigen Verss. von STEUBING u. KIRSCHBAUM beträgt diese Verhältniszahl bei kompaktem Zustande nur 1,3. Das Original enthält die Versuchswerte. (Stahl u. Eisen 44. 467—69. Aachen, Hochschule.) NEUFELD.

Hans Meyer und **Franz Nehl**, *Über die Prüfung der Abnutzung von Eisen und Stahl bei rollender Reibung ohne Schmiermittel*. Die Ergebnisse sind durch Verschleiß bei rollender Reibung an einer Verschleißmaschine, Bauart AMSLER, gewonnen. Das Prüfverf. hat den Vorteil, das Probestück nicht unmittelbar auf Abtrennung von Stoffteilchen zu beanspruchen. Die Ergebnisse werden daher unabhängig von Beschaffenheit u. Form des Angriffsmittels u. lassen sich leichter an anderem Ort u. zu anderer Zeit wiedergewinnen. Der zu prüfende Stoff wird in Form runder durchbohrter Scheiben auf der Verschleißmaschine befestigt. Bestimmt wurde der Verschleiß eines weichen Flußeisens, ferner n. Walzeisens, also eines härteren Werkstoffes u. der von Schienen in THOMAS-Sondergüte mittlerer Festigkeit von 75 kg/mm² u. 220 Brinellhärte. Je weicher u. leichter kalthärtbar ein Werkstoff ist, umso früher u. stärker treten Unterbrechungen der n. Kurve der spezif. Abnutzung ein. Geglühte Proben zeigen mit zunehmender Korngröße wachsenden Abnutzungswiderstand, weil Ferrit, der Hauptträger der Kalthärtung, mit wachsender Korngröße immer größere harte Perlitinseln umschließt, während Ferrit selbst verhältnismäßig dünnwandige Zellen oder feine Nadeln bildet. Ein Tenderradreifen mit 0,40% C, 0,02% P, 0,80% Mn, 0,20 Si, 0,06% S wurde vor u. nach Wärmevergütung geprüft. Nach 8 Stdn. zeigte die vergütete Probe fast 3mal höheren Verschleiß als vorher, keine Härtesteigerung, nur Gefügeverfeinerung, bei einer harten Bandage mit 0,925% C, 0,038% P, 0,57% Mn, 0,245% Si, 0,033% S wurde der ursprünglich streifige Perlit in eine feinkörnige sorbitartige Form umgewandelt. Nach 5 Stdn. betrug die Gesamtabnutzung des vergüteten Stoffes mehr als das Doppelte der des unvergüteten. Bei härterem Werkstoff war feineres Gefüge bei Ggw. von Ferrit u. Perlit nebeneinander oder allgemein im ausgeglühten oder bis zum Zerfall der festen Lsg. angelassenen Zustand der Abnutzung günstig. Gehärteter Werkstoff scheint stärker zu verschleifen als geglühter gleicher Härte. Gesteigerte Festigkeit gegigerter Teile erhöht den Abnutzungswiderstand, Vorhandensein von Schlackeneinschlüssen u. Verunreinigungen begünstigt den Verschleiß. Einfache Bewertung der verschiedenen Werkstoffe nach dem Ergebnis des Abnutzungsverss. ist wegen unstetigen Verlaufs vieler Abnutzungscurven schwierig. Aus der Kurve der sogen. spezif. Abnutzung ergibt sich eine Beziehung der Größe der Abnutzung zur Einheit der Arbeitsleistung. Ohne Kalthärtung, d. i. Verfestigung des Werkstoffes durch mechan. Einw., ist bei den vorliegenden Verss. kein Verschleiß möglich. Die Arbeit enthält zahlreiche Kurven, Zahlenwerte u. Schlibilder. (Stahl u. Eisen 44. 457—64. Hamborn, AUGUST THYSEN-Hütte.) NEUFELD.

R. W. Müller, *Zinkgewinnung aus verzinktem Eisen*. Verzinktes Eisenschrot wird im Martinofen eingeschmolzen. Das Zn oxydiert sich zu ZnO, welches durch einen Ventilator abgesaugt, gekühlt u. durch Filtration durch Säcke entfernt wird. Das Fe wird dann nach der üblichen Methode verarbeitet. Der Durchschnittsgehalt an ZnO beträgt 96,6%, daneben als Verunreinigungen PbO, Fe₂O₃, MnO u. SO₂. Das ZnO wird zu Farbzwecken verwandt oder geht zur Zinkhütte. (Metall u. Erz 21. 404—5. Witten.)

ENSZLIN.

—, *Das Magnesium* Besprechung der Fabrikation des Mg, insbesondere einer neuen amerikanischen Methode. Hiernach wird MgO in einem Bade von geschmolzenem MgF₂ elektrolysiert. Der Prozeß geht nach dem Schema vor sich:



Die Eigenschaften des Mg werden erörtert. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 383—86.)

PINCAS.

E. A. Owen und G. D. Preston, *Eine Modifikation der Pulvermethode zur Bestimmung der Struktur von Metallkrystallen*. (Vgl. Proc. Physical Soc. London 36. 14; C. 1924. I. 2067) Die Vff. modifizieren die Pulvermethode bei der Krystallanalyse mittels Röntgenstrahlen insofern, als sie an Stelle des Pulverstäbchens eine Metallplatte setzen, deren Korngröße durch eine geeignete Wärmebehandlung auf etwa 1 mm gebracht wurde. Nach Entfernen der Oberflächenschicht des Metalls wird die Platte in die Achse eines Spektrometers einzentriert u. durch Vorverss. festgestellt, in welcher Lage die Interferenzstrahlen die kleinste Absorption aufweisen. Dann wird die Metallplatte u. die Ionisationskammer gedreht (Kammer mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit). Geprüft wurde diese Methode an Al, Cu, Mg, Pb, Fe, deren Krystallgitter u. Gitterkonstanten in Übereinstimmung mit früheren Messungen neu bestimmt wurden. Die Auswertung geschah auf graph. Weg. (Proc. Physical Soc. London 35. 101—08. 1923.)

BECKER.

—, *Das Oxy-Acetylschweißen in der Verwendung bei Feldapparaturen*. Besprechung der techn. Methoden der Acetylschweißung. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 341—46.)

PINCAS.

O. Spengler, *Das Löten von Aluminium*. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 532—34. — C. 1924. II. 1130.)

JUNG.

L. Rostosky, *Zur Frage des Lötens von Aluminium*. Kritik an den Ausführungen SPENGLERS (vorst. Ref.). Es werden in der Industrie bereits Lote verwendet, die eine erheblich geringere Potentialdifferenz gegenüber Al haben als die im Wettbewerb geprüften. In dem Wettbewerb war der größte Teil der Hersteller von Al-Lötmitteln nicht vertreten. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 754—55. Berlin.)

JUNG.

Paul Greth, Luxemburg, *Anreichern von Minette*. Zwecks Trennung des Eisenerzes von der Gangart wird die Minette zerkleinert u. entweder zweckmäßig unter Spülung mit einem Wasserstrom, magnet. geschieden, oder geblüht u. mit W. vermahlen, zweckmäßig auch noch einer Windsichtung unterworfen. (F. P. 572524 vom 26/10. 1923, ausg. 7/6. 1924. Luxemburg. Priorr. 4/11. 1922, u. 3/10. 1923.) KÜ.

Louis Bouisson und George Prestat, Frankreich, *Herstellung von Metallen durch Reduktion von Erzen*. Man verwendet gleichzeitig B-Verbb. u. ionisierten H₂. (F. P. 25640 vom 11/11. 1921, ausg. 21/4. 1923. Zus. zu F. P. 531836; C. 1922. II 802.)

KAUSCH.

Compagnie des Métaux Overpelt-Lommel (Soc. an.), Belgien, *Rösten von Erzen*. Die fein gepulverten Erze werden durch ein Sieb hindurch in einen hocherhitzten Luftstrom eingeführt, der sie im Zickzackwege durch eine Anzahl von Röhren führt, in denen sie gegebenenfalls unter weiterer Wärmezufuhr geröstet u. dann aus dem Gase unter der Einw. der Schwerkraft, gegebenenfalls unter

Mitverwendung elektr. Staubsammler vom Luftstrom getrennt werden. (F. P. 572375 vom 26/10. 1923, ausg. 4/6. 1924. Blg. Prior. 28/10. 1922.) KÜHLING.

Gelsenkirchener Bergwerks-Aktien-Gesellschaft und Emil Opderbeck, Deutschland, *Körnen von flüssiger Schlacke*. Die glüfl. Schlacke, besonders Hochofenschlacke u. eine Menge W., welche zur Abkühlung der Schlacke, aber nicht dazu ausreicht, sie in feuchten Zustand überzuführen, werden auf eine sehr schnell bewegte, mit Schlagbrettern ausgestattete Plattform geleitet, von wo die unter der Einw. der Schlagbretter u. des Wasserdampfes zerkleinerte Schlacke gegen die Innenwand eines die Plattform umgebenden Zylinders geschleudert wird. Von hier aus gelangt sie durch einen Trichter auf eine zweite Plattform gleicher Art, wird von dieser gegen die Innenwand eines zweiten Zylinders geschleudert u. dann durch einen zweiten Trichter abgeführt. (F. P. 570690 vom 10/9. 1923, ausg. 5/5. 1924. D. Prior. 25/9. 1922.) KÜHLING.

Alfred Hörnig, Dresden, *Erzeugung von siliciumhaltigem Eisen* in einem Schacht-ofen durch Beigabe von SiO_2 als Zuschlag, dad. gek., daß für die Anreicherung des zu schm. Fe mit Si ein an sich bekannter Kupolofen mit Windvorwärmung benutzt wird, bei dem die Abgase nicht durch die Schachtbeschickung nach oben abziehen, sondern in wagerechter Richtung den Schmelzraum durchströmen. — Bei entsprechender Bemessung des Zuschlages kann jeder beliebige Gehalt an Si im Fe erhalten werden. (D. R. P. 401250 Kl. 18a vom 9/5. 1923, ausg. 29/8. 1924.) KÜHLING.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Schweden, *Nicht rostendes Eisen und Stahl*. Fe oder Stahl wird im elektr. Ofen geschmolzen u. der Gehalt der Schmelze an C, wenn erforderlich, durch Zusatz von Eisenerz vermindert. Mit diesem Bade, welches durch eine Schicht von Schlacke, die sich stets bildet, vor Oxydation geschützt ist, wird Chrom in der Weise vereinigt, daß aus ihm oder aus Ferrochrom Elektroden hergestellt werden, welche entweder in das Bad eingeführt oder über ihm angeordnet werden u. unter der Einw. des durchgeleiteten Stromes oder eines Lichtbogens, der zwischen ihnen u. dem Bade erzeugt wird, schmelzen. (F. P. 570163 vom 27/8. 1923, ausg. 24/4. 1924. Schwed. Prior. 28/8. 1922.) KÜHLING.

Schneider et Cie., Frankreich, *Herstellung von chromreichem Stahl*. Chrom-eisenstein wird, gegebenenfalls zwecks Schonung bas. Ofenfutters unter Zusatz von CaO mit Ferrosilicium zusammengeschmolzen, welches wenigstens 40% Si enthält, u. es wird das hierbei entstandene Ferrochrom mit gewöhnlichem Stahl legiert. (F. P. 573396 vom 27/1. 1923, ausg. 23/6. 1924.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin (Erfinder: Ernst Wilke-Dörfurt, Clausthal, Harz), *Herstellung von Elektrolyteisen*, 1. dad. gek., daß die gußeisere Anode als Wanne für den Elektrolyten ausgebildet ist. — 2. dad. gek., daß die Kathode in der Wanne nach Maßgabe der Verschlammung der Anode während des elektrolyt. Vorganges stetig oder intermittierend nach weniger verschlammten Stellen fortbewegt wird. — 3. dad. gek., daß die Wanne an ihrer Außenfläche mit einer Schicht von Asphalt o. dgl. bedeckt ist, die gleichzeitig als Wärmeüberträger ausgebildet sein kann. (D. R. P. 401110 Kl. 18b vom 15/3. 1918, ausg. 26/8. 1924.) KÜHLING.

Electrolytic Zinc Company of Australasia Proprietary Limited, Melbourne, *Rösten von Zinksulfid enthaltenden Erzen* in 2 Abschnitten, 1. dad. gek., daß zwecks B. eines möglichst viel Metallsulfat enthaltenden Endproduktes das Rösten in dem ersten Abschnitt bei hoher Temp. u. geringer Luftzufuhr u. in dem zweiten Abschnitt bei tieferer Temp. u. Zufuhr von überschüssiger Luft ausgeführt wird. — 2. dad. gek., daß der Schwefelgehalt beim ersten Verfahrensabschnitt auf etwa 6—10% vermindert wird. — Die Erzeugnisse sollen ausgelaugt u. die Lsgg. zur

elektrolyt. Herst. von Zn oder zur Herst. von Lithopon gebraucht werden. (D. R. P. 401328 Kl. 40a vom 9/5. 1920, ausg. 3/9. 1924. Austr. Prior. 7/11. 1918.) KÜHLING.

Camille Clerc und Armand Nitroul, Frankreich, *Aufarbeitung komplexer Zinkerze*. Die gegebenenfalls abgerösteten u. gepulverten Zinkerze werden mit verd. HCl erhitzt u. die Lsg. mit neuen Mengen carbonathaltigen Erzes behandelt, um gel. Fe, Al u. Ca zu fällen. Zur Lsg. wird dann H₂SO₄ gefügt, um Pb zu fällen, hierauf Zn, welches Cu niederschlägt. Das noch gel. Zn wird mittels MgO oder MgCO₃ gefällt, das Filtrat eingengt, mit MgO versetzt u. nach völligem Trocknen geglüht, um MgO u. HCl zu gewinnen. Der von der HCl nicht gel. Teil wird mit Cyanalkali behandelt oder geschmolzen, um vorhandenes Ag u. Au von der Gangart zu trennen. Schwefelzerer können auch unmittelbar mit HCl behandelt werden, wobei Zn, Fe, Al u. Ca gel. werden, während Cu u. Pb mit der Gangart u. den Edelmetallen zurückbleiben. (F. P. 571798 vom 28/12. 1922, ausg. 23/5. 1924.) KÜHLING.

Aktiengesellschaft B. Felder-Clement, Luzern, Schweiz, *Herstellung von Werkzeugen u. dgl. aus Wolframcarbiden*. Die rohen, freien C enthaltenden Wolframcarbide werden mit solchen Mengen von MoO₃, metall. Mo, Molybdäncarbid oder Molybdänsäure verschmolzen, daß eine vollständige Abscheidung des freien C erfolgt, worauf die Schmelze in Formen gegossen wird. — Es werden Werkzeuge von großer Härte und vorzüglichen Festigkeitseigenschaften erhalten. (E. P. 185313 vom 15/8. 1921, ausg. 28/9. 1922.) OELKER.

Total-Gesellschaft m. b. H., Charlottenburg, *Löschpulver zum Ablöschen brennender Späne von Elektronmetall o. dgl.*, bestehend aus pulverigen, wasserfreien u. sauerstofflosen Salzen, insbesondere Halogensalzen, wie CaF₂ u. dgl. — Das Pulver wird in mehr oder minder dicker Schicht auf das brennende Metall geschüttet. (D. R. P. 401295 Kl. 61b vom 19/7. 1921, ausg. 30/8. 1924.) KÜHLING.

Badener Metallwarenfabrik Schweizer & Fehrenbach G. m. b. H., Baden-Baden, *Herstellung von amalgamierten Legierungen*, 1. dad. gek. daß als Grundstoffe Mischungen aus Legierungen dienen, die eine möglichst verschiedenartige chem. u. (oder) physikal. Beschaffenheit aufweisen. — 2. dad. gek., daß die Bestandteile der Mischungen bei gleicher chem. Zus. vor dem Zusammenmischen verschiedenartigen therm. oder mechan. Behandlungsweisen unterworfen werden. — Z. B. werden 2 Legierungen verwendet, welche neben gleichen Teilen Ag u. Sn 2% Bi bezw. Pb enthalten. Die Mischungen werden mit Hg angerührt u. dienen zur Zahnfüllung. (D. R. P. 401133 Kl. 40b vom 2/6. 1923, ausg. 29/8. 1924.) KÜHLING.

François Kroll, Luxemburg, *Legierungen zum autogenen Schweißen von Kupfer*, bestehend aus Cu, Ag u. V, Mo oder Si oder 2 oder 3 dieser Metalle, z. B. aus 1% Ag u. 0,1% Si, 0,2% V oder 0,2% Mo enthaltendem Cu. (F. P. 570643 vom 7/9. 1923, ausg. 5/5. 1924. D. Prior. 29/6. 1923.) KÜHLING.

Pierre Marie Charles Ducret, Frankreich, *Beizmittel für das autogene Schweißen von Aluminium*, bestehend aus AlF₃, dem Fluorid eines Erdalkalimetalls, einem Alkalichlorid, SrCl₂ u. einer geringen Menge NH₄Cl. (F. P. 573300 vom 13/11. 1923, ausg. 20/6. 1924.) KÜHLING.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

P. Limprecht, *Welcher Dampfkesseldruck ist für die Zuckerfabriken zurzeit der geeignetste?* (Vgl. S. 248). Vf. empfiehlt bei Gelegenheit eines Vortrages für die Zuckerfabriken Kesseldrucke von 15—20 at., die Wassertemp. von 200—214° entsprechen, so daß das Speisewasser ohne Gefahr der Dampfentw. im Economiser bei plötzlichem Druckabfall noch auf etwa 150° vorgewärmt werden kann. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1924. 608—20. Berlin-Tegel.) RÜHLE.

V. Stehlik, *Das Rübenwachstum im ersten Vegetationsjahre mit Rücksicht auf die Verteilung von Zucker, Trockensubstanz, Asche, Mark und organischen Nicht-*

zuckerstoffen. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 47. 465; C. 1923. IV. 773). Die Ergebnisse der Unterss. sind: Die Verteilung wurde auf Grund der anatom. u. morpholog. Entw. der Rübe studiert. Die Ablagerung von *Zucker* erfolgt anfangs in stärkstem Maße im Hals in den Vorratsgeweben, später in allen Wurzelteilen u. zwar zur Zeit der stärksten Blatentw. bis 1,58 g täglich. Die Verteilung der Asche scheint etwa im umgekehrten Verhältnisse zu der Verteilung des Zuckers zu stehen; wo sich am wenigsten Zucker abgelagert, findet man die meisten anorgan. Stoffe u. umgekehrt. Im Innern einer u. derselben Rübe findet man den höchsten Gehalt an organ. Stoffen im Kopfe, in der Wurzelspitze u. in den Oberflächenteilen. Die Verteilung des Marks entspricht etwa der der Asche. Die junge Rübe enthält mehr Mineralstoffe als die ältere, die schon mehr Reservezucker abgelagert. Der Gehalt an Trockensubstanz ist namentlich abhängig vom Gehalte an Zucker u. Mark. Der Gehalt an organ. Nichtzuckerstoffen ist bei der jüngeren Rübe weitaus höher als bei der älteren u. zeigt eine ähnliche Verteilung wie die Asche. (Listy Cukrovárníké 42. 389; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 49. 1—7. 9—15. 17—22. Semčice.) RÜHLE.

Zdeněk Vytopil, *Über die Einwirkung von Methylalkohol auf Melasse.* Beitrag zur Erkennung des Wesens u. der B. der Melasse. Gibt man zu unverd. Melasse, wie sie von der Schleuder kommt (etwa 87° Bg.) bei gewöhnlicher Temp. CH₃OH (z. B. zu 150 g Melasse 100 cem Methylalkohol), so bildet sich bei mehrtätigem, ruhigem Stehen ein hellbrauner Nd., der aus Zucker u. Nichtzuckerstoffen besteht. In einem Falle enthielt der Nd. etwa 83 Teile Zucker u. etwa 11 Teile Nichtzuckerstoffe; auf Melasse bezogen betrug das Gewicht der ausgefallten M. 19,3%, auf Zucker berechnet 30,7%. Bei einer zuckerreichen Melasse (Quotient 63,0) wurden bei 6-monatigem Stehen 31% feste Stoffe mit etwa der Hälfte der in der Melasse enthaltenen Zuckermenge gewonnen. Aus den methylalkoh. Filtraten von den Ndd. krystallisiert bei weiterem Stehen noch mehr Zucker aus. Die Nichtzuckerstoffe steigern die Löslichkeit des Zuckers in CH₃OH, ähnlich wie bei wss. Lsgg. Die teilweise Ausfällung des Rohrzuckers aus Melasse durch CH₃OH erklärt sich durch die Abnahme der Viscosität infolge dieses Zusatzes von CH₃OH u. zwar allein schon durch die bloße Verdünnung, u. durch eine zuckerlösende Wrkg., so daß ein Teil des Zuckers, der nicht chemisch gebunden ist, aus der übersättigten Lsg. krystallin. ausfallen kann. Bei den vorliegenden Verss. kam nur die lösende u. wasserentziehende Wrkg. des CH₃OH zur Geltung; sie ist entsprechend der Ausfällung von Zucker aus Melasse durch Eg. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 49. 15—16. Slavkov.) RÜHLE.

Wacław Iwanicki, *Kalisalze aus der Melasseschlempe.* Vf. beschreibt 1. die Verbrennung der Schlempe zu Schlempekohle, 2. ihre Umwandlung in Kunstdünger nach dem Wenckschen Verf., wobei auf die erste Methode ausführlich eingegangen wird. Verschiedene Ofensysteme werden krit. geschildert. Zur Verbrennung der Schlempe bedarf es einer vorhergehenden Eindickung auf 11—13° Bé. bei 20°. Im Ofen erfolgt sodann eine Konz. auf 33—36° Bé., bei der die Verbrennung ohne äußere Wärmezufuhr bis zur Verkohlung stattfindet. Zur Verhütung von Gasexplosionen bedarf es 1. einer sorgfältigen Ofenkontrolle mittels einer Kontrolltür u. Entfernung von Rußpartikelchen, 2. eines öfteren Umrührens, 3. einer nur teilweisen Entleerung vor der Einfüllung der neuen Charge, 4. einer möglichst kontinuierlichen Arbeitsweise. — Vf. gibt genaue Analysen der Schlempekohle an, die im Laboratorium der Südrussischen Gesellschaft zur Unterstützung der Landwirtschaft in Kiew gemacht worden sind, ferner Einrichtungskosten u. Rentabilitätsberechnung einer Fabrikation von Schlempekohle. — Durch ihre chem. Zus. (44 bis 48% K₂O, hauptsächlich an CO₂ gebunden) eignet sich die Schlempekohle besonders zum Düngen von Klee u. anderen Schmetterlingsblütlern. K wird dabei gebunden

u. das in Freiheit gesetzte CO₂ wirkt auf die chem. u. physikal. Beschaffenheit des Bodens ein. Als sehr kalireich eignet sich Schlempekohle überall da, wo künstlicher Kalidünger in Frage kommt, außerdem als Rohstoff zur Gewinnung von techn. K₂CO₃. (Przemysł Chemiczny 8. 149—61. Zuckerfab. Trawniki.) TENNENB.

Bruno Pollak, *Über den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Konzentration von Zuckerlösungen und Rückschluß auf den prozentischen Zuckergehalt*. Bei Raffinade ist es möglich hiernach für die Praxis brauchbare Werte zu erhalten, weil der Salzgehalt gering ist. Bei allen anderen salzhaltigen Zuckerslsgg., wie Rohsäfte, Dünnsäfte, Rohzucker usw. ist dies nur nach vorübergehender Salzgehaltbest. möglich. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 49. 22—24. Tovačov.) RÜHLE.

C. F. Dahlberg, Minneapolis, Minnesota, übert. von: **Treadway B. Munroe**, New Orleans, Louisiana, *Verfahren zur Verhütung der natürlichen Zerstörung von Zuckerrohrfasern*. Man setzt den aus den Zuckerfabriken anfallenden, feuchten Zuckerrohrmassen, untl. alkal. wirkende Verb. zu, wie Kalk, gemahlener Kalkstein oder Austernschalen, u. preßt zu Ballen. Hierdurch wird die saure Gärung, Essigsäuregärung, verhindert. (A. P. 1503 202 vom 12/8. 1921, ausg. 29/7. 1924.) FRANZ.

Naamloze Vennootschap Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Klären und Reinigen von Zuckersäften und -lösungen*. Die Fl. werden zunächst mit Kieselgur u. danach mit Entfärbungskohle behandelt. — Letztere bleibt, da die schleimigen Bestandteile der Fl. schon durch die Kieselgur entfernt sind, längere Zeit brauchbar und läßt sich leichter regenerieren. Außerdem wird die Filtration erleichtert. (Holl. P. 11204 vom 16/4. 1919, ausg. 15/5. 1924. D. Prior. 5/3. 1919.) OELKER.

Robert Calvert, **Carl L. Dern** und **Gordon A. Alles**, Lompoc, Kalifornien, *Behandeln von Kieselgur*. Zwecks Verbesserung seiner Reinigungskraft für wss., besonders Zuckerslsgg. wird Kieselgur mit 5—10% CaCl₂, MgCl₂, Borax, NaNO₃ o. dgl., besonders aber NaCl, sorgfältig vermahlen, die Mischung etwa 1 Stde. lang bei etwa 1000° geglüht u. dann ausgewaschen. (A. P. 1502547 vom 6/11. 1922, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

Ugo Ciancarelli, Italien, *Entzuckerung der Melasse*. Bei der Entzuckerung der Melasse tritt eine starke Schaumb. auf. Der Schaum wird zerstört, wenn man ihn durch Röhren in h. W. leitet. (F. P. 565777 vom 3/5. 1923, ausg. 4/2. 1924.) OEL.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung eines Zuckerersatzes aus Stärkesirup*, dad. gek., daß ein Gemisch von Stärkesirup u. künstlichen Süßstoffen mittels eines Zerstäubungsapp. in den trockenen Zustand übergeführt wird. — Das Prod. stellt einen vollwertigen Ersatz für Rübenzucker dar, da es diesem sowohl in den äußeren Eigenschaften, z. B. Aussehen u. Löslichkeitsverhältnissen, als auch in der Süßkraft u. dem Nährwert gleicht. (D. R. P. 401406 Kl. 89i vom 27/7. 1920, ausg. 3/9. 1924.) OELKER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung eines Zuckerersatzes*. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise abgeändert, daß an Stelle von Stärkesirup Lsgg. von Stärkezucker mit Dulcin versetzt u. mittels eines Zerstäubungsapp. in den trockenen Zustand übergeführt werden. — Es wird in gleicher Weise, wie nach dem Verf. des Hauptpat. ein krystall., ll. Pulver erhalten. (D. R. P. 401407 Kl. 89i vom 20/5. 1921, ausg. 3/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 401406; vorst. Ref.) OELKER.

J. D. Riedel Akt.-Ges. Berlin-Britz, *Herstellung eines Zuckerersatzes aus Stärkesirup oder Stärkezucker*. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise weiter ausgebildet, daß mit Dulcin versetzte Stärkesirup- oder Stärkezuckerlsgg. ohne Verwendung von Zerstäubungsapp. unter Anwendung verminderten Druckes zum

Trocknen gebracht werden. — Die Prodd. zeichnen sich dadurch aus, daß sie das Dulcin in einer überraschend leicht benetzbaren u. l. Form enthalten. (D. R. P. 401408 Kl. 89i vom 18/3. 1922, ausg. 3/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 401406; vorverst. Ref.)

OELKER.

Friedrich Kuers, Berlin-Tegel, *Gewinnen von Stärke aus Kartoffelbrei*, dad. gek., daß man eine Anzahl von Sieben oder mit Siebböden versehenen Gefäßen mit Kartoffelbrei durch ein- u. dieselbe gleichbleibende Menge W. nacheinander derart bewegt, daß sie sich langsam mit W. füllen u. dann wieder entleeren, wobei die verwendete Wassermenge nur so groß ist, daß sie ausreicht, um aus der jeweils in das W. eingetauchten Teilmenge des zu verarbeitenden Kartoffelbreies die Stärkekörner frei zu machen. — Zur Durchführung des Verf. dient eine um eine schräg stehende Achse drehbare mit Abteilungen u. Siebböden versehene Trommel, die in einem feststehenden, ebenfalls schräg zur Wagerechten angeordneten, teilweise mit W. zu füllenden Gehäuse angeordnet ist, u. die derart angetrieben wird, daß sich die einzelnen Abteilungen der Trommel durch Eintauchen in die in dem Gehäuse enthaltene Wassermenge nacheinander langsam mit W. füllen u. alsdann wieder entleeren. — Es wird eine wesentliche Ersparnis an Auswaschwasser erzielt. (D. R. P. 401351 Kl. 89k vom 28/9. 1923, ausg. 2/9. 1924.)

OELKER.

Victor Chemical Works, Chicago, übert. von: **Lewis D. Mathias**, Chicago Heights, Illinois, *Flammensichere Stärkemasse*. Man setzt der Stärke NaH_2PO_4 , Borax u. fein gepulverten Talk zu. (A. P. 1501911 vom 27/12. 1921, ausg. 22/7. 1924.)

FRANZ.

Robert Henri Grandseigne und **Albert Paul Achille Bossis**, Frankreich, *Extraktion der Pektinstoffe aus Pflanzen zwecks Herstellung von Pektin, Pektinsäure und Derivaten des Pektins*. Man behandelt die Pflanzen mit A., um ihre Zuckerbestandteile, Gerbsäure, Farbstoffe, Säuren u. organ. Salze daraus zu entfernen u. das Pektin u. die Pektinstoffe (Pektocellulose) zu konservieren, worauf das Pektin mit W. ausgezogen wird. (F. P. 549808 vom 1/8. 1921, ausg. 20/2. 1923.)

KAUSCH.

Herbert Thal Leo, Saint Joseph, Buchanan, Miss., *Pektin enthaltende Gallerte*. Pektose enthaltende Stoffe (Apfelbrei) werden mit einem die Aktivität seiner Säure aufhebenden Stoff vermischt u. mit Pektaselsg. behandelt. (E. P. 188387 vom 8/8. 1921, ausg. 7/12. 1922.)

KAUSCH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Ernest F. Bostrom, *Über die Labgerinnung der Milch*. Die Gerinnung wird durch CaCl_2 , MgSO_4 , NaCl in verd. Lsg. beschleunigt, in konz. Lsg. gehemmt. Da die Wrkg. der Salze ihrer stabilisierenden Wrkg. auf Kolloide entspricht, kann es sich nicht um einfache Ausfällung des Caseinogens handeln. Sie befördern die Labgerinnung, soweit sie die Oberflächenladung vergrößern, u. umgekehrt. Es müssen also entgegengesetzt geladene Kolloide unter Zusammenflockung reagieren. Hierfür kommt Ca-Caseinat mit dem isoelekt. Punkt bei $p_{\text{II}} = 10,53$ in Betracht. Entkalkte Milch gerann mit Lab bei $p_{\text{II}} = \text{ca. } 10$ nicht. Lab wirkt bei $p_{\text{II}} = 6,9$ nicht mehr, ohne daß es zerstört wird. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 301—2. New York, Bellevue Hosp. med. coll.; Ber. ges. Physiol. 26. 446. Ref. C. OPPENHEIMER.)

SPIEGEL.

F. Reiss, *Ist Milchentrahmung gleich Milchentfettung?* Die Entrahmung ist nicht identisch mit der Entfettung, weil der Milch dnreh Entrahmung nicht nur das Fett sondern auch das die Hüllen ausmachende eiweißhaltige Nichtfett entzogen wird, an dem das Plasma des Rahms daher reicher, das fettfreie Magermilchplasma ärmer sein muß. Die gegenteilige Ansicht SCHOLLERS (S. 1140) wird zurückgewiesen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 53. 121—22. Kalkberge-Mark.) RÜHLE.

Nicolas L. Cosmovici, *Koagulieren die Eiweißstoffe der Milch beim Kochen?* Während nach Gerinnung der Rohmilch spontan oder durch irgendwelche Mittel in den Molken sowohl Globuline, als auch Albumine nachgewiesen werden können, ist dies bei den Molken aus gekochter Milch nicht der Fall. Diese geben zwar beim Kochen eine Trübung, die aber nur aus Phosphaten besteht. Das Verh. wird auch nicht geändert, wenn die gekochte Milch auf die ursprüngliche [H] gebracht, mit CO₂ gesätt. oder mit H₃PO₄ oder Ca(OH)₂ in wechselnden Mengen versetzt wird. Die Molke aus gekochter Milch ist fast farblos (aus roher grünlich-gelb) u. hat niedrigeren Brechungsindex als die aus roher. Auch die vom Fett durch Zentrifugieren befreite Milch zeigt nach dem Kochen veränderte physikal. Eigenschaften (Durchsichtigkeit, Oberflächenspannung, Viscosität), die im Verein mit den obigen Feststellungen anzeigen, daß die Eiweißstoffe eine Änderung ihres Aggregationszustandes erfahren haben, so daß sie von den in der Milch entstehenden Gerinnseln mitgerissen werden. (C. r. soc. de biologie 91. 649—51. Paris, Collège de France.)

SPIEGEL.

A. F. Joseph und F. J. Martin, *Der Gefrierpunkt der Sudanmilch.* (Vgl. Analyst 47. 426; C. 1923. II. 349). Der E. von Kuhmilch ist im Sudan prakt. der gleiche wie in den gemäßigten Klimaten. Die Laktation scheint eine sehr geringe Einw. darauf zu haben. Die Milch von Ziegen u. Schafen gibt eine größere Erniedrigung des E. als Kuhmilch; Eselmilch verhält sich Kuhmilch gleich. Säuerung wird in h. Klima durch Zugabe von HgCl₂ (1:2000) zu Milch verhindert. Verwendet wurde das Kryoskop von HORTWET (Ind. and Engin. Chem. 13. 198; C. 1921. IV. 477). (Analyst 49. 420—23.)

RÜHLE.

L. H. Lampitt, E. B. Hughes und M. Bogod, *Die Untersuchung von Milch-erzeugnissen, besonders mit dem Prüfer nach Mojonnier.* Hinsichtlich der Einrichtung u. Handhabung des Prüfers wird auf die Beschreibung bei MOJONNIER u. TROY, Technical Control of Dairy Products, 1. Ausgabe, S. 62—69 (Verlag MOJONNIER Bros. Co., Milk Engineers, Chicago, 1922) verwiesen. Eine Nachprüfung ergab, daß der Gesamtrockenrückstand von Milcherzeugnissen schnell u. genau nach MOJONNIER bestimmt werden kann; eine Best. erfordert 21, eine Doppelbest. 30 Minuten. Auch die Abänderung von MOJONNIER des Verf. zur Best. von Fett nach RÖSE-GOTTLIEB gibt genaue Werte; eine Best. erfordert 30 Min., Fett u. Gesamtrockenrückstand erfordern zusammen 35 Min. Wo das Verhältnis von Fett zum Milchrockenrückstand hoch ist, wie im Rahm, beeinflußt der Zusatz von Amylalkohol beim Gerberschen Verf. die Best. erheblich; bei Zusatz von 0,25 cem Amylalkohol werden richtige Werte erhalten; 1 cem gibt viel zu hohe Werte. (Analyst 49. 413—20.)

RÜHLE.

Naamlooze Vermootschap Industriele Maatschappij Voorheen Noury & van der Lande, Deventer, Holland, *Konservierung von Mehl.* Enzyme oder Enzym enthaltende Extrakte werden zu Mehl od. dgl. zugesetzt, bevor es mit Peroxyd versetzt wird. (E. P. 186571 vom 24/11. 1921, Auszug veröff. 22/11. 1922. Holl. Prior. 26/9. 1921.)

KAUSCH.

Theodor Schlüter, Berlin, *Verfahren, Reis oder Reismehl für Backzwecke in Verbindung mit Getreidemehl geeignet zu machen*, dad. gek., daß von 3 gleichen Teilen Reis ein Teil gar gekocht, getrocknet, zu Mehl vermahlen u. dieses Mehl mit dem aus den anderen beiden Reisteilen durch gewöhnliche Zermahlung gewonnenen Mehl vermischt wird. — Es wird der gleiche Erfolg wie mit dem Verf. des Hauptpat. erreicht. (D. R. P. 401317 Kl. 2c vom 11/9. 1921, ausg. 2/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 384840 C. 1924. I. 834)

OELKER.

Ward Baking Company, New York, V. St. A., *Verhinderung des Wachstums von fadenbildenden Organismen bei der Erzeugung von Enzymprodukten für die*

Brotbereitung. (D. R. P. 401318 Kl. 2c vom 4/10. 1922, ausg. 29/8. 1924. A. Prior. 3/10. 1921. — C. 1924. II. 1985.) OELKER.

Ward Baking Company, New York, V. St. A., *Herstellung von gesäuertem Brot.* (D. R. P. 401388 Kl. 2c vom 3/10. 1922, ausg. 2/9. 1924. A. Prior. 3/10. 1921. — C. 1924. II. 1985.) OELKER.

James Pointe und Placide Navarre, Frankreich, *Direkte Brotbereitung aus Getreide.* Das sorgfältig ausgelesene, gewaschene, sterilisierte u. desinfinzierte Getreide wird zerkleinert zu einer Paste, dann mit Reib- u. Druckorganen von den Schalen befreit. (F. P. 546177 vom 12/12. 1921, ausg. 2/11. 1922.) KAUSCH.

Charles André Droin, Frankreich, *Getreidereinigung.* Man zerstückelt die fremden Körner auf mechan. Wege um sie in den Mühlen in bekannter Weise aus dem Getreide entfernen zu können. (F. P. 547086 vom 6/2. 1922, ausg. 30/11. 1922.) KAUSCH.

Fraise Frères, Cavaillon, Frankr., und P. Navarre & Fils, Paris, *Schnelle und automatische Erzeugung krystallisierter oder konservierter Früchte.* Zur Durchführung des Verf. dient ein App., der aus einem auf gleicher Temp. zu erhaltenden Behälter besteht, in dem mehrere dicht geschlossene Gefäße zur Aufnahme einer großen Menge Früchte vorgesehen sind. Durch diese Gefäße wird Sirup unter Druck geführt. (E. P. 199663 vom 23/10. 1922, ausg. 19/7. 1923. F. Prior. 7/7. 1922.) KAUSCH.

E. Barbet & Fils & Cie., Frankreich, *Extraktion von Fruchtsäften und Weintrauben.* Man unterwirft Weintreber einer raschen method. u. mechan. Waschung. (F. P. 549812 vom 1/8. 1921, ausg. 20/2. 1923.) KAUSCH.

Edmond Émile Alix Laverre, Frankreich, *Extraktion und Konzentration der flüchtigen und aromatischen Bestandteile des Kaffees.* Der zerkleinerte, angefeuchtete u. zerbrochene Rohkaffee wird in eine Reihe von Röhren eingebracht, in denen er der Einw. von Dampf, der die arom. Bestandteile daraus entfernt, u. sodann einem Strahl h. W. ausgesetzt wird. Dann werden die so extrahierten arom. flüchtigen Stoffe in einem zweiten App. in Zucker u. pastenförmige Prodd. eingeführt. (F. P. 548877 vom 20/7. 1921, ausg. 27/1. 1923.) KAUSCH.

Émile François Rousseau, Frankreich, *Physikalisches Verfahren zur Befreiung der Milch von ihrer Lactose und ihren Salzen.* In einer Turbine werden die Kolloide (Casein u. Butterfett) ausgeschieden, der Turbinenrückstand wird in dest. W. gel., dieser Lsg. werden Lactose u. (oder) die Milchsalze je nach Wunsch zugefügt. (F. P. 547528 vom 23/5. 1921, ausg. 18/12. 1922.) KAUSCH.

Anthony Raffaele Sanna, Chevy Chase, Montgomery, *Eiscreme.* Aus Milch wird Casein durch Enzyme zur Ausscheidung gebracht u. dann homogenisiert. (E. P. 192926 vom 9/2. 1922. ausg. 8/3. 1923.) KAUSCH.

Anthony Raffaele Sanna, Chevy Chase, Montgomery, *Behandlung von Milch, besonders für die Erzeugung von Eiscreme.* Das Casein, andere Eiweißstoffe u. Fette werden in homogenen Zustand übergeführt, koaguliert u. dann zum Gefrieren gebracht. (E. P. 195224 vom 9/2. 1922, ausg. 19/4. 1923.) KAUSCH.

New Era Dairy & Ice Cream Utilities Corporation, V. St. A., *Nahrungsmittel aus Milchflüssigkeiten, insbesondere Eiscreme.* Das Casein, die anderen Albuminoide u. die Fette der Milchfl. werden zu einer nahezu homogenen Fl. koaguliert u. schließlich die konz. Lsg. gegebenenfalls zum Gefrieren gebracht. (F. P. 547786 vom 23/2. 1922, ausg. 23/12. 1922.) KAUSCH.

New Era Ice Cream Process Corporation, V. St. A., *Eiscreme.* Man mischt saure Milch u. eine Cremeemulsion in Ggw. von Alkali u. rührt die Mischung um. (F. P. 547787 vom 23/2. 1922, ausg. 23/12. 1922.) KAUSCH.

New Era Dairy & Ice Cream Utilities Corporation, V. St. A., *Eiscreme-melange.* Ein Milchgemisch wird behufs Abscheidung der Caseinteilchen u. ihrer

Vergrößerung behandelt u. dann einer Homogenisierung unterworfen. (F. P. 547788 vom 23/2. 1922, ausg. 23/12. 1922.) KAUSCH.

Prosper Bussy, Frankreich, *Transport und Konservierung von dicker Milch und unreifem Käse*. Man bringt das Casein in eine Lsg. von $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$, KCl oder $HgCl_2$ (?) ein u. beläßt es mehrere Stunden darin. (F. P. 549428 vom 28/3. 1922, ausg. 9/2. 1924.) KAUSCH.

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

Emil Gminder, Reutlingen, *Gewinnung von Fasermaterial durch Zerlegung von Bündelfasern in Einzelfasern*, dad. gek., daß die Behandlung des Bündelfasermaterials in einem einzigen beweglichen Gefäß durchgeführt wird, dessen Bewegung die ständige Umlagerung des Materials u. die Zu- u. Abführung der Behandlungsmittel, wie Fl. u. Gase gestattet. (D. R. P. 402255 Kl. 29b vom 16/12. 1920, ausg. 13/9. 1924.) KAUSCH.

Launcelot W. Andrews, Chicago, und **Lewis D. Mathias**, Chicago Heights, Illinois, *Masse zum Flammensichermachen von Gewebe*. Man verwendet eine Lsg. von Natriumphosphaten, Borax in W., die die Salze in solchen Mengen enthält, daß sie sich nach dem Verdunsten des W. in nicht krystallisiertem Zustand ausscheiden; eine solche Lsg. enthält z. B. 59% W., 12% Na_2O , 17% P_2O_5 u. 12% B_2O_3 . (A. P. 1501895 vom 5/7. 1919, ausg. 22/7. 1924.) FRANZ.

Vultex Limited, St. Helier, Jersey, Channel Islands, übert. von: **Philip Schidrowitz**, London, England, *Herstellung von Papier und anderen Faserstoffmassen*. Man tränkt die lose Faser mit der kolloidalen wss. Lsg. von vulkanisiertem Kautschuk (A. P. 1443149; C. 1923. IV. 115) u. versetzt mit einem Koagulationsmittel. Papierbrei wird mit wss. Lsg. von vulkanisiertem Kautschuk vermischt, koaguliert u. dann auf Papier verarbeitet, oder auf andere Weise geformt. (A. P. 1502686 vom 25/9. 1923, ausg. 29/7. 1924.) FRANZ.

Société Française des Crins Artificiels, Paris, *Halbarmachen der Hydrat- oder Ätherhydrathäutchen der Cellulose*, dad. gek., daß man die Häutchen mittels Lsgg. zerfließlicher u. antisept. Körper tränkt. — Es wird die bisher übliche umständliche u. kostspielige Unterbringung der Häutchen in asept. Fl. vermieden. (D. R. P. 401449 Kl. 30i vom 27/11. 1923, ausg. 3/9. 1924.) KÜHLING.

The Acme Artificial Silk Company, Cleveland, übert. von: **Charles A. Huttlinger**, Lakewood, Ohio, *Herstellung von Viscose*. Man behandelt Zellstoff mit $NaOH$, D. 1,17, u. preßt unter hohem Druck, z. B. in einer hydraulischen Presse; die erhaltene Alkalicellulose enthält etwa 13,5% $NaOH$, 27% Cellulose u. 59,5% W. Nach dem Zerkleinern läßt man CS_2 einwirken, versetzt mit W. u. filtriert. Die Lsg. liefert eine glänzende, feste u. elastische Kunstseide. (A. P. 1502101 vom 28/6. 1922, ausg. 22/7. 1924.) FRANZ.

C. F. Cross, London, England, und **A. Engelstad**, Vardal, Norwegen, *Herstellung von Lignonderivaten*. Die bei der Behandlung von Lignocellulose mit SO_2 erhältlichen löslichen Lignonderivv. liefern bei der Oxydation, z. B. mit Bichromat, unl. Derivv. Die verd. Lsgg. können unmittelbar als Klebmittel, Appreturmittel, zum Imprägnieren von Holz benutzt werden, hierbei findet die Koagulation innerhalb der behandelten Stoffe statt. Erhitzt man die durch Behandeln von Lignocellulose mit SO_2 erhältlichen Lignonderivv. mit Alkali u. Alkalisulfiden, so erhält man einen Schwefelfarbstoff. Die l. Lignonderivv. können ferner auch zum Lösen von Ölen, Kohlenwasserstoffen u. daher zur Herst. von Schädlingsvertilgungsmitteln, Desinfektionsmitteln, Heilmitteln verwendet werden. (E. P. 216949 vom 9/3. 1923, ausg. 3/7. 1924.) FRANZ.

Brown Company, Berlin, New Hampshire, übert. von: **Georges Alvin Richter**, Berlin, N. H., *Sulfitkochlauge*. Man bringt SO₂-Gase mit W. u. einem bas. Material in Berührung, läßt die resultierende Bisulfitlauge, die arm an freier SO₂ ist, durch eine Reihe von Türmen zirkulieren, durch die ein an SO₂ reiches Gas strömt. (Can. P. 235423 vom 22/12. 1922, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

Linn Bradley, Montclair, New Jersey und **Edward P. Mc Keefe**, New York, *Behandlung von Schwarzlauge*. Zwecks Entfernung der organ. Anteile wird die Schwarzlauge mit einem Erdalkalihydroxyd behandelt. (Can. P. 236528 vom 1/12. 1921, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

Linn Bradley, Montclair, New Jersey, und **Edward P. Mc Keefe**, New York, *Behandlung von Ablaugen*. Schwarzlauge wird zwecks Entfernung der organ. Bestandteile mit einem Sulfat behandelt. (Can. P. 236530 vom 1/12. 1921, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

Linn Bradley, Montclair, New Jersey, und **Edward P. Mc Keefe**, New York, *Behandlung von Schwarzlauge*. Man konz. die Schwarzlaugen unter gleichzeitiger Fällung der organ. Bestandteile. (Can. P. 236531 vom 1/12. 1921, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

Linn Bradley, Montclair, New Jersey, und **Edward P. Mc Keefe**, New York, *Herstellung von Zellstoff*. Die Ablaugen von der Zellstoffherst. mit einer Na₂SO₃ oder Na₂SO₄ u. NaOH enthaltenden Kochlauge werden konz. u. das Na₂SO₄ auskristallisieren gelassen. (Can. P. 236532 vom 9/2. 1922, ausg. 25/12. 1924.) KA.

Maunvury & Co., Frankreich, *Zellstoffablaugen als Brennstoff*. Die Laugen werden in einer Feuerung zerstäubt. (F. P. 549483 vom 29/3. 1922, ausg. 10/2. 1923.) KAUSCH.

Pierre Raymond Fournier, Frankreich, *Nutzbarmachung von Abfallaugen*. Die Zellstoffablaugen werden mit Kalk behandelt u. von den gebildeten Kalksalzen abfiltriert oder dekantiert. (F. P. 573480 vom 1/2. 1923, ausg. 25/6. 1924.) KA.

H. M. Schadee, Rotterdam, *Herstellung von künstlichen Fäden, Bändern u. dgl. aus Viscose*. (D. R. P. 402025 Kl. 29b vom 21/7. 1921, ausg. 16/9. 1924. — C. 1922. IV. 1182.) KAUSCH.

Benno Borzykowski, Paris, *Herstellung von künstlichem Gebilde aus Viscose*. (D. R. P. 402404 Kl. 29b vom 22/12. 1921, ausg. 16/9. 1924. — C. 1922. IV. 963.) KAUSCH.

Glanzfäden-Akt.-Ges., Berlin und Petersdorf i. Rsgbg., *Herstellung eines wolleartigen Gespinnstes aus Viscoselösungen*, dad. gek., daß die Cellulose vor dem Behandeln mit CS₂ u. dem Auflösen nur einige Stunden in Natronlauge getaucht wird u. die weitere, sonst durch zeitliche Einw. der in ihr enthaltenen Restlauge hervorgerufene Hydratisierung ganz in Fortfall kommt. (D. R. P. 402405 Kl. 29b vom 28/3. 1918, ausg. 15/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 389394; C. 1924. I. 1464.) KA.

The Celluloid Company, übert. von: **William G. Lindsay**, Newark, New Jersey, *Schwerbrennbare Celluloseestermassen*. Man vermischt Celluloseacetat mit Triarylphosphat u. Krystallwasser enthaltendem Calciumtartrat. (A. P. 1493210 vom 25/4. 1922, ausg. 6/5. 1924.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Edward S. Farrow Jr.**, Rochester, New York, *Celluloseätherlösungen und -massen*. Man löst einen Cellulosealkyläther in einem Gemisch von CH₃OH, Methylacetat u. Tribenzylamin; die Lsg. dient zur Herst. von Filmen. (A. P. 1494473 vom 7/7. 1922, ausg. 20/5. 1924.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, *Celluloseäthermassen*. Man löst 1 Teil einer in W. unl. Äthylcellulose in der 4- bis 6fachen Menge eines Lösungsmittelgemisches, das aus 3 Teilen Methylacetat u. 1 Teil Äthylacetat besteht. (A. P. 1500366 vom 12/4. 1923, ausg. 8/7. 1924.) FRANZ.

H. Dreyfus, London, England, *Plastische Masse aus Celluloseacetat*. Man gelatiniert Celluloseacetat mit fl. hochsd. Benzolalkylsulfonamiden, wie Benzolmonomethylsulfonamid, K.₁₋₃ 180°, Benzolmethyläthylsulfonamid, Kp.₁₋₂ 170—175°. (A. P. 1501206 vom 5/8. 1920, ausg. 15/7. 1924.) FRANZ.

Camille Dreyfus, London, *Herstellung von Gegenständen aus Cellulosederivaten*. Cellulosederivate, wie Celluloseacetat, Celluloseäther werden mit Gelatinierungsmitteln geschmolzen, die geschmolzene M. wird dann ausgegossen, so daß sie in dünnen Schichten erstarren kann; nach dem Pulverisieren wird unter Druck in der Wärme geformt. Als Gelatinierungsmittel verwendet man z. B. die Alkylderiv. des Benzol-, Toluol- oder Xyloisulfonamids; zur Herabsetzung der Entflammbarkeit kann man dem Gemisch Triarylphosphate, zur Erhöhung der Haltbarkeit Alkyl- oder Arylharnstoffderiv. zusetzen. Vor dem Zusammenschmelzen kann man den Cellulosederivaten Harze, wie Akaroidharz, Schellack, Kopal, Farbstoffe, Pigmente usw. Füllstoffe zusetzen. (E. P. 215823 vom 14/2. 1923, ausg. 12/6. 1924.) FRANZ.

E. E. Wallen, New Barking, Essex, *Überzugsmasse für Wachtuch*, bestehend aus einem Gemisch von harzsaurem Co, chinesischem Holzöl, Leinöl, Harzester oder Kopalester, Pigmentfarben, wie BaSO₄, gelbem Ocker usw. u. Terpentintöl (E. P. 217255 vom 4/1. 1923, ausg. 10/7. 1924.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

F. C. Gaisser, *Gewinnung der organischen Substanz in Kaustobiolithen*. Hinweis auf ein vom Vf. zum Patent angemeldetes Verf., in kaustobiolith. Gesteinen, bei denen die brennbaren Bestandteile gegenüber den anorgan. in den Hintergrund treten, wie den bituminösen Gesteinen (Sapropeliten), erstere von letzteren durch Erhitzen mit Ätznatron- oder Sodalösung unter Druck zu befreien. (Brennstoffchemie 5. 253—54.) BÖRNSTEIN,

Martin Donath, *Brikettierungsversuche mit einer mitteldeutschen Braunkohle. Einwirkung des Wasser-, Aschen- und Teergehalts auf die Festigkeit*. Vf. weist an Hand zahlreicher Kurvenbilder u. Tabellen die verschiedenen Beeinflussungen auf die Beschaffenheit der Briketts nach. (Braunkohlenarchiv 1924. 57—90.) STEINBR.

P. Appell, *Vergleichende Versuche an einem Siemens-Gaserzeuger mit einem Roste aus hohlen und drehbaren Stäben*. Im Vergleich mit den Leistungen eines gleichen Gaserzeugers mit gewöhnlichem Roste bietet der mit hohlen u. beweglichen Roststäben versehene bessere Luftverteilung u. leichteres Abschlacken u. infolge dessen eine um ca. 30% bessere Wärmeausbeute. (Chaleur et Ind. 5. 312—13.) BÖRNSTEIN.

H. H. Berger, *Über den Einfluß der Verkokungstemperatur auf die Eigenschaften des Hochofenkokes*. Verss. an 5 verschiedenen Koks-kohlen führten zu folgenden Ergebnissen: Die Verkokungstemp. beeinflußt Druckfestigkeit u. Zündpunkt des Kokes. Die Druckfestigkeit steigt mit der Herstellungstemp. Der Zündpunkt hängt von dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ab, steigt also auch mit der Verkokungstemp. Für die Porosität des Kokes ist die Herstellungstemp. ohne Bedeutung, die Porosität beeinflußt aber die Verbrennungsgeschwindigkeit u. verringert in gewissem Grade die Festigkeit. Der Koks-kohlenstoff wirkt bei 850° reduzierend auf Fe-Oxyde, die flüchtigen Bestandteile treten schon bei 600—700° in diese Rk. ein. (Kruppsche Monatshefte 1923. 57—64. Gas- u. Wasserfach 67. 424—25.) BÖRNSTEIN.

W. B. Davidson, *Kohlenzersetzung*. Kritik der Ausführungen von E. V. EVANS (Vgl. S. 1645). Sehr eingehende Besprechung des Steinkohlendestillationsprozesses unter besonderer Betonung der therm. u. wirtschaftlichen Verhältnisse. (Gas Journ. 167. 447—48. 515—16. 580—81.) BÖRNSTEIN.

B. von Walther und H. Steinbrecher, *Untersuchung über das Verhalten des Kohlenstaubes bei der Verbrennung*. II. Mitt. (I. vgl. S. 1039.) Die Unterss. über die verschiedene Beeinflussung der Explosionsfähigkeit von Kohlenstaub durch physikal. u. chem. Momente werden in einem neu konstruierten App., welcher das Studium dieser Verhältnisse sehr gut ermöglicht, ausgeführt. Vff. stellen einwandfrei fest, daß die Explosionsfähigkeit sowohl des Braunkohlen- als auch des Steinkohlenstaubes sehr stark von der Korngröße der Staubteilchen u. dem Gehalt des Staubes an flüchtigen Bestandteilen abhängig ist, wobei allerdings auch der Asche- u. Wassergehalt, die Temp. der Zündquelle u. die Konz. der Staubwolke als einflußreiche Faktoren zu berücksichtigen sind. (Braunkohlenarchiv 1924. 28—40. Freiberg, Braunkohlenforschungsinst.)

STEINBRECHER.

Bernhard Ahrens, *Ein Weg zur Klärung des Backfähigkeitsproblems von Backkohlen*. Vf. benutzt als Maß der Backfähigkeit einer Kohle die Druckfestigkeit eines Kokscylinders, den man durch Verkoken von 2 g eines Gemisches der (grob gepulverten) Kohle mit (feinst gepulverten) Koks in einem 16 mm hohen u. eben so breiten Porzellanringe in der elektr. geheizten Muffel bei 650—700° erhält. Man geht von 70% Koksbeimischung aus u. staffelt immer um 10% nach oben oder unten, bis kein druckfähiger Cylinder mehr entsteht. Um die Backfähigkeit ziffernmäßig auszudrücken, nimmt man den beim höchsten Mischungsverhältnis mit dem eigenen Kokspulver der Kohle erhaltenen Wert der Druckfestigkeit in kg/qcm als maßgebend an. (Brennstoffchemie 5. 268—70.)

BÖRNSTEIN.

M. Dolch, *Über die Teergehalte der Kohlen von Österreich-Ungarn und Jugoslawien*. Analyt. Zahlen über Zus. u. Teerausbeute zahlreicher Kohlenvorkommen in den genannten Ländern. (Montan. Rundsch. 16. 357—60. 427—30.)

BÖRNST.

A. Parker, *Die Darstellung verschiedener Gassorten*. Erörterung der verschiedenen Gasdarstellungsmethoden, ihrer techn. Verhältnisse u. Ergebnisse. (WILLIAM YOUNG memorial lecture. Gas Journ. 167. 816—21.)

BÖRNSTEIN.

H. Kiemstedt, *Über direkte und indirekte Waschölkühlung*. Abwägung der therm. Verh. bei beiden Methoden u. Empfehlung eines kombinierten Verf. (Gas- u. Wasserfach 67. 406—7.)

BÖRNSTEIN.

B. von Walther und W. Bielenberg, *Über Selbstentzündung und Selbstentzündlichkeit der Kohlen*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. S. 1039.) Vff. hatten in der I. Abhandlung eine Reihe von Methoden aufgeführt, die bislang zur Best. der Selbstentzündlichkeit vorgeschlagen worden sind. Vff. haben nun diese Methoden auf ihre Eignung untersucht u. kommen zu dem Schluß, daß diejenigen, welche sich auf Analysendaten (Menge des hygroskop. W., des disponiblen H₂, des O₂, J-Zahl usw.) oder auf dem Verh. gegen oxydierende Agenzien (H₂O₂, KMnO₄, O₃ usw.) aufbauen, unzuverlässige Resultate liefern u. geben den Methoden den Vorzug, welche auf dem Verh. der Kohlen gegen O₂ bei erhöhter Temp. basieren. Eine von den Vff. vorgenommene u. als brauchbar befundene Modifikation der Dennstedtschen Methode wird beschrieben. (Braunkohlenarchiv 8. 41—49. Freiberg i. Sa., Braunkohlenforschungsinst.)

BIELENBERG.

Conrad Arneemann, *Verschmelzung und Vergasung von Braunkohle*. Ein kurzer Überblick über die zur techn. Verschmelzung u. Vergasung vorgeschlagenen bzw. angewandten Verf. Ein vom Vf. in Gemeinschaft mit der Allgemeinen Vergasungsgesellschaft Berlin ausgearbeitetes Verf. u. das Lurgi-Verf. werden eingehender behandelt, wobei ersterem der Vorzug gegeben wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 713—21. Halle a. S.)

BIELENBERG.

B. von Walther, H. Steinbrecher und W. Bielenberg, *Studien über die Aufarbeitung des Braunkohlenteeres ohne Destillation*. Durch Aufarbeitung eines Braunkohlenteeres mit u. ohne Dest. wird festgestellt, daß die Dest. tiefgehende Veränderungen der einzelnen Urteerbestandteile zur Folge hat u. somit in einem

gewissen Gegensatz zu den schonenden Entteerungsmethoden steht. Weitere Arbeiten sollen zeigen, inwieweit schonendere Destillationsweisen (Wasserdampf, Vakuum) diese Veränderungen vermeiden. (Braunkohlenarchiv 1924. 50—56. Freiberg, Braunkohlenforschungsinst.) STEINBRECHER.

Sven Odén und A. Unnerstad, *Über die Naßverkohlung des Torfes*. Unters. u. analyt. Verfolgung der bei der Naßverkohlung im Torfe sich abspielenden chem. Vorgänge. (Brennstoffchemie 5. 249—53.) BÖRNSTEIN.

E. Börnstein und E. Kartzow, *Studien über Torfsteer. Die Phenole des Torfvergasungssteers*. Best. der Phenole im Teer von dem Torfvergasungsverf. nach Frank u. Caro. Es ließ sich die Ggw. von Phenol, der 3 Kresole, des 1,2,4-, des 1,3,5-, wahrscheinlich auch des 1,3,2-Xylenols u. — wohl aus ihren CH₃-Estern abgespalten — des Brenzkatechins, Homobrenzkatechins u. Pyrogallols nachweisen. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 302—3. Berlin, Techn. Hochsch.) BÖRNSTEIN.

F. C. Gaisser, *Über eine aus Ölschiefer gewonnene Kohle*. Unters. u. chem. Charakterisierung einer durch alkal. Aufschluß von Ölschiefer gewonnenen Kohle. (Brennstoffchemie 5. 254—55.) BÖRNSTEIN.

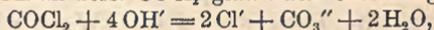
B. Tytschinin, *Normen von Naphthaprodukten in den Vereinigten Staaten von Amerika*. An Hand von Tafeln u. kurzen Erläuterungen wird der Inhalt der offiziell festgelegten amerikan. Normen für die Naphthaprod. u. deren Bestimmungsmethoden wiedergegeben u. mit den russ. Normen verglichen. Vf. geht zum Schluß auf die Bedeutung einer rationellen Normalisierung für die russ. Naphthaindustrie ein. (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 5. 457—80.) TENNENBAUM.

Carl Hütter, *Ein Hilfsmittel zur Druckfestigkeitsbestimmung von Briketts*. Es wird ein bequem herstellbarer App. zur Best. der Druckfestigkeit von Briketts angegeben, der unter entsprechender, einfacher Abänderung auch für Kleinpreßvers. verwendbar ist. (Braunkohle 23. 449—50. Bitterfeld.) BIELENBERG.

H. Größ, *Neue Methoden und praktische Erfolge der Feuerungsüberwachung*. Zusammenfassende Erörterung bei Gelegenheit eines Vortrages. Es werden die Vorzüge von Rauchgasprüfern besprochen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 1059 bis 1062.) RÜHLE.

M. Loewenberg, *Der Ranarex-Rauchgasprüfer*. Ein neuer App. zur Feuerungskontrolle, dessen fortlaufend selbsttätige Angaben auf dem Unterschiede der D. von Abgas u. atmosphär. Luft beruhen. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 28. 72—74. 84—88.) BÖRNSTEIN.

G. Bredig und Andor von Goldberger, *Über die Bestimmung von Phosgen in Gasgemischen*. Für die Unters. von Gasgemischen, die durch photochem. Red. von COCl₂ entstehen u. CO₂, H₂, CO, CH₄, HCl neben unzers. COCl₂ enthalten, erwies sich die von BERTHELOT (LIEBIGS Ann. 156. 229) angegebene Methode der COCl₂-Best. durch Umsatz mit A. als nicht zuverlässig. Vf. empfehlen, aus dem Gasgemisch erst HCl mit wenig H₂O zu absorbieren, dann eine genau bekannte Menge n-KOH zuzugeben u. das durch Aufnahme von COCl₂ u. CO₂ verringerte Vol. abzulesen. Das Alkali zers. COCl₂ glatt nach Gleichung:



u. die entstandene CO₂ wird zugleich mit der vorhanden gewesen absorbiert. Man spült die Fl. quantitativ heraus, setzt bestimmte Menge überschüssiger HCl zu, kocht u. titriert dann man $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂ u. Phenolphthalein zurück. So wird die Menge der aus COCl₂ entstandenen HCl und damit die des unzers. gewesen COCl₂ bekannt. (Gas u. Wasserfach 67. 490—91. Karlsruhe i. B., Techn. Hochschule.) BÖRNSTEIN.

Wilhelm Pfandhöfer, Barop i. W., *Vorrichtung zum Prüfen der Grubenluft auf entzündbare Beimengungen und zur Verhütung von Schlagwetter- und Kohlenstaub-*

explosionen, wobei das in einem Zylinder angesaugte Gasgemisch verdichtet u. durch eine Zündvorr. zur Explosion gebracht wird u. mittels geeigneter Vorr. Signale in Tätigkeit gesetzt werden, dad. gek., daß in dem oberen Teil der Explosionskammer eine Anzahl von Ventilen oder Schiebern mit verschieden großem Durchgangsquerschnitt u. verschieden starker Federbelastung angeordnet ist, die je nach Stärke des Explosionsdruckes einzeln oder gleichzeitig vorgetrieben werden u. dadurch Signale auslösen sowie auch Berieselungs- u. Gesteinstaublöschvorr. in Tätigkeit setzen. — Der Auspuffraum der Explosionskammer wird mit einer Schicht Explosionsstaub gefüllt. (D. R. P. 401212 Kl. 74b vom 28/3. 1923, ausg. 27/8. 1924.)

KÜHLING.

Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Frankreich, *Schwimmaufbereitungsverfahren für Brennstoffe*. Die bekannten Verff., nach welchen W. u. Öle zur Aufbereitung benutzt wurden, werden durch den Zusatz von Kryptaloiden oder Kolloiden, insbesondere von Seifen, Resinaten oder Saponinen verbessert (F. P. 546721 vom 28/1. 1922, ausg. 22/11. 1922.)

OELKER.

Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Frankreich, *Schwimmaufbereitungsverfahren für Brennstoffe*. An Stelle der im F. P. 546721 (vorst. Ref.) zugesetzten Seifen u. dgl. wird 1% Na₂CO₃ zugefügt. (F. P. 546722 vom 28/1. 1922, ausg. 22/11. 1922.)

OELKER.

Henry Joseph Franklin, Forest Gate, und **Joseph Pettingall**, Chingford, Engl., *Brennstoff*, welcher aus Asphalt oder Pech, Brennölen (Petroleum o. dgl.), Schiefer u. Kohle oder Koks u. gegebenenfalls mit KW-stoffen imprägniertem Torf besteht. — Der Brennstoff kann durch Pressen in beliebige Formen gebracht werden. (E. P. 187351 vom 30/7. 1921, ausg. 16/11. 1922.)

OELKER.

Ernst Terres, Deutschland, *Herstellung von Gasen*. Die Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Materialien findet in Rostöfen statt, wobei die Menge der eingeführten Luft so bemessen wird, daß entweder CO₂ oder CO entsteht, die als Treibmittel verwendet werden sollen. (F. P. 546183 vom 20/12. 1921, ausg. 2/11. 1922. D. Prior. 21/12. 1920.)

OELKER.

Minerals Separation Limited., England, *Brikettherstellung*. Als Bindemittel für Briketts wird eine Mischung von geschmolzenem Pech mit Naphthalin verwendet, die bei n. Temp. nicht fest wird. (F. P. 546201 vom 5/1. 1922, ausg. 3/11. 1922. E. Prior. 24/8. 1921.)

OELKER.

Antoine Streicher, Frankreich, *Brikette*, welche aus Sägespänen, Koks pulver, Natriumsulfit, u. Pech, oder aus Sägespänen, Kolophonium, Sulfit u. Gips bestehen. (F. P. 548532 vom 7/3. 1922, ausg. 17/1. 1923.)

OELKER.

Russel D. George, Boulder, Colorado, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Spalten von schweren Ölen*. (D. R. P. 395972 Kl. 23b vom 26/9. 1920, ausg. 24/5. 1924. A. Prior. 30/9. 1919. — C. 1921. II. 238. 1923. IV. 967.)

FRANZ.

Jacques-Louis Fohlen, Frankreich, *Destillation von Kohlen*. Die bei der Dest. der Kohlen entstehenden KW-stoffe werden mit Hilfe von Wassergas bei nicht zu hoher Temp. in Röhren von Cu, Sn u. dgl. geleitet u. durch Einblasen von Luft die S- u. As-Verbb. oxydiert. Dann werden die KW-stoffe bei Ggw. von Ni, Co oder Fe hydriert. (F. P. 566254 vom 28/4. 1923, ausg. 12/2. 1924. D. Prior. 29/4. 1922.)

OELKER.

Joseph Augustin Veyrier, Frankreich, *Destillation bituminöser Gesteine*. Man erhitzt sie in einer röhrenförmigen mit Transportschnecke ausgestatteten Retorte nur so lange, bis das W. u. die leichten Öle entweichen. Der Rest wird als Feuerungsmittel für die Retorte benutzt. (F. P. 549420 vom 27/3. 1922, ausg. 9/2. 1923.)

OELKER.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G. (Erfinder: **Otto Hubmann** und **Ernst Müller**), Frankfurt a. M., *Schwelverfahren*. Beim Schwelen von

Brennstoffen durch Innenheizung, wobei das Schwelmittel mit den Schwelzerzeugnissen ohne Abscheidung von Teer im Kreislaufe durch den Überhitzer u. Schwelraum geleitet wird, werden die entstandenen Teerdämpfe während des Kreislaufes einer therm. Zers. unterworfen. — Der Gehalt des Teers an geringwertigen Phenolen wird verringert u. die Ausbeute an Treiböl vermehrt. (D. R. P. 401366 Kl. 10a vom 17/10. 1922, ausg. 3/9. 1924.) OELKER.

George Pearce Lewis, England, *Verschwehung von Kohle*. Die gepulverte Kohle wird mit einem KW-stoff zu einer M. angerührt, die unter Druck erhitzt u. dann in eine Kammer eingespritzt wird, wo sich der gasförmige Teil von dem unverdampften trennt. (F. P. 548126 vom 2/3. 1922, ausg. 5/1. 1923.) OELKER.

Thomas Malcolm Davidson und **Richard Hartley Smith Abbott**, England, *Verschwehen von Kohle*. Das Verschwehen der Kohlen findet in einer röhrenförmigen Retorte statt, in der das Destillationsgut mit Hilfe einer Förderschnecke unter Druck gehalten wird. (F. P. 565960 vom 9/5. 1923, ausg. 7/2. 1924.) OELKER.

André Louis Joseph Ghislain Defline, **Paul Sainte-Claire-Deville** und **Daniel Théophile Ganière**, Frankreich, *Hüttenkoks*. Bei der Herst. von Koks aus stark bitumenhaltigen Kohlen, sorgt man dafür, daß die flüchtigen Destillationsprodd. sich innerhalb der sich bildenden Koksmasse zersetzen, u. daß die sich dabei ausscheidenden Zersetzungsprodd. die Koksteilchen miteinander verkitten. (F. P. 548351 vom 13/6. 1921, ausg. 13/1. 1923.) OELKER.

André Louis Joseph Ghislain Defline, **Paul Sainte-Claire-Deville** und **Daniel Théophile Ganière**, Frankreich, *Verbesserung von Hüttenkoks*. Man mischt Kohle, die reich an bituminösen Stoffen ist, mit einer kleinen Menge der gleichen Kohle, die bereits einem Schwelprozeß bei niedriger Temp. unterworfen worden ist, u. verschwelt. (F. P. 548597 vom 12/7. 1921, ausg. 18/1. 1923.) OELKER.

Henri Dupuy, Frankreich (Seine), *Heizmaterial*, welches aus einem Gemisch von magerer u. fetter Kohle besteht, dem als Bindemittel schweres Teeröl zugesetzt ist. Diese Mischung wird so weit erhitzt, bis die fette Kohle anfängt, bituminöse Stoffe, die bindend wirken, abzugeben. Das benutzte Teeröl dest. ab u. kann weiter benutzt werden. (F. P. 564490 vom 29/3. 1923, ausg. 31/12. 1923.) OELKER.

Raymond Vidal, Seine, Frankreich, *Lösen von schwereren Kohlenwasserstoffen*. Man setzt den Gemischen von schweren u. leichten KW-stoffen in An- oder Abwesenheit von A. 3—5% Phenole zu. Das Gemisch dient als *Motortreibmittel*. (F. P. 26783 vom 28/7. 1921, ausg. 15/3. 1924. Zus. zu F. P. 560909; C. 1924. I. 606.) FR.

Raymond Vidal, Seine, Frankreich, *Lösen von schweren Kohlenwasserstoffen*. Die bei der trocknen Dest. der Steinkohle bei niedriger Temp. gewonnenen Teeröle werden durch Rektifikation vom W., Paraffin, Phenolen u. Pech befreit u. dann mit leichten KW-Stoffen mit oder ohne Zusatz von A. in Phenolen vermischt. Das Gemisch dient als *Motortreibmittel* s. F. P. 26783; vorst. Ref. (F. P. 26784 vom 9/8. 1921, ausg. 15/3. 1924. Zus. zu F. P. 560909. — C. 1924. I. 606.) FRANZ.

G. Helps, Nuneaton, *Herstellung von Gas*. Man behandelt Kohle in einem mit einer Retorte kombinierten Gaserzeuger, um einerseits ein hochwertiges reiches Gas zu erzeugen u. andererseits ein Generatorgas, das in andere Retorten umgebenden Zügen verbrannt wird. Das Generatorgas kann auch durch die äußerlich erhitzten Retorten hindurchgeleitet oder mit dem aus den Retorten abziehenden hochwertigem Gas vermischt werden. — Es lassen sich auf diese Weise Gasgemische von verschiedenem Heizwert erzeugen. (E. PP. 181403 u. 181665 vom 10/12. 1920, ausg. 12/7. 1922.) OELKER.

George Helps, Nuneaton, Engl., *Gaserzeugung*. Um Gase mit geringem Gehalt an KW-stoffen anzureichern, werden sie durch Überleiten über glühenden Koks o. dgl. überhitzt u. dann durch Retorten geleitet, welche mit Kohle, Schiefer

oder ähnlichen Stoffen beschickt sind. (E. P. 181404 vom 10/12. 1920, ausg. 12/7. 1922.) OELKER.

Eugène Chervet, Frankreich, *Destillation von Waschöl*. Die Dest. wird in einer Kolonne ausgeführt, die mit Dampf unter hohem Druck betrieben wird, wobei das Waschöl in dünnen Schichten mit fortschreitender Temp. unter schneller Zirkulation erhitzt wird. (F. P. 547919 vom 25/2. 1922, ans. 28/12. 1922.) OEL.

T. G. Tulloch und **D. J. Smith**, London, *Reinigen und Anreichern von Gas*. Das Gas, z. B. *Generatorgas*, wird durch ein poröses, zum Teil in eine geeignete Fl., z. B. Öl, eintauchendes Filter oder Filtertuch hindurchgeleitet. (E. P. 181102 vom 4/3. 1921, ausg. 5/7. 1922.) OELKER.

Société Française de Matériel Agricole et Industriel, Frankreich, *Erzeugung von als Treibmittel verwendbaren Gasen*. Die Gase werden aus Holz auch unter Zusatz von Kohle gewonnen in einem Generatorgaserzeuger mit Verbrennung von oben. (F. P. 548385 vom 20/10. 1921, aus. 13/1. 1923.) OELKER.

Joseph Guyot, Tunis, *Heizmaterial* aus einem Gemisch verschwelter pflanzlicher Teile, wie Braunkohle, Öltrester, Holzkohlenstaub, Kaktusblätter, Schilfgras u. dgl., einem Bindemittel wie Ton, Petroleumpech u. dgl., sowie den Rückständen, die bei der Herstellung des Olivenöls abfallen. (F. P. 564333 vom 26/3. 1923, aus. 27/12. 1923.) OELKER.

E. Hinselmann, Königswinter a. Rh., *Destruktive Destillation*. Kohlenstoffhaltige Substanzen, wie *Ölschiefer* u. dgl. werden in geeigneten Retorten mit h. Gasen oder Dämpfen behandelt, indem man diese durch sie hindurchleitet, wobei die sich während der Trockenperiode entwickelnden gasförmigen Prodd. in einem durch die h. Gase eines folgenden Dest.-Prozesses beheizten Überhitzer erhitzt u. dann in die Trockenzone zurückgeführt werden. (E. P. 217174 vom 8/2. 1924. Auszug veröff. 30/7. 1924. Prior. 6/6. 1923.) OELKER.

Hugo Hütz, München, *Raffination von Kohlenwasserstoffen*. In Abänderung des Verf. des Hauptpat. werden die KW-stoffe mit Alkalimetallen in Ggw. von organ., sauerstoffhaltigen, neutralen Lsgg., wie z. B. Alkoholen, Acetonen, Aldehyden oder direkt mit deren Alkaliverbb. langsam auf Temp. bis etwa 230° unter Abdest. dieser Lösungsmm. erwärmt, worauf man nach dem Erkalten Luft durchbläst u. zum Schlusse das Öl von dem Ausgeschiedenen durch Abgießen oder Abfiltrieren trennt. — Die Raffination vollzieht sich noch leichter als nach dem Verf. des Hauptpat. (D. R. P. 401353 Kl. 23b vom 1/4. 1923, aus. 2/9. 1924. Zus. zu D R. P. 374928; C. 1923. IV. 346.) OELKER.

Gulf Refining Company, Pittsburg, Penns., V. St. A., *Umwandlung von hochsiedenden Ölen in niedrigsiedende* unter Anwendung eines Katalysators, wie $AlCl_3$, dad. gek., daß die Mischung der Öle mit dem Katalysator zum Sieden erhitzt wird, u. daß die Dest. so geleitet wird, daß die Temp. der Dämpfe, die zur Gewinnung das System verlassen, 175° nicht überschreitet, wodurch alles höher sd. Material kondensiert wird u. in das Reaktionsgefäß zurückfließt. — Das Destillat ist frei von Cl u. $AlCl_3$, es besteht fast vollständig aus gesätt. Verbb. Man kann auch schwefelhaltige Öle ohne vorherige Reinigung benutzen, da der Schwefel hierbei zum größten Teil als H_2S abgespalten wird. (D. R. P. 394443 Kl. 23b vom 16/12. 1914, aus. 25/4. 1924.) FRANZ.

Canadian American Finance and Trading Co., Limited, Victoria, British Columbia, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. KW-stoffe, KW-stoffe enthaltende Gesteine, bitumenhaltiger Sand usw. werden bis zum Schmelzen des Bitumens erhitzt, die geschmolzene M. wird in einem mit Filter versehenen Behälter mit einer mindestens zum Verdampfen der KW-stoffe ausreichenden Menge von überhitztem Dampf unter Druck vermischt, das Gemisch von KW-stoffen u. Dampf wird in einen Raum, in dem die KW-stoffe verdampfen, gebracht, nach dem Filtrieren von

den festen Bestandteilen u. dem abgeschiedenen Koks werden die Dämpfe kondensiert. (E. P. 174965 vom 9/8. 1920, ausg. 9/3. 1922.) FRANZ.

A. A. F. M. Seigle, Paris, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Rohpetroleum, Schieferöl, Gasöl usw. wird in einer Destillierblase bei etwa 350° verdampft, die Dämpfe werden durch eine von innen beheizte Retorte, die mit Fe-, Ni-, Cu- usw. Spänen gefüllt, u. auf 520—530° erhitzt ist, geleitet; von hier aus gelangen die Dämpfe durch zwei Kühler u. schließlich zum Kondensator. Die Kühler sind nach oben konisch erweitert, der erste wird durch gespannten Dampf auf 200—220°, der zweite auf 135° erhitzt; die Kondensate fließen in die Blase zurück. (E. P. 216150 vom 15/5. 1924, Auszug veröff. 16/7. 1924, Prior. 19/5. 1923.) FRANZ.

Anglo-Saxon Petroleum Co. Ltd., London, und **E. S. Hillman**, Suez, *Entschwefeln von Petroleum, Naphtha usw.* Man entschwefelt die Öle durch Zusatz von organ. Sulfiden oder Mercaptanen oder in Ggw. dieser Verb. mit Natriumplumbit. Man vermischt z. B. Bzn. mit Äthylmercaptan u. versetzt dann mit einer Lsg. von Natriumplumbit in W. oder man vermischt Bzn. mit einem überschüssige Sulfide enthaltenden Erdöldestillat u. behandelt mit Natriumplumbit. (E. P. 214733 vom 27/1. 1923, aus 22/5. 1924.) FRANZ.

Hans Goldschmidt, Berlin, und **Oskar Neuß**, Charlottenburg, *Gewinnung benzinartiger Flüssigkeiten*, dad. gek., daß hochmolekulare KW-stoffgemische der pyrogenen Zers. bei Temp. zwischen 550—750° unterworfen, von dem Destillate die niedrig sdd. Fraktionen bis etwa 159° Kp. abgetrennt u. diese bei Ggw. von Katalysatoren u. bei Temp., die über ihrem Kp. liegen, mit H behandelt werden. — Es werden höhere Ausbeuten an benzinartigen Fl. erzielt als nach den bisher üblichen Verff. (D. R. P. 401355 Kl. 23b vom 21/4. 1920, ausg. 1/9. 1924.) OELKER.

A. G. Saunders, Adelaide, Australien, *Künstlicher Asphalt*. Fein gepulvertes CaCO₃, Bitumen oder Teer oder beide u. Harz oder Mineralöl oder beide werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Farbstoffes zusammengeschmolzen. Z. B. verschm. man eine Mischung von 117,6 Teilen Harz, 39,2 Teilen Teer, 78,4 Teilen Bitumen, 9,8 Teilen Rohöl, 35 Teilen Petroleum, 2,2 Teilen CaCO₃ u. 17 Teilen Fe₂O₃. (E. P. 218750 vom 13/4. 1923, ausg. 7/8. 1924.) KÜHLING.

Eduard Jena, München, *Destillation von Rohmontanwachs*, 1. dad. gek., daß das Rohmontanwachs vorher, während oder nach der Dest. mit oxydierenden Gasen, z. B. mit O oder Luft behandelt wird. — 2. dad. gek., daß bei Luftverdünnung gearbeitet wird. — 3. dad. gek., daß Katalysatoren verwendet werden. — Man erhält Prodd., die sich von den bisherigen durch hellere Farbe, bienenwachsähnliche Beschaffenheit u. einen angenehmen Geruch unterscheiden. (D. R. P. 401354 Kl. 23b vom 15/9. 1922, ausg. 1/9. 1924.) OELKER.

XXIV. Photographie.

Viktor Richter, *Das Schwärzungsgesetz beim Pigmentverfahren*. Bei Pigmentgelatineplatten gilt nicht das Bunsen-Roscoesche Gesetz, sondern wie bei Halogensilberplatten das Schwarzschild'sche Gesetz $i \cdot t^p = \text{const.}$ Bei der hier gebrauchten Platte ist $p = 1,24$. Im untersuchten Bereich ist die Schwärzung eine lineare Funktion des Logarithmus der auffallenden Intensität. Ein Umbiegen der Schwärzungskurve bei Überexposition wurde nicht beobachtet. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 61—66. München, Techn. Hochschule.) LESZYNSKI.

Karl Schaum, *Photometrische und spektralphotometrische Studien*. III. **Walter Stoeß**, *Über das Messen mit dem Martensschen Photometer und über die Veränderlichkeit photographischer Schwärzungen*. (II. vgl. S. 789.) Unterss. über den wahrscheinlichen Fehler einer Schwärzungsmessung. Der Einfluß einer vorhergegangenen Quellung auf die Schwärzung ist von der Plattensorte u. Vorbehandlung abhängig.

Gequollene und dann schnell getrocknete Negative zeigen stark erhöhtes Reflexionsvermögen, verminderte Transparenz. Die Brechungsexponenten der photograph. Bindemittel wurden gemessen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 52—61.)

LESZYNSKI.

Compagnie d'Exploitation des Procédés de Photographie en Couleurs Louis Dufay, Frankreich, *Photographisches Verfahren*. Auf Gelatine- oder Albuminträgern erzeugte Lichtbilder, welche keiner Behandlung mit Stoffen ausgesetzt worden sind, die auf die Träger gerbend wirken, werden mit gefärbten oder ungefärbten Lsgg. von Bichromat sensibilisiert, im Dunklen getrocknet u. von der Rückseite unter einer Vorlage belichtet, um ein zweites Bild auf demselben Träger zu erzeugen. (F. P. 571111 vom 6/12. 1922, ausg. 12/5. 1924.)

KÜHLING.

Gustav Koppmann, Hamburg, *Herstellung direkter Positive*, dad. gek., daß auf ein nichtfixiertes oder fixiertes negatives Silberbild eine in W. unl. Farbe aufgetragen wird u. danach durch Behandlung mit sauerstoffabgebenden Körpern, wie H₂O₂, die Gelatine mitsamt der Farbe u. dem Ag herausgel. wird. — Das Verf. ist unabhängig von der Gleichmäßigkeit u. Dicke der Schicht. Die Bilder können auch in mehreren Farbtönen hergestellt werden. (D. R. P. 400663 Kl. 57 b vom 3/2. 1923, ausg. 12/8. 1924.)

KÜHLING.

Otto Perutz, Trockenplattenfabrik, G. m. b. H., München, *Herstellung nicht rollender Filme* für photograph. Zwecke, dad. gek., daß auf die Rückseite der Filmfolie eine Lsg. von Harzen oder harzähnlichen Stoffen aufgetragen wird. — Die Filme sind im Gegensatz zu bekannten, nicht rollenden Erzeugnissen auf der Rückseite nicht empfindlich. (D. R. P. 400677 Kl. 57 b vom 26/6. 1923, ausg. 20/8. 1924.)

KÜHLING.

Goerz Photochemische Werke m. b. H., Zehlendorf, übert. von: **Rudolf Oertel**, Lichterfelde, und **Friedrich Dreyer**, Zehlendorf, *Mattieren von photographischen Filmen*. Auf den Negativfilm wird eine Lackschicht durch Zerstäuben aufgebracht, zweckmäßig verwendet man hierzu die Lsg. eines Cellulosederiv., z. B. Nitrocellulose, der man ein l. Metallsalz, CaCl₂, zusetzen kann. Der Positivfilm kann ebenfalls mit der Lacklsg. eingestäubt werden. (A. P. 1502482 vom 26/12. 1923, ausg. 22/7. 1924.)

FRANZ.

Eduard Schloemann, Düren, *Photographisches Papier*. Ein Bariumsalz, zweckmäßig BaCl₂, wird in h. wss. Gelatinelsg. gel. u. die Lsg. mit einem in W. gel. Sulfat, z. B. (NH₄)₂SO₄, gemischt. Die Mischung, welche kolloides BaSO₄ enthält, wird so lange bei 50—70° erhalten, bis das BaSO₄ eine zweckmäßige Korngröße erreicht hat. Dann läßt man die M. erstarren, körnt sie in üblicher Weise, wäscht mit W. bis zum Verschwinden des l. Salzes, schm. den Rückstand u. bedeckt das Papier mit ihm. (A. P. 1504150 vom 9/6. 1923, ausg. 5/8. 1924.)

KÜHLING.

Kalmus, Comstock & Wescott, Inc., Boston, V. St. A., *Pyrogallol-Entwickler*. (D. R. P. 400951 Kl. 57 b vom 24/8. 1923, ausg. 23/8. 1924. A. Prior. 13/9. 1922. — C. 1924. II. 1655.)

KÜHLING.

Werner Eißfeldt, Berlin-Friedenau, *Herstellung farbiger Photographien*. 1. darin bestehend, daß spezif. sensibilisierte Halogensilberemulsionen mit Leukoverbb. von Farbstoffen für sich gemischt u. in feiner Verteilung als feste Partikelchen untereinander vermischt oder neu emulgiert u. vergossen werden. — 2. dad. gek., daß das reduzierte Ag zum Zwecke der Anfärbung in eine Silberverb. übergeführt wird. — Die Erzeugnisse sind mittels des gleichen Verf. direkt kopierfähig. (D. R. P. 400350 Kl. 57 b vom 28/9. 1923, ausg. 8/8. 1924.)

KÜHLING.