

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I.

Nr. 4.

28. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. N. Ipatjew, *Zum Andenken an L. A. Tschugajew*. Schilderung der Persönlichkeit. (Ann. Inst. de Platine 3. 5—13. 1924 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

E. Ch. Fritzmann, *L. A. Tschugajew, Biographische Notiz*. Geb. 17/10. 73; 1903 Magister, 1906 Doktor der Chemie, 1908—22 Prof. an der Univ. Petersburg. (Ann. Inst. de Platine 3. 15—32. 1924 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

G. W. Pigulewski, *Das Werk L. A. Tschugajews auf dem Gebiete der organischen Chemie*. Übersicht u. Bibliographie. (Ann. Inst. de Platine 3. 33—46. 1924 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

A. A. Grinberg, *Die Arbeiten von L. A. Tschugajew über die optischen Eigenschaften chemischer Verbindungen*. Übersicht u. Bibliographie. (Ann. Inst. de Platine 3. 47—59. 1924 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

W. G. Chlopin, *Über L. A. Tschugajews Arbeiten auf dem Gebiete der Komplexverbindungen*. (Die erste, Moskauer Periode.) Übersicht u. Bibliographie für die Jahre 1903—1910. (Ann. Inst. de Platine 3. 60—69. 1924 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

I. I. Tschernjajew, *Untersuchungen L. A. Tschugajews auf dem Gebiete der Platinkomplexe*. (Die zweite, Petersburger Periode.) Übersicht u. Bibliographie für die Jahre 1910—1922. (Ann. Inst. de Platine 3. 70—75. 1924. [Russ.] Sep.) BIK.

W. W. Lebedinski, *Übersicht über die Arbeiten L. A. Tschugajews betreffend die Platin begleitenden Metalle*. Die letzte Unters. des Forschers wurde den Iridium-hydrazinkomplexen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2067; C. 1923. III. 1386) gewidmet. (Ann. Inst. de Platine 3. 76—80. 1924 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

W. W. Lebedinski, *Institut für die Erforschung des Platins und anderer edler Metalle*. Das Institut (Sitz St. Petersburg) ist von Tschugajew im Jahre 1917 gegründet worden u. stand unter dessen Leitung bis zum Tode des Forschers. (Ann. Inst. de Platine 3. 81—84. 1924 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

B. K. Klimow, *Dem Andenken von L. A. Tschugajew*. Würdigung des Verdienstes L. A. Tschugajews um die Gründung u. das Gedeihen der chem. Versuchsfabrik auf der Watny-Insel bei St. Petersburg. (Ann. Inst. de Platine 3. 85—88. 1924 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

Francesco Giordani, *Vorlesungsapparat zur Demonstration des Mechanismus der mehrfach wirkenden Verdampfer*. (Annali Chim. Appl. 14. 310—13. 1924. Neapel, Scuola Sup. Politecn.) ZANDER.

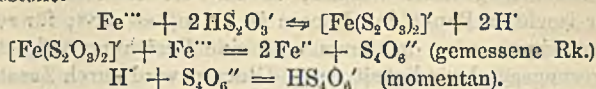
F. O. Rice, Charles F. Fryling und W. Andrew Wesolowski, *Die Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten und dem Mechanismus einer chemischen Reaktion*. (Vgl. Rice, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2808; C. 1924. I. 722.) Ein charakterist. Merkmal für alle zwischen gel. Stoffen mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Rkk. ist, daß diese meist organ. Rkk. katalyt. sind. Die Theorie, welche erklären soll, daß bei einer Temp.-Erhöhung von 10° die Rk.-Geschwindigkeit um 200—400% wächst, muß auf der Verallgemeinerung folgender Beobachtungen fußen: 1. die Rkk. zerfallen in verhältnismäßig wenig Klassen, von denen jede einen charakterist. Temp.-Koeffizienten hat, so ist z. B. für die Hydrolyse durch verd. HCl in wss. Lsg. aller Fettsäureester, aller β -substituierten Halogenfettsäureester, Cyanessigester u. Homologe, Äthylglykolate u. Homologe $k_{35}/k_{25} = 2,4$, das

zeigt, daß der Temp.-Koeffizient weitgehend unabhängig vom Substrat ist. 2. Der Temp.-Koeffizient einer Rk. hängt von dem jeweiligen Katalysator ab, so ist z. B. für die Hydrolyse von Äthylacetat u. einer Reihe von Oxy- u. Alkylxyfettensäureestern durch wss. NaOH $k_{35}/k_{25} = 1,8$ im Vergleich zur entsprechenden Hydrolyse durch HCl, wobei $k_{35}/k_{25} = 2,4$ etc. 3. Der Temp.-Koeffizient ist unabhängig von Faktoren, welche das Lösungsm. verändern, z. B. seine Viskosität, DE., seinen Brechungsindex etc. — Vff. nennen ein nicht hydratisiertes Ion ein „Protion“; ein nicht hydratisiertes H-Ion oder ein H-Protion ist demnach dasselbe wie das „Proton“. Daß HCl in A. 1000 mal katalyt. aktiver ist als in W. erklären Vff. durch die Annahme, daß die Konz. des H-Protions in A. 1000 mal so groß ist als seine Konz. in W. bei gleicher HCl-Konz. Aus diesem Verh. u. aus der großen Affinität des H-Protions zu W. (ca. 260000 cal. pro Mol.) wird geschlossen, daß nur ein fast unendlich kleiner Bruchteil der Gesamtheit der H-Ionen als Protionen vorhanden ist, dasselbe gilt für das Hydroxylprotion. — In allen Fällen, wo ein chem. Gleichgewicht stark nach einer Seite verschoben ist, werden die auf der anderen Seite des Gleichgewichts stehenden Moleküle „zurückbleibende Moleküle“, „Restmoleküle“ (residual molecules) genannt, sie sind stets nur in geringer Konz. vorhanden, u. ihre Konz. ändern sich schnell mit der Temp., sie bestimmen den Temp.-Koeffizienten, so ist z. B. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das nicht hydratisierte $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ ein Restmolekül, weil das Gleichgewicht wegen der Mischbarkeit von Aceton mit W. stark nach rechts verschoben ist, während in $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die rechte Seite vom Restmolekül gebildet wird, weil Hexamethylacetone in W. unl. ist. Für eine Rk., die mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, wird gefordert, daß mindestens einer der Reaktionsteilnehmer ein Restmolekül sei, u. damit wird die Existenz langsam verlaufender unimolekularer Rkk. gezeugnet. — Ferner wird die Berechnung der Rk. Geschwindigkeit auf Grund von Messungen durchgeführt, u. die neue Theorie auf bereits untersuchte Rkk. (vgl. auch RICE u. LEMKIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1896; C. 1923. III. 1585) angewandt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2405—18. 1924. New York [N. Y.], Univ. Heights.)

JOSEPHY..

Josef Holluta und Alfred Martini, *Kinetik und Reaktionsmechanismus der Ferrisalzreduktion durch Thiosulfat in schwach saurer Lösung*. Vff. gehen davon aus, die Rolle der bei der Red. von Ferrisalz durch Thiosulfat intermediär gebildeten, komplexen Ferrithiosulfatverb. auf reaktionskinet. Wege zu ermitteln. Bei [H] bis zu 0,1 Mol pro Liter u. bei Anwendung von 0,001—0,005 Molen der Rk.-Teilnehmer ist die Geschwindigkeit der Rk. $2\text{Fe}^{+++} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{--} = 2\text{Fe}^{++} + \text{S}_2\text{O}_8^{--}$ bequem meßbar. Als geeignetes Reagens, den Prozeß in jedem Augenblick zum Stillstand zu bringen, erwiesen sich phosphorsaure Phosphatlgg., welche mit den Ferriionen einen auch bei hoher Acidität stabilen Komplex bilden, u. gestatten, unverbrauchtes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auch bei Ggw. von Ferrosalzüberschüssen quantitativ jodometr. zu bestimmen. Es zeigt sich, daß die Red. tatsächlich von starken Störungen begleitet ist. Der Verlauf der Rk. ist charakterist. für einen durch ein End- oder Zwischenprod. katalysierten Vorgang. Die anfangs intensive Färbung verschwindet allmählich. Die Ursache der Störung läßt sich durch einen größeren FeCl_3 -Überschuß beseitigen u. die Ordnung der Rk. für FeCl_3 wird nun nach der Methode von HOLLUTA (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 36; C. 1922. III. 1372) bestimmt, welche ergibt, daß ein Mol. FeCl_3 an der Rk. teilnimmt. Die Gesamtrk. ist von 2. Ordnung. Das Thiosulfation nimmt an der Zus. einer der mit je einem Mol. sich umsetzenden Molekülgattungen teil. Überschuß von $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ übt eine verzögernde Wrkg. aus, besonders bei geringer [H]. Im Laufe der Rk. wird dadurch mit wachsendem Verbrauch des Überschusses eine Geschwindigkeitserhöhung erzielt; die jedoch gegen Ende der Rk. wieder sinkt. Eine Zers. des Thiosulfats durch

H-Ionen wird unter den angewandten Bedingungen nicht angenommen. FeCl_3 -Überschuß wirkt beschleunigend auf die Rk. Bei geringer $[\text{H}^+]$ hingegen wird die Anfangsbeschleunigung durch FeCl_3 -Überschuß deutlich verzögert. Dieser Wechsel wird von Vff. durch Ggw. geringer Mengen FeOH^+ -Ionen erklärt. Bei Unterd. der Neutralsalzwrgk. auf die Rk. wird in Übereinstimmung mit BROENSTEDTS Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 169; C. 1923. I. 562) festgestellt, daß sie stark negativ ist. Damit steht auch die Abschwächung der Konzentrationswrgk. beider Rk.-Teilnehmer beim Verlauf der Rk. in Neutralsalzsgg. (NaCl -Lsgg.) in Einklang. Folgendes Schema wird für den Mechanismus der Rk. aufgestellt:



(Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 206—26. 1924. Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.) Jos.

Karl Jellinek und Leo Winogradoff, *Über die Statik und Kinetik der Reaktion* $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HCl}$. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 15; C. 1924. I. 75.) Vff. stellen das Gleichgewicht obiger Rk. bei 107 u. 127° unter beträchtlicher Variation aller Komponenten fest. $K = 3,54 \cdot 10^{-2}$ bezw. $= 1,17 \cdot 10^{-1}$ Moll/Liter. Die Wärmetönung der Rk. beträgt 18000 cal, die bei Oxydation von 1 Mol H_3AsO_3 nach außen gegeben werden. Die aus der Reaktionsisochore berechnete Gleichgewichtskonstante für Zimmertemp. stimmt mit der aus dem Ferri-Ferropotential u. Arsenit-Arseniatpotential ermittelten gut überein. Die Rk. verläuft von der Ferriseite allem Anschein nach trimolekular, der Geschwindigkeitskoeffizient steigt pro 10° um das 1,7fache an, durch HCl wird die Rk. stark katalysiert. Allem Anschein nach ist die Rk. auch von der Ferroseite trimolekular, der Geschwindigkeitskoeffizient steigt pro 10° um das 3fache, HCl katalysiert auch auf dieser Seite. Kleine Verunreinigungen, die entweder aus Ferrum reductum oder KH_2AsO_4 stammen, beeinflussen den absol. Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten der Ferroseite beträchtlich. — Vff. haben eine Methode ausgearbeitet zur Analyse eines Gemisches von Ferri- u. Ferrosalz, Arsenit u. Arseniat, u. zur Best. des Säuregehalts einer Ferrisalzlsg. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 477—90. 1924. Danzig, Techn. Hochsch.) ULMANN.

Richard Kuhn und Paul Jacob, *Über Mutarotation. Ein Beitrag zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit*. Vff. untersuchen den Verlauf der Mutarotation verschiedener Zuckerarten bei wechselnder Wasserstoffzahl u. bei wechselnden Salzgehalten der Lsgg., wie sie in Form von Puffergemischen bei enzymat. Unterss. angewandt werden. Da eine bas. Dissoziationskonstante des Rohrzuckers durch direkte elektrometr. Messungen nicht feststellbar ist, wird diese für die Glucose aus deren Säuredissoziationskonstanten u. ihrem Stabilitätsmaximum, nämlich dem Minimum der Mutarotationsgeschwindigkeit, das EULER u. HEDELUS (vgl. Biochem. Ztschr. 107. 150; C. 1920. III. 581) dem isoelektr. Punkt gleichsetzen, berechnet. Bei gleicher Konz. von Rohrzucker-Saccharase- u. von Rohrzucker-H-Verb. verläuft die Fermentkatalyse mindestens 1000 Mal schneller als die Inversion durch HCl. — Die mit verd. HCl- u. Bicarbonatlsgg. ausgeführten Verss. über die Geschwindigkeit der Mutarotation der Glucose ergeben bei 25° nahezu übereinstimmende Reaktionskonstanten zwischen $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ u. $[\text{H}^+] = 10^{-7}$; innerhalb dieses Gebietes war die geringste Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_{\text{H}} = 4,8$. Die Säuredissoziationskonstante von sorgfältig gereinigter Glucose wurde bei 20° $K_a = 6,6 \cdot 10^{-13}$, auf 25° umgerechnet $K_a = 10,5 \cdot 10^{-13}$ gefunden. Es läßt sich dann für jede $[\text{H}^+]$ die Konz. der Glucoseanionen berechnen, u. es folgt, daß bei übereinstimmender Reaktionsgeschwindigkeit im sauren u. im alkal. Gebiet die Konz. der Kationen u. Anionen sich wie 2,1 : 1 verhalten müssen. Der Mittel-

wert der Basendissoziationskonstanten wird aus mehreren Versuchsreihen zu $K_2 = 7,8 \cdot 10^{-17}$ (25°) berechnet. — Für die Geschwindigkeit der Mutarotation wird die Formel: $k = 0,0104 + 0,334[H^+] + 9345[HO^-]$ abgeleitet; die Proportionalität von $[H^+]$ u. k ist bei Katalysatorkonz. von etwa 0,1—0,001 n. genau erfüllt. Bei größeren Aciditäten nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stärker zu, als es der elektromotor. Aktivität der H-Ionen entspricht; der Faktor 0,334 ist somit für verschiedene p_H -Intervalle etwas verschieden. OH-Ionen katalysieren demnach etwa 28000 mal stärker als H-Ionen. Dieses Verhältnis kommt dadurch zustande, daß in Lsgg., von denen die eine ebensoviel H-Ionen wie die andere OH-Ionen enthält, 13500 mal mehr Anionen als Kationen gebildet werden, u. daß die ersteren 2,1 mal so schnell reagieren. Der isoelekt. Punkt der Glucose ist bei $p_H = 4,88$; für seine Beziehung zum Stabilitätsmaximum oder -minimum wird eine Beziehung aufgestellt.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit der α -Glucose wird durch Zusatz von Neutralsalzen in zweifacher Weise beeinflusst. Erstens wird durch den Salzzusatz die thermodynam. Aktivität der H-Ionen verändert u. zweitens ergibt sich auch bei Berücksichtigung der p_H -Verschiebung eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Im Gegensatz zu den hydrolyt. Vorgängen ist bei der Mutarotation die Reaktionsbeschleunigung durch Neutralsalze in saurer Lsg. ausschließlich auf die Zunahme der H-Ionenaktivität zurückzuführen. Vergleicht man die Reaktionskonstanten, die sich mit u. ohne Salz bei übereinstimmender H^+ -Aktivität ergeben, so findet man, daß die Neutralsalze im ganzen untersuchten Gebiet nicht fördern, sondern im Gegenteil hemmen. Vf. nehmen im Gegensatz zu BRÖNSTED (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 102. 169; C. 1923. I. 562) an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht der Konz., sondern der Aktivität der reaktionsvermittelnden Molekülarart proportional ist. Während NaCl u. LiCl im Stabilitätsmaximum gleichstark hemmen, nimmt die unter Berücksichtigung der p_H -Verschiebung gefundene Hemmung durch Li^+ mit steigender Acidität stärker zu als die Hemmung durch Na^+ . Die Aktivität der Glucose u. ihrer Ionen wird durch Ionen beeinflusst, unter denen gewissen Anionen ausgesprochen spezif. Wrkgg. zukommen. Bei der Mutarotation der α -Glucose in Acetatgemischen stimmt die p_H -Kurve der Mutarotation zwischen $p_H = 3$ u. $p_H = 7$ mit der Dissoziationskurve der Essigsäure überein; es sind also nur die Acetatationen wirksam. In Phosphatgemischen sind die Zunahmen der Mutarotationsgeschwindigkeit nicht mehr der OH-Ionenkonz., sondern der Aktivität der sekundären Phosphationen proportional. Bei Anwendung von Citratgemischen kommt den sekundären Citrationen ein größeres Wirkungsvermögen zu als den tertiären. — Vergleicht man die Mutarotation von α -Lactose, α -Glucose, α -Galaktose u. β -Mannose in Citratlsgg., so findet man, daß die minimale Umlagerungsgeschwindigkeit um so größer ist, je kleiner die entsprechende $[H^+]$ ist; eine Ausnahme bildet nur die *Arabinose*, deren Mutarotationsminimum bei $p_H = 3,2$ liegt.

Die Mutarotation ist entweder durch eine Ring-Kettentautomerie, bezw. eine Oxo-Cyclodesmotropie zu erklären oder durch unmittelbaren Platzwechsel der Substituenten am C-Atom 1, der ohne Ringöffnung erfolgt. Die Hydrattheorie halten Vf. für sehr unwahrscheinlich. — Die Konst. der Glucose u. ihrer Ionen ist nach Ansicht der Vf. noch zweifelhaft. Während verschiedene Umstände gegen die B. von Enolionen sprechen, erblicken Vf. im Verhalten der Zucker gegen $KMnO_4$ in alkal. Lsg., das für eine langsame B. der Enolionen aus den primären Anionen spricht, ein wichtiges Argument zugunsten der Enoltheorie. Das Minimum des Reduktionsvermögens von $KMnO_4$ durch Glucose in Phosphatgemischen erstreckt sich über das nämliche Aciditätsgebiet wie das Minimum der Mutarotationsgeschwindigkeit ($p_H = 3,0$ —4,5); entsprechende Ergebnisse bei Lactose u. Arabinose. Die Zunahme der Reduktionswerte in alkal. Lsg. hängt mit Enolmoll. zusammen; die

Geschwindigkeit der Enolisierung ist der Konz. der primären Zuckerionen proportional. In phosphathaltigen *Fructoselsgg.* tritt bei $[H] = 10^{-3} - 10^{-4}$ eine besonders reaktionsfähige Form der Fructose in nachweisbarer Menge auf. Für derartige, leicht oxydierbare Zuckermodifikationen kommen, wie für die Kationen der Zucker, weniger Formeln mit offener C-Kette als solche mit verändertem O-Ring in Betracht.

Versuchsteil. Die Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Die Reaktionskonstante ergab sich für 5% *Glucose* in $\frac{1}{10000}$ -n. u. $\frac{1}{2000}$ -n. HCl zu: $k \cdot 10^4 = 104$ bzw. 103,6. Die p_H -Bestat. wurden nach der Gaskettenmethode ausgeführt. Für 5% *Glucose* in 0,75 mol. Phosphatlg. ($p_H = 3,3 - 3,4$): $k \cdot 10^4 = 739 - 742$. — Umlagerungsgeschwindigkeit der α -*Glucose* in Lsgg. von wechselndem HCl- u. $NaHCO_3$ -Gehalt: $k \cdot 10^4 = 794$ ($\frac{1}{5}$ -n. HCl), 104 ($\frac{1}{10000}$ -n. HCl), 110 ($\frac{1}{1000}$ -n. $NaHCO_3$), 424 ($\frac{1}{20}$ -n. $NaHCO_3$). Es folgen zahlreiche Messungen, deren Ergebnisse in Tabellen u. Kurven zusammengestellt sind, über die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit u. $[OH^-]$, zwischen $[H^+]$ u. Mutarotation in saurer Lsg. u. über die Umlagerungsgeschwindigkeit der Anionen. Die Basendissoziationskonstante der *Glucose* ergibt sich zu: $K_1 = 7,8 \cdot 10^{-17}$, die Säuredissoziationskonstante zu: $6,61 \cdot 10^{-13}$ (bei 20°), umgerechnet auf 25°: $10,5 \cdot 10^{-13}$. — Einfluß von Neutralsalzen auf die Mutarotationsgeschwindigkeit in HCl- u. $NaHCO_3$ -Lsg.: Von den Alkalisalzen erhöhen besonders *LiCl* u. *NaCl* die Aktivität der H-Ionen; n. *LiCl* verzögert zwischen $p_H = 3$ u. $p_H = 6$ um etwa 10%, während es in $\frac{1}{100}$ -n. HCl ohne jegliche Wrkg. ist u. in $\frac{1}{10}$ -n. HCl eine Reaktionsbeschleunigung von 30% bewirkt. Es wurden weiter untersucht die Chloride von *K*, *Rb* u. *Cs*, *KBr*, *KJ* u. *KNO_3*. — Die Absolutwerte der Reaktionskonstanten der α -*Glucose* bei 25° betragen in Puffergemischen von $\frac{1}{10}$ -n. Acetat: $k \cdot 10^4 = 115$ ($p_H = 3 - 4$), $\frac{1}{30}$ mol. Phosphat: 136 ($p_H = 3$ bis 4,5), Citrat-HCl 125 ($p_H = 3,0$). Die Mutarotation einiger Zuckerarten in $\frac{1}{10}$ -n. Citratgemischen wird gemessen für *Glucose* $k \cdot 10^4 = 127$, *Lactose* 94, *Galaktose* 155, *Mannose* 364, *Arabinose* 499 ($p_H = 3,4$). — Über das Verh. bei der Einw. von *KMnO_4* bei wechselnder Acidität wurden untersucht: *Glucose*, *Fructose*, *Mannose* u. *Lactose*. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 389—431. 1924. München, Akad. d. Wiss.) ZAN.

F. Sauerwald und K. Knehan, *Über die Temperaturabhängigkeit der Härte, die als spezifische Verdrängungsarbeit definiert ist, bei Metallen*. Zu den Metallen mit linearer Abhängigkeit der Fallhärte von der Temp., *Sn*, *Al*, *Cu*, *Sb*, über die bereits berichtet ist (vgl. Ztschr. f. Metallkunde 16. 315; C. 1924. H. 2202), tritt noch *Pb*, bei dem die Messungen bis 267° ausgeführt werden konnten. Zwischen 25 u. 267° fällt die Härte von 7,44 bis 4,24 mmkg/mm². Bei den Metallen *Mg*, *Zn*, *Fe*, *Ni* zeigen sowohl die Temp.-Härte-Kurven als auch die Kurven des Rücksprungs einen unregelmäßigen Verlauf, was vielleicht durch Umwandlungen kristallograph. definierter Formen bedingt ist, wenn diese auch bei *Mg* nicht bekannt sind. Bei diesem Metall ist auch die Abweichung der Temp.-Härte-Kurve von einer Geraden am schwächsten, sie setzt sich aus einzelnen Geradenstücken zusammen. Aus den Verss. ließen sich Rückschlüsse auf die elast. Eigenschaften der Materialien, auf das Krystallisationsvermögen bei den verschiedenen Temp. u. auf die Art, wie sich bei verschiedenen Temp. Deformationen in das Innere fortpflanzen, ziehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 227—42. 1924. Breslau, Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

Edouard Saerens, *Kompressibilität, innerer Druck und chemische Affinität*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 934; C. 1924. II. 423.) Nach der Theorie des kompressiblen Atoms (RICHARDS, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2438; C. 1915. I. 819) ist der innere Druck in einer Verb., der ausgeübt wird durch Kräfte der Kohäsion u. der chem. Affinität, gleichmäßig auf alle Atome verteilt. Für den Fall eines binären Halogenids stellt Vf. den Satz auf, daß die spezif. Kompressibilität jedes der beiden Elemente konstant u. gleich der der Verb. ist. Dadurch

ergibt sich die Möglichkeit, die Kurve Mol.-Vol./spezif. Kompressibilität zu konstruieren. Zwei Klassen von Metallen sind zu unterscheiden: Alkali- u. Erdalkalimetalle sind kompressibler als ihre Salze im Gegensatz zu Ag, Cu, Pb, Tl, Cd u. Fe, deren Salze größere Kompressibilität zeigen als die freien Metalle. Halogenide von Metallen der ersten Art entstehen durchweg unter Kontraktion u. Erhöhung des inneren Druckes, während bei den Metallen der zweiten Art das Eigenvol. unter Verminderung des inneren Druckes zwar zunimmt, jedoch wie im Falle des AgCl u. AgBr von einer überwiegenden Kontraktion des Halogens verdeckt sein kann. So erklärt sich die scheinbar anormale Dilatation des AgJ (TlJ) durch die Überlegenheit der Vergrößerung des Eigenvol. des Ag gegenüber der Kontraktion des J₂. Die Kontinuität sämtlicher Kurven Mol.-Vol./spezif. Kompressibilität nötigt zu der Auffassung, daß chem. Affinität u. Kohäsion als Manifestationen desselben Grundphänomens in verschiedenen Bezirken zu interpretieren sind. Durch Extrapolation der Kurve At.-Vol./atomare Kompressibilität des Ag gelangt Vf. in die entsprechende Kurve des Rb. Die Verschiedenartigkeit der beiden Metalle bei gleicher äußerer Elektronenkonfiguration ist in Zusammenhang zu bringen mit der großen Differenz der inneren Drucke (Rb 1,5; Ag 20–30 at. 10⁴).

Die Kompressibilität erweist sich allgemein als Funktion des Mol.-Vol. u. des inneren Druckes. Die Beziehung zum inneren Druck (P) hat die Form einer Gleichung von dem Typus $(\beta + a) \cdot (P + b) = K$ (a, b u. $K = \text{konst.}$). Für das Zustandekommen einer Verb. aus Elementen der genannten Art ist es notwendig, daß die Kurven, die die Veränderlichkeit der spezif. Kompressibilität mit dem inneren Druck für die betreffenden Komponenten darstellen, sich schneiden. In diesen Schnittpunkten besitzen beide Komponenten denselben inneren Druck wie die fertige Verb. Beachtet man, daß die Affinität der Alkalimetalle etc. zu den Halogenen in der Reihenfolge J, Br, Cl steigt, während die des Ag etc. in gleichem Sinne fällt, so tritt die Verschiedenartigkeit der beiden obenerwähnten Metallklassen besonders scharf hervor, u. gleichzeitig erklärt sich zwanglos der große Unterschied der Bildungswärmen zweier Verbb. von so ähnlicher Stabilität wie NaCl u. AgCl. (Journ. de Chim. physique 21. 265–80. 1924. Brüssel, Univ.) GOLTERMANN.

Ernst Cohen und **H. R. Bruins**, *Der Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit, Viscosität und äußerem Druck*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 199; C. 1924. II. 442.) Vf. beschreiben eine Methode zwecks Ausföhrung genauer Viscositätsmessungen, auch bei hohem Druck. An Hand dieser Methode wurde der Einfluß des äußeren Druckes auf die Viscosität von Hg (bei 20°) untersucht. Die Viscosität wird durch einen Druck von 1500 at 4,8% erhöht. Da die Diffusionsgeschwindigkeit eines Metalles in Hg unter denselben Bedingungen um 5% abnimmt, gilt daher die Beziehung: das Produkt aus Diffusionsgeschwindigkeit und Viscosität ist konstant, unabhängig vom äußeren Druck. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 667–77. 1924. Utrecht.) K. WOLF.

L. J. Simon, *Verfolgung der Neutralisation der Chlorsäure mittels der Viscosimetrie*. Vf. erstreckt seine früheren viscosimetr. Unterss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1076. 1606; C. 1924. II. 20. 1428) nun auch auf eine einbas. Säure, auf HClO₃. Die Konstanten der hyperbol. Gleichung: $\eta \times 10^4 = k(a - t)/(b + t)$ [Druckfehler in der l. c. angegebenen Gleichung] ergeben sich zu $a = 203,76$; $b = 37,38$; $k = 32,56$, wenn $\eta \times 10^4 = 139,32$ bei 8,3° u. $\eta \times 10^4 = 92,90$ bei 25,2° für 1-n. HClO₃. Die Viscosität während der Neutralisation mit KOH u. NaOH wurde bei 15° untersucht. Das Minimum der Viscosität tritt für beide Basen bei dem äquimolekularen Verhältnis von Säure u. Base auf; d. h. bei der B. der neutralen Salze. Die Viscositäten der wss. Lsgg. als Funktion des Titers (θ -molar) werden durch folgende linearen Gleichungen dargestellt:

$$\text{HClO}_3: \eta \times 10^4 = 112,54 + 4,38 \theta \quad (0,5 < \theta < 2)$$

$$\text{NaClO}_3: \eta \times 10^4 = 112 + 8,52 \theta \quad (0,25 < \theta < 1)$$

$$\text{KClO}_3: \eta \times 10^4 = 112,46 - 3,32 \theta \quad (0,25 < \theta < 0,5).$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 822—25. 1924.)

JOSEPHY.

H. G. Grimm (nach Versuchen mit Erich Köstermann, Gustav Wagner und Paul Beyersdorfer), *Neuartige Mischkristalle. 7. Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.* (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 57. 574; C. 1923. III. 1507.) Nach Vf. kommt es bei der B. von Mischkristallen in polar gebauten Substanzen nur darauf an, daß Ladung, Bau u. Größe der Ionen die Einstellung eines ähnlichen Gitterabstandes ermöglichen; chem. Analogie spielt keine ausschlaggebende Rolle. Mit Erich Köstermann zeigt Vf., daß sich aus einer NaBr -Lsg. Krystalle auf frischen Spaltflächen von PbS orientiert zu ihrer Unterlage ausscheiden. Auch mit NaCl gelingt der Vers., nicht mehr mit RbBr . Weiter lassen sich Mischkristallbildung zwischen NaBr bzw. NaCl u. KOH wie auch bei verschiedenen Alkalihalogenid-Stoffpaaren nachweisen, so bei RbCl u. NaJ . Mit Gustav Wagner untersucht Vf. die Befähigung des Stoffpaares BaSO_4 u. KMnO_4 zur Mischkristallbildung. Die quantitativ-analyt. u. mkr. Unters. der erhaltenen roten Krystalle zeigte, daß bei konstanter Ba^{++} - u. SO_4^{--} -Menge u. konstanter Temp., die in das Krystallgitter von BaSO_4 eingebaute KMnO_4 -Menge mit der bei der Ausfällung in der Lsg. befindlichen KMnO_4 -Menge, bis zu einem Maximum von ca. 8 Molprozenten wächst; bei weiterer Steigerung der KMnO_4 -Konz. in der Lsg. nimmt die eingebaute KMnO_4 -Menge wieder etwas ab. Erhöhung der Temp. vergrößert die Möglichkeit KMnO_4 einzubauen. Abnahme der Ba^{++} - u. SO_4^{--} -Ionenkonz. begünstigt das Einbauen von KMnO_4 unter gleichzeitig erfolgender Zunahme der Teilchengröße. Diese „neuartigen“ Mischkristalle sind, nachdem oberflächliches KMnO_4 entfernt ist, unempfindlich gegen Säuren u. Laugen, gegen Oxydations- u. Red.-Mittel; sie sind aber lichtempfindlich. Dagegen gibt BaSO_4 mit NaMnO_4 lichtechte, etwas blauschigere, Krystalle, sie zerfallen allmählich. Weiter lassen sich vereinigen Ba -, Sr -, PbSO_4 - mit K -, NH_4 -, NaMnO_4 ; Ba -, Sr -, PbSeO_4 mit KMnO_4 ; BaCrO_4 mit KMnO_4 ; KBF_4 mit KMnO_4 u. BaSO_4 ; CaCO_3 mit NaNO_3 . Die Farbtiefe der gefärbten Mischkristalle, welche ein qualitatives Maß für die eingebaute Menge darstellt, ist um so größer, je ähnlicher die top. Achsen der Komponenten sind. Farbenunterss. der Vff. an verschiedenen Mischkristallreihen zeigten, daß bei Ausfällung von SO_4^{--} gemeinsam mit MnO_4^{--} , mit Ba^{++} Krystalle erhalten werden, deren Farbe je nach dem MnO_4^{--} -Gehalt von hellviolett, violettrot über violett nach dunkelblaugrün geht, u. die bis zu einem erheblichen MnO_4^{--} -Gehalt die chem. Unangreifbarkeit des BaSO_4 aufweisen. Mischkristalle mit SrCrO_4 u. SrMnO_4 zeigen Farben von hellgelbgrün über dunkelgrün bis blau; Mischkristalle von BaCrO_4 u. BaMnO_4 zeigen bei geringem MnO_4^{--} -Gehalt Abnahme der Farbstärke vom Gelb des BaCrO_4 zu einem blassen Schwefelgelb, daß sich dann über graublau u. indigoblau zur Farbe des reinen BaMnO_4 vertieft. Mischkristalle von BaSO_4 mit BaFeO_4 sind bellbraun bis ziegelrot, in ihnen ist das hochempfindliche FeO_4^{--} vor chem. Angriffen ebenfalls so lange geschützt, als das BaSO_4 unangegriffen bleibt. Weitere Mischkristallreihen erhält man allgemein, wenn man Verb. vom Typus MXO_4 , in denen $\text{M}^{\text{VI}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ u. $\text{X}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{W}$ ist, durch gemeinsame Fällung herstellt. Mit Paul Beyersdorfer zeigt Vf., daß man fast alle oben erwähnten Mischkristalle zur Erzeugung von lichtechten Färbungen auf Seide, Kunstseide, Wolle, Baumwolle, Jute u. Leder benutzen kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 467—73. 1924. München, Bayr. Akad. d. Wiss.)

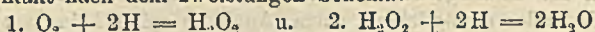
ULMANN.

A. Quartaroli, *Neuere Untersuchungen über Autokatalysatoren.* Die Zers. von H_2O_2 verschiedener Konz. durch Metallhydroxyde bzw. Oxyde wird quantitativ

verfolgt. Untersucht wird die Einw. von folgenden Elementen: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Hg, Pb, Bi, Mg, Zn, Al, Cd. Bei den Verss. wurde nicht nur die Konz. des H_2O_2 , sondern auch die der Oxyde bzw. Hydroxyde variiert. (Ausführliche Tabellen im Original.) (Gazz. chim. ital. 54. 713—50. 1924. Pisa, Techn. Hochsch.)

GOTTFRIED.

K. A. Hofmann und **Alfred Dolde**, *Beschleunigung der Knallgaskatalyse durch Sauerstoffüberträger und durch Wechselstrom*. (Vgl. K. A. HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1166; C. 1923. III. 190.) Die an dem mit wss. Elektrolyten benetzten Pt-Kontakt nach dem zweistufigen Schema:



verlaufende Knallgaskatalyse, die sowohl durch die B. von Platinhydrid wie auch durch die B. von trägem Platindaueroxyd beträchtlich geschwächt wird, kann nach den vorliegenden Verss. der Vf. durch O_2 -Überträger u. durch Anlegung von Wechselstrom wesentlich gefördert werden. Die Anlegung von Wechselstrom verhindert die während der Katalyse eintretende B. von Pt-Hydrid u. Pt-Oxyd. — Beim Zutritt von H_2 - u. O_2 -Molekülen aus dem Gas zum Pt eilt H_2 dem O_2 voraus, weil ersterer viermal rascher die benetzende Fl.-Haut durchdringt u. so wird das Pt sehr schnell zu einem kräftigen Pt-H-Pol, der auf O_2 unter B. von H_2O u. auf Titansulfat reduzierend wirkt. Durch den Zusatz von kleinen Mengen *Vanadylsulfat* zur 1-n. H_2SO_4 , welches ein schnell reduzierbares u. wieder oxydierbares Oxyd vorstellt, gelingt es durch Abkürzung der Zeit für die Diffusion des O_2 durch die Fl.-Haut, die Katalysegeschwindigkeit G zu erhöhen. Noch bei einem O_2 -Gehalt von 45% wird Vanadylsulfat merklich oxydiert, hingegen schon bei 5% O_2 werden die niederen Oxyde teilweise wieder oxydiert. Die Vermittelung der B. von H_2O zwischen Pt-H u. O_2 entspricht dem Schema:



Nach O_2 -Vorbeladung des Kontakts tritt eine erhebliche Steigerung des G ein, wenn 0,5 g $VO_3 \cdot NH_3$ zugesetzt werden. Diese Steigerung kann nicht durch einfachen Verbrauch von H_2 seitens der Vanadinsäure vorgetäuscht werden. Vielmehr wird sie bewirkt durch eine sehr geringe Menge am Pt-Kontakt adsorbierten niederen Vanadinoxyds (V^{IV}), wodurch der O_2 nach Pt-H rascher als durch Diffusion übermittelt wird. Aus V^V bildet sich dieses Oxyd während der Katalyse, wie die Zunahme des G nach mehrmaliger Füllung mit Knallgas erkennen läßt. Auch die Schädigung durch H_2 -Vorbeladung wird durch das wirksame Oxyd zum Verschwinden gebracht. Aus der Farbe der Lsg. am Kontakt erhellt, daß nicht V^V oder V^{III} sondern V^{IV} der wirksame Überträger sein muß, denn nach längerer Katalyse ist diese blau dem V^{IV} entsprechend, nachdem vorher die entsprechenden Mischfarben von gelb (V^V) u. blau (grünlich) aufgetreten waren.

Bei reiner 1-n. H_2SO_4 liegt das Maximum von G bei 40% O_2 im Knallgas; durch die Anwesenheit von V^{IV} wird dieses Maximum jedoch schon bei der n. Zus. des Knallgases erreicht. Nach wiederholter Füllung mit 25% O_2 sinkt der Wert von G u. am Kontakt tritt die nur von H_2O_2 herstammende Farbe von Vanadinsäure auf. H_2 ist zwar hier noch mit 75% bei der Bedeckung des Pt überschüssig u. man könnte eine vollständige Red. des O_2 zu H_2O erwarten; doch sinkt bei überschüssigem Gehalt an H_2 die Fähigkeit des Pt, als Pt-H-Pol zu wirken. O_2 gelangt somit schneller zum Kontakt, als er dort reduziert werden kann; die erste Red.-Stufe (H_2O_2) bleibt erhalten, das aufoxydierte Vanadinoxyd wird nicht mehr reduziert, sondern bildet mit H_2O_2 die Pervanadinsäure.

Die bei der Anlegung von Wechselstrom gemachte Beobachtung, daß die B. von Pt-Daueroxyden u. Hydriden verhindert wird, tritt in ihrer Wrkg. erst nach 1 Minute ein u. kann nicht dadurch verursacht sein, daß die abwechselnden Prodd. der Elektrolyse von den Molekülen des Knallgases verbraucht werden. Der Einfluß

der Periodenzahl des Wechselstromes ist von 50 an nur gering. Auch Auflockerung des Pt u. Ozonisierung des Knallgases kann die Wrkg. nicht erklären. Somit ist nicht die Wechselspannung entscheidend, sondern die Stromstärke. Die Beseitigung der Störungen durch das Oxyd u. Hydrid ist nach Ablauf von 1 Minute erfolgt u. nach dieser Zeit hat auch die frühere Beladung des Kontakts keinen Einfluß mehr auf die Entw. von G. Nebenher können auch die mit der Ionenwanderung zusammenhängenden Konvektionsströme in der adsorbierten Fl.-Haut den Zutritt von H_2 u. O_2 zu der katalysierenden Oberfläche des Pt erleichtern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1969—76. 1924. Berlin, Techn. Hochsch.) HORST.

Max Bodenstein, *Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Hydrierung durch Platin*. Auf Grund von Messungen mit Buchholz um festzustellen, bei welchem Verhältnis $H_2 : O_2$ aus einer wasserstoffbeladenen Elektrode eine sauerstoffbeladene wird, konnte Vf. bestätigen, daß H_2 u. O_2 am Pt unverträglich sind, es tritt sofort B. von H_2O ein. Daher ist es ganz unwahrscheinlich, daß ein Platinsuperoxyd der Katalysator der Hydrierungsreaktionen sein kann, welches abwechselnd H_2 addiert u. abgibt. Die Reaktionsbeschleunigung bei der Hydrierung — wie allgemein bei jeder heterogenen Katalyse — läßt sich darauf zurückführen, daß die an der Oberfläche des festen Körpers adsorbierten Mol. infolge der von dieser Oberfläche ausgehenden Kraftfelder deformiert werden, daß sie also nicht mehr die reaktions-trägen n. Gebilde darstellen, wie im Gasraum. Mit dieser Auffassung ist auch die Tatsache verträglich, daß durch lange Behandlung mit H_2 der Katalysator an Wirksamkeit einbüßt, die durch O_2 dann regeneriert werden kann. (LIEBIGS ANN. 440. 177—85. 1924. Berlin, Univ.) ULMANN.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

C. T. Zahn, *Das elektrische Moment gasförmiger Moleküle der Halogenwasserstoffe*. Vf. beschreibt die von ihm benutzte Versuchsanordnung u. Meßmethode. Die Meßergebnisse lassen sich gut durch die DEBYE'sche Gleichung $(\epsilon - 1) \cdot T = AT + B$ darstellen, wo v spezif. Vol. u. T die absol. Temp. bedeuten. Es wurde für A gefunden: 0,001040 (HCl), 0,001212 (HBr) u. 0,001856 (HI); für B: 0,895 (HCl), 0,52 (HBr) u. 0,12 (HI). Die für das elektr. Moment der Moll. gefundenen Werte sind, in 10^{-18} e. g. s.-Einheiten: 1,034 (HCl), 0,79 (HBr) u. 0,38 (HI). Die Werte für $(\epsilon - 1) \cdot 10^6$ bei 0° u. 760 mm Hg sind 265, 518, 581 u. 572 für H_2 , O_2 , N_2 u. Luft, — wahrscheinlich innerhalb $\frac{1}{2}\%$ genau. (Physical Review [2] 24. 400—417. 1924. Princeton-Univ.) K. WOLF.

A. T. Waterman, *Die Variation der thermionischen Emission mit der Temperatur und die Konzentration freier Elektronen in Leitern*. Vf. diskutiert seine (vgl. Physical Review [2] 22. 259; C. 1924. I. 1486) u. die Dashman'sche Formel. Die Versuchsdaten sind nicht genügend genau, um zwischen beiden Formeln zu entscheiden. Es werden die Konz. freier Elektronen in verschiedenen Metallen, MoS_2 u. CaO aus Versuchsdaten berechnet. Für Metalle bei 0° ergibt sich für diese Konz. eine Größenordnung von 10^{17} pro cem; die Konz. nimmt mit steigender Temp. ab. (Physical Review [2] 24. 366—67. 1924. Yale Univ.) K. WOLF.

P. A. M. Dirac, *Die Bedingungen für das statistische Gleichgewicht zwischen Atomen, Elektronen und Strahlung*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 131; C. 1924. II. 1060). Vf. zeigt bezüglich reversibler Rkk. (vgl. KLEIN u. ROSSELAND, Ztschr. f. Physik 4. 46; C. 1921. III. 694), daß die van't Hoff'sche Isochore universelle Geltung besitzt. Aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz wird abgeleitet, daß jeder Strahlung emittierender Vorgang durch äußere Strahlung derselben Frequenz angeregt wird u. das Verhältnis zwischen angeregter u. spontaner Emission unabhängig von der Natur des Vorganges u. umgekehrt proportional der dritten Potenz der Frequenz ist. Vf. wendet seine Rechenmethode an auf die Ableitung

von Formeln (SAHA, FOWLER) für den Ionisationsgrad eines Gases. (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 581—96. 1924. Cambridge.) K. WOLF.

C. A. Mackay, *Ionisationspotentiale mehratomiger Gase*. Vf. bestimmte die Ionisationspotentiale für He u. 15 anorgan. Gase. Es ergaben sich nachstehende Zahlen in Volt: He 24,5, H₂ 15,8, N₂ 16,3, O₂ 12,5; 16,1, HCl 13,8, HBr 13,2, HJ 12,8, W. 13,2, NH₃ 11,1, Cl₂ 13,2, Br₂ 12,8, J₂ 10,0, NO 9,4, CO₂ 14,3, CO 14,1; 15,6, H₂S 10,4. Die Diskussion über die thermochem. Methode zur Best. von Ionisationspotentialen ist im Original nachzulesen. (Physical Review [2] 24. 319—29. 1924. Princeton, Univ.) K. WOLF.

Ragnar Holm, *Der gegenwärtige Stand der Theorie des Glimmstroms*. Zusammenfassender Bericht mit ausführlichem Literaturnachweis. (Physikal. Ztschr. 25. 497—535. 1924.) BEHRLE.

P. L. Kapitza, *Die Bahnen von α -Strahlen in einem starken magnetischen Feld*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 102. 48; C. 1923. I. 9.) Vf. beschreibt einen Wilsonschen Expansionsapp. zur Erzeugung von α -Strahlenbahnen in einem magnet. Feld. Es wurden diese gekrümmten Bahnen in Luft u. H₂ photograph. aufgenommen, gemessen (unter Mitarbeit von E. J. Laurmann) u. der Mittelwert von e/v der α -Teilchen für verschiedene Teile des Bereiches von 1—20 mm angegeben. Schließlich wird die Geschwindigkeitskurve der α -Teilchen am Ende ihrer Bahn abgeleitet. (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 602—22. 1924.) K. W.

L. F. Bates, *Über die Reichweite von α -Teilchen in seltenen Gasen*. (Vgl. BATES u. ROGERS, Nature 112. 435; C. 1924. II. 427.) Vf. beschreibt die von ihm benutzten App. Für die mit He, Ne, Ar, Kr, Xe durchgeführten Verss. wurde die Scintillationsmethode angewandt. Für die Beziehung zwischen Bremskraft u. At.-Gew. wird folgende Formel aufgestellt: $\log(\text{Bremskraft}) = 0,65 \cdot \log(\text{At.-Gew.}) - 1,08$. (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 622—32. 1924. Cambridge.) K. WOLF.

D. H. Black, *Das β -Strahlenspektrum von Mesothorium 2*. (Vgl. ELLIS, Proc. Royal Soc. London Serie A 101. 1; C. 1922. I. 1353.) Das in 5 Tabellen geordnete Zahlenmaterial stützt die Theorie, daß die Elektronen von den verschiedenen Energieniveaus im Atom durch γ -Kernstrahlen emittiert werden, u. daß die γ -Strahlen durch Energieübergänge im Kern entstehen. (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 632—40. 1924. Cambridge.) K. WOLF.

D. B. Hartree, *Über einige Beziehungen zwischen den optischen Spektren verschiedener Atome gleicher Elektronenstruktur*. I. Li- und Na-ähnliche Atome. (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 552—80. 1924. — C. 1925. I. 198.) K. WOLF.

J. H. van Vleck, *Die Absorption der Strahlung durch mehrfach periodische Bahnen, und ihre Beziehung zum Korrespondenzprinzip und dem Rayleigh-Jeansschen Gesetz*. I. Einige Erweiterungen des Korrespondenzprinzips. (Vgl. Philos. Magazine [6] 44. 842; C. 1923. III. 889.) Vf. behandelt zunächst die quantentheoret. Seite des Problems. Das Korrespondenzprinzip wird in der Weise erweitert, daß es sowohl Absorption wie auch spontane Emission umfaßt. Es wird gezeigt, daß die quantendifferentielle Dispersion sich asymptot. derjenigen Dispersion nähert, die sich gemäß der klass. Theorie aus der wirklich mehrfach period. Bahn in stationären Zuständen ergibt. Diese asymptot. Beziehung für die allgemein nicht degenerierte mehrfach period. Bahn ist als wichtiges Argument für die Kramerssche Formel anzusprechen. (Physical Review [2] 24. 330—46. 1924.) K. WOLF.

J. H. van Vleck, *Die Absorption der Strahlung durch mehrfach periodische Bahnen und ihre Beziehung zum Korrespondenzprinzip und dem Rayleigh-Jeansschen Gesetz*. II. Berechnung der Absorption durch mehrfach periodische Bahnen. (I. vgl. vorst. Ref.). Mathematisch. (Physical Review [2] 24. 347—65. 1924. Minnesota, Univ.) K. WOLF.

K. Schierkolk, *Das ultrarote Absorptionsspektrum des Ammoniaks*. Messungen der Absorption des NH_3 von $0,589 \mu$ bis $14,4 \mu$, wobei Vf. eine Reihe neuer sehr intensiver Banden namentlich im kurzwelligen Ultrarot feststellt u. verschiedene bekannte weiter auflöst. Einige Werte für das Trägheitsmoment des NH_3 werden angegeben. (Ztschr. f. Physik 29. 277—87. 1924. Hannover.) ULMANN,

W. Dahmen, *Über das Funkenspektrum des Kaliums*. I. Mitt. Tabellar. Wiedergabe der Messungen des K-Funkenspektrum von $3400\text{--}7000 \text{ \AA}$. Bei qualitativem Vergleich kann die Ähnlichkeit des K- mit dem Ar-Spektrum als gesichert angenommen werden. (Ztschr. f. Physik 29. 264—66. 1924. Bonn, Univ.) ULMANN:

A. L. Narayan, D. Gunnaiya und K. R. Rao, *Absorption und Dispersion von Thalliumdampf*. (Proc. Royal. Soc. London, Serie A. 106. 596—601. — C. 1924. II. 1559.) K. WOLF.

Felix Joachim v. Wiśniewski, *Zur Theorie des Funkenspektrums des Aluminiums*, Mathematisch. (Physikal. Ztschr. 25. 477—80. 1924.) K. WOLF.

Felix Joachim v. Wiśniewski, *Das Bogenspektrum von Natrium*. Vf. entwickelt eine Theorie der Serienterme des Bogenspektrums von Na. (Physikal. Ztschr. 25. 480—82. 1924.) K. WOLF.

J. H. Reiniers jr., *Das Spektrum von Eisen-Kohlenstoffgemischen*. Nach TROWBRIDGE (Philos. Magazine 41. 450 [1896]) fehlt im Bogenspektrum (Elektrode mit 30% Fe u. 70% C) das C-Spektrum. Vf. überprüft die Angaben von TROWBRIDGE u. gelangt zu folgendem Ergebnis: Ein „Kohlenstoffeisentropfen“ wurde auf Cyan- u. Kohlenstoff-Banden untersucht, indem der Tropfen halbiert u. jede Hälfte als Elektrode bei einer Gleichstrombogenentladung benutzt wurde. Der Fe-Gehalt konnte nicht unter 75% gebracht werden. Cyan- u. C-Banden waren nicht zu beobachten. Vers. mit Elektroden aus reduziertem Fe-Pulver u. pulvrigem C zeigen zunächst, daß Eisentröpfchen gebildet werden u. zwar bei geringem Fe-Gehalt winzig kleine u. nur wenige. Bei zunehmendem Fe-Gehalt werden sie größer u. zahlreicher, während bei einem Fe-Gehalt $>60\%$ die Gesamtelektrodenoberfläche bald eine flüssige Kuppe aufweist, in der dieselben Erscheinungen wie beim „Eisenkohlenstofftropfen“ auftreten. Bei 30% Fe in den Elektroden tritt die Cyanbande (ebenso die anderen Cyanbanden) stark auf. Werden die Aufnahmen gemacht, nachdem sich die Kuppen auf den Elektroden gebildet haben, so werden die Banden unterdrückt. Dadurch, daß nach Entfernung der Kuppen der Lichtbogen gezwungen wird, das Eisenkohlenstoffgemisch anzugreifen, treten die Banden wieder auf, z. B. λ 3885 bei ca. 90% Fe. Es besteht demnach ein prinzipieller Unterschied im Verh. zwischen den sog. „Eisenkohlenstofftropfen“ u. Eisenkohlenstoffgemischen. — Vf. untersuchte ferner die mit homogenen Cu-C-Gemischen als Elektroden erhaltenen Spektren auf die C-Bande λ 5165, 30 bis zu 33% Cu. Hierbei wird die Bande mit zunehmendem Cu-Gehalt schwächer, aber nicht unterdrückt. (Koninkl. Akad. van Wetensch Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 655 bis 660. 1924. Utrecht.) K. WOLF.

St. Procopiu, *Über die Breite der Bogenspektrenlinien bei verschiedenen Drucken*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1368; C. 1924. II. 1055.) Unter Anwendung der Interferenzmethode wurde die Variation der Breite der Bogenseriellenlinien zwischen Zn, Cd, Ca, Al mit dem Druck, zwischen 1 u. 760 mm Hg untersucht. Es zeigt sich, daß in qualitativer Übereinstimmung mit der Starkenschen Hypothese über den Einfluß des intramolekularen Feldes, die Breite mit der Ordnungszahl der Serie zunimmt. Die Breite kathod. emittierter Funkenlinien ist größer als die der entsprechend anod. emittierten. Die Flammenlinien sind breiter als die Bogen- oder Funkenlinien. Vf. deutet die beiden letzten Ergebnisse entsprechend der Gouyschen Hypothese, durch den Einfluß der die untersuchten Strahlungen zu

emittieren befähigte Teilchenzahl. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 220 bis 224. 1924.) K. WOLF.

E. Warburg, *Die Quantenregeln in der Photochemie*. Die von EINSTEIN für die photochem. Erscheinungen erweiterte Plancksche Quantenhypothese besagt, daß bei der Absorption nur eine bestimmte Anzahl der Moleküle beansprucht wird, nämlich soviel, als in der absorbierten Strahlung Quanten $h\nu$ enthalten sind; es wird angenommen, daß immer nur ein Quant absorbiert wird. Die mittlere kinet. Translationsenergie eines Gasmol. bei 20° ist nur der 163. Teil eines Quants bei $\lambda = 0,2 \mu$. Daraus erklärt sich die hohe Wirksamkeit absorbiertor Strahlung, insbesondere solche von kurzer Wellenlänge. Die Beanspruchung des Mol. ist nur abhängig von der Frequenz, unabhängig von der Intensität der Strahlung. Das Einsteinsche Äquivalentgesetz ist dem Faradayschen Gesetz der elektrolyt. Erscheinungen parallel zu setzen, nur mit dem Unterschied, daß im allgemeinen die Anzahl der Primärprozesse nicht gleich der Anzahl der beanspruchten Moleküle ist; es gilt also nur für den Grenzfall, daß beide Zahlen gleich sind. Bestätigungen liegen vor bei der B. von O_3 aus O_2 , bei der Zers. von HBr, von HJ, von Br, in Ggw. von C_6H_{12} , von Cl_2 in Ggw. von CCl_3Br , von Monochloressigsäure. Nur die ersten drei Fälle sind beweisend, da die übrigen Rkk. auch im Dunkeln stattfinden. Für die Assimilation der Pflanzen wurde die Gültigkeit des Äquivalentgesetzes durch O. WARBURG wahrscheinlich gemacht. — Energieabgabe während des Absorptionsaktes hat Nichtgültigkeit des Äquivalentgesetzes zur Folge. Ist das Quant für eine Dissoziationsarbeit zu klein, so kann trotzdem Umsatz eintreten, da das beanspruchte Mol. das aufgenommene Quant mitzuführen befähigt ist, beim Zusammenstoß mit einem unbeanspruchten ist Rk. möglich. Für die von WEIGERT entdeckte Sensibilität der Ozonzers. durch Cl nimmt BONHÖFFER Gültigkeit des Äquivalentgesetzes an. (Naturwissenschaften 12. 1058—63. 1924.) KELLERMANN.

Tcheslas Bialobjeski, *Betrachtungen über innere Diffusion und wahre Absorption des Lichtes*. Mathematisch. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 269—79. 1924.) K. WOLF.

Y. Rocard, *Zur Theorie der Diffusion des Lichtes in Flüssigkeiten*. Mathematisch. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 280—88. 1924.) K. WOLF.

Seiichi Higuchi, *Über die Absorption nahezu infraroter Strahlung durch Alaune*. (Vgl. SCHÄFER u. SCHUBERT, Ann. der Physik [4] 50. 337. 55. 397; C. 1916. II. 453. 1918. II. 306 u. VEGARD, Ann. der Physik [4] 58. 291; C. 1919. I. 812.) Die starken Absorptionsbanden der Alaune liegen für $AlRb(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ bei $\lambda_1 = 3,52 \mu$, $\lambda_2 = 3,05 \mu$; $CrNH_4(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ bei $\lambda_1 = 3,30 \mu$, $\lambda_2 = 3,00 \mu$; $AlNH_4(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ bei $\lambda_1 = 3,42 \mu$, $\lambda_2 = 3,02 \mu$; $RbNH_4(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ bei $\lambda_1 = 3,50 \mu$, $\lambda_2 = 3,05 \mu$; $TlNH_4(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ bei $\lambda_1 = 3,45 \mu$, $\lambda_2 = 3,05 \mu$; $AlK(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ bei $\lambda_1 = 3,35 \mu$, $\lambda_2 = 3,10 \mu$; $CrK(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ bei $\lambda_1 = 3,48 \mu$, $\lambda_2 = 3,05 \mu$. Da die Lage des Maximums der Energieverteilung dem Reflexionsmaximum entspricht, bestätigen diese Unterss. die Ergebnisse von SCHÄFER. (The Science Reports of the Tôhoku imp. Univ. 12. 359—63. 1924.) JOSEPHY.

E. Warburg, *Kritisches zu der Arbeit von W. Th. Anderson jr. Die Photolyse von Kaliumnitratlösungen*. Vf. weist die von ANDERSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 797; C. 1924. II. 426) an seiner Berechnung der spezif. photochem. Wrkg. bei der Zers. von KNO_3 geübte Kritik zurück, da bei seinen eigenen Verss. die gebildete Nitritmenge stets so klein war, daß sie die Wrkg. des Lichts auf den ursprünglichen Photolyten nicht merklich beeinflußte. (Ztschr. f. Physik 29. 344. 1924. Charlottenburg.) KRÜGER.

H. Berthoud und A. Bellenot, *Beitrag zum Studium der Photochemie der Halogene. Wirkung des Lichts auf die Reaktionen von Brom oder Jod mit Kaliumoxalat*. (Journ. de Chim. physique 21. 308—50. 1924. — C. 1924. II. 585.) GOLT.

Rudolf Tomaschek, *Über die Phosphoreszenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren*. II. (I. vgl. Ann. der Physik [4] 75. 109; C. 1924. II. 2121.) Die vom Vf. gefundenen Gesetzmäßigkeiten im Einfluß des Grundmaterials auf Aufspeicherungs- u. Emissionsvorgang werden zusammengestellt, durch Verss. an Sm-Oxyd- u. -Sulfidphosphoren ergänzt u. die Lenardschen Vorstellungen über Zentrenbau u. Phosphoreszenzmechanismus weiter entwickelt. Mit steigendem At.-Gew. des Erdalkalis geht die Erregungsverteilung für das gleiche Maximum der analogen Bande zu längeren, das Emissionsspektrum unter Abnahme der Dublett-Abstände der Hauptlinien zu kürzeren Wellen über; ferner tritt Veränderung der relativen Intensität der Teilgruppen u., besonders bei ZnS, starke Verschiebung der relativen Helligkeit der einzelnen Linien ein. Die Schärfe der Linien nimmt beim Übergang von Ca- zu Ba-Phosphoren ab. Oxydphosphore besitzen im allgemeinen geringere Phosphoreszenzfähigkeit, höhere Temperaturlage u. größere Linienschärfe. Das Spektrum ist gegenüber den Sulfidphosphoren nach längeren Wellen verschoben bei gleichzeitiger Verbreiterung des Doppellinienabstandes. ZnS wirkt wie CaO. Die Zusammengehörigkeit über das ganze Spektrum verteilter Linien zu einer Gruppe geht aus der Gleichheit der Erregungsverteilung der Teilgruppen bei Erregung mit monochromat. Licht verschiedener Wellenlänge bei konstanter Temp. u. aus dem ident. Abklingungsverlauf der Linien bei verschiedenen Temp. hervor. Das Spektrum aller Sm-Phosphore ist in drei gleichartig aufgebaute Häufungstellen geteilt, die wahrscheinlich durch magnet. Einflüsse aufgespaltene Linien darstellen.

Die Möglichkeit zur B. von Phosphoreszenzcentren beruht nach Ansicht des Vf. auf der Fähigkeit der Erdalkalimetalle zur Betätigung von Nebervalenzen, durch die eine größere Zahl von Erdalkalisulfid- bzw. -Oxydmolekülen zu einem Komplex vereinigt u. die Anlagerung des Gattungatoms der Schwermetallverb. an ein Erdalkalium bewirkt wird. Der von Ca zu Ba fallenden Bildungswärme der Sulfide entspricht die Abnahme der Fähigkeit zur Zentrenbildung, Lockerung der Bindung Gattungatom—Erdalkalium unter Festigung der Bindung Gattungatom—Schwermetallatom, u. Verminderung der Gestörtheit der Elektronenbahnen des letzteren, woraus sich das Sinken der Lichtsumme, die Verringerung der Linienabstände u., den Starkeschen Vorstellungen zufolge, die Verschiebung der Erregungsverteilung u. des Emissionsspektrums ergibt. Die lichtelekt. Wrkg. der Erregung greift an den für die Bindung zwischen Gattungatom u. Zentrum maßgebenden Elektronen an; die Änderung des Valenzfeldes des Gattungatoms bewirkt dann eine Deformation der Elektronenbahnen des Schwermetallatoms, die bei Rückkehr des lichtelekt. Elektrons zur Gleichgewichtslage unter Lichtemission zurückgeht. Die Erregungsverteilung ist als Funktion des Valenzfeldes Erdalkali—Gattungatom verwaschen, von der DE. des Grundmaterials abhängig, aber vom Schwermetall weitgehend unabhängig, sofern nicht eine verschiedenartige Valenzbetätigung desselben das Auftreten verschiedener Serienarten veranlaßt. Dagegen kennzeichnet die scharfe, für das Erdmetall charakterist. u. durch die DE. nicht beeinflusste Linienemission den Emissionsvorgang als einen im Atominneren des Erdmetalls verlaufenden Prozeß. (Ann. der Physik [4] 75. 561—97. 1924. Heidelberg, Univ.)

KRÜGER.

A. Predwoditelew und N. Netschajewa, *Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen*. Auf silbernen Scheiben werden Schichten von Fuchsin, Krystallviolett, Trimethylrosanilin u. Methylviolett B extra (KAHLBAUM) mit einer maximalen Dicke von ca. 1μ hergestellt u. im Vakuum mit einer Herausquarzlampe beleuchtet. Der erhaltene Photostrom zeigt als Funktion der Schichtdicke ausgesprochene Periodizität. Auf Grund von Überlegungen über den Einfluß der benachbarten Moleküle auf die Bahnen der am photoelektr. Effekt

beteiligten Elektronen wird eine Formel für die Extremwerte des Photostroms aufgestellt, die mit den Versuchsergebnissen in befriedigender Weise übereinstimmt. (Ztschr. f. Physik 29. 332—42. 1924. Moskau, Univ.) KRÜGER.

A., Elektrochemie. Thermochemie.

L. Dunoyer und P. Toulon, *Über eine bemerkenswerte Eigenschaft der positiven Säule des Quecksilberlichtbogens. Relais für starke Lichtbögen.* Vff. untersuchen die Bedingungen, unter denen die Wrkg. einer Außenelektrode auf die positive Säule des Hg-Lichtbogens im Vakuum stattfindet. Apparative Einzelheiten werden eingehend diskutiert. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 257—68. 1924.) K. WO.

Herbert E. Ives, *Minimale Bogenlängencharakteristiken.* (Journ. Franklin Inst. 198. 437—72. 1924.) K. WOLF.

Otto Stern, *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht.* Der Potentialsprung zwischen zwei Phasen (z. B. einem Metall u. einer Fl.), dessen absol. Größe (ψ_0) thermodynam. festgelegt ist, besteht aus zwei räumlich gesonderten Teilen, deren einer der Helmholtzschen submolekularen, anderer der Gouyschen (vgl. GOUY, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 654; C. 1909. II. 2059) diffusen Doppelschicht entspricht. Das erste Potentialgefälle erstreckt sich zwischen der geladenen Metalloberfläche u. den Schwerpunkten der Ladungen der vom Metall adsorbierten Ionen. Diese „Doppelschicht“, deren Gesamtladung im allgemeinen nicht Null ist, erzeugt in der Fl. ein elektr. Feld, in welchem eine ungleichmäßige Verteilung der beiden Ionen stattfindet; das zweite Potentialgefälle hängt nun mit derselben nach der Poissonschen Gleichung $\Delta \psi = 4 \pi \rho^2$ zusammen. Die Ladungsdichte der adsorbierten Ionenschicht (η_1) ist durch die Differenz der auf 1 qcm adsorbierten positiven (n_+) bzw. negativen (n_-) Ionen bestimmt. Die beiden n können nach der Langmuirschen Adsorptionstheorie berechnet werden: ist φ das spezif. Adsorptionspotential, ψ_1 das Potential in der Helmholtzschen Doppelschicht, ε die Elementarladung, z die Sättigungskonz. der Ionen an der Oberfläche u. c die Konz. (in Molenbrüchen) in der Lsg., so gilt:

$$n_+ = z / \left(2 + \frac{1}{c} \cdot e^{\varphi + \varepsilon \psi_1 / kT} \right), \quad n_- = z / \left(2 + \frac{1}{c} \cdot e^{\varphi - \varepsilon \psi_1 / kT} \right).$$

Wird vereinfachend für das mittlere Potential der diffusen Doppelschicht wieder ψ_1 gesetzt, so erhält man die Gleichung:

$$K_0 (\psi_0 - \psi_1) = F(n_- - n_+) + \sqrt{\frac{DRT}{2\pi \cdot 18}} c \left(e^{\varepsilon \psi_1 / 2kT} - e^{-\varepsilon \psi_1 / 2kT} \right),$$

worin links die Ladung der Metalloberfläche (η_0), rechts die Ladung des Elektrolyten steht. K_0 ist die Kapazität der Helmholtzschen Doppelschicht (aus elektrocapillaren Parabeln zu entnehmen!), $D = DE$. des W., $F =$ Faraday. — Anwendung der Formel auf die elektrocapillaren Erscheinungen ergibt: die Elektrocapillarkurve ist nur symmetr., wenn $\varphi_+ = \varphi_-$. Ist es nicht der Fall, so verschwindet beim Maximum der Oberflächenspannung ($\eta_0 = 0$) ψ_0 nicht, nur ist die Ladung der adsorbierten Ionen umgekehrt gleich der in der diffusen Schicht enthaltenen Ladung. Aus der Gestalt der Elektrocapillarkurve φ zu berechnen ist nicht zulässig, weil K_0 mit der Konz. veränderlich ist. — Anwendung auf elektrokinet. Erscheinungen: Das elektrokinet. Potential ζ kann gleich ψ_1 angenommen werden. Ist die adsorbierte Ladung sehr groß im Vergleich zur diffusen, so ist $K_0 (\psi_0 - \zeta) = F(n_- - n_+)$; die Gleichung ist in c quadrat., es wird also die Kurve für ζ als Funktion von c aufgetragen ein Maximum oder Minimum zeigen.

Die dem Extremwert entsprechende Konz. $c_m = e^{(\varphi_+ + \varphi_-) / 2kT}$; $\varphi_+ + \varphi_-$ ist mit der Adsorptionswärme gleichbedeutend; man erhält für sie aus elektrokinet. Angaben die Werte 10000—15000 cal./g.-Äq. — Da manche in den Formeln vor-

kommende Größen unbekannt sind u. bei der Ableitung starke Idealisierung verwendet wurde, sind sonstige quantitative Vergleich unmöglich: (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 508—16. 1924. Hamburg.)

BIKERMÁN.

B. Fricke und C. Rohmann, Über Flüssigkeitspotentiale an Laugengrenzen. Es wurden die EKK. der Ketten von der Art — Hg | Hg₂Cl₂ | 0,1-n. KCl |

0,1-n. HCOONa | 0,1-n. NaOH | α -n. NaOH | α -n. HCOONa | 0,1-n. KCl | Hg₂Cl₂ | Hg +

gemessen. Die Potentiale an Grenzen *b* u. *d* wurden entgegengerichtet gleich angenommen, die EK. an der Grenze *a* nach PLANCK, die an Grenze *e* nach HENDERSON (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 118; C. 1907. I. 1768) berechnet u. dadurch die EK. der Grenze *c* ermittelt. Für die Korrektionsglieder wurden also die Gesetze der verd. Lsgg. gültig vorausgesetzt; die EK. an *c* wurde ihrerseits mit theoret. EK. verglichen. Die in der Nernstschen Formel für die Flüssigkeitsketten vorkommenden Ionenkonz. sind dabei einfach gleich der Bruttokonz. der Lauge gesetzt. Da die Abnahme der Dissoziation oder der gleichwertige Einfluß der elektrost. Kräfte die wirksame Konz. der stärkeren Lauge empfindlicher herabsetzt als die wirksame Konz. der verdünnten, so könnte man erwarten, daß die beobachteten *c*-Spannungen um so weiter hinter den theoret. zurückliegen, je höher α ist. Das Umgekehrte war der Fall; bei $\alpha = 6$ z. B. betrug die berechnete EK. an Grenze *c* $62 \cdot 10^{-3}$ V (bei 30°), die beobachtete $82,2 \cdot 10^{-3}$ V. Bei geringeren α stimmen dagegen die theoret. u. die beobachteten *c*-Spannungen überein: $24,4$ bzw. $24,2 \cdot 10^{-3}$ V bei $\alpha = 0,5$; $45,4$ bzw. $46,6 \cdot 10^{-3}$ V bei $\alpha = 1$. Schaltet man zwischen α -n. HCOONa u. 0,1-n. KCl noch 0,1-n. HCOONa, so wird das Potential an *a* aufgehoben u. bleibt als Korrektionsglied nur die EK. der Grenze α -n. HCOONa | 0,1-n. HCOONa, die nach NERNST berechnet wird. Die aus solchen Ketten bestimmte *c*-Spannung fällt etwas (um $2-3 \cdot 10^{-3}$ V) niedriger aus, der Gang bleibt aber derselbe. KOH zeigt dieselbe Erscheinung. — Ermittelt man die *c*-Spannung aus den Ketten, wie — Hg | Hg₂Cl₂ | 0,1-n. KCl | 0,05-n. HCOONa | 0,1-n. NaOH |

α -n. NaOH | $\alpha/2$ -n. HCOONa | 0,05-n. HCOONa | 0,1-n. KCl | Hg₂Cl₂ | Hg +, so erhält man wesentlich niedrigere Spannungen (für $\alpha = 6$ $66,9 \cdot 10^{-3}$ statt wie oben $82,2 \cdot 10^{-3}$ V). Vf. ersehen den Grund dafür in der Annahme der Gleichheit der *b*- u. der *d*-Spannung: die EK. der konzentrierteren Lsgg. ist höher, als die Theorie verlangt, die *d*-Spannung also größer als die *b*-Spannung. Auch diese Erscheinung wird an KOH beobachtet. — Als wichtige Fehlerquelle erwies sich die Polarisationsspannung an den Flüssigkeitsgrenzen, die davon herrührt, daß die Kompensation der EK. der Kette (es wurde nach der Poggendorfschen Methode gearbeitet, mit Capillarelektrometer als Nullinstrument) nicht vollkommen ist, so daß in der Kette stets ein polarisierender Strom fließt. Ist die Flächengröße der Flüssigkeitsgrenzen klein (Capillarheber), so kann die Polarisation die gesuchte EK. fast ganz verdecken. — Wird bei der Grenze *c* eine konzentrierte KCl-Lsg. eingeschoben, so sinkt die EK. der Kette sehr erheblich (um $56 \cdot 10^{-3}$ V bei $\alpha = 6$). (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 537—44. 1924. Münster, Univ.)

BIKERMÁN.

J. A. V. Butler, Über den Sitz der elektromotorischen Kraft in der galvanischen Zelle. (Vgl. S. 17 u. LANGMUIR, Trans. Amer. Electr. Soc. 29. 125 [1916]). Zweck der Arbeit ist, die osmot. Theorie der Stromerzeugung in der galvan. Zelle u. ihre energet. Ergänzung, die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung mit der Auffassung zu vereinbaren, die der Kontaktpotentialdifferenz der Metalle (Voltapotentiale) einen wesentlichen Anteil an der gesamten EK. zuschreibt. Vf. stützt sich auf die Arbeiten von MILLIKAN u. Mitarbeitern (Physical Review 7. 18 [1916] u. 18. 236 [1921]), sowie von HENNINGS u. KADESCH (Physical Review 8. 217 [1918]), welche

insbesondere eine angenäherte Beziehung zwischen Voltapotentiale u. Elektronenaustrittsarbeit fanden. Die tabellar. Zusammenstellung der Werte der Normalpotentiale der Metalle, bezogen auf die Wasserstoffelektrode (H_2 -Pt) u. der Differenzen der Elektronenaustrittsarbeiten zwischen den einzelnen Metallen u. Platin führen den Vf. zu dem Schluß, daß die EKK. der galvan. Zellen größtenteils dem Voltapotentiale zuzuschreiben sind. Die energet. Betrachtung berücksichtigt die Vorgänge an den Elektroden u. an der metall. Berührungsstelle. Ohne der Auffassung des Vfs. von den Vorgängen zu widersprechen, ist sie doch mit den Unsicherheiten der Daten der Elektronenaustrittsarbeit behaftet. Die dynam. Betrachtung der Vorgänge an den Elektroden u. an der Metallstoßstelle führt den Vf. zu einer Gleichung für die EK., deren Differentiation zur Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung führt. Konsequenzen der dargelegten Auffassung wären: Unabhängigkeit der EK. einer Zelle mit unangreifbarer Elektrode, an der sich ein umkehrbarer Oxydationsprozeß vollzieht, vom Material der Elektrode u. (möglicherweise) der von GARRISON (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 37; C. 1923. III. 882) bestätigte Billitzersche Wert des absoluten Elektrodenpotentials der 0,1-n. Kalomelektrode bei Benutzung von Ag als Nullelektrode als Folge des Voltapentials Hg-Ag. (Philos. Magazine [6] 48. 927—35. 1924. Swansea, Univ.)

KYROPOULOS.

Herman D. Nyberg, *Das Nybergelement*. Das Element besteht aus Zn; 10%ig. NaOH u. Kohle. Das Zn wird bis zu 1—2% Hg amalgamiert, was die Verwendung von billigeren Sorten ermöglicht. Die Kohle ist 5—10 mm stark, bei 800° vorerhitzt u. mit Paraffin durchgetränkt (mit Ausnahme der in W. eintauchenden Oberfläche, die natürlich benetzbar bleiben muß). Der Zweck der Paraffinierung ist, der als Depolarisation wirkenden Luft Zutritt zur Lsg. zu verschaffen. Die sich im Element abspielende Rk. ist $Zn + H_2O + O = Zn(OH)_2$. Die EK. des Elementes ist 1,0—1,18 V, die Kapazität 50 Ampèrestdn. bei 1 Amp. Stromstärke; 181 Ampèrestdn. bei 0,1 Amp. Sein Gewicht ist 1300 g, das Vol. ca. 1 Liter. Es ist patentiert (vgl. D. R. P. 387072; C. 1924. I. 1083). (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 549—52. 1924. Mariannelund [Schweden].)

BIKERMAN.

Robert Müller, *Bemerkungen zur Abhandlung von A. Smits über das elektro-motorische Verhalten des Magnesiums*. Nach SMITS (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 223; C. 1924. II. 808) erklärt sich das relativ zum amalgamierten Mg edlere Potential reiner Mg-Elektroden durch die Trägheit der Gleichgewichtseinstellung zwischen „aktivem“ u. „passivem“ Mg, so daß das an Mg-Elektroden gemessene Potential dem Gleichgewicht nicht entspricht. Dem Vf. (vgl. MÜLLER, HÖLZL, KNAUS, PLANISZIG, PRETT, Monatshefte f. Chemie 44. 219; C. 1924. I. 1322) ist es gelungen, die Lösungs- u. Abscheidungs-potentiale von Mg an Mg- u. Hg-Elektroden in Pyridin zu messen; das Lösungspotential ist mit dem Abscheidungs-potential in beiden Fällen ident., stellt also das wahre Gleichgewichtspotential dar. Aber auch in Pyridin ist das amalgamierte Mg unedler als das reine (um 0,4 V). Man muß also die Smits'sche Erklärung fallen lassen. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 552—53. 1924. Graz, Univ.)

BIKERMAN.

Eugen Spitalsky, *Studien über die elektrochemische Polarisation und über Elektrodenvorgänge*. Zu einer einwandfreien Messung von Polarisations- u. Depolarisationserscheinungen müssen folgende Bedingungen erfüllt sein: Man muß das wirkliche Potential der polarisierten Elektrode in verschiedenen, innerhalb gewisser Grenzen regulierbaren Zeitintervallen innerhalb erster Sekundenteile nach der Unterbrechung des Polarisationsstromes messen u. auf diese Weise die Geschwindigkeit der Selbstopolarisation der Elektrode verfolgen können. Die dazu nötige Unterbrechung des Polarisationsstromes darf aber den n. Verlauf der Elektrolyse nicht stören, soll also nur den kleinsten Teil der Elektrolysendauer ausmachen. Vf. hat zu diesem Zweck einen sehr langsam (10—30 Umdrehungen pro Min.) rotierenden

Kommutator gebaut, dessen einfache Konstruktion aus einer Abbildung u. Beschreibung klar hervorgeht. Genauere Angaben über die zahlreichen Messungen sollen später veröffentlicht werden, es werden nur kurz einige an der O₂-Elektrode in Ggw. u. Abwesenheit chem. Depolarisatoren, an der H₂-Pt-Elektrode u. an der Ag-Elektrode in KCN gemachte Beobachtungen mitgeteilt. Vf. schließt mit dem Satz: Daß sich bei uns so komplizierte Verhältnisse ergeben, entspricht vollständig der wahrscheinlich höchst verwickelten Natur der Erscheinungen an der Oberfläche u. in der Tiefe der Metallelektrode selbst, u. es scheint mir, daß die systemat. Anwendung u. weitere Anpassung der von mir ausgearbeiteten Methode schließlich doch der direkteste Weg sein wird, um den ebenso komplizierten wie interessanten Erscheinungen bei der Entladung der Ionen u. besonders der Ionen der gasförmigen Stoffe experimentell u. nicht nur abstrakttheoret. nähertreten zu können. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 491—93. 1924. Moskau, Univ.)

HERTER.

Erling Schreiner, *Zur Hydratation einwertiger Ionen*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 321; C. 1922. III. 467.) Bei Anwendung der Bjerrumschen Theorie findet Vf. auf Grund von elektromotor. Aktivitätsmessungen u. Gefrierpunktsbest. für H⁺, bei Benutzung von gesätt. Chinhydronelektroden, die Hydratationszahl $m = 10 - 11$; Li⁺ = 6,5 — 7,5; OH⁻ = 6,5 — 7; F⁻ = ca. 6,5. Auch bei Benutzung von Tensionsmessungswerten von HCl u. HBr über konz. Lsgg. findet Vf. hohe Hydratationszahlen für H⁺. Von 0—5 Mol HCl/1000 g W. kann man für H⁺ u. Cl⁻ durchschnittlich mit einer Gesamthydratationszahl $m + n = 10 - 11$ rechnen; bei 5—7 ist $m + n = 7$ u. bei 7—10 = 5. Wird der Dissoziationszustand von H₂O bei Ggw. von Elektrolyten (Neutralsalze) u. Nichtelektrolyten (Zucker) so behandelt, daß mit der Aktivität von H⁺ u. OH⁻ in Verb. mit der Hydratationszahl der 2 Ionen gerechnet wird, so findet man das Ionenkonzentrationsprodukt im ersten Fall bis zu einem Maximum erhöht; Nichtelektrolyte bewirken ein ständiges Sinken. Mit dem Wert 0,2 für die Aktivitätskonstante der Ionen des W. liegt die maximale Wrkg. von KCl bei ca. 0,5 m u. von MgSO₄ bei ca. 2,5 m; das Ionenkonzentrationsprodukt des W. ist bei diesen Konz. 1,6- bzw. 5-mal größer als ohne Ggw. von fremden Ionen; in einer 1-molaren Zuckerlsg. ist es 0,6-mal verringert. Aus den Hydratationszahlen lassen sich die entsprechenden Ionenradien in wss. Lsg. berechnen, wobei Vf. annimmt, daß das Hydratationswasser sich als Kugelschale um das Ion lagert, dessen Ladung in der Mitte lokalisiert ist. Die Summe der berechneten fiktiven Ionenradien für das Kation u. Anion steht in einem konstanten Verhältnis zu den von BJERRUM berechneten Minimalabständen zwischen den Ionenladungen für Elektrolyte in wss. Lsg. Nimmt man an, daß die Radien des hydratisierten Cl⁻, Br⁻ u. J⁻ den BRAGGsehen Wirkungsradien für K⁺, Rb⁺ u. Cs⁺ gleich sind, so ergibt sich, daß dasselbe Verhältnis für Chlorid, Bromid u. Jodid der genannten Elemente gültig ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 333—69. 1924. Kristiania, Univ.)

ULMANN.

Ralph de Laer Kronig, *Änderungen der Leitfähigkeit von Selen infolge Elektronenbombardements*. Eine Selenzelle wurde einem Elektronenbombardement bis zu 400 μ -Amp. u. 95 V ausgesetzt. Die Zunahme der Leitfähigkeit ΔC mit der Stromstärke I u. der Spannung V ist in guter Übereinstimmung mit der theoret. Formel $\Delta C/C = \sqrt{1 + kJV} - 1$, worin k das Verhältnis der pro Watt erzeugten Ionen zu der spontan erzeugten Ionenzahl pro Sek. bedeutet, u. 98,5 beträgt. (Physical Review [2] 24. 377—82. 1924. Columbia-Univ.)

K. WOLF.

Georg Stetter, *Leitfähigkeitsmessungen an Marmor*. Wie anzunehmen war, zeigt die Leitfähigkeit des Marmors eine große Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. Der spezif. Widerstand von Marmor (CaCO₃, kristallin) liegt jedenfalls zwischen $1,1 \cdot 10^{15}$ u. $10^{13} \Omega$. Leitfähigkeitsmessungen lassen sich verschiedentlich zur Kon-

stitutionsbest. von Gesteinen verwenden. (Physikal. Ztschr. 25. 441—43. 1924. Wien, Univ.) ULMANN.

W. Esmarch, *Zur Frage über den elektrischen Widerstand metallischer Aggregate*. Vf. hebt im Anschluß an die Arbeiten von LICHTENECKER (Physikal. Ztschr. 25. 193; C. 1924. II. 918) hervor, daß er die theoret. Berechnungsweise LICHTENECKERS beanstandet habe, auf Grund experimenteller Nachprüfung (Schachbrettmodell) den empir. Wert der abgeleiteten Formel ausdrücklich anerkennt. (Physikal. Ztschr. 25. 484—85. 1924. Berlin-Siemensstadt.) K. WOLF.

G. Breit und **H. Kamerlingh Onnes**, *Vorläufige Messungen betreffend die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Wasserstoff und die Änderung der Dielektrizitätskonstante von flüssigem Sauerstoff mit der Temperatur*. Es werden zunächst Methode u. Versuchsanordnungen beschrieben. Die für die DE. von fl. H₂ u. für die Änderung der DE. von fl. O₂ unterhalb des Kp. erhaltenen Meßresultate sind aus zwei Tabellen zu entnehmen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 705—8. 1924.) K. WOLF.

M. Wolfke und **H. Kamerlingh Onnes**, *Über die Dielektrizitätskonstante von flüssigem und festem Wasserstoff*. Die DE. wird berechnet als Verhältnis der Kapazität des mit fl. bzw. festem H₂ gefüllten Kondensators, zu seiner Kapazität bei derselben Temp. im Vakuum. Für die DE. von fl. H₂ beim n. Kp. ergab sich: $K = 1,225 \pm 0,001$. Es wurden ferner Verss. über die Abhängigkeit der DE. von fl. u. festem H₂ von der Temp. durchgeführt. Aus den tabellär. geordneten Ergebnissen folgt, daß die DE. von fl. H₂ mit sinkender Temp. zunimmt bis zur Nähe des F., wo sie ihren größten Wert erreicht u. dann bei weiterem Sinken der Temp. für festes H₂ wieder abnimmt. Ein derartiges Verh. zeigt die DE. (vgl. ISNARDI, Ztschr. f. Physik 9. 153; C. 1923. I. 627) beim Übergang eines Stoffes aus der fl. in die feste Phase des öfteren. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 701—4. 1924. Leiden.) K. WOLF.

M. Wolfke und **H. Kamerlingh Onnes**, *Weitere Versuche mit flüssigem Helium*. V. *Über die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Helium*. Es wurde die DE. von fl. He beim Kp. mit Hilfe sehr schneller Frequenzen bestimmt. (Vgl. BRYAN, Physical Review [2] 22. 399; C. 1924. I. 2075.) Die Verss. ergaben $K = 1,048 \pm 0,001$, was einer Kp.-Temp. von He von 4,2° K. entspricht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 696—700. 1924. Leiden.) K. WOLF.

L. G. Hector, *Die magnetische Suszeptibilität von Helium, Neon, Argon und Stickstoff*. Unter Benützung der App. von WILLS u. HECTOR (Physical. Review [2] 23. 209 [1924]) ergab sich bei 20° u. 760 mm Hg für He, Ne, Ar u. N₂ entsprechend —0,780, —2,77, —7,52 u. —4,91. (Jede Zahl ist mit 10⁻¹⁰ zu multiplizieren.) Diese Ergebnisse entsprechen der Größenordnung, die die Paulische Abänderung der Langevinschen Theorie des Diamagnetismus fordert u. stimmen mit den von JOOS (Ztschr. f. Physik 19. 347; C. 1924. I. 611) vorausgesagten Werten überein. (Physical Review [2] 24. 418—25. 1924. Columbia Univ.) K. WOLF.

N. Nikitin, *Anwendung des Thomsonschen Kreises zur Untersuchung der magnetischen Spektren*. Aus Messungen des Hochfrequenzwiderstandes u. des Selbstinduktionskoeffizienten des Thomsonschen Kreises läßt sich die scheinbare magnet. Permeabilität des Fe bestimmen. Die gefundenen Werte stehen mit der viscoelast. Theorie der magnet. Spektren in Übereinstimmung. (Ztschr. f. Physik 29. 288—93. 1924. Moskau, Magnet. Lab.) ULMANN.

George E. Davis, *Diffusionskoeffizienten einiger Alkalisalzdämpfe in der Bunsenflamme*. Die Temp. der Flamme war 1436°. Im Mittel ergab sich für den Diffusionskoeffizienten K : LiCl 12,4, Li₂SO₄ 9,7, NaCl 19,0, Na₂SO₄ 16,4, K₂SO₄ 11,1, RbHSO₄ 11,7, Caesiumsulfat 8,4. Diese Werte sind wahrscheinlich bis auf 10% genau. (Physical. Review [2] 24. 383—95. 1924. Ames, Iowa.) K. WOLF.

Wilhelm Biltz und Walter Holverscheid, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. XXX. Über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen. VI. Zinnlegierungen. (XXIX. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 37; C. 1924. I. 2574.) Untersucht wurden die Bildungswärmen von Ca , Sn , $\text{Ca} + 3\text{Sn}$, CaSn_3 , Mg , $2\text{Mg} + \text{Sn}$, Mg_2Sn , Na , $\text{Na} + 2\text{Sn}$, NaSn_2 , $\text{Na} + \text{Sn}$, NaSn , $4\text{Na} + 3\text{Sn}$, Na_2Sn_3 , $2\text{Na} + \text{Sn}$, Na_2Sn , $4\text{Na} + \text{Sn}$, Na_4Sn . Calorimetr. Lösungsm. war Ferrichlorid-Salzsäure, hergestellt durch Sättigen von zimmerwarmer 8-er HCl mit kryst. FeCl_3 u. Verd. dieser Lsg. mit 8-er Säure im Verhältnis 1:5. Die früher aufgestellten zwei allgemeinen Ergebnisse über die Energetik der Legierungen werden durch diese Verss. bestätigt: 1. Die Bildungswärmen verschieden zusammengesetzter intermetall. Verbb. gleicher Metallpaare ordnen sich in Abhängigkeit von ihrer Zus. (Valenzzahl der einen Komponente) in ein Affinitäts-Valenzdiagramm so, wie das auch sonst, insbesondere bei Komplexverbb. festgestellt war, 2. die Bildungswärmen gleich oder vergleichbar zusammengesetzter intermetall. Verbb. verschiedener Metallpaare sind umso größer, je unedler die an der Verb. beteiligten Metalle sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 261—76. 1924. Hannover, Techn. Hochsch.) GOTTFRIED.

J. Wüst und E. Lange, *Messungen von Lösungswärmen einiger Alkalihalogenide von der äußersten Verdünnung bis zur Sättigung*. Die Meßmethode war die adiab. in der von SWIENTOSLAWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1302; C. 1915. I. 1291) ausgebildeten Form. Bei negativen Wärmetönungen wurde das W. im Calorimeter nach Beendigung des Auflösungs Vorganges wieder auf die Ausgangstemp. von 25° mit elektr. Strom erwärmt, bei positiven kühlte man zuerst mit Hilfe von verdampfendem Ä. auf 25° ab u. heizte dann elektr. auf die vorher durch die Rk. erzeugte Höchsttemp. auf. Die aufgewendete elektr. Energie ist der Lösungswärme gleich. Es wurden in eine bestimmte Flüssigkeitsgrenze nach u. nach neue Salzportionen eingetragen, so daß die beobachteten Wärmetönungen die „intermediären Lösungswärmen“ waren. Durch deren Summierung erhält man „integrale Lösungswärmen“ (Z). Diese beiden Größen sind (nur in Kurven) für NaCl , NaBr , NaJ , KCl , KBr u. KJ wiedergegeben, als Funktionen der Konz. — Die intermediären Lösungswärmen der K-Salze steigen mit wachsender Konz. langsamer, die der Na-Salze nehmen sogar bei hohen Konz., nachdem sie durch ein Maximum durchgegangen sind, ab. Die Konzentrationsabhängigkeit der integralen Lösungswärmen ist durch die Dehnungsarbeit u. die Hydratation der Salze bestimmt; da der erste Faktor für alle Salze den nämlichen Wert hat, hängt das Individuelle jeder Kurve „ Z -Konz.“ von der Hydratationsenergie der betreffenden Ionen ab. Es stellt sich heraus, daß die bei völliger Hydratation vom Ion gebundene W.-Menge mit steigendem Vol. des Ions abnimmt. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 523—28. 1924. München.) BIKERMAN.

A. Eucken, *Über die Dissoziationswärme der Sauerstoff- und Stickstoffmolekel*. (Vgl. EUCKEN u. KARWAT, Ztschr. f. physik. Ch. 112. 467; C. 1924. II. 2738.) Verschiedene Anzeichen, insbesondere die Größe der aus dem Anstieg der spezif. Wärme bei hohen Temp. zu entnehmenden Eigenschwingung der Atome im Mol., sprechen dafür, daß die Dissoziationswärme des O_2 u. N_2 etwas mehr als 400 Cal. betragt. (LIEBIGS Ann. 440. 111—21. 1924.) ULMANN.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

N. P. Peskow, *Barophorese*. (Kurzes Ref. nach Kolloid-Ztschr. vgl. C. 1924. I. 284.) Nachzutragen ist, daß Vf. mit der Erklärung von SZEGVARI (Kolloid-Ztschr. 33. 324; C. 1924. I. 1331) einverstanden ist u. dieselbe auf eigene Versuchsergebnisse anwendet. Er macht auch darauf aufmerksam, daß ältere Diffusionsmessungen durch Barophorese entstellt sein können. Die Erscheinung spielt wahr-

scheinlich in der Biologie eine Rolle u. kann für die Technik verwertet werden. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 8. 76—89. 1924.) BIKERMAN.

Emil Hatschek, *Das Schrumpfen der Gelatine*. (Vgl. THOMPSON, Nature 114. 576; C. 1924. II. 2825.) Vf. beschreibt die Schrumpfungsfikuren von Polyedern aus *Gelatine*, welche beim Eintrocknen dadurch entstehen, daß die Ecken zuerst austrocknen. Diese sind ähnlich, aber nicht gleich jenen Figuren, welche entstehen würden, wenn die Oberflächenspannung an demselben Körper dem kleinsten Wert zustrebt, wie z. B. bei einem zwischen Drähten ausgespannten Seifenfilm. (Nature 114. 643—44. 1924. London.) BECKER-ROSE.

P. Lecomte du Noüy, *Das Oberflächengleichgewicht kolloider Lösungen*. II. (I. vgl. Science 59. 580; C. 1924. II. 1062.) Vf. zeigt in Fortsetzung seiner Verss. mit *Na-Oleat*, daß in Lsgg. das weniger oberflächenaktive Kolloid bestrebt ist, das aktive Kolloid zu adsorbieren, so daß dessen Einfluß auf die Oberflächenspannung gehemmt wird. Die Unters. von Lsgg. verschiedener Kolloide (*Serum*, *Albumine*, *Gummi arabicum*, *Saponin*, *Farbstoffe*) in physiol. NaCl-Lsg. zeigen nach dem Verdampfen des W. den Einfluß des Kolloids auf die Salzkristallisation. Bei einer Konz. von 10^{-2} Serum, 10^{-3} Saponin u. Na-Oleat erscheinen period. Ringe aus kleinen Krystallen. Die Verss. zeigen, wie Krystalloide von Kolloiden in derselben Lsg. adsorbiert werden. (Science 60. 337—38. 1924. ROCKEFELLER Inst.) K. WOLF.

John H. Yoe, *Die Adsorption von arseniger Säure an wässrigem Aluminiumoxyd*. Vf. untersucht den Einfluß äußerer Bedingungen auf die Adsorption von As_2O_3 durch Al_2O_3 in W., doch geht er nicht wie LOCKEMANN u. PAUCKE (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 8. 273; C. 1911. II. 417) von Alauen aus, sondern Al_2O_3 wurde durch Mischen verd. Lsgg. von $Al(NO_3)_3$ u. NH_4OH in äquivalenten Mengen u. Koagulieren durch Erhitzen dargestellt. Es wurde im allgemeinen folgendermaßen verfahren: 15 cem einer Standardlg. ($41,3\text{ g } Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ pro l) wurden mit 145 cem dest. W. in einem Pyrexbecher, der mit einem Rührer mit 500 Umdrehungen pro Min. versehen war, auf 0, 25, 50, 75 oder 100° gebracht. Dann wurden tropfenweise 50,6 cem 0,1-n. NH_4OH zugesetzt. Nach der Fällung wurde das Gemisch auf Zimmertemp. gebracht, in eine Glasstöpselflasche von 270 cem Inhalt gegeben, auf 265 cem verd. u. eine gemessene Menge H_3AsO_3 zugesetzt. Die Flaschen wurden fest verschlossen sofort in einen Thermostaten von 25° gesetzt. Zur Analyse wurden nach bestimmten Zeiten Teile von 50 cem der überstehenden Fl. entnommen, verd. u. mit Jodlsg. titriert. Dabei zeigte sich, daß das bei 50° u. höheren Temp. gebildete $Al(OH)_3$ nicht ausfiel, sondern in W. ein klares Sol bildete. Beim Zusatz der Säure trat Koagulation ein. Die Adsorption verläuft anfangs sehr schnell, in den ersten 5 Min. haben ungefähr 50% der Gesamtadsorption stattgefunden. Nach 24 Stdn. wurde ein scheinbares Gleichgewicht erreicht, aber nach 232 Stdn. war die Adsorption etwas fortgeschritten. Für das langsame Fortsetzen der Adsorption werden Gründe besprochen. Nach 24- u. 72-std. Verss. wurden Adsorptionsisothermen aufgestellt, die für 232-std. Verss. allerdings nicht mehr gelten. Bei 25° ist die Adsorption des bei 0° dargestellten Oxyds ungefähr 2,5 mal größer als die des bei 100° dargestellten u. ungefähr 5,5 mal größer als die des bei 100° gebildeten u. 24 Stdn. am Rückflußkühler gekochten Oxyds. Die Adsorption nimmt also mit wachsender B-Temp. des Oxyds ab, wahrscheinlich weil bei höherer Temp. der Nd. weniger flockig ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2390—97. 1924. Virginia, Univ.) JOSEPHY.

B. Anorganische Chemie.

Ortwin von Deines, *Zur Kenntnis der Wasserstoffpersulfide*. Wird in ca. 50%, H_2PO_4 gasförmiges SO_2 eingeleitet, so tritt starke Wärmeentwicklung ein u. nach

längerer Zeit scheiden sich Tropfen ab, bestehend aus einem Gemisch von *Wasserstoffsulfid* u. einer Verb. dieses Stoffes mit großer Menge gelöstem S. Bemerkenswert ist, daß bevor sich das Persulfid aus einem organ. Lösungsm., mit welchem es sich ausschütteln läßt, ausscheidet, *monokliner S* auskristallisiert; kleine, perlmutterglänzende Blättchen, die schnell zu Büscheln monokliner Nadeln anwachsen, um sich dann bald in rhomb. S zu verwandeln. (LIEBIGS Ann. 440. 213—14. 1924. Berlin, Univ.)

ULMANN.

A. Damiens, *Über die Suboxyde des Tellurs*. Vf. nimmt die Verss. von DIVERS u. SHIMOZÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1004 [1883]) auf, nach denen das Suboxyd TeO durch Zers. eines Sulfoxyds entstehen soll, welches durch Einw. von SO₂ auf Te gebildet wird. Für den Vorgang sind die Gleichungen $Te + SO_2 = TeSO_2$ u. $TeSO_2 = SO_2 + TeO$ angegeben. Andererseits soll auch amorphes, teilweise oxydiertes Te des Handels dieses Suboxyd enthalten. Entw. von SO₂ beginnt nach den Verss. des Vfs. schon bei 90°, der größte Teil entweicht bei 190—210°, zur vollständigen Entfernung sind 450° nötig, bei dieser Temp. dest. auch reines Te über, u. es bleibt TeO₂ zurück. TeO war nicht nachweisbar; u. das amorphe teilweise an der Luft oxydierte Te erwies sich als Gemisch von Te u. TeO₂. Zur Prüfung der Existenz des TeO versuchte Vf. die Schmelzkurve für das System Te-TeO₂ zu bestimmen, doch war die Ausführung unmöglich, denn unter Atmosphärendruck schm. Te zuerst u. trennt sich durch die Flüchtigkeit schnell vom TeO₂. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 829—31. 1924.)

JOSEPHY.

M. Volmer, *Über die Existenz des Oxoniumperchlorats*. Aus der Analogie der Hydroxoniumsalze mit den Ammoniumsalzen ist auf Ähnlichkeit der Krystallgitter beider Verbb. zu schließen; auch ist zu erwarten, daß der Raumbedarf von NH₄⁺ u. OH₃⁺ ziemlich gleich sein wird. Vf. untersucht daher das Gitter von kristallin. HClO₄·H₂O u. von NH₄ClO₄ röntgenograph. Die gefundenen Diagramme sind praktisch identisch; die Anordnung der Atome in beiden Verbb. ist also die gleiche. — Für festes OH₃ClO₄ berechnet Vf. D. = 1,88. (LIEBIGS Ann. 440. 200 bis 202. 1924. Berlin, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

Albin Kurtenacker und **Friedrich Wengefeld**, *Die Katalyse des Hydroxylamins*. Vff. untersuchen die Einw. von Vanadin-, Molybdänsäure, Kupfer- u. Eisensalz auf Hydroxylamin. Sie finden, daß Vanadinsäure in stark saurer Lsg. ausschließlich oxydierend wirkt. In schwach saurer u. neutraler Lsg. wird ein erheblicher Teil des Hydroxylamins katalyt. zersetzt unter hauptsächlich B. von NH₃ u. N₂O. In schwach alkal. Lsg. findet Zers. statt unter vorwiegender B. von NO. In stark alkal. Lsg. keine Einw. Molybdänsäure wirkt in saurer Lsg. zersetzend unter B. von viel NO. In alkal. Lsg. keine Rk. Kupfersulfat zersetzt Hydroxylamin in neutraler u. schwach saurer Lsg. unter B. von NO. In alkal. Lsg. tritt Oxydation ein unter ausschließlicher B. von N₂O. In starker saurer Lsg. keine Einw. Ferrisalz oxydiert in saurer Lsg. zu N₂O, in neutraler bildet sich daneben etwas N₂, in alkal. Lsg. wirkt das Eisenhydroxyd zersetzend u. auch hier entsteht in geringer Menge NO. Zur Erklärung der Zersetzungsvorgänge nehmen Vff. an, daß die katalyt. wirksamen Stoffe durch das Hydroxylamin in rascher Aufeinanderfolge reduziert u. wieder rückoxydiert werden auf Grund der experimentellen Tatsache, daß NH₂OH in alkal. Lsg. durch V^{IV}, Mo^V, sowie durch Fe(OH)₃ quantitativ zu NH₃ reduziert wird. Die B. von NO im Bereich der katalyt. Zers. erklären Vff. damit, daß bei der Oxydation der zunächst gebildeten niederen Wertigkeitsstufen der Katalysatoren peroxydartige Verbb. entstehen, die weiteres NH₂OH energ. oxydieren. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 301—18. 1924. Brünn, Techn. Hochsch.)

GOTTFRIED.

W. Rekschinski, *Über die Darstellung des Phosphortrichlorids und Phosphortribromids aus dem roten Phosphor*. PCl₃ entsteht spontan aus dem gelben P u.

Cl_2 oder aus PCl_5 u. rotem P, nicht aber aus Cl_2 u. rotem P. Man kann aber, vom roten P ausgehend, einen kleinen Teil davon in die gelbe Modifikation überführen, die mit Cl_2 , PCl_5 gibt, welches nun das Reagieren des übrigen roten P ermöglicht. Die Verwirklichung des Gedankens: roter P wird in eine Retorte eingetragen, in deren Hals ein Rohr eingeführt wird. Durch dieses Rohr verdrängt man Luft mit CO_2 , erwärmt dann die Retorte, bis ein Beschlag vom gelben P an den Wänden sichtbar ist, u. läßt Cl_2 durchströmen. — PBr_3 wird dargestellt, indem man zu in einem Rundkolben befindlichem P aus einem Tropftrichter Br_2 fließen läßt; der Kolben ist mit einem Rückkühler u. einem CaCl_2 -Rohr versehen. (Transact. Inst. Pure Chem. Reagents 1924. Nr. 3. 46—49 [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

Philip F. Weatherill, *Eine Revision des Atomgewichts von Antimon. Die Analyse von Antimontrichlorid.* SbCl_3 wurde aus den reinen Elementen im Vakuum dargestellt, mehrmals im Vakuum in einem App., der nur aus Glas bestand, über reinstem Sb dest., damit das freie Cl_2 an das Metall gebunden wurde. Das Gewicht der kleinen Glaskugeln, in die SbCl_3 hineindest. wurde, u. die im Vakuum abgeschmolzen waren, wurde durch Differenz der Wägung der Kügelchen mit Ansatzcapillare vor dem Füllen u. der Wägung der Capillaren, die sorgfältig gereinigt waren, nach dem Abschmelzen bestimmt. Zur Analyse wurde die genau bestimmte Menge SbCl_3 in einer Lsg. von reiner Weinsäure gel., so daß auf je 1 g SbCl_3 4,8 g Weinsäure kamen. Die für Sb = 121,77 berechnete Menge Ag wurde in reinster HNO_3 gel. u. verd., so daß nicht mehr als 10 g pro l waren. AgNO_3 wurde nun quantitativ in kleinen Teilen zum SbCl_3 zugesetzt, nach jeder Zugabe geschüttelt. Mit AgCl wurde nur im Raum mit rubinrotem Licht gearbeitet. Nachdem mindestens eine Woche lang 5 oder 6 mal täglich geschüttelt worden war, wurden die Flaschen mit Eis gekühlt u. Proben nephelometr. mit AgNO_3 u. KCl geprüft, der Endpunkt des Gleichgewichts war auf 0,1 mg Ag genau. Das Mittel von neun Analysen ergab das Verhältnis SbCl_3 zu Ag = $0,704864 \pm 0,0000026$ u. das At.-Gew. des Sb zu $121,748 \pm 0,00086$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2437—45. 1924. Ann Arbor [Mich.], Univ.) JOSEPHY.

Hugo Weil und Martin Adler, *Über Borsäureverbindungen des Brenzcatechins.* Vf. teilen mit, daß sie das von ROSENHEIM u. VERMEHREN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1337; C. 1924. II. 2015) beschriebene K- bzw. NH_4 -Salz der Brenzcatechin-Borsäure-Verb. schon vor 2 Jahren hergestellt haben. Die Zus. der betreffenden Salze war seinerzeit durch die Best. von C, H u. N bewiesen worden u. hat in den Analysen von B u. K durch ROSENHEIM u. VERMEHREN eine Bestätigung gefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2091. 1924. München, Lab. H. WEIL.) HORST.

A. von Antropoff, *Die Gleichgewichte in den Dreistoffsystemen Natriumchlorid-Natriumhydroxyd-Wasser und Kaliumchlorid-Kaliumhydroxyd-Wasser.* (Nach Verss. gemeinsam mit A. Marceau und W. Sommer.) Mit A. Marceau bestimmt Vf. durch Analyse der gesätt. Lsgg., der Systeme $\text{NaCl-NaOH-H}_2\text{O}$ u. $\text{KCl-KOH-H}_2\text{O}$, hauptsächlich die Löslichkeit der Chloride als Funktion der Temp. u. der Laugenkonz. vom Bereich der ternären eutekt. Punkte $-32,8$ bzw. $-67,4^\circ$ bis $+118^\circ$. Zahlreiche Tabellen u. Diagramme veranschaulichen die Messungsergebnisse. Die Löslichkeit der Chloride nimmt mit steigender Alkalikonz. zuerst ab, um dann wieder anzusteigen. Nach Sicherstellung der Isothermen u. Isobaren lassen sich leicht die günstigsten Bedingungen für die Abscheidung der Chloride aus den Laugen, wie auch die Fällung von NaCl aus Laugen beim Eindampfen u. Abkühlen bestimmen. Werden die Dreistoffsysteme in Dreieckskoordinaten in der Ebene u. räumlich eingetragen, so bleibt zwischen den von Vf. untersuchten Gebieten u. den wasserfreien Zweistoffsystemen noch eine erhebliche Lücke, die nur durch therm. Analysen bei Ggw. von Wasserdampf geschlossen werden kann (Mitarbeit von W. Sommer). Nach Besprechung der Siedekurven der einschlagenden Zwei-

stoffsysteme diskutiert Vf. die Siedekurven der Dreistoffsysteme. Hier stößt man bei fortgesetztem Sieden, sobald Sättigung an NaCl erreicht ist, auf die erste Siedekurve. Darauf scheidet sich NaCl aus, u. NaOH-Konz. u. Siedetemp. steigen entsprechend der Siedkurve bis der Punkt erreicht ist, in dem eine, vom H₂O-Scheitel gezogene Gerade die Kurve berührt. Bei weiterem Sieden steigt die Temp. u. das ausgeschiedene NaCl löst sich. Dieser Prozeß ist beendet beim Schnittpunkt mit der Geraden, die durch den H₂O-Scheitel u. den Punkt, der der ursprünglichen Zus. der Lsg. entspricht, gezogen wird. Weiterhin entweicht H₂O. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 457—67. 1924. Karlsruhe.) ULMANN.

G. Tacchini, *Thermische Analyse des Systems Lithiumfluorid-Magnesiumfluorid*. LiF hatte F. 840°, F. des MgF₂ wurde annäherungsweise zu 1400° bestimmt. Die Abkühlungskurve der Gemische wurde bis zu 300° herab verfolgt u. ergab kein Eutektikum. Hieraus u. aus den Ergebnissen der Erstarrungspunkte der einzelnen Gemische ergibt sich, daß Li₂F₂ u. MgF₂ Mischkristalle in allen Verhältnissen bilden können. (Gazz. chim. ital. 54. 777—80. 1924. Mailand, Polytechn.) GOTTFR.

O. Hönigschmid und E. Zintl, *Über das Atomgewicht des Hafniums*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. S. 28.) Aus einem Hafniumoxydpräparat mit ungefähr $6 \pm 0,5\%$ Gehalt an Zirkon bestimmten Vf. das At.-Gew. des Hf zu 171,88. Bringt man die 6% Zirkonoxyd in Anrechnung, so ergibt sich rechner. für das Hf ein At.-Gew. von 180,8. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 335—36 1924. München, Akademie.) GOTTFRIED.

Fr. Hans, *Oxydation des dreiwertigen Chroms durch Silberoxyd in alkalischer Lösung*. Vf. weist an Hand quantitativer Bestst. nach, daß sich alkal. Chromoxydlsgg. durch AgNO₃ in der Hitze quantitativ zu Chromat oxydieren lassen nach der Gleichung $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Ag}_2\text{O} = 2\text{CrO}_3 + 6\text{Ag}$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 337—38. 1924. Würzburg, Univ.) GOTTFRIED.

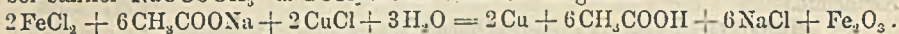
J. Lifschitz, *Relativ-asymmetrische Synthese bei Schwermetallkomplexen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 105. 27; C. 1923. III. 473.) Es wurde *d*-Alanin mit Co(OH)₂ gekocht. Das rote β-Isomere des tri-*d*-alaninkobalti-Salzes war vollkommen unl. in W. Es kann, wie das rac., ohne Zers. in 50% H₂SO₄ gelöst werden. Die gemessene Drehung dieser Lsgg. wird durch eine Kurve III (spez. Drehung—Wellenlänge in Å-E.) wiedergegeben. Die ursprüngliche Mutterlauge des roten Salzes ist ebenfalls violett gefärbt. Durch Fraktionieren erhält man ein violettes Salz, das dem Leyschen α-Salz ähnlich ist. Die Drehungen des umkristallisierten Salzes in W. u. 50% H₂SO₄ sind aus Kurven I u. I' ersichtlich. Die Mutterlauge dieses Salzes enthält neben α-Salz ein außerordentlich l. u. etwas dunkler purpurgefärbtes α'-Salz. Das reine α'-Salz ist etwas hygroskop., seine Drehungen in W. u. 50% H₂SO₄ werden durch die Kurven II u. II' veranschaulicht. Beide Salze sind als Trialaninkomplexe anzusprechen, die nur eine verschiedene Zahl Moll. Krystallwasser enthalten. Vf. schließt aus den gemessenen Drehungen, daß die α- u. die α'-Verbb. nichts anderes sind als die partiellen Antipoden d[Co-*d*-Alanin₃] u. l[Co-*d*-Alanin₃], u. daß hier also eine relativ-asymmetr. Synthese stattgefunden hat. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 661—66. 1924.) K. WOLF.

Rudolf Robl, *Über die Löslichkeit von Nickel in kohlenensäurehaltigem Wasser*. Die Verss. des Vfs. beweisen, daß Ni ebenso wie Fe von CO₂-haltigem W. unter B. von W.-haltigem NiCO₃ erheblich angegriffen wird. Die Beobachtung SCHÖNBEINS u. die Befunde von TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 10. 113; C. 1912. I. 1813) beruhen auf diesem Vorgang. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 938—39. 1924. Breslau.) JUNG.

R. J. Meyer und H. Nachod, *Die Sulfate des vierwertigen Urans*. Durch Verss. zeigen Vf., daß aus der mit 2 Mol. konz. H₂SO₄ versetzten u. elektrolyt.

reduzierten Lsg. von $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beim Verdunsten über H_2SO_4 , oder durch Eindampfen bei mittlerer Temp. (bis 75°), oder durch Fällung mit A. $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ erhalten wird. Zur Darst. von $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird dieselbe Lsg., ohne zu kühlen, so lange unter Umrühren mit konz. H_2SO_4 versetzt, bis keine Abscheidung mehr eintritt. Bei 68° liegt der scheinbare Umwandlungspunkt der beiden Hydrate. Löslichkeitsbest. u. Messungen der Gefrierpunktserniedrigung in schwefelsaurer Lsg. weisen darauf hin, daß beide Hydrate in ihrer Molekularstruktur von einander abweichen. Das 4-Hydrat weist unter den gleichen Bedingungen in verd. Lsgg. die doppelte Molekulargröße auf wie das 8-Hydrat. Der beobachtete Schmelzpunkt der Löslichkeitslinien bei 26° ist aber nicht als Umwandlungspunkt zu deuten, sondern er ist nur die Folge des entgegengesetzten Vorzeichens des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. Man hat es in der Lsg. des 4-Hydrates wahrscheinlich mit einer Art von Polymerisation zu tun, die durch höhere Temp. begünstigt wird. Vf. vermuten Autokomplexbildung. Auf die Ähnlichkeit mit den isomorphen Thoriumsulfaten wird hingewiesen. (LIEBIGS ANN. 440. 186—99. 1924. Berlin, Wiss.-chem. Lab.) ULMANN.

Roger C. Wells, *Reaktion zwischen Ferrosalzen und Cuprosalzen*. In alkal. Lsg. wird das Cuproion durch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu metall. Cu reduziert. In saurer Lsg. tritt bei Ggw. von viel NaCl u. CuCl selbst bei niedriger $[\text{H}^+]$ keine Red. ein. Erst bei starker NaOCOCH_3 - u. FeCl_2 -Konz. wird Cu ausgefällt.



Die Verss. wurden quantitativ bei verschiedenerer $[\text{H}^+]$ ausgeführt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 8. 428—33. 1924.) ESSLIN.

A. Duboin, *Über die Silicaterbindungen des Cadmiums*. Durch Zusammen-schmelzen von K_2F_2 mit SiO_2 , in dem CdO bis zur Sättigung gelöst wird, Erkalten lassen u. Zugabe von KCl u. erneutes Schmelzen, wird ein Gemisch von Krystallen erhalten, die sich durch verschieden schwere Lsgg. trennen lassen. Die leichteren prismat. Krystalle haben die Zus. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{SiO}_2$ u. werden durch HCl zersetzt. D. 3,086. In ganz geringer Ausbeute wird ein Körper von der ungefähren Zus. $2\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$ erhalten, der immer K_2O -haltig ist. Durch Ersatz von CdO durch CdF_2 entstehen in Ggw. von KCl klare, gelbliche, prismat. Krystalle der Zus. $3\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 769—71. 1924.) ESSLIN.

Bernhard Neumann und Helmut Richter, *Versuche zur Abscheidung von Wolframmetall aus Wolframsalzlösungen*. Durch Verss. zeigen Vf., daß ähnlich wie bei Wolframat, auch durch Elektrolyse von *Wolframdoppeloxyalat* u. *Wolframdoppeleyanid* nur niedere Oxyde, aber nie Metall zur Abscheidung gebracht werden kann. Bei der Verwendung organ. Lösungsm., in denen WCl_6 sich löst, leiten die Lsgg. in Aceton u. Pyridin so schlecht, daß nur durch Einleiten von trockenem HCl-Gas die Leitfähigkeit so verbessert werden konnte, daß eine Zeit lang Strom hindurchzubringen war. Eine Abscheidung von Metall oder Oxyd fand nicht statt. In Glycerin konnte eine geringe Metallabscheidung erhalten werden. Irgendwelche techn. Aussicht zur Gewinnung von W bietet dieser Weg auch nicht. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 474—77. 1924. Breslau, Techn. Hochsch.) ULMANN.

H. v. Wartenberg, *Über Osmiumtetroxyd*. Werden OsO_4 -haltige Lsgg. mit A. unter Kochen zum Dioxhydrat reduziert u. versucht man es im H_2 -Strom weiter zu reduzieren, so tritt bei ca. 150° Explosion ein unter H_2O -Abgabe. Dieses wird vermieden, indem man das „Hydrat“ unausgewaschen läßt, eventuell NaCl zugebt, was jede Verpuffung hindert. — Auf der verschiedenen Löslichkeit von OsO_4 in W.: 6,47 : 100 g (18°) u. CCl_4 : 250 : 100 g (20°), gründet Vf. ein Ausschüttelungs-verf. — Den Dampfdruck von festem OsO_4 bestimmt Vf. zu:

$$\log p_{\text{Atm.}} = -13500,457 T + 7,83; \quad \text{fl.} = -10100,457 T + 5,49. \quad -$$

F. $40,1^\circ$; Kp. 120° . — Krit. Temp. $404,8$; krit. Vol. 0,007; krit. Druck (berechnet)

170 at. — Mol. Schmelzwärme (calimetr. bestimmt) $3,41 \pm 2\%$ Cal. — Die Geruchsgrenze liegt bei $2 \cdot 10^{-5}$ mg/cm. — Die Oberflächenspannung beim F. ist 49,8 dyn/cm. — D_{fest} 4,91; D_{fl} 4,44. — Mol. Bildungswärme 93,4 Cal. $\pm 1,5\%$. Der Dampf ist bei 1500° völlig stabil. — Spezif. Leitvermögen ist kleiner als $1 \cdot 10^{-11}$ rez. Ω . — Brechungsindex für fl. $\text{OsO}_4 = 1,56$ (45°). (LIEBIGS ANN. 440. 97—110. 1924. Danzig, Techn. Hochsch.) ULMANN.

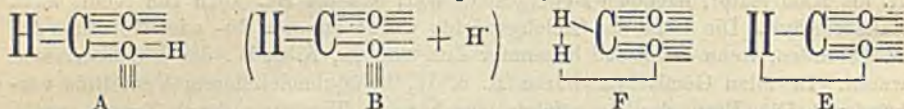
D. Organische Chemie.

Robert N. Pease und Chi Chao Yung, *Die Lage des Gleichgewichts bei der Alkohol-Äther-Reaktion bei 130 und 275°*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 390; C. 1924. I. 1909.) Zur Best. der Lage des Gleichgewichts der Rk. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ wurden zwei Reihen von Messungen ausgeführt, eine bei 275° mit Al_2O_3 als Katalysator, die zweite bei 130° mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 u. A. als Katalysator, nachdem sichergestellt war, daß die Rk. auch von rechts nach links verläuft. Die Lage des Gleichgewichts wurde aus der Zu- oder Abnahme des Ä. gefunden, wenn Gemische bekannter Zus. von A., Ä. u. W. der Rk. überlassen waren. In allen Gemischen waren Ä. u. W. in äquimolekularem Verhältnis vorhanden. Die Best. des Ä. erfolgte durch seine Trennung durch Zusatz gesätt. NaCl-Lsg. u. direkter Best. des Vol. des Ä. u. Zufügen eines Korrektionsgliedes, das für verschiedene Mengen vorher bestimmt u. graph. angegeben ist. Bei den Verss. mit Al_2O_3 , dargestellt vom Fixed Nitrogen Research Lab., war C_2H_4 nicht in merkwürdiger Menge entstanden. Die Gleichgewichtskonstante $K_{275} = 0,66$, u. die maximale Menge A., die in Ä. in der Dampfphase bei 275° umgewandelt werden kann, beträgt 62,0%. W. setzt die Wirksamkeit des Katalysators etwas herab. Bei 130° genügten $3\frac{1}{2}$ Stdn. für die Rk. $K_{130} = 8,0$. Die maximale Umwandlung von A. in Ä. beträgt in der Dampfphase bei 130° 85,0%. Die Änderung der freien Energie der Rk. wurde zu -3210 cal. u. die freie Bildungsenergie von Ä.-Dampf bei 275° zu -35900 cal. berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2397—2405. 1924. Virginia, Univ.) JOSEPHY.

J. B. Senderens, *Allgemeine Methode zur Darstellung von Äthern*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1412; C. 1924. II. 322.) Darst. von Propyläther: 100 Vol. Propylalkohol + 40 Vol. H_2SO_4 (66 Bé.) oder besser 60 Vol. H_2SO_4 + $2\text{H}_2\text{O}$ werden 2—3 Stdn. auf 125—130° erhitzt (absteigender Kühler); angenehm riechende Fl., Kp. 86—88°. — Butyläther, 100 Vol. Butylalkohol + 25—30 Vol. H_2SO_4 (66 Bé.) werden 2—3 Stdn. unter Rückfluß gekocht; nach Erkalten Zugabe von W., Isolierung des Äthers aus der oberen der beiden Schichten nach dem unten für i-Propyläther angegebenen Verf.; Kp. 140—141°. — i-Butyläther, aus 100 Vol. des Alkohols + 20 Vol. H_2SO_4 (66 B.) bei 120—122°, Kp.₇₅₀ 102—104°. — i-Amyläther aus 100 Vol. i-Amylalkohol + 10 Vol. H_2SO_4 (66 Bé.) bei 130—135°; Abtrennung durch Zugabe von W. u. Dest. der oberen Schicht; Kp.₇₅₀ 169—170°, korr. 171—172°. — i-Propyläther aus gleichen Voll. i-Propylalkohol + Hydrat H_2SO_4 + $2\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{H}_2\text{O}$ werden fast gleiche Voll. Alkohol u. Äther bei der Dest. erhalten; man fraktioniert mittels einer Vigreux-Kolonne u. behandelt den unterhalb 75° übergehenden Anteil mit gleichem Vol. H_2SO_4 (36 Bé.), hierdurch wird der Alkohol gel., der Äther ist unl.; Kp.₇₅₀ 67—68°, D.¹⁷ 0,7282. — Sek. Butyläther aus 100 Vol. sek. Butylalkohol + 5—6 Vol. H_2SO_4 (66 Bé.) bei 103—104°; es empfiehlt sich, die Dest. 2—3-mal zu wiederholen; Rückstand des Kolbens wird mit doppeltem Vol. W. versetzt u. abgeschiedener Äther dann mit dem Destillat vereinigt; Isolierung des Äthers wie vorher; Kp.₇₄₈ 120—122°, D.¹⁷ 0,761; Geruch mentholartig. — Sek. Octyläther, aus 100 Vol. des Alkohols + 1—1,5 Vol. H_2SO_4 (66 Bé.) bei 135°; es dest. n-Octen über, der Kolbenrückstand enthält dieses, den Äther u. den Alkohol:

diese sind durch fraktionierte Dest. trennbar; Kp. des Äthers 263—264° (753 mm), D.¹⁵ 0,807; Ausbeute 35% der Theorie; beim Kochen mit 2% H₂SO₄ entsteht H₂O u. Octen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1015—19. 1924.) HABERLAND.

Erich Müller und Friedrich Müller, *Die katalytische Zersetzung der Ameisensäure*. III. (II. vgl. E. MÜLLER u. KEIL, Ztschr. f. Elektrochem. 29. 396; C. 1924. I. 1910.) Analog, wie l. c. für Os gezeigt u. in neuen Verss. bestätigt wurde, wirken auch bei Ru, Rh, Pd, Ir u. Pt die Verbb. weit stärker katalyt. als die Metalle, selbst wenn diese in feiner Verteilung vorliegen. Diese Metalle u. ihre Verbb. wirken schwächer als Os, ausgenommen Ru in Form des Hydroxyds, das an Wrkg. das Os weit übertrifft u. gleich diesem zur B. von kolloidalen Lsgg. neigt. Die frühere Erfahrung, daß die katalyt. Wrkg. stark vom Dispersitätsgrad abhängt, fand also weitere Bestätigung. Zur Deutung der Erscheinungen kommen Vff. auf die früher (E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. 29. 264; C. 1924. I. 1324) angenommene B. von „Oxyameisensäure“, H·C(:O):O, zurück. In der Elektronenschreibweise von KNORR (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 109; C. 1924. I. 389)



wäre ihre B. durch die Formel E zu erklären, der Ameisensäure käme die Formel A zu. Dann ist auch das Gleichgewicht $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightleftharpoons \text{F}$ möglich. Da in E u. F das H nur durch 1 Elektron mit C verknüpft ist, werden diese Verbb. instabil sein u. sich umsetzen nach $2\text{E} \rightarrow \text{H}_2 + \equiv\text{O}-\text{C}\equiv\text{O}$ u. $\text{F} \rightarrow \text{H}-\text{H} + \text{CO}_2$. Es wird angenommen, daß die Metalle bei genügend geringer Teilchengröße in die intramolekularen Kraftfelder von E u. F eindringen u. die Elektronen von ihren metastabilen Bahnen in stabile lenken können. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 493 bis 497. 1924. Dresden.)

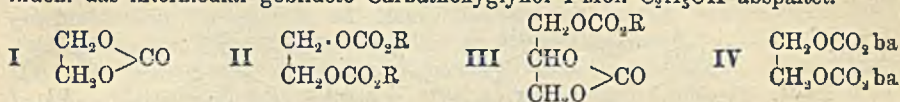
HERTER.

Gilbert T. Morgan und Arthur B. Bowen, *Beobachtungen über die höheren Fettsäuren*. I. Die höheren gesättigten Fettsäuren der Kakaobutter. Kakaobutter kann nicht zur Gewinnung von Eikosansäure verwandt werden. Fraktionierte Krystallisation der Fettsäuren u. fraktionierte Fällung ihrer Magnesiumsalze führte zu keiner höheren Fettsäure als Stearinsäure. Die bei der Verseifung der Kakaobutter gewonnenen Fettsäuren wurden nach der Methode mit Magnesiumseife-A. in gesätt. u. ungesätt. getrennt. Die erste Fraktion der gesätt. Säuren (F. 69,0°) erwies sich als Stearinsäure (Mischprobe mit Eikosansäure F. 64—67°), aus der zweiten Fraktion (60 g) wurden 0,3 g der am wenigsten l. Säure erhalten, F. 68,5°, Mischprobe mit Eikosansäure F. 64,5°. — *n*-Eikosansäure wurde aus Erucasäure u. aus Widdertalg dargestellt, F. 74,5—75°, Methylester F. 45,5—46,5°, Äthylester F. 41,5°. — Arachinsäure wurde aus Arachisöl nach demselben Verf. isoliert, F. 74°, Mischprobe mit *n*-Eikosansäure F. 67—68°.

II. Die Existenz bimolekularer Komplexe der höheren gesättigten Fettsäuren. Aus der kryoskop. Unters. des Systems Eikosansäure-Stearinsäure ergibt sich die Existenz einer bimol. Komplexverb. aus 1 Mol. jeder Komponenten = 52,4% C₂₀H₄₀O₂ + 47,6% C₁₈H₃₆O₂. Da sich auch im System Stearinsäure-Palmitinsäure die entsprechende Komplexverb. (47,5% Stearin- + 52,5% Palmitinsäure) bildet, weisen Vff. auf die Unmöglichkeit hin, derartige Verbb. durch fraktionierte Krystallisation zu trennen. Den gewöhnlichen Reinheitsprüfungen gegenüber verhalten sie sich wie einheitliche Verbb. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit denen von MÜLLER u. SHEARER (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 3156; C. 1924. I, 892), wonach die höheren gesätt. Fettsäuren selbst bimol. sind. (Journ. Soc. Chem. Ind., 43. T. 346—48. 1924. Birmingham, Univ.)

ZANDER.

Charles Frederick Allpress und William Maw, *Die Carbonate von Äthylenglykol und ähnlichen Verbindungen*. (Vgl. ALLPRESS u. HAWORTH, Journ. Chem. Soc. London 125. 1223; C. 1924. II. 2023.) Beim Durchleiten von Phosgen durch Äthylenglykol entsteht Äthylencarbonat (I), die Verb. entsteht auch aus Chlorkohlensäureester + Dinatriumäthylenglykol. Dicarbomethoxy- u. Äthoxyglykol (II) entstehen aus Glykol u. Chlorkohlensäureester in Ggw. von Pyridin; entsprechende Tricarbäthoxyderiv. wurden analog aus Glycerin dargestellt. Wird statt Pyridin Alkali bei der Kondensation angewandt, so entsteht Monocarbomethoxyglycerincarbonat (III); diese Verb. (wie auch das entsprechende Äthoxyderiv.) entsteht auch aus Chlorkohlensäureestern u. der Dinatriumverb. des Glycerins. Durch Säuren, Alkali u. Natriumalkohoholat werden die Verbb. vollständig hydrolysiert. Aus Tricarbäthoxyglycerin läßt sich durch Zugabe von 1 Mol. Ba(OH)₂ eine COOC₂H₅-Gruppe abspalten. Werden wss. alkoh. Lsgg. der Kohlensäureester mit Ba(OH)₂ behandelt, so bildet sich allmählich BaCO₃, als Zwischenprodd. werden wahrscheinlich die IV entsprechenden Ba-Salze gebildet. — Einw. von 1 Mol. Chlorkohlensäureester auf Glykole führt nicht zu Monocarbäthoxyglykol, sondern zu I, indem das intermediär gebildete Carbäthoxyglykol 1 Mol. C₂H₅OH abspaltet.



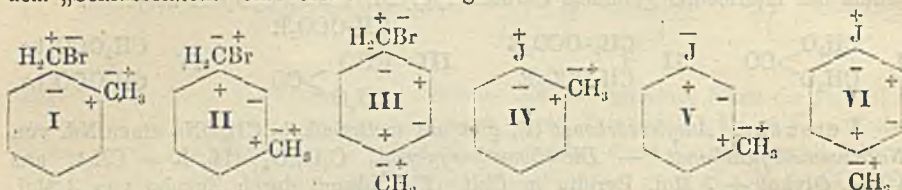
Versuche. Äthylencarbonat (I), gibt mit methylalkoh. CH₃ONa einen Nd. von Natriummethylcarbonat. — Dicarbomethoxyglykol, C₆H₁₀O₆ (II, R = CH₃), aus 1 Mol. Glykol + 3 Mol. Pyridin in Chlf. (Eiskühlung) durch Zugabe von 3 Mol. Chlorkohlensäureester in Chlf. u. 1-std. Schütteln; bewegliche Fl., Kp.₃ 101°, nicht mischbar mit W. u. Chlf., sonst l. in organ. Mitteln. — Dicarbäthoxyglykol, C₈H₁₁O₆, charakterist. riechende Fl., Kp.₇₀₀ 240—250°, Kp.₂ 116—117°; bei 1-std. Kochen unter Rückfluß keine Zers. — Monocarbomethoxyglycerincarbonat, C₉H₁₀O₆ (III, R = CH₃), aus 1 Mol. Glycerin + 5 Mol. Chlorkohlensäureester + 2-n. NaOH, bis Lsg. dauernd alkal. bleibt; aus A. Nadeln, F. 88°, ll. in Aceton u. h. A., wl. in Ä. u. Bzl., unl. in W. — Monocarbäthoxyglycerincarbonat, C₇H₁₀O₆ (III, R = C₂H₅) farblose Fl., Kp. 304—306°. — Tricarbomethoxyglycerin, C₉H₁₁O₆, zähe Fl., Kp.₁₅ 152°, l. in organ. Mitteln außer PAc. — Tricarbäthoxyglycerin, C₁₂H₂₀O₆, hellgelbe, zähe Fl., Kp._{1,2} 168—169°. — Dicarbäthoxyglycerin, C₆H₁₀O₇, viscose Fl., Kp._{0,3} 162—163°. — Dicarbäthoxydiäthyltartrat, C₁₄H₂₂O₁₀; aus 10 g Weinsäurediäthylester + 11,6 g Pyridin + 16 g Chlorkohlensäureester, gelbes Öl, Kp._{0,1} 173 bis 174°, [α]_D = +14,9° (c = 3,0 in A.); werden statt Pyridin 2 g Na zur Rk. angewandt, so entsteht nur eine geringe Menge einer opt.-inakt. Verb., Kp._{0,8} 174 bis 175°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2259—64. 1924. Newcastle-upon-Tyne, HABERLAND.)

P. Billon, *Über die der allgemeinen Formel ROH(NH₂)C(CH₂OH)R₁R₂ entsprechenden primären β-Aminoalkohole*. Durch Red. des Oxims des Diäthylacetessigsäureäthylesters mittels Na + A. wurde β-Amino-α,α-diäthylbutanol (R = CH₃, R₁ = R₂ = C₂H₅) erhalten. Darst. des Oxims: 22 g NH₂OH.HCl + 42 g Na-Acetat in W. werden versetzt mit 40 g des Esters u. danach A. zugegeben, bis eine homogene Lsg. entstanden ist; es wird 30 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt u. nach Eindampfen das Oxim mit Ä. extrahiert; Kp.₁₅ 148°, aus Ä.-Lg. Krystalle, F. 54°. — Darst. des Aminoalkohols: 36 g Oxim in 600 g absol. A. werden auf einmal mit 100 g Na versetzt (heftige Rk.), es wird bis zur Auflösung des Na im Metallbade erhitzt u. dann mit W. versetzt. Im Vakuum wird A. abdest. u. das Destillat in einer mit HCl beschickten, auf -18° gekühlten Vorlage aufgefangen u. erneut dest., Rückstände beider Destst. vereinigt, mit Ä. extrahiert, Äth. Lsg. mit

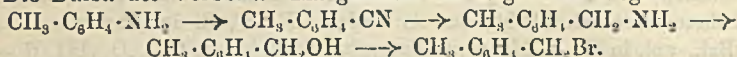
HCl behandelt; aus der salzsauren Lsg. erhaltenes Chlorhydrat wird zers., der Aminoalkohol in Ä. gel. u. dest.; bis 150° bei gewöhnlichem Druck, danach bei 22 mm. Kp.₃₂ 132°; Chlorhydrat des Aminoalkohols aus A. F. 115°; Benzoylderiv. des Chlorhydrats aus A. F. 180°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1054—56. 1924.)

HABERLAND.

John Baldwin Shoemith und Robert Henry Slater, *Polaritätswirkungen bei den isomeren ω-Bromxytolen und den isomeren Jodtoluolen*. (Vgl. SHOESMITH, HETHERINGTON u. SLATER, Journ. Chem. Soc. London 125. 1312; C. 1914. II. 1083.) Die Leichtigkeit, mit der I—III bei 60° (sd. Chlf.) hydrolysiert werden, sollte nach der Theorie der induzierten wechselnden Polarität sein: $p > o > m$, die Leichtigkeit der Red. durch HJ müßte sein: $m > o > p$. Das Experiment hat die Annahme bestätigt (Tabelle im Original). Alle Verb. sind, infolge des durch die CH₃-Gruppe ausgeübten polaren Einflusses, leichter hydrolysierbar als nicht substituiertes Benzylbromid. III wird leichter hydrolysiert als das entsprechende Jodderivat. Bei IV—VI war die Leichtigkeit der Red. $o > p > m$, da hier Halogen dem „Schlüsselatom“ eine Stelle näher liegt.



Die Annahme LOWRYS (Journ. Chem. Soc. London 123. 822; C. 1923. III. 274), daß induzierte wechselnde Polarität nur bei vollkommen konjugierten Verb. sich bemerkbar macht, wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit widerlegt; nach Ansicht der Vf. begünstigt der Benzolring die Wrkgg. der induzierten Polarität. — Die Darst. der Verb. I—III geschah auf folgendem Wege:



o-Tolunitril, Kp. 202—204°, *m*-Tolunitril, Kp. 210—212°. — *p*-Tolunitril, Kp. 215 bis 217°. — *o*-Tolylmethylamin, Kp. 200—202°. — *m*-Tolylmethylamin, Kp. 198—200°. — *p*-Tolylmethylamin, Kp. 194—196°. — *o*-Tolylcarbinol, aus A. F. 33°, Kp.₉ 112 bis 114°. — *m*-Tolylcarbinol, Kp.₁₀ 108—111°. — *p*-Tolylcarbinol, F. 60°. — *o*-*ω*-Bromxytol (I), F. 20°, Kp.₁₁ 102°. — *m*-*ω*-Bromxytol (II), Kp.₉ 97—99°. — *p*-*ω*-Bromxytol (III), F. 35,5°, Kp.₉ 100°. Die Red. wurde bei 25° mit Eg.-HJ (0,70 g HJ pro cem) ausgeführt. Als Reduktionsprodd. wurden nach 40 Stdn. isoliert: *ω*-Jod-*o*-xytol, F. 33—34°, *ω*-Jod-*p*-xytol, F. 46—47°, u. Benzyljodid aus I, III u. C₆H₅·CH₂Br; aus II wurde *m*-Xytol erhalten. — Red. von IV u. VI führte zu Toluol. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2278—83. 1924. Edinburgh, Univ.) HABERLAND.

Frederick Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XXX. *Komplexe Silicokohlenwasserstoffe* [Si(C₆H₅)₂]_n. (XXIX. vgl. PINK u. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 123. 2830; C. 1924. I. 1361.) Außer den beiden früher beschriebenen Reaktionsprodd. bei der Einw. von Na auf Diphenylsilicyldichlorid (vgl. KIPPING u. SANDS, Journ. Chem. Soc. London 119. 848; C. 1921. III. 949 u. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 123. 2590; C. 1924. I. 304) entstehen bei dieser Rk. noch zwei andere Silico-KW-stoffe der Formel [Si(C₆H₅)₂]_n. Verb. I ist sehr wenig reaktionsfähig, sie ist beständig gegen J, sd. CCl₄, sd. C₆H₅NO₂ sowie Alkalien u. Piperidin; sie kann eventuell angesehen werden als *Dodekaphenylcyclosilicohexan* [Si(C₆H₅)₂]₆ entstanden aus 1 Mol. Si(C₆H₅)₂Cl·Si(C₆H₅)₂Cl u. 1 Mol. Si(C₆H₅)₂C[Si(C₆H₅)₂]₅ — Si(C₆H₅)₂Cl oder als *Hexadekaphenylcyclosilicoctan*, entstanden aus 2 Mol. der letzten Verb. Eine Best. des Mol.-Gew. war wegen der geringen Löslichkeit von I nicht

möglich. — Der andere KW-stoff (II) konnte bisher nur als zum Teil gelatinöses Pulver erhalten werden; er ist in organ. Mitteln vollkommen unl., durch sd. CCl_4 oder J tritt keine Veränderung ein, durch Alkalien u. Piperidin wird er vollkommen zers. in *Diphenylsilicandiol* u. dessen Kondensationsprodd. nach der Gleichung: $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2$; durch HNO_3 oder KMnO_4 wird II oxydiert, mit sd. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ findet vollständige Zers. statt. Aus dem chem. Verh. vermuten Vf., daß die Verb. zwei Si^{III} -Atome enthält u. konstituiert ist nach $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot [\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n \cdot \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ oder $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot [\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n \cdot \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Trägheit von II gegenüber Jod u. halogenhaltigen Verbb. ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Si^{III} -Atome maskiert sind dadurch, daß 2 Mol. des von KIPPING u. SANDS (l. c.) beschriebene „ungesätt.“ KW-stoffs zu II sich vereinigt haben.

Versuche. Verb. $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ (I), diese Verb. wird ne en dem „ungesätt. KW-stoff“ aus dem Toluolextrakt erhalten; beide sind trennbar durch Behandeln des in Bzl. suspendierten Gemischs mit J, wodurch I ungel. bleibt; aus Bzl. mkr. sechsheitige Pyramiden u. Rhomboeder, die nach wenigen Min. an Luft undurchsichtig werden; bei 75° sind 0,6 g l. in 100 g Bzl., in sd. Toluol 0,7 g; l. auch in geschmolzenem Campher u. sd. Benzylalkohol; swl. in sd. Nitrobenzol u. CCl_4 ; 3std. Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ bei 220° führt zu keiner Umsetzung. — Verb. $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ (II) wird isoliert aus dem nach Extrahieren des Reaktionsprod. mit Toluol erhaltenen blauen unl. Rückstand (zum Teil aus Na u. NaCl bestehend), indem dieser vorsichtig mit A. + Essigsäure versetzt wird; nach Zugabe von W. wird der grau gewordene Rückstand mit sd. W. gut gewaschen u. schließlich zur Entfernung von I wiederholt 16 Stdn. lang mit sd. Benzol behandelt. Der unl. Rückstand besteht aus II; graues, etwas gelatinöses Pulver, das immer noch etwas I enthält; es empfiehlt sich daher, aus dem blauen Prod. I zunächst durch sd. Toluol zu entfernen, den mit A. u. Essigsäure behandelten Rückstand nach Waschen mit W. durch mehrwöchige Diffusion zu reinigen, das Prod. mit Aceton u. schließlich mit h. Bzl. zu waschen; die Verb. verpufft beim Erhitzen auf dem Pt-Blech; durch mehrstd. Erhitzen mit sd. W. entsteht eine schwach gelbe Lsg. u. eine geringe Menge in Aceton u. Bzl. l. Verbb.; l. ölige Prodd. entstehen auch (unter heftiger Rk.) mit HNO_3 -haltiger w. Essigsäure, diese sind l. in alkoh. KOH ohne Entw. von H_2 , aus der alkoh. Lsg. erhält man nach Eindampfen u. Ansäuern *Diphenylsilicandiol*; mit w. Nitrobenzol quillt II ohne chem. verändert zu werden auf; bei längerem Kochen hiermit geht II allmählich in Lsg.; das hieraus erhaltene dunkelbraune Öl gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH das K-Deriv. des *Diphenylsilicandiols*. Einw. von sd. wss. Piperidin + Alkali auf II führte in einem Falle zu *Tetraanhydrotetrakisdiphenylsilicandiol*, in allen anderen Fällen wurden nur die oben genannten Prodd. erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2291—97. 1924. Nottingham, Univ. Coll.)

HABERLAND.

Harold Burton und Charles Stanley Gibson, *Eine bequeme Methode zur Darstellung von Arsinsäuren aus den entsprechenden Chlorarsinen*. Tertiäre Chlorarsine werden durch *Na-p-Toluolsulfonchloramid* (= Chloramin T) zu den entsprechenden Arsinsäuren oxydiert. 1 Mol. des Chlorarsins in Aceton (20 ccm pro g Substanz) wird mit einer 10%ig. Lsg. von 2 Mol. Chloramin T in W. versetzt u. 30 Min. gekocht. Isolierung der Säuren durch Extraktion mit Na_2CO_3 -Lsg. Dar gestellt wurden: *n-Butylarsinsäure* aus *n*-Butylchlorarsin, F. 160° , l. in W. — *o-Tolylarsinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{As}$, aus W. Nadeln, F. 163 — 164° . — *Diphenylarsinsäure*, F. 169 — 170° . — *Phenarsazinsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NAs}$, aus 10-Chlor-5,10-dioxyphenarsazin; Nadeln; die von WIELAND u. REINHEIMER (LIEBIGS Ann. 423. 1; C. 1921. III. 725) durch Umkrystallisieren der Säure aus Eg. erhaltenen Krystalle sind wahrscheinlich das Acetat der Verb.; Chlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NClAs}$, aus A. Nadeln, F. 200 — 205° (Zers.); Nitrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}$, aus Gemisch von h. verd. HNO_3 + A.

hellgelbe Nadeln ohne bestimmten F.; Sulfat, $C_{24}H_{22}O_8N_2SA_2$, aus A. + Bzl. Prismen, F. 138—140° (Zers.). *N-Acetylphenarsazinsäure*, $C_{11}H_{12}O_3NA_3$, aus der folgenden Verb. dargestellt; aus wss. A. flache Prismen mit $2H_2O$, F. 244—245° (Zers.), unl. in W. — *10-Chlor-5-acetyl-5,10-dihydrophenarsazin*, $C_{14}H_{11}ONClA_3$, aus der acetylfreien Verb. in Bzl. + CH_3COCl durch 4std. Kochen; aus Bzl. Nadeln, F. 229—230°. — *N-Propionylphenarsazinsäure*, $C_{15}H_{14}O_3NA_3$, aus nachgenannter Verb. dargestellt; F. 232° (Zers.), unl. in W. u. A. — *10-Chlor-5-propionyl-5,10-dihydrophenarsazin*, $C_{15}H_{13}ONClA_3$, aus der propionylfreien Verb. durch 10std. Kochen mit Propionanhydrid in Xylol + wenig Pyridin; aus Bzl.-Pae. Tafeln, F. 135 bis 136°. — *N-Benzoylphenarsazinsäure*, $C_{10}H_9O_3NA_3$, aus der nächsten Verb. dargestellt; Prismen, F. 250° (Zers.). — *10-Chlor-5-benzoyl-5,10-dihydrophenarsazin*, $C_{10}H_9ONClA_3$, aus Bzl. F. 180—181°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2275—78. 1924. London, Guys Hospital.)

HABERLAND.

C. M. Keyworth, *Arylaminsalze einiger Sulfonsäuren der Benzolreihe*. I. *Benzolmonosulfonsäure*. (Vgl. FORSTER u. KEYWORTH, Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 299; C. 1924. II. 2582.) Nachstehende Salze der Benzolsulfonsäure wurden aus dem Ba- oder Ca-Salz + Arylamin + HCl dargestellt (FF. korr.): *Anilinsalz*, aus h. W. Nadeln, F. 240°; 11,3/100 bei 19° (= 100 Gewichtsteile gesätt. Lsg. enthalten 11,3 g Salz). — *o-Toluidinsalz*, aus A. weiße Nadeln, F. 176°, 20/100 bei 19°. — *m-Toluidinsalz*, Nadeln oder Prismen, F. 173°; 9,1/100 bei 18°. — *p-Toluidinsalz*, weiße Nadeln, F. 205°; 7,4/100 bei 16°. — α -*Naphthylaminsalz*, weiße Nadeln, F. 234°; 0,77/100 bei 14°, ll. in h. W. — β -*Naphthylaminsalz*, weiße Tafeln, F. 248°; 0,59/100 bei 14°, weniger l. in h. W. als voriges. — *p-Nitro-o-toluidinsalz*, hellgelbe Nadeln, F. 222°; 1,84/100 bei 15°. — *m-Nitroanilinsalz*, gelbe Tafeln, F. 236° (Zers.); 3,85/100 bei 15°. — *m-Xylidinsalz* aus A. F. 233°; 1,46/100 bei 15°. — *Benzidinsalz*, F. über 330°; 0,59/100 bei 16°. — *o-Tolidinsalz*, grauweiße Tafeln, F. 310°; 1,45/100 bei 15°, ll. in h. W. — *Dianisidinsalz*, graue Nadeln, F. 277°; 2,11/100 bei 18°. — *m-Phenylendiaminsalz* graue Prismen, F. über 320°; 19/100 bei 17°. — *p-Phenylendiaminsalz*, Tafeln, F. über 320°; 2,57/100 bei 10°. — *p-Chloranilinsalz* weiße Tafeln, F. 235°; 2,51/100 bei 20°. — *o-Chloranilinsalz*, F. 204°, leichter l. als voriges. — *ps-Cumidinsalz*, aus W. oder A. weiße Nadeln, F. 217°; 2,03/100 bei 16°. — *p-Avisidinsalz*, weiße Nadeln, F. 182°; 12,8/100 bei 16°. — *p-Phenetidinsalz*, Nadeln, F. 171°; 21/100 bei 17°, sehr ll. in h. W. — N-substituierte Arylamine bilden nur schwierig Salze. Mit m-Nitro-p-toluidin u. β -Aminoanthrachinon wurden keine Salze gebildet. Bas. Salze aus Diaminen konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 341—42. 1924. Liverpool, Univ.)

HABERLAND.

Fr. Fichter und Ernst Stocker, *Über die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosäure, Toluol-o-sulfosäure und Benzol-p-disulfosäure und die dabei auftretenden Persäuren*. Kurzes Ref. nach Trans. Amer. Electr. Soc. vgl. C. 1924. II. 631. Nachzutragen ist folgendes: bei der Elektrolyse von Benzolsulfosäure erhält man mit Diaphragma *Fumarsäure*, ohne Diaphragma ein Gemisch von *Fumar-* u. *Bernsteinsäure*. — Die Isolierung von *Brenzcatechinsulfosäure* erfolgt, nachdem Chinon u. zweibas. Fettsäuren mit Ä. extrahiert worden sind, durch Neutralisation der wss. Lsg. mit $BaCO_3$ (bis Kongopapier nicht mehr gebläut, Lackmus aber noch gerötet wird); das Filtrat hiervon wird mit bas. Pb-Acetat versetzt, wodurch bas. Pb-Salz der Brenzcatechinsulfosäure, $C_8H_4O_5SPb_2$, ausfällt; hieraus die freie Säure; Ba-Salz, $(C_8H_4O_5S)_2Ba$, braune Krusten; gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung, die durch Na_2CO_3 rot wird. Durch Methylieren der freien Säure erhält man *Veratrolsulfosäure*; K-Salz, $C_8H_4O_5SK$. — Daß bei der Einw. von konz. H_2O_2 auf Benzolsulfosäureanhydrid vorübergehend *Benzolsulfopersäure* entsteht, ergibt sich daraus, daß die verd. Lsg. aus KBr-Lsg. Br frei macht. Eine Mischung von Benzolsulfosäure-

Temp. (78°) gearbeitet, so wird (A) in Äthylendisulfid gespalten, es entsteht Verb. $3(C_2H_5S_2)Au_3Cl_2$. — Verbb. mit 5-wertigem Au (VII u. VIII) werden erhalten aus Triäthyltrisulfid + $AuCl_3$. Verb. IX entsteht aus Natriumdithioäthylenglykol + $AuCl_3$ in Acetonlsg.; in äth. Lsg. reagiert das Dinatriumsalz nach untenstehender Gleichung.

Versuche. Verb. $C_4H_{10}S_2Au_3Cl_4$ (I bzw. II), die mit überschüssigem $AuCl_3$ entstehende gelbe zähe M. krystallisiert beim Reiben; wird am Licht infolge Abscheidung von Au langsam dunkler. — Verb. $(C_2H_5)_2S_2, Au_3Cl_3$ (III), durch Extrahieren der bei Darst. von I erhaltenen zähen M. mit Ä.; weißes Pulver. — Verb. $C_8H_{10}S_8Au_3Cl$ (X), Darst. durch 3–4-std. Kochen; hellbraun. — Verb. $C_4H_5S_4Au_3Cl$ (IV), braun. — Verb. $C_2H_5OS_8Au_3Cl_1$ (V + $[C_2H_5]_2O$), aus Ä. + Ä., röthliches Pu.ver. — Verb. $C_2H_5S_{12}, Au_3Cl_3 = 6[(C_2H_5)_2S_2], Au_3Cl_3$, aus 0,1940 g Benzal-diäthyltrisulfid in 5 cem Ä. + 2 cem alkoh. $AuCl_3$ -Lsg. (1 cem = 0,0510 g Au) bei 55°; die Verb. entsteht auch bei tieferen Temp. als 55° u. wechselnder Konz. der Komponenten. — Verb. $5[(C_2H_5)_2S_2], Au_3Cl_3, 1\frac{1}{2} C_2H_5O$ (VI), aus 0,2474 g Trisulfid in 5 cem Ä. (Eiswasserkühlung) + überschüssiges $AuCl_3$ in Ä.; braunes Pulver. — Verb. $4[(C_2H_5)_2S_2], Au_3Cl_3, \frac{1}{2} C_2H_5O$, erhalten durch Mischen der Komponenten in unbestimmtem Verhältnis. — Verb. $4[(C_2H_5)_2S_2], Au_3Cl_3, 0,13$ g Trisulfid in 3 cem Ä. auf 72° erhitzt u. mit 10 cem alkoh. $AuCl_3$ (1 cem = 0,0155 g Au) versetzt. — Verb. $3[(C_2H_5)_2S_2], Au_3Cl_3, C_2H_5OH$, aus 0,4991 g Trisulfid in Ä. durch Zutropfen von 1 cem alkoh. $AuCl_3$ (= 0,0623 g Au; purpurfarben, u. Mk. braun u. schwammig. — Verb. $3[(C_2H_5)_2S_2], Au_3Cl_3, C_2H_5OH$, aus 0,3582 g Trisulfid in 25 cem Ä. bei 60° + überschüssiges a.koh. $AuCl_3$. — Dinatriumdithioäthylenglykol, $C_2H_5S_2Na_2$, aus äth. Lsg. des Glykols + fein verteiltem Na; krystallin. Pulver. — Verb. $C_{10}H_{20}S_{10}Au_3$ (IX), Darst. in der Wärme. — Verb. $(C_2H_5S_2)_2, 2AuCl_3$ (VII), durch Mischen alkoh. Lsgg. der Komponenten; orangefarben; aus dem Filtrat durch Eindampfen Verb. $C_4H_5S_8AuCl_3$ (VIII), weiße Krystalle. (Quaterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 63–73. 1924. Calcutta, Univ.)

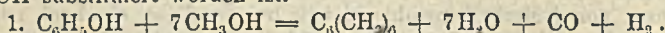
HABERLAND.

R. F. Hunter, Mitteilung über die Darstellung von Ditolylthioharnstoffen und Tolyli-cyanaten. Vf. weist darauf hin, daß bei der Darst. genannter Verbb. unangenehm riechende von Zwischen- oder Nebenprodd. stammende Dämpfe auftraten, die nachteilige physiolog. Eigenschaften besaßen. Die Vergiftung bleibt mehrere Tage bestehen; Vf. führt sie zum Teil auf CS_2 -Dämpfe zurück. Auch bei der Darst. von 1-Methylbenzothiazol tritt bei der Dest. ein hoch sd. Prod. mit giftigen Eigenschaften auf. (Chem. News 129. 344–45. 1924. Highbury New Park. Chem. Lab.)

HABERLAND.

E. Briner, W. Plüss und H. Paillard, Untersuchungen über die katalytische Dehydratation von Phenol-Alkohol-Systemen. (Vgl. BRINER, FERRERO u. DE LUSEBNA, Helv. chim. Acta 7. 282; C. 1924. I. 2693.) Die l. c. angegebene B. einer unbekanntenen Verb. durch Überleiten von $C_6H_5OH \cdot CH_3OH$ -Dämpfen über erhitztes Al_2O_3 wurde erneut nachgeprüft u. gefunden, daß genannte Verb. Hexamethylbenzol, $C_{12}H_{18}$ (I), ist; seine Isolierung kann, da es in k. Ä. u. CH_3OH wl. ist, leicht erfolgen; durch Sublimation erhält man es als weiße Nadeln, F. 163,5–164°. Im weiteren Verlauf der Unters. hat sich herausgestellt, daß I auch stets gebildet wird, wenn statt C_6H_5OH Di- oder Trioxybenzole angewandt werden. Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen ist folgendes hervorzuheben: Überleiten von C_6H_5OH allein über auf 416° erhitztes Al_2O_3 führt zur B. von sehr wenig Phenyläther, die Hauptmenge C_6H_5OH wird unverändert zurückgewonnen; wird ThO_2 statt Al_2O_3 benutzt, so wird die Ausbeute an $(C_6H_5)_2O$ nur mäßig erhöht. — CH_3OH allein wird durch Al_2O_3 bei 408° leicht dehydratisiert, es werden 40% Methyläther erhalten. Das Gemisch $C_6H_5OH \cdot CH_3OH$ wurde eingehender untersucht, wobei ein großer Unterschied in der Wirkungsweise von Al_2O_3 u. ThO_2 hervortrat; mit

ersterem wurde I neben unverändertem C_6H_5OH u. CH_3OH sowie $(CH_3)_2O$ erhalten; ThO_2 als Katalysator lieferte nur fl. Reaktionsprodd., unter denen *Anisol* identifiziert wurde. Wird statt in CO_2 - in N_2 -Atmosphäre gearbeitet, so werden dieselben Ergebnisse erhalten. Bzgl. der gebildeten Menge I (mit Al_2O_3 als Katalysator) ergab sich, daß um so mehr gebildet wird, je größer der Überschuß von CH_3OH über C_6H_5OH ist; es werden 49,3% I erhalten, wenn Gewicht von $C_6H_5OH : CH_3OH = 1 : 8$ ist, bei gleichen Teilen entstehen nur 15% I. Als optimale Temp. wurden 410 bis 440° festgestellt, oberhalb 450° tritt Harzb. ein. Aus *o-Kresol* (16,3 g) + 126,7 g CH_3OH wurden — wie die folgenden Verss. stets mit Al_2O_3 — bei 403° erhalten: 24,7% I, aus *m-Kresol* 3,6% I, aus *p-Kresol* 23,3% I; aus 15,2 g *1,4,5-Xylenol* + 78,1 g CH_3OH bei 412° 54% I, aus 5,2 g *1,3,5-Xylenol* + 45,9 g CH_3OH 55,6% I. Mit *Resorcin-CH_3OH* wurden bei 451° 43% I erhalten; bei *Pyrogallol* waren dagegen die Ausbeuten sehr gering, da durch die hohe Temp. Zers. des Pyrogallols eintrat. — Um Klarheit über die bei der Rk. etwa entstehenden Gase zu erhalten, wurde zunächst das Verb. von CH_3OH gegenüber Al_2O_3 untersucht; es ergab sich, daß hierbei nicht nur Dehydratisierung, sondern auch eine Dehydrierung stattfindet; letztere ist bei 358° wenig ausgesprochen, wird jedoch bei 425° kräftig, so daß die Hälfte des CH_3OH in CO u. H_2 gespalten wird; diese Gase können durch Zerfall von $HCHO$ entstanden sein, der, wie besondere Verss. ergeben haben, bei dieser Temp. nicht mehr beständig ist. C_6H_5OH bildet durch Einw. von Al_2O_3 bei 410—420° keine Gase, es tritt nur geringe Dehydratation ein. Daß der bei Zers. von CH_3OH gebildete H_2 in $C_6H_5OH-CH_3OH$ -Gemischen auf die OH-Gruppe des Phenols reduzierend wirkt, ergibt sich daraus, daß aus einem solchen System weniger H_2 entwickelt wird, als wenn nur CH_3OH allein anwesend ist. Auf Grund der experimentellen Befunde stellen Vff. für den Gesamtverlauf der Rk. Gleichung 1. auf. Die B. von I wird auf Grund thermochem. Bedingungen begünstigt; Vff. haben berechnet, daß pro 1 Mol. C_6H_5OH u. 2—7 Mol. CH_3OH folgende Wärmemengen frei werden: 8,7; 19,2; 26,4; 49,3; 57,0 u. 60,7 Cal. Vollkommen läßt sich die bevorzugte B. von I jedoch nicht energet. erklären, denn 1 Mol. C_6H_6 + 6 Mol. CH_3OH würden 63,4 Cal. entwickeln, die B. von I findet in diesem Falle aber nicht statt. Die günstigeren Ergebnisse mit C_6H_5OH geben ein weiteres Beispiel für die erhöhte Reaktionsfähigkeit eines Benzolkerns, in dem H durch OH substituiert worden ist.



Es wurden ferner Gemische von β -*Naphthol* + CH_3OH bei Temp. bis 446° mit Al_2O_3 behandelt u. analoge Ergebnisse erzielt wie mit $C_6H_5OH-CH_3OH$ -Gemischen. Das hierbei entstehende Reaktionsprod. hat sich als ein noch unbekanntes *Tetramethylnaphthalin*, $C_{11}H_{16}$, erwiesen; es wurde bei 13 mm oberhalb 136° als gelbes Öl erhalten, nach Abkühlen auf -15° aus A. weiße Nadeln, F. 104—105°; Pikrat aus A. orangefrote Nadeln, F. 184—185°; die unterhalb Kp_{13} 136° übergehenden Anteile scheinen ein Gemisch verschieden methylierter Naphthalinderivv. zu sein. — Gemische von $C_6H_5OH-C_6H_5OH$ gaben bei 400—435° keine äthylierten Benzolhomologen; zu erklären ist dies daraus, daß C_2H_5OH bei diesen Temp. in \bar{A} . u. C_2H_4 zerfällt u. kein H_2 wie bei CH_3OH entsteht, der die OH-Gruppe in C_6H_5OH red. könnte. Die Reaktionsprodd. bestanden in diesem Falle anscheinend aus Phenetherderivv. (Helv. chim. Acta 7. 1046—56. 1924. Genf, Univ.) HABERLAND.

Gaetano Charrier und Alessandro Beretta, *Einwirkung des Nitrosobenzols auf o-Nitroanilin*. Im Gegensatz zu m- u. p-Nitroanilin, die mit Nitrosobenzol in Nitroazobenzol übergehen, bildet *o-Nitroanilin* mit Nitrosobenzol das *o-Nitro-p'-nitrosodiphenylamin*, dem Vff. wegen seiner intensiven Farbe u. seiner Löslichkeit in Alkalien die chinoide Form *o-Nitrophenylimino-p-benzochinonoxim* zuschreiben. Durch Oxydationsmittel wird das Di- u. Trinitroderiv. dargestellt. Das auch auf

anderem Wege synthet. dargestellte Nitrosoderiv. erwies sich als mit dem ersten ident.

Versuche: *o*-Nitro-*p*'-nitrosodiphenylamin, $C_{12}H_9O_3N_3$ (I), granatrote Nadeln aus A., F. 175°, in Alkalien mit intensiv orangeroter Farbe l. — *o,p*'-Dinitrodiphenylamin, $C_{12}H_9O_2N_3$, aus vorigem u. H_2O_2 , orangerote Nadeln aus A., F. 217°. — *o,p,p*'-Trinitrodiphenylamin, $C_{12}H_6O_6N_4$, aus dem Nitrosoderiv. u. HNO_3 , citronengelbe prism. Nadeln aus Essigsäure, F. 186—187°. — *o*-Nitrodiphenylnitrosamin, aus *o*-Nitrodiphenylamin u. HNO_3 , F. 99—100°, gibt in äth. Lsg. durch Einw. von gasförmiger HCl Umlagerung zu I. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 170—73. 1924. Pavia, Univ.)

ZANDER.

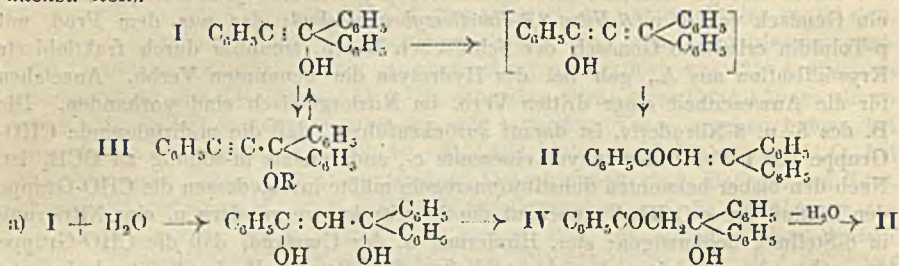
William Henry Perkin jun., Robert Robinson und Francis Wilbert Stoyale, Nitrierung von 2,3-Dimethoxybenzaldehyd. (Vgl. PERKIN, ROBERTS u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 105. 2389; C. 1915. I. 10.) Das durch Nitrierung von *o*-Veratrumaldehyd erhaltene Mononitroderiv. ist, wie sich jetzt herausgestellt hat, ein Gemisch von 6- u. 5-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd; aus dem Prod. mit *p*-Toluidin erhaltene Gemisch der Schiffschen Basen, trennbar durch fraktionierte Krystallisation aus A., gab bei der Hydrolyse die genannten Verb. Anzeichen für die Anwesenheit einer dritten Verb. im Nitriergemisch sind vorhanden. Die B. des 5- u. 6-Nitroderiv. ist darauf zurückzuführen, daß die *m*-dirigierende CHO-Gruppe des *o*-Veratrumaldehyds einerseits *o*-, andererseits *m*-ständig zu OCH_3 ist. Nach den bisher bekannten Substitutionsregeln müßte infolgedessen die CHO-Gruppe den Einfluß der *o*- OCH_3 -Gruppe auf die Substitution vermindern u. eine Nitrierung in 6-Stellung begünstigen; ster. Hinderung u. der Umstand, daß die CHO-Gruppe nur schwach *m*-dirigierend wirkt, schließen die alleinige B. des 6-Nitroderiv. aus.

Versuche. Das nach der l. c. angegebenen Methode aus *o*-Veratrumaldehyd erhaltene Nitroprod. wird 10 Min. mit *p*-Toluidin auf dem Wasserbad erhitzt, nach Zugabe von A. wird bis zur vollständigen Lsg. erhitzt. Beim Abkühlen fällt zuerst aus: 5-Nitro-2,3-dimethoxybenzyliden-*p*-toluidin, $C_{16}H_{17}O_2N_2$, Nadeln, F. 143°; danach: 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzyliden-*p*-toluidin, aus A. rhomb. Tafeln, F. 104°. — 5 Nitro-2,3-dimethoxybenzylidenanilin, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, B. u. Isolierung wie Toluidinderiv.; aus A. Nadeln, F. 122°; Chlorhydrat wird gegen 180° rot, F. 200°; außerdem entsteht: 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzylidenanilin, Nadeln, F. 84°, Chlorhydrat F. 156° (Zers.). — 5-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd, $C_9H_9O_5N$, aus Bzl.-PAe. Nadeln, F. 115° liefert mit Aceton u. NaOH kein Indigotinderiv. — Dimethylacetal, $C_{11}H_{15}O_6N$, aus CH_3OH Prismen, F. 89°. — Phenylhydrazon aus A. hellrote hexagonale Tafeln, F. 179°. — Semicarbazon aus A. Nadeln, F. 210°. — Oxim aus A. Nadeln, F. 155°. — 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd, $C_9H_9O_5N$, aus Bzl.-Lg. Nadeln, F. 110°, mit Aceton + NaOH entsteht ein Tetramethoxyindigotinderiv. — Dimethylacetal aus CH_3OH Würfel, an Luft u. Licht bald grün werdend, F. 72°. — Phenylhydrazon aus A. orangebraune Prismen, F. 133°. — Semicarbazon aus A. Nadeln, F. 227—228°. — Oxim ebenso, F. 130°. — 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure, aus W. flache Prismen, F. 183°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2355—58. 1924. Oxford u. Manchester. Univ.)

HABERLAND.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und Harold Blatt, Über das Phenyläthinyldiphenylcarbinol. Ather. II. (I. vgl. MOUREU, DUFRAISSE u. MACKALL, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 934; C. 1923. III. 1611.) Das l. c. beschriebene durch Einw. von CH_3OH u. H_2SO_4 auf Phenyläthinyldiphenylcarbinol (I) erhaltene weiße Prod. (F. 124—125°) ist der Methyläther des Carbinols (III; $R = CH_3$). Bei längerer Einw. von $CH_3OH + H_2SO_4$ wird auch in diesem Falle β -Phenylbenzalacetophenon (II) erhalten. Diese Beobachtung ließ Vff. vermuten, daß es möglich sein müßte, bei Einw. von A. + H_2SO_4 (vgl. l. c.) nicht nur II zu erhalten, sondern auch den Äthyläther (III; $R = C_2H_5$); wurde der Vers. unterbrochen, kurz nachdem A.

+ H₂SO₄ zu I zugegeben worden war, so wurde dieser Äther tatsächlich erhalten; analog konnte der *Propyläther* dargestellt werden. Alle drei Äther gehen unter Einw. von Säure in II über. Bei der Umsetzung von I mit Alkoholen u. H₂SO₄ müssen demnach zwei Rkk. nebeneinander laufen: die irreversible B. von II u. die reversible Rk. der B. von III. Die letztere Rk. muß, da die Äther zuerst auftreten, die schnellere sein. Die Isomerisation von I zu II erklären Vff. so, daß eine Wanderung der OH-Gruppe stattfindet u. danach Tautomerisierung eintritt. Es wäre auch denkbar, daß die Isomerisation nach Schema a) erfolgt; obgleich β,β -Diphenyl- β -oxypropioiphenon (IV) an sich unter den vorliegenden Bedingungen kein II liefert (vgl. SMEDLEY, Journ. Chem. Soc. London 97. 1494 [1910]) ist es möglich, daß es in statu nascendi reaktionsfähiger ist u. leicht in II übergehen kann. Daß die Isomerisation von I zu II unter gelinder Energiezufuhr schon eintritt, ergibt sich daraus, daß I einen großen Energieüberschuß über II hat (vgl. nachst. Ref.).



Versuche. *Phenyläthindiphenylcarbinol*, aus Lg. F. 81–82°. — *Methyläther des Carbinols*, C₂₂H₁₈O (III; R = CH₃), Darst. aus dem Chlorwasserstoffester (vgl. l. c.) + CH₃ONa, aus I + CH₃J in Ggw. von KOH, aus 14 g I + 140 cem CH₂OH + 14 cem H₂SO₄ (66 Bé.) durch 2–3 Min. langes Kochen u. schließlich aus dem Äthyl- oder Propyläther mittels CH₂OH + H₂SO₄; aus A. F. 123,5–124°, unl. in CH₂OH u. Lg., l. in Ä., Bzl. u. Chlf.; absorbiert bei gewöhnlicher Temp. kein Br, KMnO₄ wird nicht entfärbt, mit C₂H₅MgBr keine Gasentw. — *Äthyläther des Carbinols*, C₂₂H₂₀O (III, R = C₂H₅), Darst. nach den drei erstgenannten Methoden; am besten nach folgendem Verf.: 7 g I in 70 cem absol. A. + 7 cem H₂SO₄ (66 Bé.) werden nach 5 Min. mit 250 cem W. + 100 cem Ä. durchgeschüttelt u. die äth. Lsg. weiter verarbeitet; aus A. vorsichtig umkrystallisiert (um ölige Abscheidung zu verhindern) weiße Krystalle, F. 51–52°, l. in üblichen organ. Mitteln. — *Propyläther des Carbinols*, C₃H₂₂O (III; R = C₃H₇), Kp.₃ 198°, F. 42 bis 43°, l. in organ. Mitteln; Löslichkeit der drei Äther in CH₂OH, Ä., C₂H₅OH u. PAc. vgl. Tabelle im Original. — β -Phenylbenzalacetophenon (II), aus den drei Äthern mittels der entsprechenden Alkohole + H₂SO₄ durch längeres Stehen; (III; R = CH₃, 10 Tage, R = C₂H₅, 1 1/4 Stde., R = C₃H₇, 1 1/2 Stde.); gelb, F. 87 bis 88°. Einw. von Essigsäure + H₂SO₄ auf den Methyläther gibt zuerst orangefelbe, dann grüne Färbung, es entsteht ebenfalls II. Auch durch HBr läßt sich der Methyläther in II überführen. In beiden letzten Fällen findet zuerst Entmethylierung u. dann Isomerisation statt. Gegen sd. Alkalien sind die drei Äther beständig. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1412–24. 1924.) HABERLAND.

Philippe Landrieu und Harold Blatt, *Thermochemische Untersuchung des Diphenylphenyläthindiphenylcarbinols und seiner Derivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Es bedeuten nachstehend: Q = Verbrennungswärme pro g, C_v = molekulare Bildungswärme bei konstantem Vol.; C_p bei konstantem Druck, B.W. = Bildungswärme. *Diphenylphenyläthindiphenylcarbinol* (I des vorst. Ref.). Q = 9047 cal., C_v = 2571 Cal., C_p = 2569 Cal., B.W. = –37 Cal. — β -Phenylbenzalacetophenon (II), Q = 8952 cal.,

$C_v = 2544$ Cal., $C_p = 2542$ Cal., $B.W. = -10$ Cal. — *Methyläther des Carbinols* (III; $R = CH_3$), $Q = 9181$ cal., $C_v = 2737$ Cal., $C_p = 2735$ Cal., $B.W. = -39$ Cal. — *Athyläther des Carbinols*, $Q = 9255$ cal., $C_v = 2889$ Cal.; $C_p = 2887$ Cal., $B.W. = -28$ Cal. — *Propyläther des Carbinols*, $Q = 9335$ cal., $C_v = 3045$ Cal., $C_p = 3042$ Cal., $B.W. = -20$ Cal. — β, β -*Diphenyl- β -oxypropiofenon* (IV), $Q = 8994$ cal., $C_v = 2536$ Cal., $C_p = 2534$ Cal., $B.W. = +67$ Cal. — *Benzophenon*, $Q = 8536$ cal., $C_v = 1554$ Cal., $C_p = 1553$ Cal., $B.W. = +18$ Cal. Die Auswertung dieser thermochem. Daten bestätigt die Konst. der in vorst. Ref. genannten Verbb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1424—36. 1924. Paris, Collège de France.)

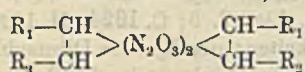
HABERLAND.

A. Uspenski, *Über das spezifische Gewicht der einen Trimethylenring enthaltenden Kohlenwasserstoffe und über einige andere physikalische Konstanten alicyclischer Verbindungen*. An den vom Vf. dargestellten Dibromiden des Cyclohexans u. seiner Homologen (vgl. Arb. Inst. f. chem.-reine Reagenzien, Lief. 2. 5; C. 1924. II. 1582) u. an Dibrombutanen bemerkte Vf. zwei Gesetzmäßigkeiten: der K_p der Dibromide steigt mit der relativen Entfernung beider Br-Atome; die D . nimmt in der Reihenfolge $1,2- > 1,4- > 1,3$ -Dibromid ab. Die aus Dibromcyclohexanen dargestellten bicycl. KW-stoffe mit einem Trimethylenring sind spezif. schwerer als isomere ungesätt. KW-stoffe, wie auch übrige Trimethylen-deriv. schwerer sind als isomere Olefine. Eine Doppelbindung als einen „Dimethylenring“ auffassend, verallgemeinert Vf. die vorangehende Beobachtung dahin, daß die D . von isomeren KW-stoffen mit Vergrößerung des Ringes Hand in Hand geht. Verbindet man, unter Entfernung von 2 H, den Kohlenstoff $1 \text{ H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{H}$ mit dem Kohlenstoff 2 bzw. 3 u. s. f., so erhält man immer spezif. schwerere Verbb. (Transact. Inst. Pure Chem. Reagents 1924 Nr. 3. 5—17. [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

Alfred Schaarschmidt, *Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd*. Gesätt. Paraffin-KW-stoffe sind außerordentlich widerstandsfähig gegen N_2O_4 , in der Kälte werden sie erst bei wochenlangem Stehen in nennenswerten Mengen angegriffen unter Oxydation. Die Angreifbarkeit ist offenbar bei den geraden Ketten am schwächsten u. nimmt bei den ungeraden zu, sie steigt in der Reihenfolge: Normalbenzin < Schwerbenzin < fl. Paraffin. Es bilden sich *Fettsäuren*, aus diesen weiter *Oxalsäure* u. CO_2 , u. nur wenig stickoxydhaltige Prodd. Für die Verss. wurde reines u. techn. N_2O_4 verwandt. — In *Normal-* bzw. *Schwerbenzin* trat bei gewöhnlicher Temp. sofort Lsg. ein. Bei Abbruch der Verss. hatten sich zwei Schichten gebildet, eine rotbraune u. eine olivfarbene; die ausgeschiedenen Kristalle bestanden aus Oxalsäure. Die Dest.-Prodd. bestanden aus unverändertem Bzn. u. sauren Anteilen, der Rückstand (von mentholartigem Geruch) erlitt bei 100° Zers. unter B. weißer Nebel u. Spuren nitroser Gase. HCN konnte nachgewiesen werden. — Mit *fl. Paraffin* trat trotz heftigen Schüttelns keine Mischung ein. Die neutralen Prodd. waren dickfl. braune Öle, die sich beim Erhitzen teilweise zers.; die sauren Prodd., zähe, rotbraune MM., die nach Fettsäuren rochen, zers. sich bei 80° unter B. nitroser Gase; mit Alkohol u. H_2SO_4 gaben sie beim Erwärmen Ester; N-Gehalt betrug $3,6\%$. Oxalsäure weniger gebildet als bei Bzn. — Die Einw. von N_2O_4 auf Bzn. beim Erhitzen, die Vf. zur Aufklärung der Explosion in Bodio untersuchte (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 565; C. 1924. I. 1079), führte sehr rasch zur Explosion (unter Druck im geschlossenen App.). Durch die benutzte Vorr. war es möglich, Druck u. Temp. beim Erwärmen abzulesen, sowie die Substanz selbst (Färbung) zu beobachten. Bzn. u. N_2O_4 wurden im Gewichtsverhältnis 1 : 3 eingefüllt. Bei $25-30^\circ$ fing die Fl. an zu sieden, die Farbe ging über braungelb in dunkeloliv über. Einige Min. vor dem Zertrümmern des Rohres stieg der Druck stark an, gleichzeitig braunschwarze Färbung der M. Die Temp. bei der das

Rohr platzte, schwankte zwischen 91 u. 150°, die Dauer des Erhitzens bis zum Platzen betrug 28—110 Min., die Dauer der Drucksteigerung von 5—100 at 6° bis 13 Min. Aus den Verss. ist zu ersehen, daß es sich auch bei höheren Temp. lediglich um eine stufenweise Red. des N₂O₄ handelt. Es bildet zunächst N₂O₃, daraus weitere Red.-Prodd. bis zum N herunter, bei B. der letzteren starke Drucksteigerung. Selbsterwärmung trat bei den Rkk. nicht ein, da sie durch Abkühlen unterbrochen oder verlangsamt, durch Wiedererhitzen beschleunigt werden konnten. Die Behauptungen BERLS (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 37. 164; C. 1924. I. 2485) sind demnach unzutreffend.

Ungesätt. aliph. KW-stoffe bilden mit N₂O₄ unmittelbar stickstoffhaltige Prodd., die sich zum Teil schon bei gewöhnlicher Temp. zers. u. explosible Eigenschaften besitzen. Vf. unterscheidet a) isomere Nitrosate O₂N—CHR—CHR—NO₂, ONO—CHR—CHR—ONO, ON—CHR—CHR—ONO₂, O₂N—CHR—CHR—ONO,



b) Pseudonitrosite, von nebenst. Formulierung u. c) Polymerisationsprodd. Die Zersetzlichkeit der Additionsprodd. ist um so größer, je tiefer die

Temp. bei der Addition gehalten wurde (vgl. die Tiefkühler in Bodio). — Amylen bildet mit N₂O₄ klebrige, grünlichgefärbte Krystalle, bei der Zers. Entw. nitrosier Gase, gehen nach längerem Erhitzen in ein hellgrünes Öl über. — Cyclohexen bildet bei tiefer Temp. mit N₂O₄ ein dunkelgrünes, von farblosen Krystallen durchsetztes Öl, bei den übrigen Verss. nur das Öl, das ständig Gas entwickelt. Nach der Zers. verbleibt ein gelbbraunes Öl, aus dem sich Krystalle abscheiden. Die auftretenden Rkk. sind sehr kompliziert u. weitgehend von den Einflüssen der Temp. abhängig. Die bei der Zers. entwickelten Gasmengen (unter 0° farbloses Gas, über 0° Gemisch von Stickoxyden) sind sehr beträchtlich u. können enorme Drucke erzeugen. Über das Verh. der arom. KW-stoffe gegen N₂O₄, vgl. S. 362 u. SCHAARSCHEMIDT u. SMOLLA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 32; C. 1924. I. 759. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 933—38. 1924. Berlin, Techn. Hochsch.) ZANDER.

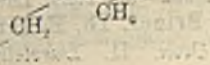
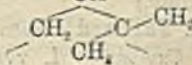
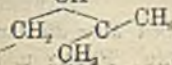
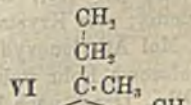
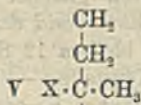
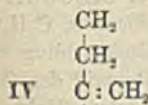
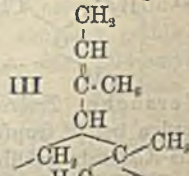
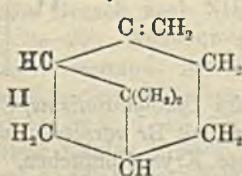
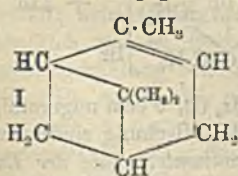
Albert Thomas Fuller und Joseph Kenyon, Spaltung von α -Terpineol. Die Spaltung von *d,l*- α -Terpineol gelang, indem der saure Phthalsäureester mittels Brucin oder Strychnin in den *l*-Brucin- bzw. *l*-Strychnin-*l*-ester übergeführt wurde. Die Mutterlauge aus diesen Verb. gab auf Zusatz von Morphin oder Cinchonidin die *l*-Morphin- bzw. *l*-Cinchonidin-*d*-ester; aus diesen Salzen wurden die *l*- u. *d*-Ester u. aus diesen die opt.-akt. α -Terpineole erhalten. Die Rotationsdispersion in A., Bzl., Cyclohexan, Chlf., CS₂ u. Ä. (in 4—5%ig. Lsg. bestimmt) scheint einfach zu sein, denn die Kurve 1/ α über λ^2 gab eine gerade Linie. Die Rotation ist bei fast allen genannten Lösungsm. nahezu dieselbe; Bzl. bewirkt geringe Exaltation, während in CS₂ die $[\alpha]$ -Werte um 30% höher sind. Es wurde auch versucht, *d,l*- α -Terpineol durch Überführung in den sauren *d*-Camphersäureester u. fraktionierte Krystallisation des *d*- α -Phenyläthylaminsalzes zu spalten, der Vers. gelang jedoch nicht. — Der saure Phthalsäure- α -terpinylester gab bei der Wasserdampfdest. in Ggw. von NaOH unter teilweiser Hydrolyse u. Dehydratation *d*- α -Terpineol u. *d*-Limonen. — Die aliph. Ester des *l*-Terpineols wurden dargestellt, indem mittels C₂H₅MgCl das Terpeneol in die Verb. C₁₀H₁₇OMgCl übergeführt wurde, die durch Einw. des entsprechenden Säureanhydrids in den Ester überging; die Ester drehen in demselben Sinne wie das Ausgangsterpineol; die physikal. Konstanten ändern sich wie in homologen Reihen üblich.

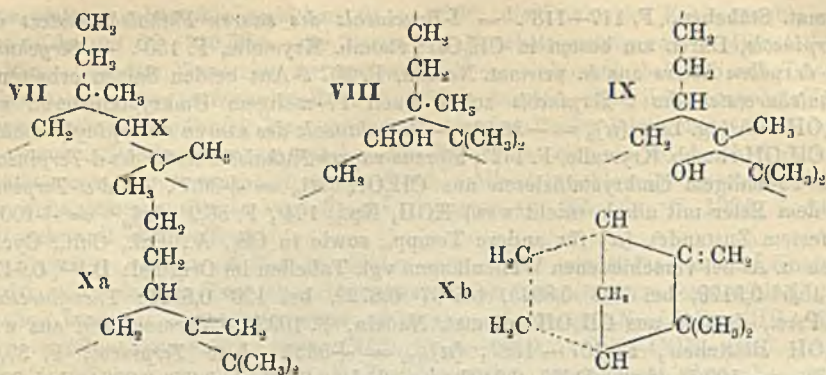
Versuche. Saurer Phthalsäureester des *d,l*- α -Terpineols: die durch Einw. von fein gepulvertem K (39 g) + 165 g Terpeneol + 2½ l Bzl. erhaltene Lsg. wird allmählich zugegeben zu 148 g Phthalanhydrid in 1½ l Bzl. (erhebliche Wärmeentw.); nach 12 Stdn. wird vorsichtig auf Eis u. W. gegossen, die Bzl.-Lsg. mit Na₂CO₃ extrahiert u. wss. Schicht u. Extrakt angesäuert; aus Essigsäure (2 Teile)

prismat. Stäbchen, F. 117—118°. — *l*-Brucinsalz des sauren Phthalsäureesters des *l*-Terpineols, Darst. am besten in CH_3OH ; rhomb. Krystalle, F. 150°. — Strychninsalz desselben Esters aus A. prismat. Nadeln, F. 207°. Aus beiden Salzen erhaltener Phthalsäureester des *l*-Terpineols zeigte nach 17-maligem Umkrystallisieren aus CH_3OH in 5%ig. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = -36,7^\circ$. — Morphinsalz des sauren *d*-Terpinylphthalats aus CH_3OH rhomb. Krystalle, F. 142°; hieraus saurer Phthalsäureester des *d*-Terpineols, nach 25-maligem Umkrystallisieren aus CH_3OH $[\alpha]_D^{20} = +36,7^\circ$. — *d*- α -Terpineol aus dem Ester mit alkoh. (nicht wss.) KOH, Kp.₁₅ 104°, F. 36,9°, $[\alpha]_D^{20} = +100,5^\circ$ (in festem Zustande), $[\alpha]$ für andere Temp., sowie in CS_2 , A., Bzl., Chlf., Cyclohexan u. Ä. bei verschiedenen Wellenlängen vgl. Tabellen im Original; D.^{11,5} 0,9475, bei 45,5° 0,9179, bei 74,5° 0,8945, bei 97° 0,8729, bei 120° 0,8525; Phenylurethan aus PÄe., danach aus CH_3OH prismat. Nadeln, F. 109,5°; Nitrosochlorid aus wss. CH_3OH Blättchen, F. 107—108°, $[\alpha]_{D_{355}}^{20} = +555^\circ$. *l*- α Terpineol, F. 37,0°, $[\alpha]_D^{20} = -100,5^\circ$ (fest), D.^{19,5} 0,9402, bei 21,5° 0,9388, bei 25° 0,9364, bei 36,5° 0,9269, bei 50° 0,9158, bei 59,5° 0,9078. — Ameisensäureester, D.^{12,7} 0,9889, bei 36° 0,9710, bei 53,5° 0,9530. bei 72,3° 0,9400. — Essigester, D.²⁰ 0,9659, bei 51° 0,9384, bei 70° 0,9206, bei 91° 0,9032. — Propionsäureester, D.²² 0,9525, bei 40,7° 0,9350, bei 59,7° 0,9197, bei 79° 0,9029. — *n*-Buttersäureester, D.^{18,5} 0,9455, bei 53° 0,9182, bei 68° 0,9064, bei 92° 0,8862. — *n*-Valeriansäureester, D.¹⁶ 0,9424, bei 45° 0,9183, bei 60° 0,9062, bei 79,5° 0,8910. Die Ester der Butter- u. Valeriansäure haben schwachen Geruch dieser Säuren, die übrigen Ester riechen terpenartig. Rotation für die Ester des *d*-Terpineols in verschiedenen Mitteln u. bei verschiedenen Wellenlängen vgl. Tabellen im Original. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2304—16. 1924. Battersea, Polytechn.)

HABERLAND.

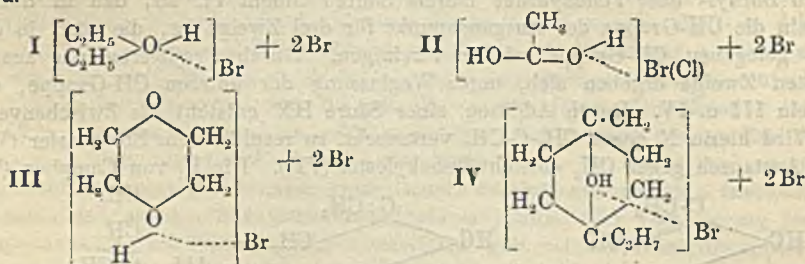
Marcel Delépine, Über den Ursprung des Fenchols bei der Reaktion von Bouchardat und Lafont. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. II. 1917. Nachzutragen ist folgendes: Bei Einw. von Benzoesäure auf *l*- β -Pinen (Nopinen) wurde außer den früher genannten Verbb. auch *d*-Pinen festgestellt; dieselbe Umwandlung von β - in α -Pinen wurde durch Erhitzen mit Trichloressigsäure erzielt. — Einw. von gasförmiger HCl auf α -*d*-Pinen führt zu Difenchyl, Borneol u. Fenchol. Zum Verständnis des Übergangs von α - (I) u. β -Pinen (II) in Bornyl- oder Fenchylester mittels Säuren nimmt Vf. an, daß in diesen Formeln die CH -Gruppe der Ausgangspunkt für drei Zweige ist, die sich in der unten gelegenen CH -Gruppe wieder vereinigen. Durch Projizieren der ausgebreiteten Zweige ergeben sich, unter Weglassung der unteren CH -Gruppe, die Formeln III u. IV. Durch Addition einer Säure HX entsteht als Zwischenverb. V. Wird hierin X gegen CH_3 -C- CH_3 vertauscht, so resultiert ein Bornylester (VI), beim Austausch gegen CH_2 entsteht Fenchylester (VII). Die B. von Camphen (Xa





u. b) aus Borneol (VIII) ergibt sich, wenn die $C\cdot CH_3$ -Gruppe als Ausgangspunkt genommen wird, durch Wanderung der OH-Gruppe unter B. von Camphenhydrat (IX), woraus durch Abspaltung von H_2O X gebildet wird. Die Umlagerung erfolgt hier aus denselben Gründen, die HENRY (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 552 [1907]) für die B. von Methylisopropylen aus Pinakolyalkohol angegeben hat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1463—92. 1924. Paris, Fac. d. Pharm.) HA.

F. Kehrman und Eduard Falke, *Über einige Oxoniumperbromide*. Die von SCHÜTZENBERGER (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 19. 8 [1873]) beschriebene Verb. aus Äthyläther u. Br [nach dessen Ansicht $(C_2H_5)_2O + 3Br$] ist auf Grund der vorliegenden Unterss. ein *Perbromid des Diäthylloxoniums* (I). Die von v. BAEYER u. VILIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2692 [1901]) ausgesprochene Vermutung, daß das von STEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 184 [1874]) bei Darst. von Bromessigsäure erhaltene Nebenprod. ein *Perbromid des Essigsäurebromhydrats* (II) wäre, haben Vf. durch die Analyse bestätigen können. Das von WÜRTZ (Ann. Chim. et Phys. [3] 69. 321 [1863]) aus Äthylenoxyd u. Br erhaltene Prod. ist das *Oxoniumtribromid des Diäthylendioxyds* (III); ein ähnliches Oxoniumperbromid (IV) ist das von WALLACH u. BRASS (LIEBIGS Ann. 225. 291 [1884]) aus Cineol + Br erhaltene Prod.

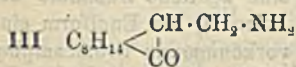
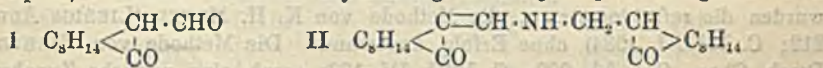


Versuche. *Tribromid des Diäthylloxoniums*, $C_4H_{11}OBr_3$ (I), 5 ccm ungereinigter Ä. werden bei 0° tropfenweise mit Br versetzt; sobald die Mischung siedet, wird mit Eis-Kochsalz gekühlt; rote Krystallblättchen. — *Oxoniumtribromid der Essigsäure*, $C_4H_9O_2Br_3$ (II), durch ein Gemisch gleicher Moll. Br, u. CH_3COOH wird HBr geleitet; rote Krystalle. — *Oxoniumtribromid des Diäthylendioxyds*, $C_4H_{10}O_2Br_3$ (III), 2 Mol Äthylenoxyd + 1 Mol Br, bleiben 12 Stdn. in Kältemischung in zugeschmolzenen Rohr stehen; gelbrote Krystalle. — *Oxoniumtribromid des Cineols*, $C_{10}H_{19}OBr_3$, Darst. nach WALLACH u. BRASS (l. c.) orangerote Nadeln. (Helv. chim. Acta 7. 992—95. 1924. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

E. Briner, Th. Egger und H. Paillard, *Untersuchungen über die Oxydation mittels Ozon. II. Darstellung von Campher*. (I. vgl. BRINER, PATBY u. DE LU-

SEBNA, Helv. chim. Acta 7. 62; C. 1924. I. 1772.) Die Oxydation von *Borneol* u. *i-Borneol* durch O_2 zu *Campher* wird am vorteilhaftesten in CH_3COOH , CCl_4 oder Hexan ausgeführt. Die unter wechselnden Bedingungen ausgeführte Ozonisation (Tabellen im Original) hatte das Ergebnis, daß die Ausbeute an *Campher* um so geringer ist, je länger die Einw. von O_3 dauert; zurückzuführen ist dies darauf, daß ein Teil des *Camphers* zu *Camphersäure* oxydiert wird. Die Ausbeute an *Campher* ist um so größer, je tiefer die Temp. ist; durch 1-std. Ozonisation in Hexan bei einer Konz. von 8,5 Vol.-% O_3 wurde bei -20° eine Ausbeute von 65,1%, bei -80° von 92,7% erhalten. Bei gewöhnlicher Temp. bedingt eine Erhöhung der O_3 -Konz. starke Abnahme der Ausbeute, bei tiefer Temp. (-20°) macht sich der Unterschied nicht so deutlich bemerkbar. Die *Campherausbeuten* aus *Borneol* liegen bei gleichen Bedingungen um etwa 10% höher als aus *i-Borneol*. Ozonisierung von *Camphen* führte nicht zu *Campher*, sondern zu einem Ozonid, das durch W. gespalten wurde in das δ -Oxylacton der *Camphenylonsäure* u. *Camphenylon*. Einw. von O_3 auf *Camphendämpfe* (vgl. D. R. P. 64180 [1890], Frdl. 3. 882) führte zu *Pinen*. Vfl. berechnen, daß zur Darst. von 1 kg *Campher* 7 Kilowattstunden erforderlich sein würden, wenn pro Kilowattstunde 50 g O_3 erzeugt werden. (Helv. chim. Acta 7. 1018—22. 1924. Genf, Univ.) HABERLAND.

H. Rupe und E. Hodel, Die katalytische Reduktion des *i-Butylcyanides* und des α -Cyanamphers. (Vgl. RUPE u. BECHERER, Helv. chim. Acta 6. 880; C. 1923. III. 1468.) Die katalyt. Red. von *i-Butylcyanid* verläuft analog dem l. c. angegebenen Schema, es wurde sek. *Di-i-amylamin* erhalten. Die Red. von *d-Cyanampher* verläuft anfangs ähnlich; der durch Hydrolyse des *Aldims* entstandene *Aldehyd* (I) lagert sich dann jedoch in *Oxymethylencampher* um, u. diese Verb. bildet mit dem bei der Red. ebenfalls entstandenen primären Amin *Methylencampher- α -camphomethylamin* (II); die Konst. von II ergibt sich daraus, daß das Chlorhydrat II durch HCl in *Oxymethylencampher* u. *Camphomethylaminchlorhydrat* (III) gespalten wird. II wird unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht weiter red.; die stark bas. Eigenschaften der Verb. verhindern anscheinend den weiteren Eintritt von H_2 . — Ein Teil des bei der Red. gebildeten *Oxymethylencamphers* wird zu *Camphylcarbinol* red., durch Abspaltung von H_2O entsteht hieraus *Methylencampher*, der seinerseits durch Hydrierung in *Methylcampher* übergeht.



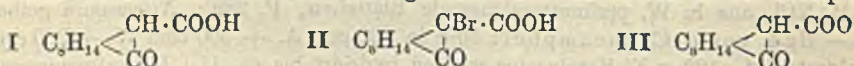
Versuche. Sek. *Di-i-amylamin*, 30 g *i-Butylcyanid* in 150 cem A. + 150 cem W. + 35 cem Essigester + 60 g Ni-Katalysator werden 23 $\frac{1}{2}$ Stdn.

hydriert; beim Öffnen des Gefäßes Geruch nach NH_3 ; bei Wasserdampfdest. geht schließlich ein Öl über; Kp_{13} 70—75°. Nichtbewegliche schwach gelbliche Fl., durch Eiskühlung zu Blättchen erstarrend; Chlorhydrat des *Di-i-amylamins*, $C_{10}H_{24}NCl$, aus h. W. perlmutterglänzende Blättchen, F. 289°; *Nitrosamin* gelbes Öl. — Red. von α -Cyanampher: 50 g in 900 cem A. + 300 cem W. + 900 cem Essigester + 120 g Ni-Katalysator werden hydriert bis ca. 11 l H_2 aufgenommen sind (23 $\frac{1}{2}$ Stdn.); bei der Wasserdampfdest. geht *Methylcampher* über, Kp_{10} 91—93°, F. 35—36°. Rückstand von der Wasserdampfdest. wird in Ä. gel. u. nach Trocknen mit HCl-Gas behandelt (kurze Zeit, um Verschmierung zu verhindern) hierdurch erhält man das Chlorhydrat des *Methylencampher- α -camphomethylamins*, $C_{22}H_{35}O_2N$, HCl, ll. in CH_3OH u. A., unl. in Ä., Bzl. u. Bzn.; freie Base, $C_{22}H_{33}O_2N$ (II), aus Bzl. büschelförmig vereinigte Prismen, bei 147° erweichend, F. 152°, ll. in CH_3OH , A., Chlf., Toluol, Aceton u. Essigester, l. in Ä. u. Bzl. Alkoh. Lsg. + $FeCl_3$ tief dunkelgrün, beim Kochen rotviolett (Ferrisalz des *Oxymethylencamphers*) werdend.

— *Camphomethylamin* (III), aus II in konz. HCl durch Eingießen in sd. W., danach $\frac{1}{2}$ Stde. kochen u. ausäthern. Äth. Lsg. wird mit NaOH gewaschen bis Ä. keine FeCl₃-Rk. gibt; aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern *Oxymethylenecampher* gefällt, aus der salzsauren Lsg. durch Eindampfen *Chlorhydrat des Camphomethylamins*, C₁₁H₁₆ON, HCl, aus A. oder W. Nadeln; Chloraurat, C₁₁H₂₀ONCl₂Au, goldgelbe Prismen, Zers. bei 198°; wl. in h. W., hiermit teilweise Zers.; *freie Base* (III), ölig, Geruch stark bas., unangenehm campherartig; Kp.₁₁ 126—128°; bei der Vakuumdest. geht bei Kp.₁₁ 112—126° etwas *Methylenecampher* als gelbes Öl über; diese Verb. entsteht neben NH₃ auch, wenn III in alkal. Lsg. mit Wasserdampf dest. wird. — *Phenylthioharnstoffderiv. des Camphomethylamins*, C₁₁H₂ON₂S, aus A. durch Zugabe von wenig W. Säulenbüschel, F. 136°, ll. in organ. Mitteln außer Bzn. — *i-Dimethylcampheramin* entstand in einem Falle durch Kondensation von Methylenecampher u. Camphomethylamin bei der Vakuumdest. von III, Chlorhydrat, C₇H₁₀O₂NCl, aus h. W. weiße Blättchen, Zers. oberhalb 265° unter Schwarzfärbung; Oxalat aus h. W. Nadeln, bei 248—249° erweichend, F. 258° unter Zers. — Verss. zur Darst. von III durch Hydrierung von Amidomethylenecampher in verd. A. oder Essigester + Ni-Katalysator schlugen fehl; das Benzoylderiv. der Amidomethylenverb. war ebenfalls nicht hydrierbar. (Helv. chim. Acta 7. 1023—30. 1924. Basel, Anst. f. organ. Ch.)

HABERLAND.

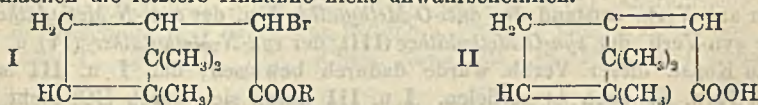
W. I. Pastanogow, *Über die Mutarotation der Camphocarbonsäure*. (Vgl. S. 60.) Die alkoh. Lsgg. der *Camphocarbonsäure* (I) haben gleich nach der Darst. $[\alpha]_D^{19} = 67,37^\circ$, nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. $60,91^\circ$, die Lsgg. in m-Xylol entsprechend $54,38$ u. $40,26^\circ$. (Vgl. PASTANOGOW, Diss. Univ. Zürich 1915.) Die Ansicht, daß es sich um eine langsame Einstellung des Keto-Enol-Gleichgewichts handelt, wird durch die Tatsache bestätigt, das die *Bromcamphocarbonsäure* (II) u. ihre Derivv. keine Mutarotation zeigen. Es wurde versucht, die Hypothese noch durch folgende Verss. zu stützen. 1. Es wurden das kryoskop. Mol.-Gew. u. die Drehung von I in Bzl. u. Eg. bestimmt. Das Mol.-Gew. ist zeitlich konstant (ca. 197 in Eg., ca. 280—290 in Bzl.), die α nimmt ab (für eine Lsg. von 0,5782 g/25 ccm Eg. von $5,08$ auf $4,46^\circ$ in 25 Min., für eine Lsg. von 0,7590 g/25 ccm Bzl. von $2,35$ auf $2,15^\circ$ in 20 Min.; die Rohrlänge 20 cm, Temp. $19,5^\circ$); die Mutarotation rührt also von keiner Polymerisation her. 2. Um zeitliche Änderung des Gehaltes an Enolform zu ermitteln, wurden die refraktometr. u. die Methode von K. H. MEYER (LIEBIGS Ann. 380. 212; C. 1911. I. 1534) ohne Erfolg angewandt. Die Methode von HIEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 902; C. 1921. IV. 170) ergab eine zeitliche Zunahme der Enolform, was im Widerspruch mit der Regel steht, wonach der Enolform eine stärkere Drehung zukommt. Für die nur in Ketoform vorkommende Bromcamphocarbonsäure liefert die Hiebersche Methode einen noch höheren Gehalt an Enolform. Die Ursache ihres Versagens wurde in der B. eines Komplexsalzes $R_2Cu \cdot 2CuAc_2$ erkannt ($R_2 = III$, $Ac = CH_3COO$), welches vermutlich mit beiden Formen der I in unmittelbarem Gleichgewicht steht. In wss. A. ist das Komplex-



salz unl., in Chlf. besteht das Gleichgewicht $R_2Cu \cdot 2CuAc_2 \rightleftharpoons R_2Cu + 2CuAc_2$; die entsprechenden Konz. seien c_1, c_2, c_3 . Man bestimmt c_3 aus der Konz. von $CuAc_2$ in der wss.-alkoh. Schicht u. dem bekannten Verteilungskoeffizienten zwischen wss. A. u. Chlf.; c_1 aus der Gesamtkonz. des Chlf. an Eg. u. der c_2 ; c_3 aus der Gesamtkonz. des Cu in Chlf., c_1 u. c_3 . Da *Cu-Acetat* in Chlf. Doppelmoll. bildet (vgl. unten), so hat die Gleichgewichtskonstante die Größe $k = c_1/c_2 \cdot c_3$. k erwies sich in der Tat ziemlich konzentrationsunabhängig (0,351—0,389), ein Beweis dafür, daß die Formel für das Komplexsalz richtig getroffen war u. daß die

Gleichgewichte mit den beiden Formen der I nicht sehr verschieden sind. Das Komplexsalz $R'_2Cu \cdot 2CuAc_2$ ($R' = II$) wurde nach demselben Verf. nachgewiesen; $k = 1,97$ l/millimol. In allen Verss. ging prakt. die gesamte I bezw. II in Chlf. über. — Bei Verteilungsverss. des $CuAc_2$ zwischen wss. A. u. Chlf. wurde der Ausdruck $C = c_{Al} / \sqrt{c_{Ch}}$ konstant gefunden; für Chlf. u. 39% A. ist $C = 50,2$, für Chlf. u. 31% A. $C = 80,5$. Ist $CuAc_2$ in wss. A. monomolekular gel., so muß es in Chlf. doppelte Moll. bilden. — Experimentelles: *Camphocarbonsäure*, aus W. bei 65—70° krystallisiert, F. 126,5—127,5°. — *Camphocarbonsäuremethylester*, aus I, CH_3OH u. gasförmigen HCl , Kp_{15-18} 123—124°; in einem 10 cm-Rohr ist $\alpha_D^{11} = 66,18^\circ$, nach 5 Tagen 66,66°. — *Bromcamphocarbonsäure*, F. 109,5°. (Ber. Polytechnikum Iwanowo Wosniessensk 8. 5—20. 1924.) BIKERMAN.

Henry Burgess, *Neue Halogenderivate des Camphers*. (IV. u. V. Mitt.) IV. *Einwirkung von Hydroxylamin auf α - und α' -Chlorcampher und -Bromcampher*. V. *Einwirkung von Natriummethylat und -äthylat auf α, β -Dibromcampher*. *Bildung von Estern der α -Bromcampholensäure*. (III. vgl. BURGESS u. LOWRY, Journ. Chem. Soc. London 123. 1867; C. 1924. I. 1026.) 120 g α -Bromcampher in 300 ccm absol. A. wurden 20 Stdn. gekocht mit 96 g NH_2OH , HCl (= 3,2 Mol.) + 150 g wasserfreiem Na-Acetat; nach Verdampfen des A. wurde aus dem mit $NaOH$ extrahierten Rückstand durch Ansäuern β -Campherchinondioxim erhalten, aus A. F. 240°, nebei bei entstehen in A. leichter l. Prodd., die nicht näher untersucht wurden; *Dibenzoylderiv.* F. 188—188,5°, *Peroxyd* F. 144,5°. Dasselbe Dioxim wird analog aus α - u. α' -Chlor- sowie α' -Bromcampher erhalten. — Das durch Einw. von Natriumalkylaten auf α, β -Dibromcampher (vgl. I. c.) neben α', β -Dibromcampher erhaltene Prod. ist als *Methyl- oder Äthylester der α -Bromcampholensäure* (I) aufzufassen. Hydrolyse von I mit sd. wss. KOH führt zur entsprechenden freien α -Oxysäure u. zu einer öligen Säure, die vermutlich durch Abspaltung von HBr aus der I entsprechenden freien Säure entstanden ist u. Konst. II hat. Durch Einw. von NH_3 auf I entstehen zwei isomere Br-Derivv., die als α - u. α' -Bromcamphenamide (I NH_2 statt OR) anzusehen sind. Ob die stereoisomeren Verbb. aus I infolge Einw. von NH_3 entstanden sind, oder ob I ein Gemisch der Isomeren ist, hat sich bisher nicht entscheiden lassen. Die großen Unterschiede der Rotation des Methyl- u. Äthylester machen die letztere Annahme nicht unwahrscheinlich.



Versuche. *α -Bromcampholensäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_2Br$ (I, $R = C_2H_5$), wird erhalten durch Zugabe von W. zur alkoh. Reaktionsfl. bei der Darst. von α', β -Dibromcampher aus α, β -Dibromcampher + C_2H_5ONa ; gereinigt durch fraktionierter Wasserdampf- u. dreimalige Vakuumdest.; terpenartig riechendes Öl, Kp_{15} 140°, D_{25}^{25} 1,235, unl. in W., mischbar mit organ. Mitteln, beim Aufbewahren allmählich bräunlichgelb werdend, $[\alpha]_D^{20} = -68,50^\circ$ (in Bzl., 11,2915 g in 63,705 g Lsg., $l = 6$), andere Werte vgl. Tabelle im Original. Die Rotationsdispersion, wie auch die des Methylesters, ist eine einfache. — *α -Bromcampholensäuremethylester*, $C_{11}H_{17}O_2Br$ (I, $R = CH_3$), durch 5-std. Kochen von 30 g α, β -Dibromcampher + 100 ccm CH_3OH + 45 ccm 2,2-n. CH_3ONa , ölig, Kp_{11} 134°, D_{20}^{20} 1,0327, $[\alpha]_D^{20} = -15,64^\circ$ (in Bzl., 9,9263 g in 20,795 g Lsg., $l = 2$), andere Werte im Original. — *α -Oxycampholensäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, aus Ä. Tafeln, F. 103°, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Lg. $[\alpha]_{560} = -50^\circ$ (0,67 g in 100 ccm Chlf.), ll. in Chlf., Ace on u. Ä., l. in h. Bzl. u. Lg., wl. in W. Cu -Salz hellblau, F. 197—198° (Zers.), unl. in Chlf.; der aus Ä. nicht krystallisierende Rückstand II (?) gibt mit $AgNO_3$ u. Pb -Acetat weiße Ndd., mit Cu -Acetat hellgrünes Cu -Salz. l. in Chlf., Aceton u. Ä.,

bis das ausgefallene Öl erstarrt ist. Isolierung von *anti-p-Nitrobenzophenonoxim*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$; das erstarrte Öl wird bei 80–90° in möglichst wenig 2-n. NaOH gel., dann wird abgekühlt u. die nach $\frac{1}{2}$ -std. Stehen abgeschiedenen Krystalle des Na-Salzes des anti-Oxims entfernt; diese werden in h. 2-n. NaOH gel. u. durch CO_2 das Oxim gefällt; aus A. gelbe prismat. Krystalle, F. 158°; beim Aufbewahren im Dunkeln über festem NaOH ziemlich beständig. — *syn-p-Nitrobenzophenonoxim*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, die nach Entfernung des vorigen Na-Salzes erhaltene Lsg. wird mit CO_2 gesätt. u. der Nd. nach Trocknen im Exsiccator in möglichst wenig h. A. gel.; beim Abkühlen erhaltener Nd. (F. 118–124°) wird nochmals in h. A. gel. u. auf 0° abgekühlt, wodurch anti-Oxim ausfällt; das Filtrat wird auf –20° abgekühlt u. der ausfallende Nd. wiederholt aus A. umkrystallisiert, bis die zuerst ausfallenden Anteile an anti-Oxim entfernt sind. Braungelbes Pulver, F. 115°, das sich leichter zers. als voriges. — *N-Methyläther des anti-p-Nitrobenzophenonoxims*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (II), aus dem anti-Oxim in NaOH + CH_3OH + $(CH_3)_2SO_4$ (Eiskühlung) erhaltene Lsg. wird von brauner zäher M. abgossen, mit Ä. durchgeschüttelt u. diese Lsg. zum Waschen der zähen M. benutzt; der danach hinterbleibende Rückstand wird mit w. Ä. extrahiert, unl. Rückstand gibt aus CH_3OH II, gelbe Tafeln, F. 147°; der äth. Extrakt wird mit gleichem Vol. PAe. versetzt, Nd. in h. PAe. danach in CH_3OH gel. hieraus: *O-Methyläther des anti-p-Nitrobenzophenonoxims*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (I), gelbliche Blättchen, F. 93°. — *N-Methyläther des syn-p-Nitrobenzophenonoxims*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (IV), durch Methylieren des syn-Oxims erhaltener Nd. wird mit Ä. behandelt, äth. Lsg. mit PAe. versetzt, Nd. mit in Ä. unl. Rückstand vereint; er besteht aus II u. IV; trennbar durch Lösen in wenig Chlf. u. Zutropfen von PAe. bis zur bleibenden Trübung; durch Abkühlen in Kältemischung Abscheidung von IV; aus h. Bzl. gelbes krystallin. Pulver, F. 176°. — *O-Methyläther des syn-p-Nitrobenzophenonoxims*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (III), durch Eindampfen der bei Darst. von IV erhaltenen Ä.-PAe. Lsg.; aus CH_3OH Prismen, F. 96°. — *Acetyl-anti-p-Nitrobenzophenonoxim*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, aus Bzl. Nadeln, F. 178°. — *Carbanilino-anti-p-nitrobenzophenonoxim*, aus Chlf. weißes Krystallpulver, F. 181° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 125. 2297–2304. 1924. London, Univ.)

HABERLAND.

R. F. Hunter, *Die Beweglichkeit symmetrischer dreizähliger Systeme. II. Die Verhältnisse bei den durch die o-Phenylengruppe begrenzten Systemen und Indenderivaten.* (I. vgl. Chem. News 128. 181; C. 1924. I. 2246.) Ausführliche Wiedergabe der Ergebnisse der Arbeit von INGOLD u. PIGGOTT (Journ. Chem. Soc. London 123. 1469; C. 1923. III. 762). (Chem. News 129. 348–53. 1924. Highbury New Park.)

HABERLAND.

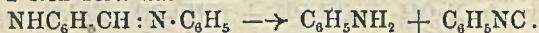
Bernardo Oddo und G. Sanna, *Über Diindylmethan.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 167–70. 1924. — C. 1924. II. 2584.)

ZANDEB.

John Baldwin Shoemith und John Haldane, *Kondensation von Diphenylformamidin mit Phenolen. II. Die allgemeine Natur der Reaktion.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2704; C. 1924. I. 2114.) Die Kondensation von Diphenylformamidin (1) wurde ausgeführt mit *Resorcinmonomethyläther*, *Guajacol*, *Pyrogallol*, *Phenol* u. den *Kresolen*; Hydrolyse des Kondensationsprodd. führte in allen Fällen zu den o-ständigen Oxyaldehyden; daß die Rk. über das l. c. angegebene Zwischenprod. verläuft, ergibt sich daraus, daß jetzt bei der Kondensation mit β -Naphthol *2-Oxy-1-naphthylidenanilin*, mit Resorcin *4,6-Dioxy-i-phthalylidenbis-anilin*, $C_8H_7(OH)_2 \cdot CH(NC_6H_5)_2$, isoliert werden konnten.

Versuche. *2-Oxy-1-naphthaldehyd*, 7 g I + 5 g β -Naphthol werden 6 Stdn. auf 130° erhitzt, dann mit 16 cem 10%ig. NaOH versetzt, abgespaltenes Anilin mit Wasserdampf entfernt, filtrierte Lsg. angesäuert u. der Aldehyd über die mit Anilin dargestellte Schiffsche Base isoliert; aus A. gelbe Prismen, F. 81°. — *1-Oxy-2-naphthaldehyd*, Darst. analog vorigem (6 Stdn. bei 95°), aus A. F. 58–59°. —

2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd, aus Resorcinmonomethyläther, 2 Stdn. bei 183—184°, aus A. F. 41°, Ausbeute 20%. — 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd, aus Guajacol, 6 Stdn. bei 210°, Ausbeute 10%. — 2,3,4-Trioxybenzaldehyd aus Pyrogallol, 4 Stdn. bei 110°, Ausbeute 20%. — 2-Oxy-3-methylbenzaldehyd, aus o-Kresol, 6 Stdn. bei 183°, Ausbeute 25%. — 2-Oxy-4-methylbenzaldehyd, F. 59°, aus m-Kresol, 6 Stdn. bei 210°, Ausbeute ca. 20%. — 2-Oxy-5-methylbenzaldehyd, F. 56°, aus p-Kresol, 6 Stdn. bei 193°, Ausbeute 15%. — Salicylaldehyd aus Phenol, 6 Stdn. bei 183°. — 2-Oxy-1-naphthylidenanilin aus w. A. + wenig Anilin gelbe Nadeln, F. 92—93°. — 4,6-Dioxy-i-phthalylidenbisanilin, das Rohprod. der Kondensation wird mit Anilin gewaschen u. aus A. umkrystallisiert, F. 202—203°. — Keine Aldehyde wurden erhalten bei Kondensation von I mit Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin u. p-Nitrophenol; der in diesen Fällen auftretende Geruch nach C_6H_5NC deutet darauf hin, daß I sich zers. hat nach:



(Journ. Chem. Soc. London 125. 2405—07. 1924. Edinburgh, Univ.) HABERLAND.

P. H. Hermans, Über die Reaktion einiger Glykole mit Aceton. (Ein Beitrag zur Kenntnis der feineren räumlichen Konfiguration organischer Moleküle.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 824; C. 1924. II. 650.) Nur bei besonders günstiger Lage der OH-Gruppen der Glykole findet eine Vereinigung mit dem Borsäuremol. statt. Bei verschiedenen Gruppen einander konstitutiv ähnlicher Diöle wurde eine qualitative Parallelität in ihrer Fähigkeit zur B. von sauren Borsäureverb. u. von Acetonverb. nachgewiesen. Diese Erscheinung wird in Übereinstimmung mit BÖESECKEN u. VAN LOON zurückgeführt auf eine Übereinstimmung in den räumlichen Bedingungen beim Zustandekommen beider Rkk. Vf. untersucht die Reaktionsgeschwindigkeiten u. Gleichgewichte mit Aceton von *cis*-1,2-Hydrindiol, *cis*-1,2- (oder *a*.)-Tetrahydronaphthalindiol, *cis*-2,3- (oder *s*.)-Tetrahydronaphthalindiol u. den beiden stereoisomeren Hydrobenzoinen; das früher als *i*-Hydrobenzoin bezeichnete Isomere nennt Vf. *rac*-Deriv., das andere *i*-Deriv. (inakt.). Die Messungen wurden mit einer Aceton-W.-Mischung bekannter Zus. als Lösungsm. ausgeführt. Zwischen den thermodynam. Größen der Rk. u. dem hypothet. Reaktionsverlauf leitet Vf. theoret. Beziehungen her u. entwirft für die Hydrobenzoinen mittels einfacher Annahmen ein Bild des Molekülmechanismus, das mit den gemessenen thermodynam. Größen in guter Übereinstimmung steht: Zwei Phenylgruppen im gleichen Mol. stoßen einander stark ab; die verschiedenen Konfigurationen entstehen nur infolge einer Drehbarkeit um die zentrale C—C-Bindung, während andere intramol. Bewegungen unmerklich gering sind. Vf. führt den Begriff des „sterischen Inkrements“ ein, das als Unterteil des krit. Inkrements aufgefaßt werden muß; es wird dargestellt durch die Richtungsenergie, die dem Mol. zur Aktivierung zugeführt werden muß, bevor es mit dem Acetonmol. reagieren kann.

Versuchsteil. Aus Inden wurde das Indenoxybromid u. aus diesem Indenoxyd dargestellt (vgl. POPE u. READ, Journ. Chem. Soc. London 101. 758; C. 1912. II. 435). Beim Stehenlassen des Oxyds mit einer essigsäuren Aceton-W.-Mischung bei Zimmertemp. erfolgte Hydratation zum *cis*- u. *trans*-Hydrindiol (erstes als Acetonverb., F. 71°). Bei der Verseifung der Acetonverb. entsteht neben der *cis*-Verb. auch die *trans*-Verb. In reinem Zustande wurde es aus Inden durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkoh. Lsg. bei —40 bis —50° erhalten (nur *cis*-Verb. gebildet). — Analog *cis*-1,2-Tetrahydronaphthalindiol (nur *cis*-Verb. gebildet). — Aus dem Dibromid des *s*. Dihydronaphthalins (aus Naphthalin + Na u. A.) wurde mit Ag-Acetat des Diacetat erhalten, hieraus durch Verseifung ein Gemisch von *trans*- u. *cis*-2,3-Tetrahydronaphthalindiol, letzteres durch die Acetonverb. (F. 78°) isoliert. Das *cis*-Diol (F. 122—122,4°) ist in reinem Zustande nur schwer durch Verseifung der Acetonverb. zu erhalten. — *i*-Hydrobenzoin, aus

Benzoin durch Red. mit Na-Amalgam, F. 136°. — *Acetonverb.*, Blättchen aus W. + Aceton, F. 62°. — *rac.-Hydrobenzoin*, aus monomerem Glyoxal (dieses aus polymerem Glyoxal u. P₂O₅) u. Phenyl-Mg-Br in äth. Lsg., F. 119,5°. — *Acetonverb.*, F. etwa 45°, Kp._{2,5} 142—144°, schwer zu reinigen. — Die Ergebnisse der Gleichgewichts- u. Geschwindigkeitsmessungen sind in Tabellen zusammengestellt, bzgl. ihrer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Außer den oben erwähnten Verb. mißt Vf. auch die Gleichgewichte beim *cis-1,2-Cyclohexandiol*. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 337—84. 1924.) ZANDER.

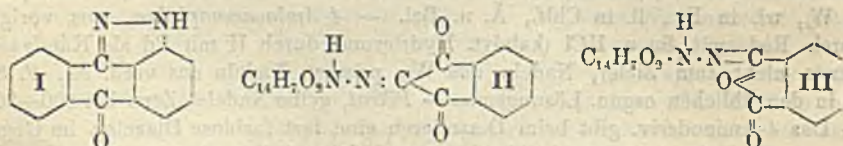
P. H. Hermans, *Beobachtungen über die Adsorption der beiden stereoisomeren Hydrobenzoinen an Kohle*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. schließt aus der räumlichen Konst. der beiden stereoisomeren *Hydrobenzoinen*, daß die Bedingungen für die Adsorption beim i-Isomeren weniger günstig sind als beim r-Deriv., was durch eine Reihe von Verss. bestätigt wird. r-Hydrobenzoin wird sowohl in wss., wie in alkoh. Lsg. von Adsorptionskohle leichter adsorbiert. Es ist dies um so bemerkenswerter, als das am leichtesten adsorbierbare Isomere zugleich am besten l. ist, während in der Regel eine höhere Löslichkeit mit einer geringeren Adsorbierbarkeit Hand in Hand geht. Bei der Malein- u. der Fumarsäure erhöht die einseitige Verteilung der Carboxylgruppen die Löslichkeit in W., vermindert aber auch die Adsorbierbarkeit, (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 385—88. 1924. Delft, Techn. Hochsch.) ZAN.

Gilbert T. Morgan und H. M. Stanley, *Studien in der Acenaphthenreihe*. I. *4-Aminoacenaphthen*. Vf. beschreiben die Darst. des *4-Aminoacenaphthens* aus dem *5-Aminoacenaphthen*. Die N-Acylderiv. des letzteren gehen beim Nitrieren in *4-Nitroderiv.* über (vgl. SACHS u. MOSEBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2858; C. 1911. II. 1693), aus denen durch Hydrolyse das *4-Nitro-5-aminoacenaphthen* entsteht. Da die direkte Eliminierung der Aminogruppe durch Diazotierung nicht gelang, wurde diese zunächst durch Jod ersetzt zu *5-Jod-4-nitroacenaphthen*, und dieses durch Red. in das *4-Aminoacenaphthen* übergeführt. Bei der Red. des Mononitroderiv. des *5-Jodacenaphthens* (Stellung der NO₂-Gruppe fraglich, wahrscheinlich 3 oder 8) entsteht das *5-Aminoacenaphthen*; Red. des *5-Jod-6-nitroacenaphthens* führt ebenfalls zum *5-Aminoderiv.*

Versuche. *5-Aminoacenaphthen*, aus *5-Nitroacenaphthen* mit Na₂S₂O₄, F. 108°. — *5-Acetylaminoacenaphthen* (F. 192°) gibt mit HNO₃ *4-Nitro-5-acetylaminoacenaphthen*, F. 251°; Hydrolyse nach 12 Stdn. mit sd. alkoh. HCl unvollständig. — *5-Benzoylaminoacenaphthen* (F. 211°) gibt mit HNO₃ *4-Nitro-5-benzoylaminoacenaphthen*, C₁₉H₁₁O₃N₂, blaßgelbe Nadeln aus Eg., F. 233°, durch HCl auch unter Druck nicht hydrolysierbar. — *5-Formylaminoacenaphthen*, C₁₃H₁₁ON, Nadeln aus verd. A., F. 172°. — *4-Nitro-5-formylaminoacenaphthen*, C₁₃H₁₀O₃N₂, gelbe Nadeln aus Eg., F. 227°, l. in A. u. Chlf. — *4-Nitro-5-aminoacenaphthen*, C₁₂H₁₀O₂N₂, aus vorigem durch Hydrolyse in alkoh. HCl, F. 219°, l. in A. u. Eg., gibt nach der Diazotierung u. Zers. durch Erhitzen einen roten flockigen Nd., F. über 270°. — *5-Jod-4-nitroacenaphthen*, C₁₂H₉O₂NJ, aus dem Nitroamin durch Diazotierung, Zusatz von KJ u. Erhitzen auf 70°, gelblichrote Nadeln aus A. u. hellem Petroleum, F. 148°, unl. in W., wl. in Eg., ll. in Chlf., Ä. u. Bzl. — *4-Aminoacenaphthen*, aus vorigem durch Red. mit Sn u. HCl (katalyt. Hydrierung durch H mit Pd als Katalysator führte nicht zum Ziele), Nadeln aus W., prismat. Nadeln aus verd. A., F. 87°, ll. in den üblichen organ. Lösungsm. — *Pikrat*, gelbe Nadeln, Zers. bei 190—200°. — Das *4-Aminoderiv.* gibt beim Diazotieren eine fast farblose Diazolsg. im Gegensatz zum *5-Aminoderiv.* (dunkelblau). *Acetanaphthen-4-diazoniumchlorid* kuppelt mit alkal. β-Naphthol u. mit Resorcin zu roten, bezw. orangefarbenen Azofarbstoffen. — *4-Acetylaminoacenaphthen*, C₁₄H₁₃ON, Prismen aus verd. A. oder Eg., F. 175—176°. — *4-Benzoylaminoacenaphthen*, C₁₈H₁₅ON, schwach gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 196°. — *5-Jodacenaphthen*, aus Acenaphthen u. Jod bei Ggw. von gelbem HgO,

braunes Öl, über das orangegelbe Pikrat (F. 100°) gereinigt. Nitrierung ergab zwei Fraktionen: a) 5-Jod-6-nitroacenaphthen, $C_{12}H_9O_2NJ$, schwachgelbe Nadeln aus Eg., F. 179—180°, wl. in A., ll. in anderen organ. Lösungsm., wurde nach der Red. mit Sn u. HCl als 5-Aminoacenaphthenpikrat identifiziert, gelbe Nadeln aus A., Zers. bei 190—200°. — b) 5-Jod-7-nitroacenaphthen, $C_{12}H_9O_2NJ$, schwachgelbe Nadeln aus Eg., F. 151—153°, besser l. als a); für die Nitrogruppe kommen Stellung 3, 7 u. 8 in Frage, da Nitrierung in der gesätt. Kette unwahrscheinlich ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 343—46. 1924. Birmingham, Univ.) ZANDER.

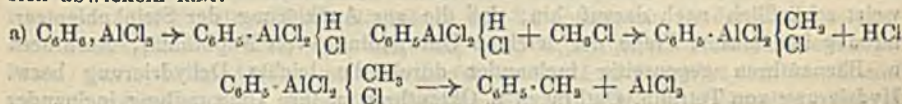
M. Battegay und Alb. M. Amuat, Über die Acylhydrazinoanthrachinone. (Vgl. BATTEGAY u. DASSIGNY, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 211; C. 1924. I. 2695.) Die Acylhydrazinoanthrachinone, $C_{14}H_9O_2NH \cdot NH \cdot COR$, werden leicht erhalten durch Acylieren von α - bzw. β -Hydrazinoanthrachinon. Bei der Acylierung des α -Deriv. tritt häufig unter Abspaltung von H_2O Ringschluß zum Pyrazolanthron (I) ein. Der Ringschluß kann vermieden werden, wenn bei nicht zu hoher Temp. (50°) gearbeitet wird, oder wenn bas. Mittel (Na-Acetat) zugefügt werden. Die Acylhydrazinoverbb. sind lebhaft gefärbt, sie sind unl. in W. u. üblichen organ. Mitteln; die Lsg. in k. konz. H_2SO_4 ist rot, durch Zugabe von W. wird die unveränderte Verb. flockig ausgefällt; wird die H_2SO_4 -Lsg. erhitzt, so geht die Farbe in orangegelb über, durch Zugabe von W. werden die Pyrazolanthrone ausgefällt. Mit Alkalien entstehen grüne bis violette Salze, die jedoch nicht in reinem Zustande isoliert werden konnten; sie werden durch CO_2 in die ursprünglichen Verbb. zerlegt. Die K-Salze der α -Deriv. sind im allgemeinen stärker gefärbt als die der β -Deriv. Wegen ihrer Unlöslichkeit können Ausfärbungen auf Baumwolle u. Wolle nur mittels der Hydrosulfküpe bewirkt werden; Wolle wird gelb bis orange gefärbt, die Ausfärbungen sind kräftiger als mit Acylaminoverbb. erhaltene, auf Baumwolle werden sehr schwache unechte Färbungen erhalten. Zur Prüfung des spekt. Verb. der Acylhydrazinoanthrachinone wurden Lsgg. in konz. H_2SO_4 benutzt. Diese Lsgg. sind bei den β -Deriv. dunkler (bläulicher) als bei den α -Verbb. In Oleum (20% SO_3) sind die α -Verbb. bläulich, die β -Deriv. grün. Absorptionskurven für α - u. β -Benzoylhydrazinoanthrachinon im Original; beide Kurven unterscheiden sich deutlich. Durch Zusatz von Borsäure wird die Kurve der α -Verb. stark verändert; die vorher rote Lsg. wird violett, die H_2SO_4 -Lsg. des β -Deriv. wird durch Zugabe von Borsäure nicht verändert. Im Ultraviolett hat die α -Verb. eine Bande zwischen λ 290 u. 220 (Maximum bei λ 264), die β -Verb. hat zwei Banden mit Maximis bei λ 303 u. 254; nach dem sichtbaren Spektrum zu haben beide Verbb. eine kleinere Bande; α bei λ 300, β bei λ 400. Die Unterschiede der Farbe der H_2SO_4 -Lsgg. der α - u. β -Acylhydrazinoanthrachinone führen Vf. darauf zurück, daß die Acylhydrazinogruppe den ungesätt. Charakter des Keton-C-Atoms im Anthrachinon abschwächt. Die durch Oleum bewirkte Vertiefung der gefärbten Lsgg. ist entweder darauf zurückzuführen, daß bei der Additionsverb. H_2SO_4 -Keton SO_3 an Stelle von H_2SO_4 tritt oder auf Doppelhalochromie.



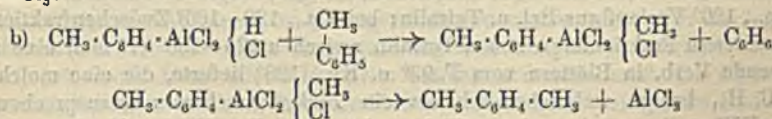
Versuche. α -Benzoylhydrazinoanthrachinon, $C_{21}H_{14}O_3N_2$, 5 g α -Hydrazinoanthrachinon + 15 g C_6H_5COCl + 5 g Na-Acetat in 30 ccm Nitrobenzol werden $\frac{1}{2}$ Stde. lang gekocht; aus Anisol oder Eg. gelbe Krystalle, F. 269—270°. — Benzoylpyrazolanthron, $C_{21}H_{12}O_3N_2$ (analog I), Darst. wie voriges, ohne Na-Acetat

oder durch Benzoylieren von I; aus Nitrobenzol cremefarbene Krystalle, F. 235°; ll. in A., Essigsäure u. h. Pyridin, Lsg. in konz. H₂SO₄ orange-gelb, in Oleum orange; mit alkoh. KOH Verseifung u. B. des roten Pyrazolanthronkaliums, das grünlich fluoresciert. — β -Benzoylhydrazinoanthrachinon, C₂₄H₁₄O₃N₂, mittels Benzoesäure-anhydrid + ZnCl₂; aus Nitrobenzol gelbe Krystalle, F. 292°, l. in w. Anisol u. Eg, ll. in Pyridin. — α -Formylhydrazinoanthrachinon, C₁₅H₁₀O₃N₂, durch Einw. 90%ig. HCOOH; aus Nitrobenzol bräunlichgelbe Krystalle, F. 282°; Lsg. in konz. H₂SO₄ granatro, auf Zusatz von Borsäure violettrot werdend; Lsg. in Oleum blau, in alkoh. KOH ebenso. — β -Formylhydrazinoanthrachinon, C₁₅H₁₀O₃N₂, aus Nitrobenzol oder Pyridin gelbe Krystalle, F. ca. 304°, Lsg. in konz. H₂SO₄ violettrot. — α -Acetylhydrazinoanthrachinon, C₁₆H₁₂O₃N₂, aus h. Pyridin oder Nitrobenzol orange-farbene Krystalle, F. 312°, Lsg. in konz. H₂SO₄ granatro, in Oleum blau, in alkoh. KOH grünlich. — β -Acetylhydrazinoanthrachinon, C₁₆H₁₂O₃N₂, aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. 284°, Lsg. in konz. H₂SO₄ violettrot, in Oleum grün, in KOH blau. — α -Phthaloylhydrazinoanthrachinon, C₂₂H₁₂O₄N₂, aus Nitrobenzol oder Eg. orange-gelbe Krystalle, F. 300°, l. auch in h. Pyridin; Lsg. in konz. H₂SO₄ violettrot, durch Zugabe von Borsäure violetter werdend, in alkoh. KOH grün. — β -Phthaloylhydrazinoanthrachinon, C₂₂H₁₂O₄N₂, hellgelbe Krystalle, F. 320°, Lsg. in konz. H₂SO₄ violettrot, in Oleum grün, ebenso in alkoh. KOH. Außer der Kondensation trat auch H₂O-Abspaltung bei Darst. der Verb. ein, so daß diesen eventuell Konst. II oder III zukommt. — α -Tetrachlorphthaloylhydrazinoanthrachinon, C₂₂H₈O₄N₂Cl₄, aus Nitrobenzol orange-gelbe Krystalle, F. 310°; Lsg. in konz. H₂SO₄ schmutzigröt, auf Zusatz von Borsäure violett werdend, in Oleum blau, in alkoh. KOH grünlichblau. — β -Tetrachlorphthaloylhydrazinoanthrachinon, C₂₂H₈O₄N₂Cl₄, grünlichgelbe Krystalle, F. 320°; Lsg. in konz. H₂SO₄ violettrot, in Oleum grün, in alkoh. KOH blauviolett. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1450—62. 1924.) HABERLAND.

G. Schroeter, Über den Chemismus der Auf- und Abbaureaktionen mittels Aluminiumchlorids. Vf. sucht die verschiedenen Wrkgg. des AlCl₃ zu erklären, indem er z. B. die Synthese des Toluols aus Bzl. u. CH₃Cl nach folgendem Schema a sich abwickeln läßt:

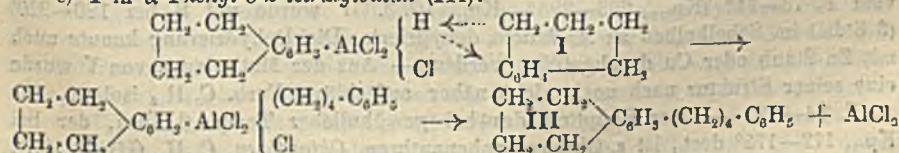


Unter der Annahme, daß die Neigung zum Austausch von HCl gegen Halogenradikale in den Verb. Ar·AlCl₂·HCl sehr groß ist, erhält man an Hand des Schemas b die Erklärung sowohl für die abbaubende, wie die aufbauende Wrkg. von AlCl₃:



Für die im Versuchsteil näher erörterten Umwandlungen von Tetralin (I) durch die katalyt. Wrkg. des AlCl₃ ergeben sich nach Übertragung obiger einfacher Erkenntnisse folgende Reaktionsschema:

c) I in α -Phenyl- δ -2-tetralylbutan (III):



Kp.₇₀₀ 295°, Kp.₁₃ 167,5°, D.₂₀ 1,026. II konnte mit S zum Phenanthren dehydriert werden.

Auf die Fraktion von V u. II folgt nach einer kleinen Zwischenfraktion die zweite Hauptfraktion bei Kp.₁₅ 230—245°, die aus viscosen, fluoreszierendem, schwach gelbem Öl bestand. Weitere Fraktionierung liefert α -Phenyl- δ -2-tetralylbutan, C₂₀H₂₄ (III), Kp.₁₃ 236—237°, D._{22.5} 1,0172. Dieser Körper ist nicht ganz einheitlich, wie aus der Dehydrierung hervorging. Die Dehydrierung von III mit S wurde bei 200—290° ausgeführt. Aus dem Destillat (Kp.₁₄ 250—290°) wurden isoliert durch fraktionierte Krystallisation mit A. u. PAe. einmal das bei 182—184° schmelzende 2,2'-Dinaphthyl, C₃₀H₁₄ (Pikrat, F. 185—186°), u. als Hauptkörper der Dehydrierung das α -Phenyl- δ -naphthylbutan, C₂₀H₂₀, F. 80,5—82°, ll. in PAe. u. A. Die Fraktion von III bestand demnach aus etwa 95% III u. 5% IV. Die Oxydation der öligen Fraktion von III mit Permanganat ergab Benzoesäure u. Trimellitsäure. Durch Oxydation mit Chromsäure u. Eg. wird ein gelbes, dickes Öl vom Kp._{0,01} 214—216° erhalten, das entweder 2-(δ -Phenylbutyl)-5- oder 8-tetralon, C₂₀H₂₂O, vorstellt u. ein in A. wl. Semicarbazon, C₂₁H₂₅ON₃, F. 199—200°, ein Oxim, C₂₀H₂₃ON, F. 126—128°, u. ein Oximacetat, C₂₂H₂₅O₂N, F. 91—92,5°, gibt. — Aus III entstehen durch Einw. von AlCl₃ bei der Vakuumdest. oder bei gewöhnlicher Temp. (50—60°; 6 Stdn.) 2 Moll. Tetralin. — Aus den höchstsiedenden Anteilen der Fraktion von III krystallisiert 2,6'-Ditetralyl, C₂₀H₂₂ (IV), F. 53—54° aus A. Durch Dehydrierung mit 4 Atomen S wird hieraus 2,2'-Dinaphthyl, mit Permanganat entsteht eine Tricarbonsäure C₁₀H₈O₆ (vermutlich 1,2,4-Phthaleissäure), F. 201—201,5°, aus W.

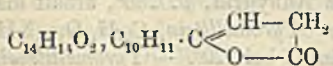
Umlagerung des Okthracens in Oktanthren. V wird mit AlCl₃ gemischt auf dem Wasserbad bei 70—80° 3 Stdn. verrührt. Der äth. Extrakt ergibt bei Kp.₁₄ 167—170° ein erstarrendes Öl, das von den Krystallen von V befreit im Rest II enthält. Reinigung über die Sulfonsäure u. das Na-Salz, F. 16,5°. — Dodekahydrotriphenylen, C₁₈H₂₄ (VI), F. 232—233° (korr.) aus Bzl.-Eg., wird aus dem Rückstand der Dest. von V u. II als gelbe, durch Sublimation farblose Krystalle gewonnen. Im Sublimationskolben hinterbleibt eine gelbe Verb. polycycl. Natur. Blättchen vom F. 320°. Der Ä.-Rückstand von VI enthält ein Öl der Zus. Phenylbis-okthracenylbutan, C₆H₄·(CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·C₁₄H₁₇)₂, u. Tetralyloktanthrenylbutan, C₁₀H₁₁·(CH₂)₄·C₁₄H₁₇; wie der Zerfall in V, II u. I gelehrt hat. — II auf dem Wasserbad 4 Stdn. unter Turbinieren mit AlCl₃ bei 80° behandelt, lieferte neben II zurück den gleichen Anteil an V u. die oben bei der umgekehrten Umlagerung beobachteten Reaktionsprodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1990—2003. 1924.)

HORST.

G. Schroeter, Über Hydrierung des Anthracens. (Vgl. vorst. Ref.) Die Struktur der meisten hydrierten Anthracene ist bislang falsch gedeutet worden. Für das bekannte Dihydroanthracen (I) ist durch Entaminierung von Dihydro- β -anthramin erwiesen worden, daß es als Meso- oder 9,10-Deriv. betrachtet werden muß. Die Hydrierung des gereinigten Anthracens im Rührautoklaven liefert analog der glatten Hydrierung bei Naphthalin hier Oktahydroanthracen (Okthracen) (III), das auch als Tetralin mit AlCl₃ erhalten worden war. III gehört nun ebenfalls zu den leicht zugänglichen Stoffen. Die Red. von III führt über I zu Tetracen (II) u. ist von einer H-Wanderung begleitet. III wurde schrittweise aus Tetralin aufgebaut unter Vermeidung von umlagernden Reagenzien. Gleichzeitig war eine analoge Synthese des Oktanthrens zu dessen Strukturbeweis möglich. Der Gang war folgender: Tetralin gibt mit Chloracetylchlorid 1- u. 2-Tetralacylchlorid. Das 2-Chlorid wird mit Na-Malonester zu 2-Tetralacylmalonester u. Verseifung u. CO₂-Abspaltung in 2-Tetroylpropionsäure (IV), diese dann in 2-Tetralylbuttersäure (V) übergeführt. Aus dem Chlorid dieser Säuren unter HCl-Abspaltung 4-Oktanthrenon u. 1-Okthracenon (VI), welch

Chinon vom F. 156—158°. — *Okthracen*, $C_{14}H_{10}$ (III), durch weitere II-Aufnahme bei der Hydrierung kann Anthracen vollständig in III übergeführt werden; aus Eg. glänzende Blätter vom F. 73—74°. Bei absichtlicher Überhydrierung wurde vermutlich *Dekahydroanthracen*, $C_{14}H_{20}$, F. 30—35, Kp.₁₀ 147—152°, erhalten.

2-Tetralacylchlorid, $C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$, aus Tetralin, Chloroacetylchlorid u. P_2O_5 am Rückflußkühler (190°). Die Auszüge mit Bzl. liefern eine Fraktion von 190 bis 200° bei 12 mm, die nach dem Erstarren aus A. umkrystallisiert farblose Nadeln vom F. 63—64° (Kp.₁₇ 202—203°) liefert. — *Semicarbazon*, F. 173°. — 2-Tetroesäure (*Tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure*), $C_{10}H_{11} \cdot COOH$, aus dem Chlorid durch Kochen mit $NaOCl$ u. überschüssigem Alkali; aus verd. A. F. 151—152°. — 1-Tetralacylchlorid, $C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$, Kp._{0,3} 140—142°, aus der Mutterlauge des 1-Chlorids. — *Semicarbazon*, F. 142—143°. — 2-Tetralacylmalonsäure, $C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$, Na-Malonester wird nach u. nach mit 2-Tetralacylchlorid versetzt u. 30 Min. zum Sieden erhitzt, A. abdest. u. der 2-Tetralacylmalonsäureester mit 20%ig. KOH verseift. Mit HCl füllt ein übersaures K-Salz, das durch Erwärmen mit HCl in die freie Säure, Nadelchen aus W. oder A., zerlegt wird. — β -2-Tetroylpropionsäure, $C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (IV), Nadeln vom F. 121—122° aus Lg.-Bzl., in h. W. wl., ll. in Ä. u. A., bildet sich aus dem übersauren Salz der Tetralacylmalonsäure durch CO_2 -Abspaltung. — γ -Tetra-



lylcrotolacton (nebensteh. Formel), aus IV mit Essigsäureanhydrid, Nadeln vom F. 97—98° aus A. — γ -2-Tetralylbuttersäure, $C_{11}H_{13}O_2$ (V),

aus IV mit Zn u. HCl, Kp.₁₅ 218—220°, l. in organ. Lösungsm., wl. in W., aus Ameisensäure F. 50—52°. — V mit PCl_5 auf 60—80° erwärmt, das $POCl_3$ entfernt u. das Rk.-Gemisch im Vakuum dest. Bei 190—200° (15 mm) gehen die Ketone über. Ausbeute gering. Zu ihrer Trennung sind ungeeignet die Phenylhydrazone, welche bei der Spaltung mit Mineralsäuren Carbazole geben. *Phenylhydrazon* des *Okthracenons*, Nadeln, F. 115—118°, zers. — 1,2-*Okthracenophenocarbazol*, $C_{20}H_{16}N$, aus A. weiße Blättchen, F. 208° (Pikrat, schwarze Nadelchen, F. 144—145°). — Aus 4-Oktantthrenonphenylhydrazon (in der Mutterlauge) durch Kochen mit HCl: 4,3-*Oktantthrenophenocarbazol*, $C_{30}H_{19}N$, Nadeln vom F. 142° aus A. (Pikrat, schwarzbraune Nadeln, F. 135—137°). Zur Trennung geeignet sind die Semicarbazone: 1-*Okthracenonsemicarbazon*, $C_{12}H_{10}ON_3$, F. 250—251° (Zers.) aus Eg. — Hieraus durch Kochen mit 2-n. HCl Spaltung zu 1-*Okthracenon*, $C_{11}H_{10}O$ (VI), aus PAc. F. 48°, Kp.₁₅ 205—207°. — 4-*Oktantthrenonsemicarbazon*, $C_{15}H_{10}ON_3$, F. 229—231°.

VI ergab durch Red. mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl *Okthracen* vom F. 74°, das mit Eg. u. 86%ig. Chromsäure innerhalb 2 Stdn. zu VI oxydiert wird. Im Rückstand das Godchotsche „Dihydrooxanthranol“ (*Tetracenchinon*, $C_8H_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_8H_6$).

Die Oxydation kann auch mit $Na_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 (6 Stdn., 80°) vorgenommen werden. — 1-Benzyl- Δ^1 -hexahydroanthracen, $C_{21}H_{22}$ (VII), Kp.₁₀ 240—245°, zähfl. gelb; Darst. aus Benzylchlorid in 3-facher Menge Ä. gel. u. Mg mit 2 Tropfen Jodmethyl, zu dem VI in Ä. gel. gegeben wird. Zerlegung durch Eis-HCl u. Dest. — Pikrat von VII, F. 120—122°. — 1-Benzyltetracen, $C_{21}H_{20}$ (VIII), Nadeln, aus VII in Eg. mit Br in Eg.; auf Zusatz von W. ein Bromidgemisch, das durch Erwärmen in Eg.-Lsg. gespalten wird. — 1-Benzyl-okthracen, $C_{21}H_{21}$, viscoses Öl, Kp.₁₁ 244—246°, aus VII im Rührautoklaven mit Tetralinkatalysatorgemisch (150°, 5 Min.) Das Br-Substitutionsprod. (mit 1 Mol. Br_2 in Eg.), Blättchen vom F. 106°. — Wird III mit Benzaldehyd u. KOH gekocht, so bildet sich 2-Benzyliden-1-okthracenon, $(C_{10}H_{11}O) : CH \cdot C_6H_5$ (IX), gelbliche Nadelchen, F. 140° aus Essigester. — Hieraus durch Red. mit Na u. absol. A. 2-Benzyl-1-okthracenol, $C_{21}H_{22}O$, weiße Nadeln, F. 168—170° aus PAc. Die Dehydratation mit $KHSO_4$ bei 170° liefert

2-Benzyl- Δ^1 -hexahydroanthracen, $C_{21}H_{22}$, Kp.₁₃ 255—258°. Pikrat, rote Blättchen vom F. 80—100°, die leicht dissoziieren. — 2-Benzylhexahydroanthracendibromid, $C_{21}H_{22}Br_2$, F. 119—120°. — 2-Benzyl-okthracen, $C_{21}H_{22}$, aus IX durch Red. im Rühr-autoklaven, Nadelchen vom F. 65—66° (Kp.₁₂ 248—251°) aus Eg. — 1-Okthracenol, $C_{11}H_{18}O$ (X), aus VI durch Red. mit Na u. absol. A.; aus A. u. Lg. F. 94—95° (GODCHOTS Oktahydroanthranol F. 81—82°). Beide Prodd. sind ident., da Phenylurethane gleichen F.: Nadelchen aus Aceton, F. 153° (GODCHOT, F. 152°). — 1-Okthracenylharnstoff, $C_{11}H_{18}ON_2$ (XI), aus X u. Harnstoff in 90%ig. A. (wenige Tropfen H_2SO_4) nach 5 Min. Kochen u. mehrstd. Stehen; Nadelchen aus A., F. 255°. — Okthracen-meso-sulfonsäure, $C_{11}H_{17}\cdot SO_3H$, aus III mit konz. H_2SO_4 unter Rühren bei 70°. Na-Salz sind weiße Blättchen. — Okthracen-meso-sulfochlorid, $C_{11}H_{17}\cdot SO_2Cl$, aus dem Na-Salz mit PCl_5 oder III mit Chlorsulfonsäure; Nadeln vom F. 87° aus Lg. — Sulfamid, $C_{11}H_{17}\cdot SO_2\cdot NH_2$, Nadeln, F. 227—228°. — Aus dem Säurechlorid erhält man mit $NaHSO_3$ das Na-Salz der Okthracensulfinsäure, $C_{11}H_{15}\cdot SO_2Na$. — Zur Oxydation von III zu Pyromellitsäure, $C_6H_2\cdot (COOH)_4 + 2H_2O$, gibt man zur Lsg. von III in W. unter Rühren (10 Stdn.) gepulvertes $KMnO_4$. MnO_2 absaugen, Filtrat mit H_2SO_4 ansäuern, mit wenig $KMnO_4$ versetzen, freie H_2SO_4 mit $BaCl_2$ fällen, Filtrat einengen. Beim Erkalten scheidet sich die Tetracarbonsäure aus (Ausbeute 90%), F. 264°. — Das Anhydrid, F. 286°, erhält man durch Sublimation der Säure bei 290° unter 13 mm. Pyromellitein, $C_{31}H_{13}O_{10}$ (XII), rotgelbe Krystalle, aus dem Anhydrid, Resorcin u. $ZnCl_2$ bei 220°. — Pyromelliteosin, aus Pyromellitein in Pyridin mit Br, blaurotes Pulver, färbt Seide blaurot. — Tereamilsäure (p-Diaminoterephthalsäure), $C_8H_6O_4N_2$, aus Pyromellitsäurediimid in Eis suspendiert mit einer Lsg. von $NaOCl$ u. $NaOH$ unter Schütteln versetzt. Fällung durch SO_2 als hellgelbes, feines Krystallpulver. Aus HCl krystallisiert in Prismen das Dichlorhydrat; Sulfat u. andere Salze werden durch W. hydrolysiert. Na-Salz, gelbes Pulver; Cu-Salz, grüngelb. — p-Diaminoterephthalsäureäthylester, rote Krystalle aus A. durch Veresterung mit HCl u. absol. A., F. 168°. — Pyromellitsäurediimid, $C_8H_6[(CO)_2NH]_2$, aus dem NH_4 -Salz durch Erhitzen im NH_3 -Strom auf 200°; aus Pyridin seidige Nadeln. Beim Erwärmen mit $NaOH$ entsteht pyromellitaminsäures Na, $C_8H_5(CO\cdot NH_2)\cdot (COONa)_2$, in wl. Krystallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2003—24. 1924.)

HORST.

G. Schroeter, Über Hydrierung des Phenanthrens. (Vgl. vorst. Ref.) Auch für die hydrierten Phenanthrene gilt dasselbe wie bei den Anthracenen, daß der einwandfreie Strukturbeweis noch aussteht, u. daß wohl die meisten der bisher beschriebenen Verb. nicht rein erhalten waren. Die Hydrierung ließ sich auch hier, nachdem die Reinigung des Phenanthrens gelungen war, in analoger Weise wie bei Naphthalin durchführen. Als überwiegendes Hauptprod. wird Oktahydrophenanthren, Oktanthren (I), erhalten, das ident. gefunden wurde mit den Prodd. der Rk. von $AlCl_3$ mit Tetralin u. Okthracen. Durch Chromsäure Oxydation hauptsächlich zu 1-Oktanthrenon (IV) neben wenig 4-Oktanthrenon. IV wird auch aus 1-Tetralylbuttersäure synthet. erhalten; 4-Oktanthrenon ist mit dem aus 2-Tetralylbuttersäure erhaltenen cycl. Keton ident. Hierdurch ist die symmetr. Struktur als eines 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydrophenanthrens bewiesen. Ein weiterer Beweis ist die Oxydation von IV zu Mellophansäure, für welche Tetracarbonsäure auf diesem Wege eine bequeme Darst. gefunden ist. Der sek. Alkohol Oktanthrenol entsteht durch Red. von IV mit Na u. absol. A. Auf Grund seines Verh. muß wie für das 5-Tetralol u. 1-Okthracenol Desmotropie angenommen werden. — Tetanthren (1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren), wurde einerseits durch partielle Dehydrierung von I, andererseits durch vorsichtige katalyt. Red. von Phenanthren erhalten u. bildet eine wohlkrystallisierte Verb. vom F. 33—34°. In dem öligen „ α -Tetrahydrophenanthren“ der Literatur dürfte unreines Tetanthren vorliegen.

Versuchsteil. (Gemeinsam mit E. van Hulle u. H. Müller.) Durch Na gereinigtes Phenanthren wird im Rührautoklaven mit Tetralin-Katalysatorgemisch bei 200° 1 Stde. hydriert (Aufnahme von 4 Moll. H₂). Die Hauptfraktion liefert das Oktanthren (I), das über die Sulfonsäure gereinigt bei 16,7° schmolz. — 4-Oktanthrenon-semicarbazon, C₁₅H₁₆ON₃, F. 229—231°, wl. in den meisten organ. Lösungsm., ll. in Eg. — 4-Oktanthrenon, C₁₅H₁₆O, Kp.₁₂ 194—196°, aus dem Semicarbazon durch Kochen mit HCl, ll. in A., Ä., Bzl. — Oxim, C₁₅H₁₆:NOH, F. 164—165° aus CH₂-OH. — 1-Tetralacylmalonsäure, C₁₅H₁₆O₅ (II), durch 1-stdg. Erwärmen von Na-Malonester u. Tetralacylchlorid; übersaures Salz von II, C₁₅H₁₁·CO·CH₂·CH·(COOH)₂, C₁₀H₁₁·CO·CH₂·CH·(COOH)·(COOK) + H₂O. — β-1-Tetroylpropionsäure, C₁₅H₁₆O₃ (III), Nadelchen vom F. 93—94° aus Bzl.-PAc., wl. in W., ll. in Ä. u. A.; sie entsteht aus dem übersauren Salz von II (über das saure) durch CO₂-Abspaltung bei 130—140°. — γ-1-Tetralylbuttersäure, C₁₅H₁₆O₃, Nadelchen aus Lg., F. 94—95°, Kp.₁₂ 219—222°, ll. in A., Ä., wl. in Lg.; Darst. durch Red. von III mit amalgamiertem Zn u. HCl. — 1-Oktanthrenon, C₁₅H₁₆O (IV), Prismen, F. 81—82° aus Lg., Kp.₁₂ 206—208°, ll. in Ä. u. Bzl, wl. in A. u. Lg. Darst. aus III durch HCl-Abspaltung mit PCl₅. — Durch Oxydation von I mit CrO₃ u. Eg. (1 Stde.) entsteht IV; Semicarbazon F. 254—256°; Oxim, F. 185°. Die Mutterlauge des Ä.-Auszuges vom Rückstande der Oxydation liefert noch ein Gemisch von 4-Oktanthrenon mit IV. Die Oxydation des I mit CrO₃ liefert 90—95% vom IV u. 5—10% von 4-Oktanthrenon. — Die Red. von IV mit Na u. absol. A. ergibt 1-Oktanthrenol, C₁₅H₁₈O, Nadeln vom F. 94° aus Lg. — 1-Oktanthrenylharnstoff, C₁₅H₂₂ON₂, F. 234° aus A. — 1-Oktanthrenylphenylurethan, C₂₁H₂₃O₂N, F. 194° aus Aceton u. A. — Oktanthren-sulfonsäure, Na-Salz, C₁₅H₁₇·SO₃Na + 3H₂O, aus I mit konz. H₂SO₄ bei 70°, weiße Nadeln aus W. — Oktanthren-sulfochlorid, C₁₅H₁₇·SO₂Cl, F. 130—131° aus Lg. — Oktanthren-sulfamid, C₁₅H₁₇·SO₂·NH₂, F. 188—189°. — Oktanthren-sulfamid, C₁₅H₁₇·SO₂·NH₂, F. 158—160°. — 9-Oktanthrenacylchlorid, C₁₆H₁₆OCl, F. 81° aus PAc. oder CH₃-OH; Darst. aus I mit Chloracetylchlorid u. P₂O₅ durch Erhitzen auf 175° (5 Stdn.) blau dest. unter 0,33 mm Druck bei 186°. — Oktanthren-9-carbonsäure, C₁₅H₁₄O₂, F. 239—240° aus Eg., wl. in W., Bzl., Ä.; Darst. aus dem 9-Oktanthrenacylchlorid durch Verkochen mit 1,7%ig. alkal. NaOCl-Lsg. Die gleiche Säure wurde erhalten aus I u. Oxalylechlorid (gel. in CS₂) durch Zusatz von AlCl₃ (1 Stde.) zur gekühlten Mischung. F. u. Misch.-F. ident. — Mellophansäure, C₁₀H₈O₃, aus I durch Oxydation mit KMnO₄ auf dem Wasserbad. Aus HCl kristallisiert die reine Säure mit F. 238—242° (Zers.) im offenen Röhrchen, F. 264—267° (Zers.) im beiderseits geschlossenen Röhrchen. Das durch Sublimation im Vakuum entstehende Anhydrid zeigt wechselnden F. (186—193°). — Aus I kann durch Erhitzen mit S bei 220° eine noch unaufgeklärte Verb. vom F. 204—207° erhalten werden, neben einem Öl, dessen Pikrat, C₁₅H₁₁, C₆H₃O₇N₃, bei 107—108° (aus A.) schmolz; durch Zerlegung mit verd. Ammoniak entsteht der KW-stoff Tetanthren, C₁₅H₁₄, F. 33—34°, Blätter aus CH₃OH. Zu letzterer Verb. führt auch die partielle Red. des Phenanthrens. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2025—32. 1924. Berlin, Tierärztl. Hochschule.)

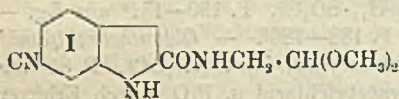
Horst.

Margaret Grosvenor Tomkinson, Kondensation von Acetylen und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren. Die experimentellen Ergebnisse der Arbeit bestätigen die von TSCHITSCHIBABIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 703; C. 1916. I. 920) festgestellte Tatsache, daß Metalloxyde die B. von Thiophen aus C₂H₂ u. H₂S katalysieren; in jedem Falle wird das Oxyd unter Abspaltung von H₂O in das Sulfid übergeführt. Wird Sulfid allein benutzt, so tritt die B. von Thiophen ebenfalls ein. Al₂O₃ (auch das besonders wirksame von SABATIER) wirkt unterhalb 450° nicht katalyt., über dieser Temp. tritt Zers. ein. Mit Fe₂O₃, Eisen- u. anderen Metallsulfiden wurde bei 300—350° ein Öl erhalten, das an-

scheinend ident. ist mit dem von STEINKOPF u. HEROLD (LIEBIGS ANN. 428: 123; C. 1923. I. 1438) beschriebenen. Bei einem Vers. mit Fe_2O_3 u. $31 \text{ H}_2\text{S} + 61 \text{ C}_2\text{H}_6$ pro Stde. wurden nach 9 Stdn. 30 g einer öligen Fl. erhalten, die bei fraktionierter Dest. Acetaldehyd, 30–40% Thiophen u. eine bei ca. 200° sd. Fl. gab, die Thiophen-homologe zu enthalten schien; der Rückstand des Dest.-Kolbens enthielt 22% S, ein Zeichen dafür, daß der größte Teil des Oxyds in Sulfid übergegangen war; ähnliche Resultate wurden erhalten mit: FeS , Ni_2O_3 , NiS , CoS , CuO , CuS , V_2O_5 u. MnO_2 . Geringe Wrkg. zeigte Al_2S_3 , wirkungslos bei 450–500° waren PbO , PbS , Silicagel. Mit MoO_3 , weniger reichlich mit ZnO , ZnS , CdS wurde bei 300–400° ein blaupurpurnes Destillat unbekannter Konst. erhalten, Thiophen hatte sich nicht gebildet. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2264–66. 1924. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

HABERLAND.

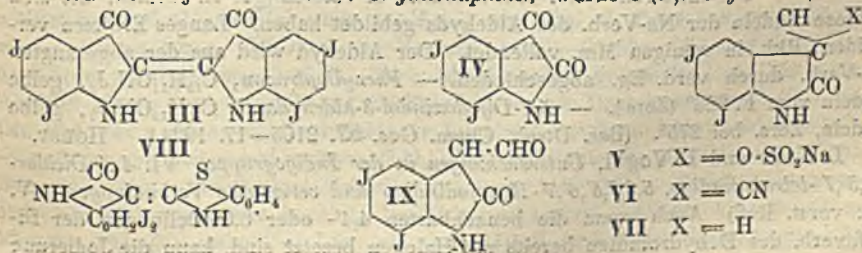
William Ogilvy Kermack, *Synthesen in der Indolreihe. I. Kondensation von 2-Nitro-p-toluylsäureäthylester mit Oxalester in Ggw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ führt zu 2-Nitro-4-carbäthoxyphenylbrenztraubensäureäthylester; durch Red. geht diese Verb. über in Indol-2,6-dicarbon säureester, woraus durch Hydrolyse die freie Säure zu erhalten ist. — 2-Nitro-p-tolunitril + $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ kondensieren sich zu 2-Nitro-4-cyanphenylbrenztraubensäureäthylester; Red. dieser Verb. führt zu 6-Cyanindol-2-carbonsäureester; die hieraus zu erhaltende freie Säure liefert mit Aminodimethylacetat 6-Cyanindol-2-carboxydimethylacetalyamid (I); Verss., diese Verb. durch alkoh. HCl unter unter Ringschluß in ein Indoldiazin- oder Carbolinderiv. überzuführen (vgl. KERMAK, PERKIN u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 121. 1872; C. 1923. I, 1173) mißlingen; anscheinend wirkt die positive Cyangruppe im Benzolkern ungünstig auf die Reaktionsfähigkeit der H-Atome im Pyrrolkern. — Hervorzuheben ist, daß mit Ausnahme von 6-Cyanindol u. Indol-6-carbonsäure die hier beschriebenen Indolderivv. nur nach längerem Kochen mit Ehrlichschem Reagens eine Färbung geben.*



Versuche. 2-Nitro-p-toluylsäure, Darst. durch Lösen von 27,2 g p-Toluylsäure in einem warmen Gemisch von je 80 ccm HNO_3 , D. 1,5 u. 1,42, F. 187–188°. — 2-Nitro-p-toluylsäureäthylester gelbliches Öl, Kp.₁₀ 163–170°. — 2-Nitro-4-carbäthoxyphenylbrenztraubensäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$, Darst. durch 12-std. Stehenlassen bei 37°; aus Essigsäure, danach aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 88–89°. — Indol-2,6-dicarbon säureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, aus voriger in sd. Eg. + Zn-Staub; aus Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 132°, gibt keine Färbung mit Alkalien. — Indol-2,6-dicarbon säure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, aus Eg. weiße Nadeln mit Krystall-Eg., der nach längerem Trocknen bei 120–130° abgegeben wird, kein F. bis 310°; mit EHRLICHS Reagens nach längerem Kochen Rotfärbung, die durch Zugabe von NaNO_2 tiefer wird. — 2-Nitro-p-tolunitril durch 1-std. Stehen des Nitrils mit 94%ig. HNO_3 ; aus Essigester hellgelbe Nadeln, F. 107–108°. — 2-Nitro-4-cyanphenylbrenztraubensäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, 8 g der vorigen in 30 ccm A. + 30 g Oxalester (bei 40° gel.) werden nach Abkühlen mit Lsg. von 2,3 g Na in 100 ccm A. versetzt, danach längere Zeit bei 40° belassen; aus Bzl.-P.Ac., danach aus A. hellgelbe Nadeln, F. 107°, l. in Alkalien mit roter Farbe. — 6-Cyanindol-2-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, aus Bzl. grünlich-gelbe Nadeln, F. 171°. — 6-Cyanindol-2-carbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2$, aus Essigsäure Nadeln F. 290–295° unter Zers. u. Sinterung ab 280°. — 6-Cyanindol-2-carboxydimethylacetalyamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ (I), vorige Säure wird mittels $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{PCl}_5$ in das Chlorid verwandelt, der nach Entfernung von CH_3COCl erhaltene Rückstand in w. Chlf. gel. u. mit 2 Mol. Aminodimethylacetat versetzt; aus A. gelbe Nadeln, F. 215°; mit Ehrlichschem Reagens nur nach längerem Kochen u. Zugabe von HCl langsame Rotfärbung (dichroit., in dünner Schicht grün), die

beim Abkühlen wieder verschwindet; auf Zusatz von NaNO_2 wird die Farbe grün, beim Erhitzen blau; diese Färbung bleibt bestehen bei Zugabe von W. — 6-Cyanindol, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2$, durch Erhitzen der 2-Carbonsäure mit CaO ; aus h. A. Nadeln, F. 129–130°; aus W. Tafeln; reagiert mit Ehrlichschem Reagens schon bei gewöhnlicher Temp. unter Rotfärbung; in dünnerer Schicht beim Erhitzen blau, diese Farbe verschwindet beim Abkühlen; mit NaNO_2 Vertiefung der roten Farbe; mit Vanillin + HCl Rotfärbung, in dünner Schicht gelblich schimmernd, durch Zugabe von W. hieraus brauner Nd., durch Zugabe von Alkali bläulich-rote Färbung. — Indol-6-carbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, aus Essigsäure weiße Nadeln, F. 243–244°; Verb. gegen Ehrlichsches Reagens wie vorige. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2285–91. 1924. Edinburgh, Royal Coll. of Physicians.) HABERLAND.

L. Kalb und E. Berrer, *Untersuchungen in der Indigogruppe. V. 5,7,5',7'-Tetrajodindigo und verwandte Verbindungen.* (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2136; C. 1912. II. 1214.) Im Gegensatz zu Cl u. Br wirkt elementares J auf die Bisulfitverb. des Dehydroindigo fast gar nicht ein. Doch gelang die Jodierung mit Chlorjod u. führte zum 5,7,5',7'-Tetrajoddehydroindigonatriumbisulfit. Die Stellung der J-Atome konnte durch Oxydation mit Chromsäure zu 5,7-Dijodisatin (IV) u. dessen weitere Überführung mit H_2O_2 in 3,5-Dijodanthranilsäure bewiesen werden. Damit war auch die Konst. des 5,7,5',7'-Tetrajodindigos (III) erwiesen. Auch für die Darst. von 5,5'-Dijodindigo ist bei entsprechend geringerer Halogenmenge dieser Weg zur bequemen Gewinnung gangbar. — Vergleichende Küpentrübungen auf Baumwolle zeigten, daß die starke Beschwerung des Mol. mit J die Nuance nach Grün zu vertieft. Die tetrajodierte Bisulfitverb. ist etwa 3 mal so lichtempfindlich wie das Tetrabromderiv. u. dieses wieder $4\frac{1}{2}$ mal mehr wie die Cl-Verb. Das unsubstituierte Dehydroindigobisulfit ist seltensamer Weise doppelt so lichtempfindlich wie die Cl-Verb. Wenn die Lichtempfindlichkeit der halogenfreien Verb. gleich 1 gesetzt wird, so erhält man die Werte: 1, 0,48, 2,17, 6,50 in der Reihe Cl, Br, J. Auch mit großem Überschuß von Chlorjod gelingt es nicht, 2 J-Atome in das Isatin einzuführen. Hierbei entsteht nur das 5-Jodisatin. Es muß also der Umweg über die Dehydroindigo-Bisulfitverb. gewählt werden. Die Eigenschaften entsprechen der Dibromverb. J ist ziemlich fest gebunden; man kann zu Dijodanthranilsäure oxydieren u. zum entsprechenden Dioxindol reduzieren. Es wurde die Existenz von zwei verschiedenen Formen des 5,7-Dijodisatins nachgewiesen. Beide Formen sind trocken vollkommen beständig. Die gelbe ist weniger stabil als die rote u. geht bei hoher Temp. (200–205°) in diese über. Sie bilden gleichartige Lsgg., doch behalten sie darin ihre Sonderexistenz. Die verschiedenen Lösungsm. wirken umlagernd u. erklären die Mischlsgg., die auch feste Mischformen zur Folge haben. Die gelbe Verb. kann über das Pyridinadditionsprod. leicht festgelegt werden, was bei den meisten Lösungsm. nicht einheitlich gelingt. Da Polymorphie u. Polymerie nicht in Betracht kommen können, dürfte ein Isomeriefall vorliegen, der vielleicht zur Erklärung der Isatindesmotropie beitragen kann. Auch beim Dibromisatin wurde diese Isomerie u. das Gleichgewicht der 2 Formen beobachtet. Durch Kondensation des Dijodisatins mit 3-Oxythionaphthen wurde 3-(5',7'-Dijodindol)-2-thio-

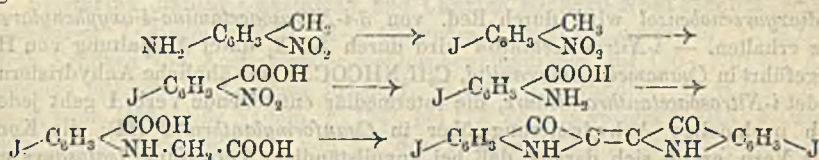


naphthenindigo (VIII) u. aus diesem durch Spaltung mit alkoh. Na *5,7-Dijodoxindol-3-aldehyd* (IX) erhalten. Das Verh. letzterer Verb. spricht für eine tautomere Oxy-methylenform.

Versuchsteil. Innerhalb 1 Stde. wird fl. *Chlorjod* in die auf 5° gekühlte Lsg. von *Dehydroindigonatriumbisulfid* (I) in W. eingerührt. Nach 2-std. Rühren Absaugen des J-Nd. u. Zerstören der Jodsäure u. des J im Filtrat durch H_2SO_3 . Durch $NaHCO_3$ u. späteres Aussalzen wird das rohe *5,7,5'-7-Tetrajoddehydroindigonatriumbisulfid*, $C_{10}H_4O_2J_4 \cdot 2NaHSO_3 + 2H_2O$ (II), gewonnen. Ausschaltung des Tageslichtes u. gute Kühlung ist geboten. Das durch Auflösen u. Wiederausfällen aus W. gereinigte II ist ein gelbes Pulver. Unreine Präparate zersetzen sich rasch unter B. von Tetrajodindigo. — Setzt man zu der Lsg., die II enthält, 3 Teile W. u. 1 Teil konz. HCl u. erhitzt 20 Min. zum Kochen, so wird II zers. unter B. von *5,7,5',7'-Tetrajodindigo*, $C_{16}H_4O_2N_2J_4$ (III), (Zers. unter J-Entw.), in den üblichen Lösungsm. unl.; Reinigung durch Auskochen mit Eg. oder verd. NaOH oder Umküpen. — *5,7-Dijodisatin*, $C_8H_3O_2NJ_2$ (IV), Darst. durch Oxydation der vom Jodschlamm filtrierten Fl., die II enthält, mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 . Aus dem entstandenen Nd. wird das J durch Wasserdampf abgetrieben. Die weitere Reinigung wird mit sehr verd. NaOH vorgenommen. Aus A. oder Eg. wird die rote Form in sechs-sei igen Platten von orangeroter Farbe erhalten; bei 240° zers. unter Entw. von J-Dämpfen. Aus Aceton, Nitrobenzol, Toluol u. Dekahydronaphthalin scheiden sich meist beide Formen u. Mischformen ab. Die Reindars. der gelben Form in Stäbchen gelingt aus Pyridin als Lösungsm.; vor der Zers. bei 240° Umwandlung in die rote Form. — *5,7-Dijodisatin-3-phenylhydrazon*, $C_{11}H_9ON_3J_2$, gelbe Nadeln, wl. in A. u. Aceton, Zers. bei 200°. — *5,7-Dijodisatinnatriumbisulfid* (V), entsteht beim Schütteln der Komponenten mit etwas Ä., mkr. weiße Blättchen. — *5,7-Dijodisatincyhydrin*, $C_8H_7O_2N_2J_2$ (VI), farblose, linsenförmige Krystalle aus verd. A.; wl. in W. u. Ä., ll. in Eg. Darst. aus IV durch Verreiben mit wasserfreier HCN u. einigem Körnchen KCN. Rk.-Gemisch 12 Stdn. mit konz. HCl unter Eiskühlung stehen lassen. Man verd. mit Eis u. wäscht mit W. — Durch Oxydation von IV mit 3%ig. H_2O_2 in alkal. Lsg. wurde *3,5-Dijodanthranilsäure* vom F. 230° erhalten. — *5,7-Dijoddioxindol*, $C_8H_3O_2NJ_2$ (VII), aus II in A. durch Kochen (2 Stdn.) mit unterphosphoriger Säure am Rückflußkühler. Das farblose krystallin. Dijoddioxindol wird zur Reinigung mit A. gewaschen. In W. u. HCl ist die Verb. unl., wl. in h. A., ll. in k. Eg. u. Pyridin. Bei 220° völlige Verkohlung. — *3-(5',7'-Dijodindol)-2-thionaphthenindigo*, $C_{14}H_7O_2NJ_2S$ (VIII), Darst. aus IV, 3-Oxythionaphthen-2-carbonsäure, A. u. 20%ig. Na_2CO_3 -Lsg. durch Kochen des Gemisches unter Rühren während 1 Stde. Der Farbstoff wird mit W. u. verd. HCl gewaschen u. mit Eg. ausgekocht. Dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol; wl. bis unl. in den üblichen Lösungsm. — *5,7-Dijodoxindol-3-aldehyd*, $C_9H_5O_2NJ_2$ (IX), schwach gelbe Nadelchen aus Eg. u. dann aus Aceton mit viel Blutkohle. Bei 200° Bräunung, 230° Rotfärbung u. gelbes Sublimat, 230—265° völlige Zers. u. teilweises Schmelzen. Darst. aus vorigem Farbstoff, der in einer Lsg. von Na in A. zu feiner Verteilung verrührt wird. Durchrühren unter Luftabschluß u. vorsichtiges Erwärmen, bis sich farblose Nadeln der Na-Verb. des Aldehyds gebildet haben. Langes Erhitzen vermeiden; Rkk. in wenigen Min. vollendet. Der Aldehyd wird aus der abgeseugten Na-Verb. durch verd. Eg. abgeschieden. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{11}ON_3J_2$, gelbe Nadeln vom F. 226° (Zers.). — *5,7-Dijodoxindol-3-aldehydanil*, $C_{15}H_{10}ON_2J_2$, gelbe Nadeln, Zers. bei 275°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2105—17. 1924.) HORST.

L. Kalb und L. Vogel, *Untersuchungen in der Indigogruppe*. VI. *4,4'-Dichlor-5,7,5',7'-tetrajodindigo*, *5,6,7,5',6',7'-Hexajodindigo* und verwandte Verbindungen. (V. vgl. vorst. Ref.) Auch wenn die benachbarten 4,4'- oder 6,6'-Stellungen der Bisulfidverb. des Dehydroindigo bereits mit Halogen besetzt sind, kann die Jodierung

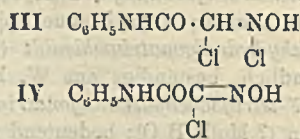
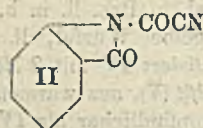
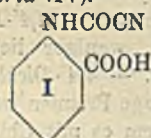
durchgeführt werden, die dann zu 6-fach jodierten oder gemischt halogenierten Verb., Indigofarbstoffen wie Isatinen führt. Ausgehend von 4,4'-Dichlorindigo (I) wurde 4,4'-Dichlordehydroindigo-C-acetat (II), Dichlordehydroindigo (III) u. Dichlordehydroindigobisulfid (IV) hergestellt. Mit Chlorjod wird IV in bekannter Weise in 4,4'-Dichlor-5,7,5',7'-tetrajoddehydroindigobisulfid (V) u. dieses durch Verkoehen mit Säure in Dichlortetrajodindigo (VI) übergeführt. Das aus IV darstellbare 4-Chlor-5,7-dijodisatin (VII) zeigte nicht die beim Dijodisatin beobachtete Isomerie. — 6,6'-Dijodindigo (VIII) wurde in analoger Weise schließlich in Hexajodindigo (IX) u. 5,6,7-Trijodisatin übergeführt. In dieser Reihe läßt das Krystallisationsvermögen nach. Eine weitere Vertiefung der Farbe ist nicht wahrzunehmen, wenn 4 J-Atome in den 4,4'-Dichlorindigo eingeführt werden. Durch die ungeheure Belastung mit 6 J-Atomen kann ein sehr reines Grün erhalten werden, doch geht die techn. Brauchbarkeit dabei verloren. Die hochjodierten Indigofarbstoffe lassen sich nur schwer verküpen u. die Luftempfindlichkeit der Küpen ist gering. Bzgl. der Lichtempfindlichkeit der Dehydroindigobisulfitverb. wurden die Beobachtungen von KALB u. BERRER bestätigt gefunden. — Um VIII in besserer Ausbeute zu gewinnen, wurde versucht, den 2-Nitro-4-jodbenzaldehyd über 2-Nitro-4-aminotoluol u. 2-Nitro-4-jodtoluol darzustellen. Die Oxydation mit Chromsäure in Eg.-Essigsäureanhydrid-H₂SO₄ lieferte jedoch bei niederer Temp. statt des erwarteten Aldehyds die 2-Nitro-4-jodbenzoesäure direkt in sehr reinem Zustand. Für das Phenylglycincarbonsäure-Verf. zum 6,6'-Dijodindigo war damit ein günstiger Weg gefunden, der von dem Friedländerschen Weg (für Dibromindigo) aber insofern etwas abwich, als die Oxydation der CH₃-Gruppe vor der Red. der NO₂-Gruppe ausgeführt u. dadurch Acetylierung u. Entacetylierung gespart wurden. Der Weg geht aus folgendem Schema klar hervor:



Versuchsteil. 4,4'-Dichlordehydroindigo-C-acetat, C₂₀H₁₄O₆N₂Cl₂ (II), aus I durch Oxydation mit KMnO₄ in Eg., Ausbeute 79,3%, Nadeln, wl. in Bzl. u. Chlf. — 4,4'-Dichlordehydroindigo, C₁₀H₆O₂N₂Cl₂ (III), aus II mit Bzl. u. Pyridin erwärmen u. kurz kochen; lange braune Spieße, wl. in Bzl., ll. in h. Nitrobenzol. — 4,4'-Dichlordehydroindigonatriumbisulfid (IV), gelbe Würfel, ll. in W., weniger lichtempfindlich, beständig; aus W. krystallisiert IV mit 2 Moll. H₂O. — 4,4'-Dichlor-5,7,5',7'-tetrajoddehydroindigonatriumbisulfid (V), aus warmem W. lange Prismen oder Nadeln (7 Moll. H₂O); bedeutend lichtempfindlicher als IV, aus dem es mit Chlorjod dargestellt wird. — 4,4'-Dichlor-5,7,5',7'-tetrajodindigo, C₁₀H₆O₂N₂Cl₂J₄ (VI), Darst. durch Jodierung von IV; Farbe grünstichigblau; aus Nitrobenzol u. Chinolin feine Nadeln. — 4-Chlor-5,7-dijodisatin, C₉H₆O₂NClJ₂ (VII), rote Nadeln aus Bzl. oder Toluol, Zers. 222—225°. — o-Nitro-p-jodbenzoesäure, C₇H₅O₂NJ, Darst. aus o-Nitro-p-jodtoluol, das in einer Mischung von Eg. u. Essigsäureanhydrid gel. wird. Hierzu konz. H₂SO₄ u. im Verlauf von 2—3 Stdn. Chromsäure. Dann 5—6 Stdn. rühren (Temp. 5—15°). Nach 12-std. Stehen grüner Brei auf Eis gießen. Aus der klaren Lsg. krystallisiert die Säure in weißen Blättchen vom F. 192—193°. Die Red. zur o-Amino-p-jodbenzoesäure erfolgt mit FeSO₄ u. NH₃ (Ausbeute 88%). — p-Jodphenylglycin-o-carbonsäure, C₉H₈O₂NJ, gelblichweiße Nadeln aus verd. A., Zers. 253—255°. Die Aminojodbenzoesäure wird mit 15%ig. NaOH gel. u. eine Lsg. von Chloressigsäure in 15% NaOH hinzugegeben, 24 Stdn. bei 40—43° erwärmt. Aus der sodaalkal. Lsg. mit verd. H₂SO₄ heiß fällen u. absaugen. Die

Verb. ist wl. in W., ll. in A. u. Ä. — 6,6'-Dijodindigo, $C_{16}H_6O_2N_2J_2$, (VIII); Jodphenylglycin-o-carbonsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Na-Acetat in Essigsäureanhydrid 1 Stde. kochen; Anhydrid im Vakuum abdampfen, Rückstand mit W. behandeln, wodurch sich 6-Jod-1,3-diacetyloxindoxyl abscheidet. Mit verd. NaOH verseift u. durch Luftstrom oxydiert. Ausbeute 83,3%, Reinigen durch Umküpen mit Hydrosulfit u. verd. NaOH (Zusatz von A.). Nadelchen aus Chinolin, aus Phthalsäureester sechseckige blaue Blättchen. — 6,6'-Dijoddehydroindigo-C-acetat, $C_{20}H_{11}O_6N_2J_2$, aus VIII durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Eg., blaßgraues Pulver, wl. in Bzl. u. Chlf. — 6,6'-Dijoddehydroindigo, $C_{16}H_6O_2N_2J_2$, rotbraune Spieße, unl. in Ä., wl. in Toluol. — 6,6'-Dijoddehydroindigonatriumbisulfit, Prismen mit 2 Moll. H_2O , lichtempfindlicher als das analoge Dichlorderiv., ll. in W. — 5,6,7,5',6',7'-Hexajoddehydroindigokalumbisulfit, $C_{16}H_6O_2N_2J_6$, 2 $KHSO_3$, Nadelchen aus warmem W. ohne Krystall-W. — 5,6,7,5',6',7'-Hexajodindigo, $C_{16}H_6O_2N_2J_6$ (IX), gereinigt ein stumpf blaugrünes Pulver, unl. in Aceton u. Eg., in o-Dichlorbenzol l. mit blauer Farbe. Reinigen durch Umküpen, Oxydation der Küpe träge. — 5,6,7-Trijodisatin, $C_8H_2O_2N_3$, aus Nitrobenzol braune Rhomben, aus Aceton sechseckige Blättchen; Na-Salz, gelbe flache Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2117—25. 1924. München, Bay. Akad. d. Wissensch.) HORST.

P. Karrer, G. H. Diechmann und William T. Haebler, Weiteres über Darstellung und Umwandlung der *i*-Nitrosoacetanilide. (Vgl. KARRER u. HAEBLER, Helv. chim. Acta 7. 534; C. 1924. II. 183.) *i*-Nitrosoacet-*p*-aminophenolallyläther geht bei der Red. über in die Glycylverb. des *p*-Aminophenolallyläthers. — *i*-Nitrosoacetyl-*l*-aminoantipyrin gibt analog Glycyl-*l*-aminoantipyrin. *i*-Nitrosoacetarsenilsäure, mit $Na_2S_2O_4$ red., geht in Diglycyl-*p*,*p'*-diaminoarsenobenzol über, durch Red. mittels H_3PO_3 wird unter Umständen nur der AsO_3H_2 -Rest red. — 3,3'-Diglycyl-diamino-*l*,*l'*-dioxyarsenobenzol wird durch Red. von 3-*i*-Nitrosoacetamino-*l*-oxyphenylarsinsäure erhalten. — *i*-Nitrosoacetanilid wird durch $SOCl_2$ unter Abspaltung von H_2O übergeführt in Cyanameisensäureanilid, $C_6H_5NHCOCN$; eine ähnliche Anhydrierung erleidet *i*-Nitrosoacetanthranilsäure, die intermediär entstehende Verb. I geht jedoch durch nochmalige Anhydrierung über in Cyanformylanthranil (II); die Konst. dieser Verb. ergibt sich daraus, daß bei unvollständiger Verseifung Isatosäure entsteht, bei vollkommener Verseifung bildet sich Anthranilsäure u. HCN. Einw. von 1 Cl_2 auf *i*-Nitrosoacetanilid erfolgt über III unter B. von Oxanilhydroxamsäurechlorid (IV).



Versuche. *i*-Nitrosoacetyl-*p*-aminophenolallyläther, $C_{11}H_{13}O_3N_2$, 5 g *p*-Aminophenolallyläther werden mit 2½-facher Menge Hydroxylaminsulfosäurelsg. (vgl. SANDMEYER, Helv. chim. Acta 2. 234; C. 1919. III. 491) übergossen u. in w. A. gel.; dann wird die berechnete Menge Chloralhydrat zugegeben u. 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus A. bräunliche Tafeln, F. 177—178° (vorheriges Sintern). — *p*-Aminophenolallylätherglycid, $C_{11}H_{11}O_3N_2$, aus vorigem in A. + verd. H_2SO_4 durch elektrolyt. Red. bei 40—50° (3,5—4 Amp.); aus h. W. + einigen Tropfen NaOH F. 98—99°. — *i*-Nitrosoacetyl-*l*-aminoantipyrin, $C_{13}H_{11}O_3N_3$, aus 2 g 4-Aminoantipyrin + 2 g Chloralhydrat + 50 ccm Hydroxylaminsulfosäurelsg. Nach 12-std. Stehen abgeschiedenes Öl wird entfernt, aus überstehender Lsg. nach mehrtägigem Stehen gelbliche Krystalle, F. 190—194° (vorher starkes Sintern). — Aminoantipyringlycid, konnte nicht krystallisiert erhalten werden, da, wie auch einige Salze, stark hygroskop.; Pikrolonat, $C_{13}H_{11}O_3N_3$, aus A. gelbe Nadeln, F. 225—226°, sinteru

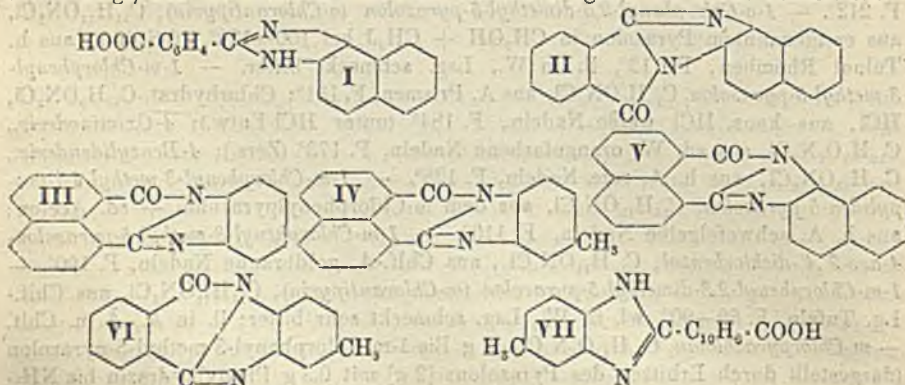
ab 220°. — *i-Nitrosoacetarsäure*, $C_8H_7O_5N_2As$, aus *p*-Amidophenylarsinsäure; weiße bis gelbliche Krystalle, ll. in Alkalien, Na_2CO_3 u. h. W., unl. in A. u. Ä. — *3-i-Nitrosoacetamino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_7O_5N_2As = C_6H_4(AsO_3H_2)(NHCOCH:NOH)^2(OH)^4$, aus 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure; aus h. W. oder Eg. bräunliche Krystalle, in A. leichter l. als vorige. — *3,3'-Diglycyldiamino-4,4'-dioxyarsenobenzol* aus 7 g der vorigen in 15 ccm W. + zur Lsg. erforderlichem KOH + Spur KJ durch Eingießen in gekühlte Lsg. von 35 ccm konz. HCl + 7 g $SnCl_2$; die Verb. fällt als Chlorhydrat in gelben Flocken aus; l. in W. u. überschüssigen kaust. Alkalien. — *Cyanformylanilid*, Darst. durch $1\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen von 5 g *i*-Nitrosoacetanilid + 15 ccm $SOCl_2$; aus Bzl., danach aus Lg. Blättchen, F. unscharf oberhalb 120°. — *Cyanformylanthranil*, $C_8H_7O_2N_3$ (II), aus Bzl. nach einmaligem Durchschütteln mit W. weiße Nadeldrusen, F. 123°; kann auch durch Sublimation gereinigt werden; ll. in A., Aceton, Chlf. u. h. Bzl., unl. in Lg. Hieraus durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit W. + wenig A. *Isatosäure*, $C_8H_5O_3N$, aus h. W. gelbliche Nadeln, F. 235—238°; durch $1\frac{1}{2}$ -std. Kochen erfolgt vollständige Hydrolyse. — *Oxanilhydroxamsäurechlorid*, $C_8H_7O_2N_3Cl$ (IV), durch Einleiten der erforderlichen Menge Cl_2 in Lsg. von 2 g *i*-Nitrosoacetanilid in 30%ig. A. + 5% HCl-Gas; nach Verd. mit W. ausgeäthert, äth. Lsg. mit Lg. versetzt; Nd. aus Bzl. weiße Blättchen, F. 172—173°. — *i-Nitrosoacetyl-p-aminoazobenzol*, $C_{11}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5N:N\cdot C_6H_4\cdot p\text{-NHCOCH:NOH}$, das durch Lösen in NaOH u. Fällen mit HCl erhaltene Prod. wird aus A. umkrystallisiert: braune Blättchen, F. 214°. — *i-Nitrosoacetyl-p-toluolazo-p-toluidin*, $C_{16}H_{16}O_2N_4 = p\text{-CH}_3\cdot C_6H_4N:N\cdot C_6H_4(CH_3)^2(NHCOCH:NOH)^2$, aus A. braungelbe Blättchen, F. ca. 194°. — *i-Nitrosoacetyl-o-toluolazo-o-toluidin*, $C_{16}H_{16}O_2N_4 = o\text{-CH}_3\cdot C_6H_4N:N\cdot C_6H_4(CH_3)^2(NHCOCH:NOH)^2$. (Helv. chim. Acta 7. 1031—39. 1924. Zürich, Univ.)

HABERLAND.

Frederick Daniel Chattaway und Charles Richard Noël Strouts, *Halogen-substituierte 1-Arylpyrazolone*. *1-o-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{10}H_9ON_2Cl$, durch Erhitzen von Acetessigester-*o*-chlorphenylhydrazon auf 150—170° bis A. abgespalten ist; aus h. A. weiße Prismen, F. 199°; Chlorhydrat, $C_{11}H_9ON_2Cl$, HCl, aus h. konz. HCl weiße Nadeln, F. 154°, bei 172° Zers. in voriges u. HCl; *4-Oximinoderiv.* durch Zufießenlassen von 1 g des vorigen + 0,4 g $NaNO_2$ + wenig wss. NaOH in überschüssige, durch Kältemischung gekühlte HCl; aus A. goldbraune Prismen, F. 174°, wl. in sd. W., Lsg. in NaOH rot, durch Ansäuern fällt die unveränderte Verb. wieder aus; *4-Benzylidenderiv.*, $C_{16}H_{15}ON_2Cl$ (Druckfehler im Original), aus sd. A. orangefarbene rhomb. Prismen, F. 159°. — *1-o-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azo-o-chlorbenzol*, $C_{16}H_{12}ON_2Cl_2$, aus Chlf.-Ä. goldgelbe Prismen, F. 212°. — *1-o-Chlorphenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (o-Chlorantipyryn)*, $C_{11}H_{11}ON_2Cl$, aus erstgenanntem Pyrazolon in $CH_3OH + CH_3J$ bei 100—120° (10 Stdn.), aus h. Toluol Rhomben, F. 113°, ll. in W., Lsg. schmeckt bitter. — *1-m-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{10}H_9ON_2Cl$, aus A. Prismen, F. 131°; Chlorhydrat, $C_{11}H_9ON_2Cl$, HCl, aus konz. HCl weiße Nadeln, F. 184° (unter HCl-Entw.); *4-Oximinoderiv.*, $C_{10}H_9O_2N_3Cl$, aus sd. W. orangefarbene Nadeln, F. 173° (Zers.); *4-Benzylidenderiv.*, $C_{16}H_{15}ON_2Cl$, aus h. A. rote Nadeln, F. 128°. — *1-m-Chlorphenyl-3-methyl-4-i-propyliden-5-pyrazolon*, $C_{13}H_{13}ON_2Cl$, aus dem *m*-Chlorphenylpyrazolon + sd. Aceton; aus h. A. schwefelgelbe Nadeln, F. 110°. — *1-m-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azo-2,4'-dichlorbenzol*, $C_{16}H_{11}ON_2Cl_2$, aus Chlf.-A. goldbraune Nadeln, F. 190°. — *1-m-Chlorphenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (m-Chlorantipyryn)*, $C_{11}H_{11}ON_2Cl$, aus Chlf.-Lg. Tafeln, F. 89—90°, wl. in W., Lsg. schmeckt sehr bitter; ll. in A., Ä. u. Chlf. — *m-Chlorpyrazolblau*, $C_8H_7O_2N_3Cl_2$, 2 g Bis-1-*m*-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon (dargestellt durch Erhitzen des Pyrazolons [2 g] mit 0,3 g Phenylhydrazin bis NH_2 -Entw. beendet) + überschüssiges $NaNO_2$ werden in NaOH gel. u. zu überschüssiger H_2SO_4 gegeben; aus Chlf. durch Zugabe von wenig PAc. dunkelblaues Krystall-

pulver, F. 209° (Zers.). unl. in organ. Mitteln außer Chlf., wird durch Reduktionsmittel wieder zum Bispyrazolon; wird auch erhalten, wenn das m-Chlorphenylpyrazolon mit FeCl_3 gekocht wird; die anderen hier genannten Chlorphenylpyrazolone geben diese Rk. mit FeCl_3 nicht. — *Chlorhydrat des 1-p-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolons*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$, HCl , Prismen, F. 194—195° (Zers.); *4-Oximinoderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$, aus sd. W. (worin swl.) orangefarbige Nadeln, F. 180° (Zers.), ll. in organ. Mitteln; aus A. in mehreren Modifikationen kristallisierend; unstabile Form ziegelrote trikline Prismen, stabile Form orangefarbene Nadeln; werden beide Formen mit wenig A. in verschlossenem Gefäß belassen, so gehen im Laufe von 14 Tagen die Prismen in die Nadeln über; *4-Benzylidenderiv.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus sd. A. scharlachrote Prismen, F. 156°. — *1-p-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azop-chlorbenzol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}_2$, aus Bzl. orangefarbene Nadeln, F. 232°. — *1-p-Chlorphenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (p-Chlorantipyridin)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus h. Toluol Tafeln, F. 126°, l. in organ. Mitteln u. W., Lsg. schmeckt bitter. — *Bis-1-p-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$, unl. in organ. Mitteln; aus alkal. Lsg. durch Ansäuern weißes Pulver; beim Erhitzen Zers. — *p-Chlorpyrazolblau*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$, aus Chlf. durch Zugabe von Ä. blaue Nadeln, Lsg. in Chlf. u. konz. H_2SO_4 indigoblau, bei 300° Zers. — *1,2',4'-Dichlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2$, aus h. A. weiße Prismen, F. 178°; Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{HCl}$, aus konz. HCl weiße Nadeln, F. 153°, bei weiterem Erhitzen bei 170° Abspaltung von HCl ; *4-Oximinoderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2$, aus sd. W. kanariengelbe Nadeln, F. 166—168° (Zers.); *4-Benzylidenderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Cl}_2$, aus sd. A. orangefarbene rhomb. Krystalle, F. 131°. — *1,2',4'-Dichlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azobenzol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{Cl}_2$, aus A. orangefarbene Nadeln, F. 137—138°. — *1,2',4'-Dichlorphenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2$, aus Aceton Prismen, F. 143°, wl. in W., Lsg. schmeckt bitter. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2423—27. 1924. Oxford, The Queens Coll.) HABERLAND.

Gopál Chandra Chakravarti, *Die Farbe komplexer Diazole*. Teil I. *1',2'-Naphthimidazol-2-phenyl-o-carbonsäure* (I) geht durch Acetanhydrid unter Abspaltung von H_2O über in das orangefarbene *1,2-o-Benzoylen-1,3-naphthodiazol* (II); *1,2-(1',8')-Naphthoeylen-1,3-benzodiazol* (III) ist intensiv gelb gefärbt. *1,2-(1',8')-Naphthoeylen-1,3-(2'')-methylbenzodiazol* (IV) hat tiefgelbe Farbe; *1,2-(1',8')-Naphthoeylen-1,3-(1'')-naphthimidazol* (V) ist orangefarb. Die Verbb. III—V enthalten einen kondensierten Pyridin- u. Imidazolring; ihre Farbe zeigt, daß dieses System, ebenso wie kondensierte Pyrrol-Imidazolringe, chromophore Eigenschaften besitzt. *1,2-o-Benzoylen-1,3(2'')-methylbenzodiazol* (VI) ist gelb. Ein Vergleich mit der Farbe der Verbb. II—V zeigt, daß bei letzteren durch die erhöhte Ringzahl die Farbe vertieft ist:

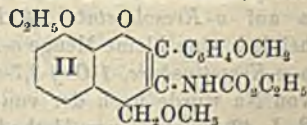
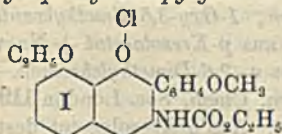


Versuche: *Toluylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus 1,3,4-o-Toluylendiamin + Phthalanhydrid in A. durch 3-std. Kochen; aus Essigsäure,

F. 260—262°, l. in Mineralsäuren, Alkali u. Alkalicarbonaten, unl. in W., Chlf., Aceton, A. u. Toluol. — *1,2-o-Benzoylen-1,3-methylbenzodiazol*, $C_{15}H_{10}ON_2$ (VI), sublimiert beim Erhitzen des vorigen; aus A. gelbe Krystalle, F. 166°, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb mit grüner Schattierung. — *1',2'-Naphthimidazol-2-phenyl-o-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (I), durch Kochen äquimolek. Mengen Phthalanhydrid + 1,2-Naphthylendiamin in absol. A.; aus Nitrobenzol F. über 300°. — *o-Aminonaphthalanil*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$, aus o-Phenylendiamin + Naphthalanhydrid in A. Nach Erkalten erhaltener Nd. wird mit Na_2CO_3 behandelt; in Lsg. geht *Benzimidazol-2-phthalyl-S'-carbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$, F. 265—269°; in Na_2CO_3 unl. hinterbleibt das Phthalanil; nach Waschen mit W. F. 145° (Zers. u. vorheriges Erweichen). *Acetylderiv. des Aminonaphthalanils*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus Eg. F. 224°. — *Benzoylderiv.*, $C_{25}H_{18}O_2N_2$, aus Pyridin + W. gelbe Nadeln, F. 209°. — *N-Äthylverb.*, $C_2H_5O_2N_2$, aus A. F. 235 bis 237°. — *1,2-(1',8')-Naphthoylen-1,3-benzodiazol*, $C_{18}H_{12}ON_2$ (III), durch 2–3-std. Erhitzen von Aminonaphthalanil oder Benzimidazolnaphthylcarbonsäure auf 210 bis 220°; aus A. tiefgelbe Nadeln, F. 198°; entsteht auch durch Kochen der beiden Verb. mit Acetanhydrid. — *o-Aminotolynaphthalimid*, $C_{10}H_7O_2N_2$, aus Naphthalanhydrid + o-Tolylendiamin in sd. A.; aus Xylol (Lsg. fluoresciert intensiv grün) hellgelbe Krystalle, F. 196°. — *Tolimidazol-2(1')-naphthyl-8'-carbonsäure*, $C_{19}H_{14}O_2N_2$ (VII), aus dem in Xylol unl. Anteil des vorigen Reaktionsprod. durch Extrahieren mit Alkali u. Ansäuern; nach Waschen mit W. F. 273—275°. — *1,2-(1',8)-Naphthoylen-1,3-methylbenzodiazol*, $C_{19}H_{12}ON_2$ (IV), durch Erhitzen von Aminotolynaphthalimid; Destillat aus A. tiefgelbe Nadeln, F. 187°. — *2-Amino-N-(1')-naphthyl-naphthalimid*, $C_{22}H_{14}O_2N_2$, aus Naphthalanhydrid + 1,2-Naphthylendiamin in sd. A.; Nd. wird mit A., Aceton u. CS_2 extrahiert, unl. Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisiert; F. über 300°. — *1,2-(1',8')-Naphthoylen-1,3-naphthimidazol*, $C_{22}H_{12}ON_2$ (V), durch Dest. des vorigen; aus A. orangefarbene Krystalle, F. 256°, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb mit grüner Schattierung. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 19—26. 1924. Calcutta, Univ.)

HABERLAND.

Leslie Randal Ridgway und Robert Robinson, *Ein neuer Weg zu den 3-Oxybenzopyryliumsalzen*. Durch Kondensation von 2-Oxy-3-äthoxybenzaldehyd mit ω -Carbäthoxyamino-p-methoxyacetophenon in Eg. + HCl erhielten Vf. 3-Carbäthoxyamino-4'-methoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid (I); durch w. 20%ig. HCl wird I hydrolysiert zu 3-Oxy-4'-methoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid, das synthet. erhalten wird aus 2-Oxy-3-äthoxybenzaldehyd + ω -Acetoxy-p-methoxyacetophenon in Ä. + HCl-Gas; durch partielle Hydrolyse von 3,4'-Dimethoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid war diese Verb. nicht zu erhalten.

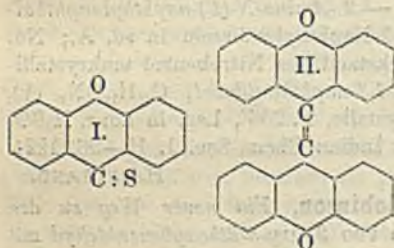


Versuche. *Carbäthoxyamino-p-methoxyacetophenon*, $C_{17}H_{15}O_4N$, durch abwechselnde Zugabe von 12 g $NaHCO_3$ u. 2,4 g Chlorkohlensäureester zu 7 g ω -Amino-p-methoxyacetophenonstannichlorid in W.; nach 1-std. Stehen erhaltener Nd. wird mit sd. A. extrahiert; Nadeln, F. 76°. — *3-Carbäthoxyamino-8-methoxy-2-phenylbenzopyranylmethyläther*, $C_{20}H_{21}O_5N$, aus o-Vanillin + ω -Carbäthoxyaminoacetophenon in Eg. + HCl-Gas; nach 12-std. Stehen durch Zugabe von W. erhaltener Nd. wird 15 Min. mit CH_3OH gekocht; nach 2-maligem Umkrystallisieren aus CH_3OH Prismen, F. 101°. — *Äthyläther*, $C_{21}H_{23}O_5N$, Prismen, F. 111°; durch k. verd. Mineralsäuren keine Veränderung, beim Erhitzen tritt die orangefarbene Farbe der Oxoniumsalze auf. — *3-Carbäthoxyamino-4'-methoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid* (I), wird bei der Darst. als dunkelrotes, beim Reiben erstarrendes

Öl erhalten, umkristallisierbar aus mit HCl gesätt. Chlf. durch Zugabe von Lg.; durch W. entsteht hieraus die Pseudobase als graue M., die durch Kochen mit CH_3OH übergeht in *3-Carbäthoxyamino-4'-methoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyrylium-methyläther*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$ (II), aus CH_3OH Prismen, F. 104°; durch k. konz. HCl keine Veränderung, beim Erwärmen B. des orangefarbenen Pyryliumsalzes; Lsg. in h. verd. NaOH gelb, durch wenig HCl farblos, durch mehr Säure tief orangefarben (wohl infolge B. nachgenannter Verb.). — *3-Oxy-4'-methoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$, aus verd. HCl carminrote Nadeln mit 0,5 aq., F. 176° (Zers.); wl. in HCl, Lsg. citronengelb; durch k. W. keine Veränderung, beim Erhitzen entsteht farblose Lsg. der Pseudobase, beim Ansäuern das rote Oxoniumsalz, das der Lsg. durch i-Amylalkohol entzogen werden kann; der Extrakt wird durch Na-Acetat sofort farblos; *Bromid* rote Nadeln, F. 197° (Zers.); *Ferrichlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Fe}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$, 0,5 H_2O , aus Essigsäure orangefarbene Tafeln, F. 196°. — *3,4'-Dimethoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Cl}$, 3,5 H_2O , aus ω ,4-Dimethoxyacetophenon; aus verd. HCl rote Nadeln, F. 160° (Zers.); *Bromid* kastanienbraune Nadeln, F. 135–138° (Zers.); wird durch 3 1/2-std. Erhitzen mit HBr-gesätt. Essigsäure im Rohr auf 100° entmethylirt; das entstandene *Bromid* bildet rote Nadeln, F. 155°, Lsg. wird durch Na-Acetat rot. — *3,4'-Dimethoxy-8-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Fe}$, aus Essigsäure rote Nadeln, F. 166°; Lsg. in A. gelb, in Chlf. orange. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2240–44. 1924. Manchester, Univ.)

HABERLAND.

A. Schönberg, *Über die Darstellung von Dixanthylen aus Xanthion*. (Vorläufige Mitteilung.) Die von ARNDT u. Mitarbeitern (S. 83) vergeblich versuchte Umwandlung von Xanthion (I.) in Dixanthylen (II.) gelang nach Verss. von H. Krüll leicht in folgender Weise: 4 g Xanthion u. 15 g Cu-Pulver werden unter Durchleiten von CO_2 1 Stde. auf 200° (Badtemp.) erwärmt, nach Erkalten in h.

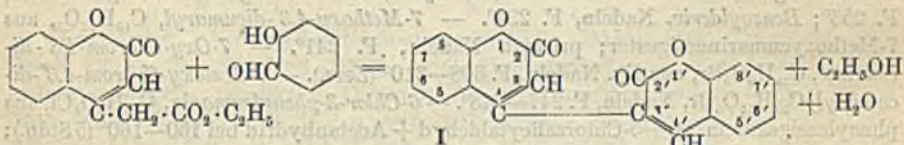


Bzl. gel., filtrierte Lsg. nach Einengen auf 15 ccm in Wärme mit A. bis zu beginnender Trübung versetzt. Nach 48 Stdn. haben sich 2,2 g Dixanthylen abgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2133. 1924. Berlin, Techn. Hochsch.) Sr.

Richard Isaac Edward Hall, *Die Einwirkung von Natrium auf die Acetate von o- und p-Kresol*. Außer regeneriertem o- u. p-Kresol erhielt Vf. durch Einw. von Na auf o-Kresolacetat: 2,8-Dimethylchromon, 1-Oxy-3,5-dimethylxanthon u. wahrscheinlich eine kleine Menge o-Kresotinsäure; aus p-Kresolacetat + Na wurden erhalten p-Kresotinsäure, 1-Oxy-3,7-dimethylxanthon u. 2,6-Dimethylchromon. — Die Einw. von Na wurde nach der von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 119. 1284; C. 1922. I. 42) angegebenen Methode durchgeführt. Aus o-Kresolacetat dest. dabei zunächst Aceton u. Essigester über. Das Reaktionsgemisch wird mit W. versetzt u. das Öl mit Ä. extrahiert; hieraus 2,8-Dimethylchromon, aus PAe. Prismen, F. 110°, Kp.₁₅ 170–185°. Die nach Behandeln mit Ä. erhaltene braune wss. Schicht wird angesäuert, mit Ä. extrahiert u. mit NH_4OH geschüttelt; die ammoniakal. Lsg. gab nach Ansäuern o-Kresotinsäure. Aus der äth. Lsg. erhaltenes Öl gab bei der Dest. o-Kresol u. 1-Oxy-3,5-dimethylxanthon, aus CH_3OH Nadeln, F. 145°, Kp.₁₀ 225–228°. — Aus p-Kresolacetat wurden analog erhalten: 2,6-Dimethylchromon, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, aus PAe. Nadeln, F. 101,5°, Kp.₁₀ 155–160°, mit alkoh. KOH tiefrote Lsg. gebend. — 1-Oxy-3,7-dimethylxanthon, aus A. Tafeln, F. 165°, Kp.₁₂ 220°. — p-Kresotinsäure aus W. Nadeln, F. 150°, mit FeCl_3 Violettärfärbung. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2286–68. 1924. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

HABERLAND.

Biman Bihari Dey und Karnad Krishna Row, *Die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe in Cumarin-4-essigsäuren und ihren Estern. Kondensation mit Salicylaldehyd zu 4,3'-Dicumarylen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 554; C. 1924. I. 2592.) Vff. stellen fest, daß die CH₂-Gruppe in Cumarinessigestern gegenüber Salicylaldehyd reaktionsfähiger ist als in Phenylessigester; bei den freien Säuren tritt der Unterschied weniger hervor. Bei der Kondensation von Cumaryl-4-essigester mit Salicylaldehyd entstehen nach unten stehendem Schema 4,3'-Dicumaryle (I). Der Einfluß, den OH-Gruppen auf die Kondensation ausüben, wird darin sichtbar, daß 7-Oxycumarin-4-essigester leicht mit dem Aldehyd reagiert, 7,8-Dioxycumarinessigester dagegen kein Dicumaryl liefert. Resorcyaldehyd kondensiert sich mit den Estern nur nach der Perkinsehen Methode (in Ggw. von Na-Acetat); in Ggw. von Pyridin (KNOEVENAGEL) tritt keine Kondensation ein. Die Dicumaryle sind nur langsam l. in Alkali, aus diesen Lsgg. werden sie beim Ansäuern unverändert ausgefällt; wird bei tiefer Temp. angesäuert, so fallen zunächst instabile cumarinsäureähnliche Säuren aus, die l. sind in Na₂CO₃, bei längerem Stehen diese Eigenschaft jedoch verlieren u. in die ursprünglichen Verb. übergehen. Mit NaHSO₃ bilden die Dicumaryle keine Additionsverb. (vgl. l. e.). Die Bromierung der Dicumaryle gelingt leicht, es ist jedoch schwierig, nur 1 Br einzuführen. Dibromide bilden sich leicht. 7-Methyl-4,3'-dicumaryldibromid muß ein Br in 3-Stellung haben, denn mit sd. alkoh. KOH entstand ein 3'-Cumaryl-3-benzofuran-2-carbonsäurebromderiv.; ob das zweite Br in 6-Stellung sich befindet, ist nicht sicher.



Versuche. Darst. der Cumarin-4-essigsäuren: 24 g Citronensäure + 32 ccm konz. H₂SO₄ werden nach 1/2-std. Schütteln allmählich auf 70° erwärmt u. 10 bis 15 Min. bei dieser Temp. belassen; nach beendeter CO-Entw. wird durch Eis gekühlt u. 1/10 Mol des erforderlichen Phenols oder Naphthols + 14 ccm konz. H₂SO₄ allmählich zugegeben, wobei die Temp. nicht über 10° steigen darf. Nach 12-std. Stehen in Eis wird die M. in W. gegossen u. der Nd. mit etwa 1 l 0,1-n. Na₂CO₃-Lsg. 10 Min. auf sd. Wasserbad digeriert; beim Ansäuern des Filtrats erhält man die Cumarinessigsäure; der in Na₂CO₃ unl. Anteil besteht aus dem entsprechenden 4-Methylcumarin. — 3'-Cumaryl-4- α -naphthopyron, C₂₂H₁₂O₄, aus α -Naphthopyron-4-essigsäurem Na (aus 4 g Säure) + 3,3 g Salicylaldehyd + 12 g Acetanhydrid bei 150° (6—7 Stdn.); aus Nitrobenzol + A. hellgelbe Nadeln, F. 255°; wl. in sd. Eg., sonst unl. in organ. Mitteln. Verh. gegen Alkali vgl. oben. Die Verb. entsteht auch aus 3 g Salicylaldehyd + 5,6 g α -Naphthopyron-4-essigester in A. + 5 bis 6 Tropfen Pyridin. — 6'-Brom-3'-cumaryl-4- α -naphthopyron, C₂₂H₁₁O₄Br, aus 5-Bromsalicylaldehyd nach der letztgenannten Methode; aus Nitrobenzol + Essigsäure gelbe Nadeln, F. 292°. — 6'-Chlor-3'-cumaryl-4- α -naphthopyron, C₂₂H₁₁O₄Cl, aus Nitrobenzol + A. hellgelbe Nadeln, F. 276—277°. — 6,8'-Dichlor-3'-cumaryl-4- α -naphthopyron, C₂₂H₉O₄Cl₂, goldgelbe Nadeln, F. 301°. — 6'-Nitro-3'-cumaryl-4- α -naphthopyron, C₂₂H₁₁O₆N, tiefgelbe Nadeln, bei 310° allmählich unter Zers. dunkel werdend; ll. in w. verd. NaOH mit tieferer Farbe; beim Ansäuern in der Kälte fällt eine ziemlich beständige Cumarinsäure aus. — 7'-Acetoxy-3'-cumaryl-4- α -naphthopyron, C₂₄H₁₄O₆, aus 2,75 g Resorcyaldehyd + 5,5 g naphthopyron-4-essigsäurem Na + 10 g Acetanhydrid bei 160—170° (6 Stdn.); aus Nitrobenzol + A. tief gelbe prismat. Nadeln, bei 270° dunkel werdend, F. 282—284°; Hydrolyse

führte zu dunkler zäher M. — 3'- β -Naphthocumaryl-4- α -naphthopyron, $C_{26}H_{14}O_4$, aus 2 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd + 3 g α -Naphthopyron-4-essigester in 30 ccm A. + wenig Piperidin (3–4 Stdn. unter Rückfluß); aus Nitrobenzol hellgelbe Krystallfäden, ohne F. bis 310°. — 3'-Cumaryl-4- β -naphthopyron, $C_{22}H_{12}O_4$, durch 12-std. Kochen von 4 g β -Naphthopyron-4-essigester + 2 g Salicylaldehyd + 6 Tropfen Piperidin in 50 ccm A.; aus Nitrobenzol + A. gelbliche Nadeln, F. 282°. — 6'-Chlor-3'-cumaryl-4- β -naphthopyron, $C_{22}H_{11}O_4Cl$, aus 5-Chlorsalicylaldehyd; aus Eg. schwach gelbliche prismat. Nadeln, bei 270° dunkel werdend, F. 276–278°. — 6'-Brom-3'-cumaryl-4- β -naphthopyron, $C_{22}H_{11}O_4Br$, aus Essigsäure gelbe prismat. Nadeln, F. 260°. — 7-Methyl-4,3'-dicumaryl, $C_{19}H_{12}O_4$, aus Essigsäure Nadeln, F. 247°. — 7-Methyl-6'-brom-4,3'-dicumaryl, $C_{19}H_{11}O_4Br$, aus Nitrobenzol + Essigsäure farnartige Nadeln, F. 292°. — 7-Methyl-6'-chlor-4,3'-dicumaryl, $C_{19}H_{11}O_4Cl$, aus Essigsäure Nadeln, F. 288°. — 7-Methyl-6',8'-dichlor-4,3'-dicumaryl, $C_{19}H_{10}O_4Cl_2$, hellgelbe Nadeln, F. 286°. — Verb. $C_{19}H_{12}O_6Ag_2$, aus 7-Methyl-4,3'-dicumaryl durch Kochen mit NaOH, Ansäuern mit HNO_3 u. Zugabe von $AgNO_3$; anscheinend entstanden durch Aufspaltung nur eines der beiden Pyronringe an der nicht substituierten 3-Stellung. — 3,7-Dibrom-7-methyl-4,3'-dicumaryl, $C_{19}H_{10}O_4Br_2$, aus Nitrobenzol hexagonale Tafeln, F. 280–282°. — 6'-Methyl-7-brom-3-(3'-cumaryl)-benzofuran-2-carbonsäure, $C_{19}H_{11}O_5Br$, aus voriger + sd. alkoh. NaOH; aus Eg. dünne Nadeln, F. 260° (unter Gasentw.), l. in Na_2CO_3 , Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb, in der Wärme tiefrot. — 7-Oxy-4,3'-dicumaryl, $C_{18}H_{10}O_5$, aus Essigsäure Nadeln, bei 300° dunkel werdend, F. 311°, Lsg. in Alkali gelb, nicht fluoreszierend; Acetylderiv. aus Essigsäure wollige Nadeln, F. 253°; Benzoylderiv. Nadeln, F. 234°. — 7-Methoxy-4,3'-dicumaryl, $C_{19}H_{12}O_5$, aus 7-Methoxycumarinessigester; prismat. Nadeln, F. 241°. — 7-Oxy-6'-brom-4,3'-dicumaryl, $C_{18}H_9O_5Br$, aus Eg. Nadeln, F. 308–310° (Zers.). — 7-Acetoxy-6'-brom-4,3'-dicumaryl, $C_{20}H_{11}O_6Br$, Nadeln, F. 247–248°. — 6-Chlor-3-phenylcumarin, $C_{15}H_9O_2Cl$, aus phenylessigsäurem Na + 5-Chlorsalicylaldehyd + Acetanhydrid bei 150–160° (5 Stdn.); in Na_2CO_3 unl. Rückstand aus 50%ig. Essigsäure Nadeln, F. 200°. Der in Na_2CO_3 l. Anteil war vermutlich Acetoxyphenylcumarsäure aus A., F. 190°. — 6-Brom-3-phenylcumarin, $C_{15}H_9O_2Br$, Nadeln, F. 193°. — 6,8-Dichlor-3-phenylcumarin, $C_{15}H_8O_2Cl_2$, aus Essigsäure Prismen, F. 195,5°. — 7-Acetoxy-3-phenylcumarin, $C_{17}H_{22}O_4$, aus Resorcydaldehyd in Ggw. von Na-Acetat; F. 186°. — 7-Oxy-3-phenylcumarin, $C_{15}H_{10}O_3$, aus vorigem durch Hydrolyse; aus A. tetragonale Prismen, F. 209–210°; alkoh. Lsg. fluoresciert purpurn, alkal. Lsg. bläulich. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 107–22. 1924. Madras, Presidency Coll.)

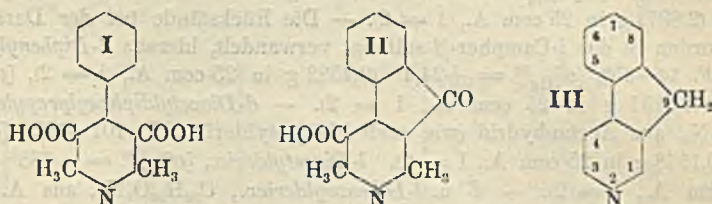
HABERLAND.

Brian Duncan Shaw, 2,6-Distyrylpyridin und seine Derivate. Die von LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 118 [1903]) als Diphenylpyridylcyclopropan beschriebene Verb., die dieser Autor aus α -Picolin + C_6H_5CHO erhalten hatte, ist nach den Unterss. des Vf. 2,6-Distyrylpyridin; bei der Ladenburgschen Synthese ist die Verb. entstanden aus dem das α -Picolin begleitenden 2,6-Lutidin. Durch Bromieren der Verb. nach dem von SCHUSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2403 [1892]) angegebenen Verf. entsteht nicht das Tetrabromid, sondern ein Dibromid.

Versuche. 2,6-Distyrylpyridin, aus unreinem α -Picolin + C_6H_5CHO dargestellt; aus dem Chlorhydrat durch h. Pyridin zerlegt weiße Nadeln, F. 164°; benzol. oder alkoh. Lsg. fluoresciert violett; Chlorhydrat aus A. goldgelbe Nadeln, F. 215° (in zugeschmolzenem Röhrchen). — 2,6-Distyrylpyridindibromid, $C_{21}H_{17}NBr_2$, aus 2 g der vorigen in 20 ccm sd. CS_2 + 1,26 g Br in CS_2 ; aus Bzl.-Chlf. Nadeln, F. 214–215° (leichte Zers.), unl. in A. u. PAe. — 2,6-Distyrylpyridintetrabromid, durch mehrstdg. Kochen der Base mit Br in CCl_4 ; rhomb. Prismen, F. 179° (Entw. von HBr), l. in Chlf., unl. in A. — 2,6-Distyrylpyridindichlorid, $C_{21}H_{17}NCl_2$, aus CCl_4 Nadeln, F. 213°, unl. in A. — 2,6-Di- β -phenyläthylpiperidin, $C_{21}H_{27}N$, aus der Base mittels Na + sd. Amylalkohol; ölig, Kp.₂₀ 290–295°; Oxalat, $C_{21}H_{27}N, C_2H_2O_4$,

aus A. Nadeln, F. 179°; Chlorhydrat, $C_{21}H_{27}N$, HCl, aus A. Nadeln, F. 183°, wl. in W.; Nitrat aus A. Tafeln, F. 167—170° (Zers.), wl. in W. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2363—65. 1924. Nottingham, Univ.) HABERLAND.

William Hobson Mills, William Harold Palmer und Margaret G. Tomkinson, Pyridofluoren und einige seiner Derivate. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 geht *Phenyllutidindicarbonsäure* (I) über in *1,3-Dimethylpyridofluoren-4-carbonsäure* (II), aus der durch $KMnO_4$ *Pyridofluoren-1,3,4-tricarbonsäure* erhalten wird; Red. dieser Säure mit HJ führt zu *Pyridofluoren-1,3,4-tricarbonsäure*, deren Ca-Salz beim Erhitzen mit Natronkalk in *Pyridofluoren* (III) übergeht. Abspaltung der COOH-Gruppe aus II gibt *1,3-Dimethylpyridofluoren*, das zum entsprechenden *Fluoren* red. werden kann. Die Tatsache, daß 9-Acetoxy- u. 9-Aminofluorene in stereoisomeren Formen existieren, sowie der Umstand, daß II (ebenso wie Diphensäure) durch dehydratisierende Mittel nicht zur nochmaligen B. eines Fünfringes gebracht werden konnte, deuten darauf hin, daß die Ringe in II nicht in einer Ebene liegen können.



Versuche. *4-Phenyllutidindicarbonsäure* (I), Darst. nach KIRCHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2786 [1892]) durch Hydrolyse des aus $C_6H_5CHO +$ Acetessigester $+ NH_3$ erhaltenen Diäthylesters (vgl. SCHIFF u. PULITI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1607 [1883]); aus verd. HCl farblose Krystalle, F. 296° (Zers.). — *1,3-Dimethylpyridofluoren-4-carbonsäure*, $C_{15}H_{11}O_3N$ (II), wird bei der Darst. als Sulfat, $C_{15}H_{11}O_3N$, $\frac{1}{2} H_2SO_4$, erhalten, das aus 50%ig. Essigsäure mit $3H_2O$ kristallisiert u. tief gelbe Prismen, F. 275—276° bildet; hieraus durch Lösen in NaOH u. Fällen mit HCl gelbe Krystalle von II, F. 280,5° (Zers.), wl. in W. u. A.; K-Salz wl. in k. W. — *Pyridofluoren-1,3,4-tricarbonsäure*, $C_{15}H_7O_6N$, aus h. W. durch wenig HCl gefällt gelbe Tafeln, F. 203° (Zers.); bei vorsichtigem Erhitzen wird die Säure danach wieder fest u. schm. bei 255°; wl. in Ä. u. A., ll. in h. W. u. verd. A. — *Pyridofluoren-1,3,4-tricarbonsäure*, $C_{15}H_9O_6N$, durch 8-std. Erhitzen der vorigen mit HJ (Kp. 126°) auf 130°; aus W. Nadeln, F. 255°. — *Pyridofluoren*, $C_{12}H_9N$ (III), aus PAe. schwach gelbliche Nadeln, F. 74,5°, wenn das Tricalciumsalz mit Natronkalk dest. wird; durch Dest. der freien Säure alleine aus h. W. farblose Nadeln, F. 78°. — *1,3-Dimethylpyridofluoren*, $C_{14}H_{11}ON$, aus PAe. Nadeln, F. 158°. — *1,3-Dimethylpyridofluoren*, $C_{14}H_{13}N$, aus A. Nadeln, F. 87,5°, wl. in Bzl., swl. in Ä. — Dest. von Pyridofluorentricarbonsäure im Vakuum gab anscheinend *Pyridofluoren*, aus PAe. Nadeln, F. 130°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2365 bis 2370. 1924. Cambridge, Univ.) HABERLAND.

P. Karrer und Ch. Gränacher, Über Reduktion von Dioxidihydropyrazinäther. Die Red. von *o,o*-Dibenzyl-2,5-dioxidihydropyrazin führt unter Abspaltung der $CH_2C_6H_5$ -Gruppen zu Piperazin. 3 g des Äthers in 300 ccm sd. Amylalkohol werden allmählich mit Na versetzt, bis dieses sich nicht mehr löst; die erkaltete M. wird in w. W. gel. u. mit HCl angesäuert; nach Durchschütteln wird Amylalkohol abgetrennt, wss. Lsg. einige Male mit Ä. durchgeschüttelt, die wss. saure Lsg. verdampft u. der Rückstand nach Zugabe von wenig W. u. festem KOH dest. Das Destillat enthält auch eine flüchtige ammoniakal. riechende Base (Äthanolamin?); aus ihm wird mittels HCl Piperazinchlorhydrat als Nadeln, vermisch mit dem

Chlorhydrat der anderen Base (Prismen) erhalten; gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig W. + A. — *Piperazinpikrat*, $C_{18}H_{10}O_4N_8$, aus sd. W. mikrokristallin., schwefelgelbe Prismen. (Helv. chim. Acta 7. 1062—64. 1924. Zürich, Univ.)

HABERLAND.

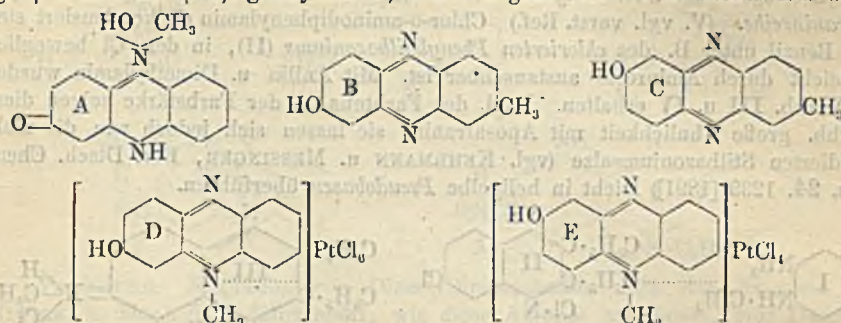
Frederick Barry Kipping und **William Jackson Pope**, *Die Spaltung von d,l-Diphenylpropylendiamin und d,l-1,4-Diphenyl-2-methylpiperazin*. Das von TRAPESONZJANZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3271 [1892]) aus Anilin u. Propylendibromid als Öl erhaltene *d,l-Diphenylpropylendiamin*, $C_8H_9NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NHC_6H_5$, krystallisiert beim Impfen mit der l-Verb. in Nadeln, F. 28—29°. Aus der alkoh. Lsg. + d-Campher- β -sulfonsäure erhält man ein Öl, das beim Verreiben mit Aceton erstarrt: *l-Diphenylpropylendiamin-d-campher- β -sulfonat*, $C_{15}H_{18}N_2 \cdot 2C_{10}H_{16}O_4S$, aus Aceton + A. Nadeln, F. 173°, ll. in h. A., wl. in W., Aceton u. Essigester, $[\alpha]_{H_g}^{20} = +22,7^\circ$ (0,1990 g in 20 ccm A., $l = 2$). — *l-Diphenylpropylendiamin*, $C_{15}H_{18}N_2$, aus vorigem mittels NaOH u. Extrahieren mit Ä., Tafeln, F. 44—45°, ll. in organ. Mitteln, $[\alpha]_{H_g}^{20} = -23,7^\circ$ (0,4581 g in 25 ccm A., $l = 2$), $[\alpha]_{H_g}^{20} = -17,88^\circ$ (2,8971 g in 25 ccm A., $l = 2$). — Die Rückstände bei der Darst. dieser Verb. wurden in das l-Campher- β -sulfonat verwandelt, hieraus *d-Diphenylpropylendiamin*, F. 44—45°, $[\alpha]_{H_g}^{20} = +24,4^\circ$ (0,4582 g in 25 ccm A., $l = 2$), $[\alpha]_{H_g}^{20} = +18,38^\circ$ (2,9137 g in 25 ccm A., $l = 2$). — *d-Diacetyldiphenylpropylendiamin*, $C_{10}H_{22}O_2N_2$, aus Acetanhydrid (wie auch l-Diacetylderiv.) F. 101—102°, $[\alpha]_{H_g}^{20} = +142^\circ$ (0,1578 g in 25 ccm A., $l = 2$). — *l-Diacetylderiv.*, $[\alpha]_{H_g}^{20} = -138^\circ$ (0,1577 g in 25 ccm A., $l = 2$). — *d- u. l-Dibenzoylderiv.*, $C_{20}H_{26}O_2N_2$, aus A. Nadeln, F. 144°, ll. in A., Chlf., Bzl. u. CS_2 , $[\alpha]_{H_g}^{20} = +221^\circ$ (0,2544 g in 25 ccm A., $l = 2$) u. $[\alpha]_{H_g}^{20} = -218^\circ$ (0,2541 g in 25 ccm A., $l = 2$). — *d,l-Benzolsulfonyldiphenylpropylendiamin*, $C_{21}H_{22}O_2N_2S$, aus der d,l-Base + $C_6H_5SO_2Cl$ entsteht das Chlorhydrat, $C_{21}H_{22}O_2N_2S \cdot HCl$, aus A. F. 212—213°, unl. in W.; hieraus genannte Verb., aus A. F. 151—152°. — *d- u. l-Benzolsulfonyldiphenylpropylendiamin*, Chlorhydrate beider Verb. aus A. F. 228°, freie Basen aus A. Nadeln, F. 161 bis 162°; d-Base $[\alpha]_{H_g}^{20} = -39,6$ (0,3225 g in 25 ccm Aceton, $l = 2$); l-Base +38,9° (0,3231 g in 25 ccm Aceton, $l = 2$). — *d,l-1,4-Diphenyl-2-methylpiperazin*, $C_{17}H_{20}N_2$, Darst. nach TRAPESONZJANZ (l. c.), F. 102—103°. — *d- u. l-1,4-Diphenyl-2-methylpiperazin* wurden analog aus den entsprechenden akt. Diphenylpropylendiaminen dargestellt, F. 96°; l-Verb. $[\alpha]_{H_g}^{20} = +24,5^\circ$ (1,0767 in 25 ccm Chlf.), d-Verb. $[\alpha]_{H_g}^{20} = -25,2^\circ$ (1,0432 g in 25 ccm Chlf.). — *l-1,4-Diphenyl-2-methylpiperazin-d-campher- β -sulfonat*, $C_{31}H_{38}O_8N_2S_2 = C_{17}H_{20}N_2 \cdot 2C_{10}H_{16}O_4S$, aus der d,l-Base + d-Camphersulfonsäure; aus Aceton + A. F. 175°, $[\alpha]_{H_g}^{20} = +32,9^\circ$ (0,5324 g in 23 ccm A., $l = 2$); hieraus durch Hydrolyse mit NH_4OH erhaltene Verb. hatte dieselbe Rotation wie die synthet. aus l-Diphenylpropylendiamin hergestellte Verb.; es tritt demnach bei dieser letzten Rk. keine Racemisierung ein. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2396—99. 1924. Cambridge, Univ.)

HABERLAND.

F. Kehrman und **François Cherpillod**, *Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe*. V. Über Synthesen ausgehend von Oxybenzochinon. (IV. vgl. KEHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2398; C. 1924. I. 341.) Kurzes Ref. nach Helv. chim. Acta vgl. C. 1924. II. 48. Nachzutragen ist: das l. c. beschriebene Azoniumsalz (IV [Formel, wie alle nachgenannten, vgl. C. 1924. II. 48]) geht durch Alkalien in einen unbeständigen Körper über, der, nach Analogiefällen zu schließen, entweder *Methylprasinon* oder ein Hydrat (A) davon ist.

Versuche. β -Oxyphenazin, $C_{15}H_8N_2O$, Darst. aus 3,5 g Oxybenzochinon in 50 ccm Eg. + 3,7 g o-Phenylendiamin; die entstehenden gelben Krystalle werden in NaOH gel. (etwas Fluorindin bleibt ungel.); durch Ansäuern mit Essigsäure entstehen dunkelrote, krystallwasserhaltige Krystalle, die bei 110° oder durch Um-

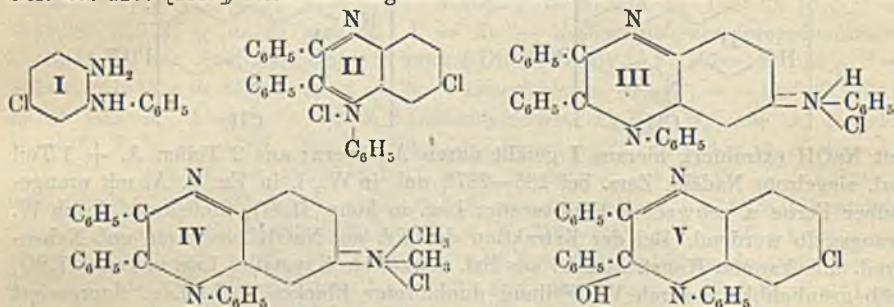
krystallisieren aus A. in das goldgelbe Azin übergehen; F. 253—254° (Zers.); Lsg. in konz. H_2SO_4 dichroit.: olivgrün in dünner, blutrot in dicker Schicht, auf Zugabe von W. goldgelb werdend; Lsg. in Laugen gelblichrot; *Acetylderiv.*, $C_{14}H_{10}N_2O_2$, aus Bzl. oder A. hellgelbe Krystalle, F. 152°, unl. in W., l. in Eg. — *Oxymethylphenazin*, $C_{13}H_{10}N_2O$ (B oder C), aus o-Toluyldiaminchlorhydrat in Eg. + Oxychinon in Ggw. von Na-Acetat; Reinigung über das Acetylderiv.; aus A. orangefarbene Krystalle, F. 248°, unl. in W., swl. in Chlf. u. Bzl.; alkoh. Lsg. fluoresciert gelblich; Lsg. in konz. H_2SO_4 rötlich-gelbbraun, durch W. gelb werdend; Lsg. in NaOH goldgelb. *Acetylverb.* aus Bzl. hellgelbe Krystalle, F. 207°. — *3-Oxynaphthophenazin*, $C_{10}H_{10}N_2O$ (D), aus 1,4 g o-Naphthylendiaminchlorhydrat + 0,9 g Na-Acetat + 15 ccm Eg. + 5 ccm W. + 0,8 g Oxychinon; durch Zugabe von W. erhaltener Nd. wird



mit NaOH extrahiert, hieraus I gefällt durch Ansäuern; aus 2 Teilen A. + 1 Teil Bzl. ziegelrote Nadeln, Zers. bei 285—287°, unl. in W., l. in Eg. u. A. mit orangefarbener Farbe u. schwacher Fluorescenz; Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot, durch W. orangegelb werdend. Bei der Extraktion des Nd. mit NaOH bleibt ein unl. Nebenprod. unbekannter Konst. zurück: aus Bzl. dunkelrote Krystalle, Lsg. in konz. H_2SO_4 trüb grünlichblau, durch W. Fällung dunkelroter Flocken; äth. Lsg. fluoresciert grün. — *Acetylverb. von I*, aus Bzl. hellgelbe Nadelchen, F. 216,5°; 2 g dieser Verb. in 20—30 g $C_6H_5NO_2$ werden bei 120° mit geringem Überschuß $(CH_3)_2SO_4$ versetzt, 1 Min. auf 130° erwärmt u. nach 4—5-std. Stehen mit Ä. versetzt; Nd. mit W. extrahiert u. mit 25%ig. $HClO_4$ versetzt; nach 12-std. Stehen fällt das Perchlorat des Methylaposafranons (entsprechend D) aus. Die wss. Lsg., die die E entsprechende isomere Verb. neben Methylaposafranon enthält, wird mit Na-Acetat versetzt, wodurch *Methylaposafranon*, $C_{13}H_{10}N_2$, frei wird, entfernt durch Ausschütteln mit Chlf., aus h. W. dunkelrote Blättchen, F. 185°, ll. in W., A., Bzl., Eg., Ä., Chlf. u. verd. Säuren, letztere Lsgg. gelb; Salze: Chlorid orangefarbene Nadeln; Chloroplatinat, $(C_{13}H_{11}ON_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ (D), orangefarbene Blättchen; Lsg. der freien Verb. u. der Salze in konz. H_2SO_4 in dünner Schicht olivgrün, in dicker fuchsinrot; auf Zugabe von W. tritt orangefarbene Farbe der einsäurigen Salze, nach Neutralisieren die gelblich-fuchsinrote des Aposafranons auf. — *Isomeres Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{11}ON_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ (E), aus der vom Methylaposafranon befreiten Mutterlauge; orangefarbene Krystalle, swl. in W.; Nitrat orangegelb; die diesen Salzen entsprechende freie violettblaue Base konnte nicht in festem Zustande isoliert werden; Lsg. des Perchlorats in konz. H_2SO_4 grünlichgelb in dünner, purpurrot in dicker Schicht; auf Zusatz von W. entsteht die orangefarbene Farbe der einsäurigen Salze. — *Aposafranon* (II), aus gleichen Moll. o-Amidodiphenylamin + Oxychinon in Eg. bei gewöhnlicher Temp.; aus verd. A. (wobei etwas Fluorindin zurückbleibt) rubinrote Krystalle, F. 242°; Ausbeute weniger als 1%. — *Phenoxazon* (V), aus 0,5 g Oxychinon + 0,8 g o-Aminophenol in 5 ccm sd. Eg.; nach Erkalten wird Triphenyldioxazin durch W. gefällt, Filtrat mit Ä. ausgeschüttelt, äth. Lsg. mit HCl ge

waschen, solange noch Violettfärbung auftritt u. äth. Lsg. nicht mehr fluoresciert; äth. Lsg. danach mit NaOH geschüttelt (alkal. Lsg. rotbraun) u. dann eingedampft; hieraus V als kleine gelbe Kryställchen, Ausbeute weniger als 1 mg. — Einw. von 2–3 Mol. Anilin auf Oxychinon in A. gibt, nachdem die Lsg. braun geworden u. mit W. u. NaOH versetzt wurde, s. *Dianilinochinon* (VI), braune Krystalle. Durch Ansäuern des Filtrats erhaltener violetter Nd. wird mit Ä. extrahiert, hieraus durch Lösen in NaOH u. Fällen mit Essigsäure *Anilinooxychinon* (VIII), aus A. violette Krystalle. In Ä. unl. olivgrünes Pulver, besteht aus *Anilinooxychinonanilid* (VII). (Helv. chim. Acta 7. 973–80. 1924.) HABERLAND.

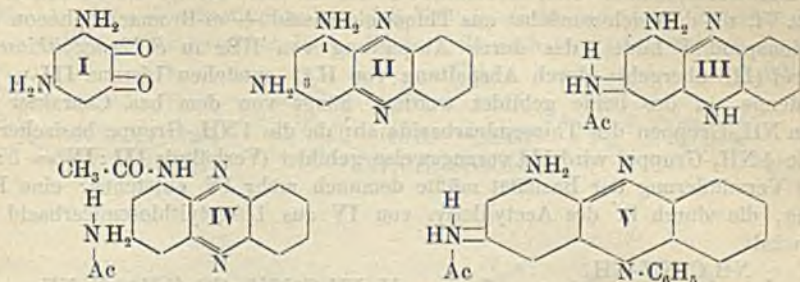
F. Kehrman und **Eduard Falke**, *Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe*. VI. *Über einige sich vom Stilbazonium ableitende Farbstoffe der Aposafrafrinreihe*. (V. vgl. vorst. Ref.) Chlor-o-aminodiphenylamin (I) kondensiert sich mit Benzil unter B. des chlorierten Phenylstilbazoniums (II), in dem Cl beweglich u. leicht durch Aminreste austauschbar ist. Mit Anilin u. Dimethylamin wurden so Verb. III u. IV erhalten. Bzgl. des Farbtons u. der Farbstärke zeigen diese Verb. große Ähnlichkeit mit Aposafrafrin; sie lassen sich jedoch wie die nicht amidierten Stilbazoniumsalze (vgl. KEHRMANN u. MESSINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1239 [1891]) leicht in hellgelbe *Pseudobasen* überführen.



Versuche. 3-Chlorphenylstilbazonium (II), Darst. aus gleichen Moll. Chlorhydrat von I + Benzil in A. [Wasserbad], grünlichgelbe Nadeln, wl. in W.; Perchlorat, $C_{26}H_{18}O_4N_2Cl_2$, citronengelbe Nadeln; Lsg. in konz. H_2SO_4 weinrot (zweisäuriges Salz), durch W. citronengelb werdend. Zugabe von Lauge zu Lsg. der Salze füllt die *Pseudobase*, $C_{26}H_{19}ON_2Cl$ (V), aus; aus A. hellgelbliche Krystalle, unl. in W., Lsgg. in A., Ä. oder Bzl. hellgelb. — Verb. $C_{32}H_{24}N_3Cl$ (III), aus II durch Kochen mit Anilin u. Zugabe von HCl; aus A. braunviolette, messingglänzende Nadeln, unl. in W., Lsg. in A. u. Eg. rotviolett, in konz. H_2SO_4 dunkelrot, durch W. blaugrün, dann rotviolett werdend. Alkoh. Lsg. wird durch wenig NaOH dunkelblau, dann schnell hellgelb, hieraus durch W. *Pseudobase*, $C_{32}H_{25}ON_3$, gelbe Nadeln, unl. in W., l. in organ. Mitteln mit gelber Farbe u. hellgrüner Fluorescenz. Auf Zusatz von Lauge verschwindet die Fluorescenz (B. eines Phenolats der Base?), auf Zusatz von Mineralsäure tritt die violette Farbe der Säuresalze auf. — Einw. von Dimethylamin (33%ig) in A. auf II bei 150° im Rohr (6 bis 12 Stdn.), auskochen des nach Verdunsten des A. erhaltenen Rückstandes mit W. (Lsg. fuchsinrot) u. Zugabe von $HClO_4$ führt zum Perchlorat von IV, $C_{28}H_{24}O_4ClN_3$, rotviolettes Pulver, swl. in sd. W. mit rotvioletter Farbe; aus A. oder Eg. dunkelrote Nadeln; Lsgg. schmecken bitter, chininähnlich; Lsg. in konz. H_2SO_4 trüb kirschrot, durch wenig W. grün, durch viel W. violettrot werdend; alkoh. Lsg. auf Zusatz von Lauge sofort gelb, Lsg. fluoresciert grün; diese Lsg. enthält wahrscheinlich die *Pseudobase*. (Helv. chim. Acta 7. 981–84. 1924.) HABERLAND.

F. Kehrman und **Pierre Prunier**, *Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe*. VII. *Über 1-Aminophenazin*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Das von NIETZKI

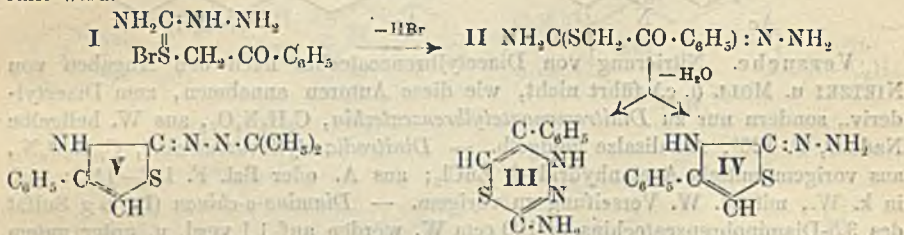
u. MOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2184 [1893]) beschriebene *Diminobrenzcatechin* reagiert mit o-Diaminen in der Form I. Mit o-Phenylendiamin entsteht *1,3-Diaminophenazin* (II); das Monochlorhydrat dieser Base liefert mit Acetanhydrid das in der 1NH_2 -Gruppe *acetylierte Deriv.* (IV). Die B. dieser Verb. ist so zu erklären, daß das einsäurige Salz der p-quinoiden Formel III entspricht, wodurch nur eine NH_2 -Gruppe reaktionsfähig bleibt. Das Acetylderiv. in konz. H_2SO_4 mit Nitrit behandelt, reagiert als o-quinoides Salz (V) u. ist diazotierbar. — Kondensation von I mit o-Aminodiphenylaminchlorhydrat führt zu dem schon früher von KEHRMANN u. KRAMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3074 [1900]) auf anderem Wege erhaltenen *Isophenosafranin* (V).



Versuche. Nitrierung von Diacetylbrenzcatechin nach den Angaben von NIETZKI u. MOLL (l. c.) führt nicht, wie diese Autoren annahmen, zum Diacetylderiv., sondern nur zu *Dinitromonoacetylbrenzcatechin*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$, aus W. hellgelbe Nadeln, F. 120° , Alkalisalze goldgelb. — *Dinitrodiacetylbrenzcatechin*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2$, aus vorigem mittels Acetanhydrid + ZnCl_2 ; aus A. oder Bzl. F. $112-114^\circ$; unl. in k. W., mit sd. W. Verseifung zu vorigem. — *Diamino-o-quinon* (I), 6 g Sulfat des 3,5-Diaminobrenzcatechins in 100 cem W. werden auf 1 l verd. u. unter gutem Schütteln tropfenweise mit NH_4OH versetzt; mit Schütteln u. NH_4OH -Zugabe wird aufgehört, wenn keine Violettfärbung u. Krystallabscheidung mehr stattfindet; dunkelbraune, fast schwarze Nadeln. — *Isophenosafranin* (V), Darst. aus den Komponenten in Eg. bei $30-40^\circ$; Isolierung als Perchlorat. — *1,3-Diaminophenazin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (II), Fällung der Reaktionslg. mit NH_4OH , Nd. mit Bzl. extrahiert; hieraus ziegelrote Blättchen, F. 225° unter teilweiser Zers.; wl. in k. W., l. in sd. W. mit kirschroter Farbe, l. in A.; Lsg. in Eg. dunkelolivgrün (einsäuriges Acetat), in dünner Schicht bei durchfallendem Licht grün, in dickerer Schicht purpurfarben; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbbraun (dreisäuriges Salz), durch W. anfangs fuchsinrot (zweisäuriges Salz), dann grün (einsäuriges Salz); Perchlorat aus sd. wenig HClO_4 -haltigem W. dunkelgrüne Prismen. — *1-Acetamino-4-aminophenazin* (entsprechend IV), aus dem Monoperchlorat von II suspendiert in 5 Teilen Acetanhydrid entsteht das *Monoperchlorat des Acetaminoaminophenazins*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$ (IV, Ac = ClO_4), rotbraunes Pulver; wss. Lsg. + NH_4OH orangefarbene Färbung, hieraus ebenso gefärbte Krystalle der freien Base, die mit konz. H_2SO_4 grünlichgelbe, durch W. fuchsinrot werdende Lsg. gibt. — *1-Acetaminophenazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus dem acetylierten Perchlorat in konz. H_2SO_4 + NaNO_2 ; nach 1-std. Stehen auf Eis wird in 3-faches Vol. gekühlten A. gegossen, nach einer weiteren Stde. auf Eis; erhaltene gelbliche Lsg. wird mit Na_2CO_3 fast neutralisiert u. mit PAc. ausgeschüttelt; hieraus gelbe Nadeln, unl. in W., ll. in PAc., A., Ä., Bzl. mit gelber Farbe; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelblich-blutrot, durch Zugabe von Eis goldgelb, durch W. kirschrot werdend. — *1-Aminophenazin*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$, aus vorigem mittels w. konz. H_2SO_4 ; aus A. schwarzrote Blättchen, F. 172° , unl. in W., ll. in Ä. u. A. mit dunkelroter Farbe; alkoh. Lsg. + viel Eg. dunkelblau (einsäuriges Acetat); Lsg. in konz. H_2SO_4 citronengelb,

durch W. grün u. schließlich blau werdend; beim Alkalisieren tritt die rote Farbe der Base auf. (Hely. chim. Acta 7. 984—91. 1924. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

Prafulla Kumar Bose, *Thiodiazine*. I. *Kondensation von Thiosemicarbazid mit ω -Bromacetophenon*. In äquimolekularen Mengen geben beide Verb. in sd. A. das Hydrobromid des *2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazins* (III). Wird die Mutterlauge mit Aceton versetzt, so fällt das Hydrobromid des *2-Keto-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-i-propylenhydrazons* (V) aus. Diese Verb. entsteht auch, wenn das aus ω -Bromacetophenon + 1-Acetylthiosemicarbid erhaltene Acetylderiv. verseift u. die Base mit Aceton zur Rk. gebracht wird, sowie ferner aus Acetonthiosemicarbazon + ω -Bromacetophenou. Den Mechanismus der B. der beiden Basen III u. IV erklärt Vf. so, daß sich zunächst aus Thiosemicarbazid + ω -Bromacetophenon das Additionsprod. I bildet, das durch Abspaltung von HBr in *S-Phenacylthiosemicarbazid* (II) übergeht; durch Abspaltung von H₂O entstehen hieraus III u. IV. Die Menge, in der beide gebildet werden, hängt von dem bas. Charakter der beiden NH₂-Gruppen des Thiosemicarbazids ab; da die 1NH₂-Gruppe basischer ist als die 4NH₂-Gruppe, wird III vorzugsweise gebildet (Verhältnis III:IV = 5:1); durch Verminderung der Basizität müßte demnach mehr IV entstehen; eine Forderung, die durch B. des Acetylderiv. von IV aus 1-Acetylthiosemicarbazid erfüllt wird.

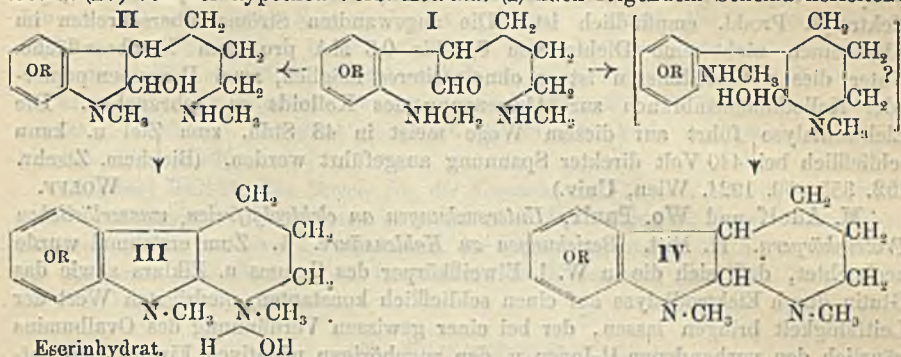


Versuche. *2-Keto-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-i-propylenhydrazon*, C₁₂H₁₃N₃S (V), aus CH₃OH hexagonale Tafeln, F. 123°, an Luft bald rotbraun werdend; Hydrobromid Tafeln, F. 225—226°. — *2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin*, C₉H₉N₃S (III), aus salzsaurer Lsg. mit Na₂CO₃ gefällt F. 125—126°, wird an Luft infolge Oxydation allmählich braun, ll. in organ. Mitteln; Hydrobromid, C₉H₁₀N₃SBr, aus A. durch Zusatz von Ä. weiße Nadeln, F. 197°. Chlorhydrat, C₉H₁₀N₃SCl, aus A. + Ä. rechteckige Tafeln, F. 205° (Zers.); Pikrat aus A. oder Aceton goldgelbe Tafeln, F. 215° (Zers.); Chloraurat, C₉H₁₀N₃SCl₄Au, aus h. W. goldgelbe Nadeln, F. 166—167° (Zers.); *Acetylverb.*, C₁₁H₁₁ON₃S, aus Eg. Nadeln, F. 172—173°; *Benzylderiv.*, C₁₆H₁₈ON₃S, aus Pyridin Nadeln, F. 170°; beide letzteren sind l. in wss. Alkali, hieraus amorph durch Säuren fällbar. — *Jodhydrat des 2-Methylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazins* (?), C₁₀H₁₂N₃SJ, aus III durch Kochen mit CH₃J; aus A. + Ä. prismat. Nadeln, F. 223° (Zers.). *Hydrojodid des Äthylderiv.*, rechteckige Tafeln, F. 234° (Zers.); beide sind l. in h. W. u. geben mit Alkalien oder Na₂CO₃ farbloses nicht krystallisierendes Öl. — *2-Phenylthiocarbamid des 5-Phenyl-1,3,4-thiodiazins*, C₁₆H₁₄N₄S₂, aus 1 Mol III + 1 Mol C₆H₅NCS; aus Pyridin gelbe Tafeln, F. 179 bis 180°. — *K-Salz des 2-Phenylsulfonylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazins*, C₁₅H₁₃O₂N₃SK, aus voriger + 2 Mol alkoh. KOH + 1 Mol C₆H₅SO₂Cl; aus A. Nadeln, ll. in W.; das freie Sulfonamid konnte, da es sehr hygroskop. war, nicht gewonnen werden. — *Verb.* C₁₀H₉N₃S₂ (III); statt NH₂:NHCSSH, aus 1 Mol III, 1 Mol alkoh. KOH + Überschuß von CS₂ (Wasserbad); aus A. gelbe Nadeln, F. 181—182° (Zers.); *Monomethylderiv.*, C₁₁H₁₁N₃S₂, aus Pyridin gelbe hexagonale Tafeln, F. 159°. — *2-Keto-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolacetylhydrazon*, C₁₁H₁₁ON₃S, aus h. A. rötliche Nadeln, F. 196—197°; l. in Alkali, Lsg. wird an Luft grünlich-blau, beim Ansäuern

rötlich; die Färbung verschwindet nach einigen Stdn. Hieraus durch Verseifen *2-Keto-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolhydraton*, $C_{10}H_9N_3S$ (IV), aus A. Nadeln, F. 167 bis 168°, starke Base, an Luft braun werdend. — *2-Keto-4-phenyldihydro-1,3-thiazolanisalhydraton*, $C_{17}H_{15}N_3S$, aus IV + Anisaldehyd; aus A. rötlich-weiße Nadeln, F. 225° (Zers.). (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 51—62. 1924. Calcutta, Univ.)

HABERLAND.

Max Polonovski und Michel Polonovski, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne*. (XIII.) *Tautomere Formen des Eserins; Nitroso- und Benzoyl-derivate*. (XII. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1126; C. 1924. I. 790.) Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. II. 2269, speziell C. 1924. II. 1593. Nachzutragen ist, daß Vff. die Entstehung von *Eserinol* (II) u. *Eserin* (IV) von der hypothet. Verb. *Eserinal* (I) nach folgendem Schema herleiten:

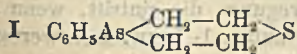


Eserinhydrat. H OH

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1492—1522. 1924.)

HABERLAND.

André Job, René Reich und Paul Vergnaud, *Über die Existenz von Arsenmagnesiumverbindungen und einige ihrer Reaktionen*. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. I. 1359. Nachzutragen ist: *Diphenylarsin* u. C_2H_5MgBr reagieren analog wie *Monophenylarsin*: unter Entw. von C_2H_6 entsteht $(C_6H_5)_2AsMgBr$ als krystallin. Nd. Aus C_2H_5ZnJ u. $C_6H_5AsH_2$ entsteht Verb. $C_6H_5As(ZnJ)_2$ neben C_2H_6 . — *Athylester der Phenylarsindicarbonsäure*, $C_6H_5As(CO_2C_2H_5)_2$, (vgl. l. c.) wird bei -60° noch nicht fest, $Kp.$ 146°, D_{20}^{25} 1,312, $n_D^{23} = 1,5442$, mischbar mit organ. Mitteln, unl. in W.; durch k. W. keine Hydrolyse; durch J, $KMnO_4$ oder H_2O_2 sofortige Zers.; Verseifung mit alkoh. KOH führt zu *Phenylarsin*, nebenbei entsteht eine geringe Menge *Phenylarsinoxyd* u. $HCO_2C_2H_5$. — Der analog aus $(C_6H_5)_2AsMgBr +$ Chlorameisensäureester dargestellte Ester hat $Kp.$ 160°. — *Phenylarsinodiacetyl*, $C_6H_5As(COCH_3)_2$, entsteht aus $C_6H_5AsMgBr + CH_3COCl$; gelbes durchdringend riechendes Öl $Kp.$ 128—128,5°; oxydiert sich sofort an Luft unter Wärmetw. u. B. stechender Dämpfe; in äth. Lsg. allmähliche Oxydation zu *Phenylarsinoxyd*; mit CH_3J entsteht *Trimethylphenylarsoniumjodid* u. CH_3COJ . Mit C_6H_5COCl reagiert $C_6H_5AsMgBr$ analog, das Reaktionsprod. war sehr oxydabel u. wurde daher nicht näher untersucht. — Bei Einw. von $COCl_2$ in Toluol auf $C_6H_5AsMgBr$ entsteht unter CO -Entw. *Arsenobenzol*, aus $(C_6H_5)_2AsMgBr$ bildet sich bei der analogen Rk. *Phenylkakodyl*. *Arsenobenzol* u. C_2H_5 bilden sich auch bei Einw. von $C_6H_5Br_2$ auf $C_6H_5As(MgBr)_2$. — *Phenylthiarsan* (I), Darst.: 13,5 g β, β' -Dichloräthylsulfid in Bzl. werden allmählich zugegeben zu äth. Lsg. von $C_6H_5As(MgBr)_2$ (aus 14,7 g $C_6H_5AsH_2$) u. 1 Stde. beim $Kp.$ gehalten; Zers. des Reaktionsprod. durch angesäuertes Eiswasser; die gleichzeitig ausfallende harzige M. (As-haltige Polymerisationsprod.) wird in Pyridin gel. u. mit \bar{A} . versetzt; äth. Lsg. mit voriger vereinigt u.



mit angesäuertem W. ausgeschüttelt; nach Verdampfen des Ä. wird in PAe. gel., hieraus erhaltene M. dest.; aus h. A. Blättchen, F. 38°, Kp., 134°; bildet mit HgCl₂ ein krystallin. Additionsverb., wl. in Aceton, aus Eg. Krystalle, F. 181° (Zers.), mit HgJ₂ werden schwach gelbliche Krystalle erhalten, l. in Aceton, w. Bzl. u. Essigsäure, F. 153° (Zers.). — *Phenylthiarsanmethylsulfoniumjodid*, aus I + CH₃J; l. in h. W., F. 226°, bildet mit HgJ₂ hellgelbe Krystalle, F. 147°; mit AgNO₃ entsteht unter Abscheidung von AgJ das Sulfoniumnitrat, ll. in W., hieraus farblose Krystalle. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1404—12. 1924. Conservatoire national des Arts et Métiers.) HABERLAND.

Wo. Pauli, *Untersuchungen an elektrolytfreien, wasserlöslichen Proteinkörpern*. I. Mitt. *Die Elektrodialyse*. Das Verf. beruht darauf, daß in der Regel durch Dialyse vorgereinigtes Material verwandt wird, namentlich dort, wo es gegen elektrolyt. Prodd. empfindlich ist. Die angewandten Ströme überschreiten im allgemeinen nicht eine Dichte von 0,8 bis 0,3 MA pro qcm Membranfläche. Unter diesen Verhältnissen ist es ohne weiteres möglich, zwei Pergamentpapier- oder Kollodiummembranen zur Abgrenzung des Kolloids zu gebrauchen. Die Elektrodialyse führt auf diesem Wege meist in 48 Stdn. zum Ziel u. kann schließlich bei 440 Volt direkter Spannung ausgeführt werden. (Biochem. Ztschr. 152. 355—59. 1924. Wien, Univ.) WOLFF.

M. Adolf und Wo. Pauli, *Untersuchungen an elektrolytfreien, wasserlöslichen Proteinkörpern*. II. Mitt. *Beziehungen zu Kohlensäure*. 1. Zum erstenmal wurde beobachtet, daß sich die in W. l. Eiweißkörper des Serums u. Eiklars sowie das Glutin durch Elektrodialyse auf einen schließlich konstanten, niedrigsten Wert der Leitfähigkeit bringen lassen, der bei einer gewissen Verdünnung des Ovalbumins gänzlich den vorhandenen H-Ionen u. den zugehörigen negativen Eiweißionen entspricht. An der Luft wächst die Leitfähigkeit des Elektrodialyseeiweißes u. steigt noch mehr bei Durchleiten von CO₂ an, ohne daß die H-Dissoziation eine Veränderung erfährt. In Übereinstimmung damit bleibt dabei die anod. Wanderung des Albumins u. wohl auch sein isoelekt. Punkt im Acetatpuffergemisch unverändert. Die CO₂-Wrkg. auf diese Eiweißstoffe ist durch Elektrodialyse vollständig reversibel. Diese Eiweißkörper unterscheiden sich vom Verh. reinen W. gegen CO₂ stark. Die Tatsache der unter der Einw. der CO₂ der Luft u. selbst nach Sättigung im CO₂-Strom ungeänderten [H⁺] u. elektr. Eiweißwanderung zusammen mit der Höhe des auf diese Einw. zurückzuführenden Leitfähigkeitsanstiegs zwingt uns anscheinend zu der Annahme, daß hierbei eine gleiche Zahl positiver u. negativer Eiweißionen durch Rk. mit den Ionen H⁺ u. HCO₃⁻ gebildet werden. Diese Zahl beträgt ein Vielfaches der unter H-Ionisation reagierenden Eiweißmoleküle. (Biochem. Ztschr. 152. 360—72. 1924. Wien, Univ.) WOLFF.

E. Biochemie.

W. Vernadsky, *Über die Darstellung der chemischen Zusammensetzung der lebenden Substanz*. Man soll die Zus. in Gewichts-% der chem. Elemente oder in % der Atome angeben. Die Bedeutung der einzelnen Elemente tritt dabei in verschiedenem Grade zutage. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1215—17. 1924.) SP.

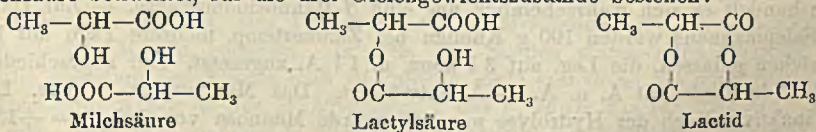
Ernst Wertheimer, *Weitere Untersuchungen an der lebenden Froschhautmembran*. VII. Mitteilung (vgl. auch PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 591; C. 1924. I. 1207.) Weitere Befunde sprechen für die Bedeutung der an. Osmose bei der lebenden Membran. Untersucht wird die Wasserbewegung, die eintritt, wenn im Innern der Membran 1-, 2- oder 3-wertiges Kation u. außen 1- bzw. mehrwertiges Anion sich befindet. Dabei gilt die Regel, daß das W. sich trotz gleichem osmot. Druck der Innen- u. Außenfl. vom mehrwertigen Anion zum mehrwertigen Kation

bewegt. Dagegen geht die Wasserbewegung von dem mehrwertigen Kation zum einwertigen Anion. Dieser Satz gilt voll nur für lebende Membran. Nicht allein die Wertigkeit der Anionen u. Kationen ist für die anomale Osmose maßgebend; es bestehen unter den einwertigen Anionen u. Kationen deutliche Unterschiede, die sich in folgenden Reihen ausdrücken lassen, wenn wir z. B. die Wasserbewegung nach Citrat verfolgen: $\text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Li}$ u. $\text{Cl} > \text{NO}_3 > \text{Acetat}$, wobei Na u. Cl die größte Wasserbewegung nach Citrat zeigen. In der Durchgängigkeitsgeschwindigkeit der Chloride durch die Froschhautmembran ordnen sich die Salze nach folgender Kationenreihe: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Na} < \text{Rb} < \text{Cs}$, $\text{NH}_4 < \text{Li}$; die gleiche Reihe gilt auch, wenn wir die Permeabilität von Na_2SO_4 u. Na_2HPO_4 betrachten u. als Außenfl. die Chloride mit verschiedenen Kationen benutzen. Die Anionenreihe wechselt mit verschiedenem Kation der Innenfl.: Bei NaCl als Innenfl. lautet die Reihe $\text{NO}_3 < \text{Acetat} < \text{Sulfat} < \text{Citrat}$. Bei Verwendung von KCl ist der Unterschied in $\text{NO}_3 < \text{Citrat}$ schon kleiner geworden; nehmen wir LiCl, so ist $\text{NO}_3 = \text{Citrat}$; kommt endlich ein zweiwertiges Kation in die Innenfl., so dreht sich die Anionenreihe um u. es besteht die Wirkungsreihe: $\text{NO}_3 > \text{Acetat} > \text{Sulfat} > \text{Phosphat} > \text{Citrat}$. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 162 bis 171. 1924. Halle, Univ.) WOLFF.

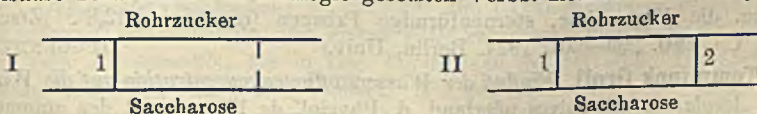
Michael Bálint, *Ein Beweis für die Konstanz der [H⁺] der lebenden Bakterienzelle*. Bei Staphylokokken herrscht selbst nach fünfwöchigem Verweilen in einem Medium von $\text{pH} =$ etwa 3,5 im Innern der Zelle noch immer die n. [H⁺] zwischen 7,0 (Lackmus rein blau) u. 8,0 (Rosolsäure noch orange). (Biochem. Ztschr. 152. 92—93. 1924. Berlin, Univ.) WOLFF.

E₁. Enzymchemie.

Hans v. Euler, *Affinitätsprobleme*. Auf Grund früherer Arbeiten (KUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 57; C. 1923. III. 1173; JOSEPHSON, Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 62; C. 1924. II. 478) sucht Vf. ein Bild der Affinitätsgrößen zwischen Enzym u. Substrat zu geben. Er betont nochmals (vgl. KUHN, Naturwissenschaften 11. 732; C. 1923. III. 1416, u. EULER u. JOSEPHSON, Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 279; C. 1924. I. 2152), daß die Bindung des Enzyms nicht an der Stelle des Substrats stattfindet, an der die Spaltung erfolgt. — Für Saccharose erscheinen die ermittelten Tatsachen zu ergeben, daß die Bindung an zwei Stellen des Saccharosemol. erfolgt, von denen eine im Fructose- u. die andere im Glucoserest sich befindet. Man muß also auch zwei Affinitätskonstanten messen können, deren Prod. die Konstante K_M von MICHAELIS ergibt. — Als Analogiefall wird die durch die Gleichgewichtskonz. der Reaktionsteilnehmer gemessene Affinität zwischen 2 Mol. Milchsäure betrachtet, für die drei Gleichgewichtszustände bestehen:



In verd. Lsg. gelten die Gleichungen: 1. Lactid = $K \cdot [\text{Milchsäure}] \cdot [\text{Milchsäure}]$; 2. Lactylsäure = $K^1 \cdot [\text{Milchsäure}] \cdot [\text{Milchsäure}]$; 3. Lactid = $K^2 \cdot [\text{Lactylsäure}]$, so daß für eine gegebene Milchsäurekonz. gilt: $K = K^1 \cdot K^2$. Bei den zu Lactylsäure bzw. Lactid in Analogie gesetzten Verbb. Rohrzucker u. Enzym:



wird die Konstante K_M ebenfalls in die Konstanten K_M^1 u. K_M^2 aufzulösen sein.

(wobei mit 1 die Affinität zur Fructose, mit 2 die zur Glucose bezeichnet wird). Unter der Annahme daß die Affinitäten zu den Zuckerresten gleich denen zu den freien Zuckern sind u. daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen, berechnet sich: $K_M^1 \times K_M^2 = 9 \times 6,4 = 57,6$, während $K_M = 54$ ermittelt wurde (die Zahlen sind von JOSEPHSON, K_M^2 bezieht sich auf α -Glucose); dieser Übereinstimmung der Zahlen wird vor Ausführung neuer Verss. kein größerer Wert beizulegen sein. — Die Befunde von KÜHN bezw. JOSEPHSON über die mit Saccharase ident. „Raffinase“, daß sich die Affinität Raffinose-„Raffinase“ zur Affinität Saccharose-Saccharase wie 17:1 verhält, wird durch folgende Figuren versinnbildlicht, die zeigen, daß die an der Spaltung unbeteiligte Seitengruppe die Affinität beeinflusst:

Fructose-Glucose			Fructose-Glucose-Galaktose		
III			IV		
Enzym			Enzym		

Hieraus würde sich K_M^2 für Melibiose zu 0,33 berechnen, was in der Größenordnung mit Messungen von JOSEPHSON übereinstimmt. — Die Wrkg. eines Aktivators erklärt Vf. dadurch, daß dieser an einer der Affinitätsstellen zwischen Enzym u. Substrat das Bindeglied bildet. Bei der Gärung wird gleichzeitig *Phosphatase* u. ein Gärungsenzym gebunden. Die Anwendung der Hardenschen Gärungsgleichung ergibt dann, daß ein Mol. Glucose in einen Teil höheren u. einen Teil niedrigeren Energiegehaltes zerfällt, womit die Ausnützung der Gärenergie für die synthet. Rkk. erklärbar ist. — Zum Schluß bringt Vf. noch experimentell zu prüfende Folgerungen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 13. 1—7. 1924. Stockholm, Hochsch.)

A. R. F. HESSE.

Hans Pringsheim und Alexander Genin, *Über die fermentative Spaltung des Salepmannans. VI. Mitteilung über Hemicellulosen.* (V. vgl. PRINGSHEIM u. KUSENACK, Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 265; C. 1924. II. 1210.) In den Malzauszügen findet sich ein Ferment, das Mannan aus den Knollen von *Tubera Salep* quantitativ in Mannose zerlegt. Diese Mannosidase besteht ähnlich wie die Lichenase aus 2 Teilfermenten, von denen das eine das Polysaccharid bis zur Mannobiose zerlegt, während das andere ähnlich wie die Cellobiase, deren Aktivitätsoptimum bei $pH = 4,9$ bis $5,3$ festgestellt wurde, durch mehrmonatiges Altern zerstört wird. Die Mannobiase ist wahrscheinlich ident. mit der Cellobiase. Das Mannobiosephenylhydrizon ist swl. u. läßt sich mit Benzaldehyd in die kristallisierte Mannobiose zurückverwandeln, welche möglicherweise ident. ist mit der von BOURQUELOT u. HERISSEY (Journ. Pharm. et Chim. 21. (7), 81; C. 1920. I. 701) synthetisierten Biose. Bei der Mannobiose handelt es sich wahrscheinlich um eine β -Mannosidomannose. — Zur Darst. des Salepmannans werden 100 g Knollen bei Zimmertemp. mehrere Tage mit 15 l W. stehen gelassen, die Lsg. auf 3 l konz. u. 1 l A. zugesetzt. Der abgeschiedene weiße Nd. wurde mit A. u. A. + Ä. entwässert. Das Mannan ist in wss. Lsg. opt. inaktiv. Nach der Hydrolyse mit HCl wurde Mannose vom $[\alpha]_D^{23} = +15,6^\circ$ isoliert. — *Mannobiosephenylhydrizon*, $C_{16}H_{23}O_{10}N_2$. B. durch Zugabe von $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ zu der konz. Lsg. der durch partielle Hydrolyse von Mannan mit gealtertem Malzauszug erhaltenen Mannobiose. Krystalle aus W. + Pyridin. F. 199° (unkorr.). Nach Zerlegung des Phenylhydrizons mit C_6H_5CHO kryst. aus der konz. wss. Lsg. die *Mannobiose*, sternenförmige Prismen $[\alpha]_D^{23} = +12,8^\circ$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 299—304. 1924. Berlin, Univ.)

GUGGENHEIM.

J. Temminck Groll, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Wirkung einiger Amylasen.* (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 9. 520—38. 1924. — C. 1924. II. 1595.)

WOLFF.

E₂. Pflanzenchemie.

Marc Bridel, Über das Vorhandensein sehr großer Mengen von freier Maltose in den frischen Knollen von *Umbilicus pendulinus* D. C. Nachdem durch die biochem. Methode das V. von Maltose in den Knollen nachgewiesen war, konnten davon 4% in kristallisiertem Zustande isoliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1190—92. 1924.) SPIEGEL.

H. Colin, Bildung, Verteilung und Umlauf des Inulins im Stengel von *Topinambur*. Aus seinen Unterss. zieht Vf. folgende Schlüsse: Inulin wandert mehr durch die inneren Teile des Stengels als durch die äußeren. So erklärt es sich, daß die Schälung an irgendeinem Teile des Stengels ohne wesentliche Wrkg. auf den Gehalt der Knollen bleibt. Der Bast ist nicht der einzige Ort, an dem sich Inulin durch Kondensation von Hexosen bildet. Die durch den Blattstiel gelieferten Zucker, Gemenge von Saccharose, Dextrose u. Lävulose, dringen durch die Rinde hindurch in den Zentralzylinder ein, sowohl in das Mark wie in die Holzzellen. Was davon nicht sofort verbraucht wird, wandert von oben nach unten u. wird im Laufe dieser Wanderung zu Inulin kondensiert; so daß dieses sich nach unten zu beständig vermehrt, während die Zucker verschwinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1186—88. 1924.) SPIEGEL.

A. Contardi, Phosphorderivate des Inosits aus *Hevea brasiliensis*. Durch Erhitzen mit verd. HCl oder H₂SO₄ verändert *Quebrachit* seine chem. Eigenschaften nicht, nur seine opt. Aktivität, die nicht durch ein a. C-Atom, sondern durch die Verteilung der Hydroxyle u. Methoxyle im Raum verursacht ist. Die Verteilung dieser Gruppen ist anscheinend ziemlich stabil u. kann nicht ohne Zerstörung des ganzen Mol. verändert werden. Durch Behandlung mit W. unter Druck u. hoher Temp. erfolgt teilweise Entmethylierung zum *l*-Inosit. Oxydation des *Quebrachits* mittels konz. HNO₃ führte zur *Leuconsäure* (wie Inosit). Veresterung mit H₃PO₄ führte zur *Quebrachitpentaphosphorsäure*, die auch aus dem Pentaacetat durch Ersatz der Acetylgruppen durch Phosphorsäurereste erhalten wurde.

Versuchsteil: Verwandt wurde *Latex* von *Hevea brasiliensis*. Der daraus isolierte u. aus W. umkristallisierte *Quebrachit* hatte F. 191°, $[\alpha] = -80^\circ$. — Oxydation mit konz. HNO₃ ergab *Leuconsäure*, Zers. bei 160°, ll. in W. (vgl. Gazz. chim. ital. 51. 109; C. 1921. III. 629). Pentoxim, gelb, wl. in W., verpufft bei 172°. — *Pentaacetylverb.*, farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 91°, zl. in Chlf., wl. in A.; $[\alpha] = -16,78^\circ$ (in Chlf.). — *Quebrachitpentaphosphorsäure*, $[\alpha] = -23,23^\circ$. Ba-Salz, C₇H₉O₂₁P₅Ba₃ + 5 H₂O. — *l*-*Inosithexaphosphorsäure*, aus *l*-Inosit (F. 238°) u. H₃PO₄, $\alpha = -5,20^\circ$ (im 2 cm-Rohr bei 13°). Ba-Salz, C₆H₆(PO₄)₆Ba₆ + 3 H₂O. (Annali Chim. Appl. 14. 281—89. 1924. Mailand, Scuola Sup. d. Agricolt.) ZANDER.

Valentino Morani, Das Vorkommen von *l*-Menthenon-3 im ätherischen Öl der sizilianischen *Mentha pulegium*. In dem aus Sizilien stammenden äther. Öl von *Mentha pulegium* var. *hirsuta* Guß ist *Pulegon* nicht enthalten; das wichtigste darin vorkommende Keton ist das *l*-Menthenon-3, das l-, sowie das rac. Isomere. Eine aus dem Jahre 1923 stammende Probe wurde sowohl mit Na-Bisulfit als auch mit Na-Sulfit extrahiert. Im ersten Falle wurde ein fast inakt. Keton C₁₀H₁₆O erhalten, das sich als *l*-Menthenon-3 erwies. Mit Hydroxylamin gab dieses ein Oxim u. zwei Oxyaminooxime, α - u. β -Modifikation. Die Oxyaminoketone verhalten sich bei der Oxydation verschieden, je nachdem die Oxyaminogruppe an sekundären oder tertiären C gebunden ist. Im ersten Falle resultieren ungefärbte *Dioxime*, im zweiten Falle *Nitrosoverb.*, die in Lsg. himmelblau gefärbt sind. Die Oxydation des Ketons mit FeCl₃ führte zum *Thymol*. Mit Semicarbazid wurde ein α - u. ein β -*Semicarbazon* u. ein *Semicarbazidsemicarbazon* erhalten. — Das mit Na-Bisulfit extrahierte Keton war linksdrehend, durch Dest. bei gewöhnlichem Druck verminderte

sich die opt. Aktivität. Die Identität mit *A*-Menthenon-3 wurde außer durch andere Rkk. auch durch die *Benzylidenverb.* nachgewiesen. Da die gemessenen Werte der Mol.-Refr. mit den berechneten nicht übereinstimmen, nimmt Vf. Enolumlagerung an; die für die zwei konjugierten Doppelbindungen ($C_{10}H_{15}\cdot OH$) berechneten Werte stimmen alsdann mit den ermittelten überein.

Versuchsteil. Die Kennzahlen der äther. Öle von *Mentha pulegium* aus den Jahren 1920, 21 u. 23 weichen zum Teil erheblich voneinander ab; D_{15}^{16} 0,92035 bis 0,9258, $\alpha_D^{16,6(20)} = +1,08$ bis $+10,65^\circ$, $n_D^{25(17)} = 1,4657$ — $1,4707$, Ketongehalt 49,66—54,5%. — Mit Na-Sulfit extrahierte Ketone: D_{15}^{15} 0,93491, $\alpha_D^{17} = +0,34^\circ$. — 1. Fraktion Kp._{760,4} 233—235°, $\alpha_D^{15} = +0,75^\circ$; 2. Fraktion Kp._{760,4} 235—237°, D_{15}^{55} 0,93777, $\alpha_D^{15} = +0,35^\circ$, $n_D^{28,6} = 1,48464$, Mol.-Refr. 46,98 (ber. für $C_{10}H_{16}O$ 45,82, für $C_{10}H_{15}\cdot OH$ 46,76). — Das mit Semicarbazid erhaltene Reaktionsgemisch wurde durch verd. A. fraktioniert. β -Semicarbazon, $C_{11}H_{19}ON_3$, l. in 70%ig. A., F. 174—175°. Der in 70%ig. A. unl. Anteil wurde durch 95%ig. A. fraktioniert. α -Semicarbazon, l. in 95%ig. A., unl. in 70%ig. A., F. 224—225° (Zers.). Semicarbazidsemicarbazon, $C_{12}H_{24}O_2N_6$, unl. in 70%ig. u. 95%ig. A., F. 217°. — Phenylcarbamimhydraton, $C_{17}H_{23}ON_3$, aus α - u. β -Semicarbazon u. Anilin das gleiche Deriv. F. 193,5—194°. — Oxim, $C_{10}H_{17}ON$, aus 70%ig. A., F. 118—119°. — Oxyaminooximoxalat, F. 191—192°. — α -Oxyaminooxim, $C_{10}H_{20}O_2N_2$, F. 171,5—172°, mit überschüssigem $NH_2\cdot OH$. — β -Oxyaminooxim, F. 187—188°. — *Benzylidenverb.*, aus dem Keton u. Benzaldehyd, Kp.₁₂ 223—227°; aus $CH_3\cdot OH$, F. 60—61°. — Mit Na-Bisulfit extrahierte Ketone: D_{15}^{15} 0,93873, $\alpha_D^{13} = -8,16^\circ$. — Der größere Teil der Ketone war in Lsg. geblieben: D_{15}^{15} 0,94041; $\alpha_D^{15} = -20,15^\circ$; 1. Fraktion 233,7 bis 234,7°, $\alpha_D^{22} = -16,44^\circ$; 2. Fraktion 234—236,2°, $\alpha_D^{22} = -18,15^\circ$, $n_D^{20} = 1,47596$, Mol.-Refr. 46,98. — Deriv. der 2. Fraktion im allgemeinen wie bei den mit Na-Sulfit extrahierten Ketonen. Semicarbazone, $C_{11}H_{19}ON_3$, F. 174—180° u. F. 224—225°. Oxim, $C_{10}H_{17}ON$, F. 116—118°. — Oxyaminooximoxalat, F. 192—193°. — Das bei der Extraktion mit Na_2SO_3 zurückgebliebene äther. Öl hatte: D_{15}^{15} 0,90529, $\alpha_D^{16} = +65,51^\circ$; der Rückstand von der Extraktion mit $NaHSO_3$: D_{15}^{15} 0,90977, $\alpha_D^{15} = +47,85^\circ$. (Annali Chim. Appl. 14. 292—303. 1924. Palermo, Univ.) ZANDER.

Valentino Morani, *Das ätherische Öl von Ptychotis verticillata Duby (D. C.)*. In der Einleitung gibt Vf. eine Übersicht über verschiedene äther. Öle von Thymus-Origanum- u. Ptychotisarten u. deren Gehalt an Thymol, Carvacrol u. Cineol. Das äther. Öl von *Ptychotis verticillata Duby (D. C.)* wurde mit Wasserdampf dest., orangegelbes Öl, Geruch nach Thymol, D_{15}^{15} 0,92378, $\alpha_D^{23} = +5,11^\circ$, $n_D^{17} = 1,5027$, l. bei 20° in 80%ig. A. 1 : 1,8, in 70%ig. A. 1 : 20. Es enthält ca. 42% Thymol, wenig Carvacrol. (Annali Chim. Appl. 14. 275—81. 1924. Palermo, Univ.) ZANDER.

R. Cerighelli, *Über das Indol der Blüten des spanischen Jasmins*. Nach den bisherigen Unterss. des Vfs. ist Indol als n. Bestandteil der Blüte von *Jasminum grandiflorum L.* anzusehen. In der frischen Blüte mag es, entsprechend der Ansicht von HESSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2929; C. 1901. II. 930), wohl in komplexer Verb. vorliegen, aber beim Welken wird es alsbald in Freiheit gesetzt u. entweicht in die Atmosphäre. Während der Nacht häuft es sich in den Blütengeweben an, verschwindet aber, sobald das Licht auf die Pflanzen wirkt. Wenn die Blüte abgepflückt ist, wird Indol weiter frei, häuft sich aber nur an, wenn die Blüten in einem beschränkten Luftvol. verwahrt werden, wobei es 5—6 mg in 100 g nicht zu überschreiten scheint. Die so verwahrten Blüten liefern dann sowohl bei Dest. wie bei Extraktion Indol, bei 24° in 24 Stdn. in 3—4 facher Menge von derjenigen, die sie anhäufen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1193 bis 195. 1924.) SPIEGEL.

V. Lubimenko, *Über die Chlorophyllmenge bei marinen Algen*. Vf. hat Grün-, Braun- u. Rotalgen des Schwarzen Meeres (Jaffa, Sebastopol) bzgl. ihres Chloro-

phyllgehalts untersucht u. festgestellt, daß dieser im Vergleich zu höheren Pflanzen die unter ähnlichen Lichtverhältnissen wachsen, bedeutend niedriger ist. Die Tatsache, daß gerade Schattenpflanzen reichlicher Chlorophyll enthalten u. die vorliegenden Untersuchungsergebnisse an Algen, deuten darauf hin, daß die Photosynthese bei letzteren vielleicht sich von der der höheren Pflanzen unterscheidet. Bei einer dicht an der Oberfläche vorkommenden Rotalge (*Laurentia Coronops*) wurde die geringste Menge Chlorophyll gefunden (0,08 g pro kg Frischgewicht), während die von 19—55 m Tiefe vorkommende Rotalge *Phyllophora rubens* wesentlich mehr Chlorophyll (0,37 bzw. 0,32 g) enthielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1073—76. 1924.)

HABERLAND.

Marc Bridel, *Über die wahre Natur des in der Rinde von *Betula lenta* L. vorhandenen Salicylsäuremethylesterglucosids.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 304 bis 310. 1924. — C. 1924. II. 2666.)

BEHRLE.

Michel Polonovski, *Bildungsweise und Bedeutung der Alkaloide in der Pflanze.* Darlegung der über genanntes Thema aufgestellten Hypothesen. Als geeignetste Definition für den Begriff *Alkaloide* hält Vf. folgende: Alkaloide sind stickstoffhaltige, größtenteils cycl. organ. Verbb., die mehr oder weniger bas. reagieren u. in Pflanzen, akzessor. auch in Tieren, vorkommen; sie besitzen sehr oft starke physiol. u. pharmakodynam. Wrkg. u. zeigen gegenüber gewissen chem. Reagenzien gleichartiges Verh. Vf. ist der Ansicht, daß die B. der Alkaloide in der Pflanze nicht schrittweise synthet. wie im Laboratorium erfolgt, sondern daß nach einem für jede Art charakterist. Typus gewisse komplizierte Verbb. von vorneherein entstehen (*unité dynamique alcaloïdogène*), die einfacheren Derivv. entstehen aus diesen durch Abbau. Bzgl. der Bedeutung der Alkaloide muß festgestellt werden, daß sie, wenn auch nicht als Abfallstoffe, so doch als sekundäre Prodd. aufzufassen sind, die nur indirekt Anteil am Stoffwechsel u. der Entw. oder Erhaltung der Pflanze haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1365—98. 1924. Lille, Fac. de Med.)

HABERLAND.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Jean Effront, *Einfluß der Konstanz des Nährbodens auf die Entwicklung und die chemische Arbeit der Mikroorganismen.* Fügt man zu einer Nährlsg. die übliche Menge eines wesentlichen Bestandteiles nicht von vornherein zu, sondern allmählich im Laufe der Züchtung, so daß der Gehalt daran konstant bleibt, so werden Wachstum u. chem. Tätigkeit der Mikroorganismen erheblich modifiziert. So wurde bei Züchtung von *Aspergillus niger* in Raulinscher Lsg. unter Konstanz des N-Gehaltes eine mehr als doppelt so große Ernte erreicht, bei *Saccharomyces* in mineral. Nährlsg. mit Aminosäuren von der Spaltung pflanzlicher Caseine u. Zucker unter Konstanz der Mineralstoffe etwa das gleiche Ergebnis wie sonst, unter Konstanz des Zuckers schon eine gewisse Erhöhung des Wachstums u. Verminderung der Ausbeute an A., unter Konstanz des N aber eine Erhöhung der Hefebausbeute auf mehr als das vierfache unter völligem Verschwinden des A., wobei der N-Gehalt der produzierten Hefe höher als sonst war. (C. r. soc. de biologie 91. 1175—78. 1924.)

SPIEGEL.

Denis Bach, *Über die Giftigkeit und den Nährwert des Ammoniumacetats für die niederen Pilze.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2194; C. 1924. II. 1105.) Die Unters. erstreckten sich außer auf das Acetat auch auf die Salze der Ameisensäure, Propionsäure u. Buttersäure. Sie zeigen, daß in künstlichem Nährboden bestimmter Zus. die NH₄-Salze der einbas. Fettsäuren gute N-Quellen für *Aspergillus repens* sein können. Die nicht dissoziierten Säuren aber sind giftig, u. die Giftwrkg. hängt ab von der Konz. des NH₄-Salzes u. vom p_H des Mediums, Alkalisierung vermindert, Ansäuerung erhöht sie. Diese Folge des Ansäuerns kann aber

keine unmittelbare Wrkg. der H' sein, die an sich diese Wrkg. nicht haben, sondern muß auf sekundären Rkk. auf andere Bestandteile des Mediums beruhen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1035—87. 1924.) SPIEGEL.

J. Bordet und M. Bordet, *Das bakteriolytische Vermögen des Colostrums und der Milch*. Die banalen Mikroben der Luft sind meist recht empfindlich gegen Colostrum. Die empfindlichen Arten werden dadurch sehr schnell u. stark bakteriolyt. beeinflußt, ebenso durch n. Milch. Gegen gewisse Stämme des *B. coli*, *Typhusbacillus* u. *Cholera vibrio* tritt diese Wrkg. nur ganz schwach oder gar nicht hervor. Sie ähnelt den von Tränen, Nasenschleim, Eiereiweiß bekannt gewordenen. Antisera gegen das lyt. Prinzip konnten bisher nicht gewonnen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1109—13. 1924.) SPIEGEL.

Y. Nishiwaki, *Biologische Untersuchungen über den Kojipilz des Okazaki-Hatchomiso-Koji und der Kabocha-bana des Tome-Koji*. Der Pilz wird auf Grund der vorliegenden Unterss. als ident. mit *Oidium lupuli* MATTHEWS et LOTT bezw. *Monilia sitophila* (Mont.) SACCARDO angesprochen. Er bildet die als Kabochabana Hatchomoso-Koji bezeichneten Prodd. u. soll nach WENT auf Java bei der Fabrikation eines wohlgeschmeckenden Kuchens, Ontjom, aus Erdnüssen durch seine Enzyme eine wichtige Rolle spielen, dürfte in gewisser Beziehung den *Aspergillus oryzae* u. dessen Varietäten übertreffen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 63. 25—28. 1924.) SPIEGEL.

Y. Nishiwaki, *Sojabereitung mit Oidium lupuli, Aspergillus oryzae und Rhizopus Japonicus*. Vergleichende Verss. lassen das *Oidium lupuli* (vgl. vorst. Ref.) dem bisher für die Herst. von Soja fast ausschließlich verwendeten *Aspergillus* überlegen erscheinen. Es wird selbst bei höherer Temp. nur von wenigen fremden Pilzen infiziert u. enthält nützliche Enzyme. *Rhizopus* ist dagegen nicht geeignet, liefert nur wenig Soja von schlechter Qualität. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 63. 28—30. 1924. Osaka, Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

L. Elion, *Eine thermophile, Sulfat reduzierende Bakterie*. *Vibrio thermodesulfuricans* ähnelt im Aussehen u. anderen Eigenschaften *Microspira desulfuricans* u. *Microsp. aestuarii*, hat aber sein Temperaturoptimum bei ca. 55°. Deutliche B. von H₂S ist bis herunter zu ca. 30° u. herauf zu ca. 65° zu erkennen. Merkwürdigerweise wurde dieser Organismus aus dem Schlamm eines mit einer dicken Eisschicht bedeckten Grabens gewonnen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 63. 58—67. 1 Tafel. 1924. Delft, Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

K. Aoi, *Über eine neue Agar zersetzende Bodenbakterienart*. (Vorläufige Mitteilung.) Die neue Art wurde in Stallmist, in dem Reisstroh als Einstreu verwendet war, u. im Boden der Versuchsstation gefunden, u. zwar in Begleitung gewisser Cellulosebakterien, deren Reinkultur noch nicht geglückt ist. Vf. ist der Ansicht, daß jene gemeinsam mit anderen Mikroorganismen die Zellwandstoffe zers. u. dadurch die Tätigkeit der eigentlichen Cellulosebakterien ermöglicht. Sie gedeiht in Bouillon oder auf gewöhnlichem Nähragar nicht, aber sehr gut in Kellermanscher Lsg. mit 0,1—0,2% Agar, in Granscher Lsg. nur bei 0,1 statt 3% NaCl. Das rote Mannan (Konjak) aus *Amorphophallus konjak* kann auch als C-Quelle dienen u. wird dabei verflüssigt. Die Art ist obligat aerob u. wird in der Agarlsg. bei ca. 45° in 10 Min. abgetötet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 63. 30—32. 1924. Tokyo [Japan], Zentr. Landw. Vers.-Stat.) SPIEGEL.

Y. Nishiwaki, *Die optimale Temperatur für das Wachstum und die Diastasebildung des Aspergillus Oryzae*. Entgegen Angaben von HENNEBERG u. von WEHMER wurde die optimale Temp. für Wachstum der Kojipilze u. B. von Diastase bei 33,5—34,5° gefunden. Als Wachstumsgrenztemp. ergaben sich 7—9 u. 45—47°. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 63. 102—6. 1924. Osaka, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Y. Nishiwaki, *Über eine neue sporenbildende Rothefe*. Die beschriebene Art, aus der Laboratoriumsluft isoliert, schon im 1. Entwicklungsstadium gefärbt, wird als *Pichia rosea* bezeichnet. In Zuckerlsg. ruft sie keine Gärung hervor, ebensowenig in Kojiextrakt, dem NaCl, Essigsäure u. A. zugesetzt sind; sie wird hier durch *Saccharomyces Saké YABÉ* u. *Bact. Kuetzingianum HANSEN* verdrängt, dürfte daher auf die Bereitung von *Soja, Saké* u. *Essig* keinen schädlichen Einfluß üben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 63. 21—24. 1924. Osaka, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

A. J. Kluyver und **C. B. van Niel**, *Über Spiegelbilder erzeugende Hefenarten und die neue Hefengattung Sporobolomyces*. Bei gewissen, namentlich japan. Hefekulturen, zeigten sich, wenn die Kulturschalen umgekehrt verwahrt waren, auf dem Deckel scharfe Spiegelbilder von einem Teile der auf der Platte vorhandenen rosafarbenen Kolonien. Diese Erscheinung wird auf Abschleuderung von Zellen aus den Kolonien zurückgeführt, u. es wird eine neue Gattung aufgestellt, für die die Bezeichnung „*Sporobolomyces*“ vorgeschlagen wird. Sie wird definiert als „rote oder lachsfarbige, hefenartige Organismen, welche sich durch Knospung vermehren. Der Stoffwechsel ist durchaus oxydativer Natur, Gärung fehlt. Ein Teil der Zellen erzeugt auf gut ausgebildeten Sterigmen in die Luft hineinragende, typieren- oder sichelförmige Sporen, welche nach der Reife durch einen eigentümlichen Mechanismus abgeschleudert werden.“ Es werden vorläufig 3 Arten der neuen Gattung unterschieden, *Sp. salmonicolor*, *Sp. roseus* u. *Sp. tenuis*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 63. 1—20. 2 Tafeln. 1924. Delft [Holland], Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Hemendra Kumar Sen, *Die Reduktion von unsymmetrischem Dichloraceton durch Hefe*. 250 g Rohrzucker werden gel. in 2,5 l W. von 40° u. mit 250 g Preßhefe versetzt. Nach 15 Min. wird im Laufe von 3—4 Stdn. eine 25%₁₀ig. alkoh. Lsg. von 10 g *a. Dichloraceton* zugegeben u. das Gärgefäß über Nacht bei 35° belassen. Die Red. zu opt.-akt. *Dichlor-i-propylalkohol*, $C_3H_6OCl_2$, ist innerhalb dieser Zeit wahrscheinlich schon beendet; um vollständige Red. zu erzielen gibt man aber nochmals 100 g Hefe hinzu u. läßt 2 Tage stehen. Der Dichloralkohol wird aus der filtrierten Lsg. durch Ä. extrahiert. Ausbeute 54% der Theorie. Angenehm äth. riechende Fl. Kp. 146—148°, D. 1,33, $[\alpha]_D = -9^\circ$, wl. in W., ll. in A. u. Ä., Geschmack brennend, süßlich. *Urethanderiv.*, $C_4H_7O_2NCl_2$, aus W. (worin 2%₁₀ l.) weiße Nadeln, F. 61—63°; $\alpha = -2,226^\circ$ ($l = 1$ dm, 0,3336 g in 2 cem absol. A.); diese Verb. hat gute narkot. Wrkg.: 0,25 g in 25 cem W. + 2 cem Glycerin bewirkten bei einem 4,5 Pfd. schweren Kaninchen 11-std. ununterbrochenen Schlaf. — Die Red. von *Monochloraceton* (KAHLBAUM) durch Hefe erwies sich, wohl infolge Anwesenheit höher chlorierter Prodd., schwieriger, da mit dieser Verb. die Gärung leicht zum Stillstand kam. Die Ausbeute betrug nicht mehr als 25% *Monochlor-i-propylalkohol*, Kp. 127°. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 1—8. 1924. Dahlem, Kaiser WILH.-Inst.) HABERLAND.

Auguste Lumière, *Über die Regelmäßigkeit der Milchsäuregärung in Gegenwart von Sublimat*. (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 38. 848; C. 1924. II. 2670.) Ausführlichere, durch Verss. gestützte Polemik gegen RICHET u. CARDOT (Ann. Inst. Pasteur 38. 842; C. 1924. II. 2670). (Ann. Inst. Pasteur 38. 1045—51. 1924.) SPIEGEL.

E₃. Tierphysiologie.

Hermann Vollmer, *Zum Blutchemismus der pharmakologischen Vagusreizung*. Nach pharmakolog. Vagusreizung durch *Pilocarpin* u. *Cholin* fand Vf. keine sinnigen u. bei Berücksichtigung der Blutkonz. überhaupt keine nennenswerten Änderungen des Gehaltes von Ca u. K im Blutserum von Kindern. (Klin. Wchschr. 3. 2285—87. 1924. Kaiserin AUGUSTE VIKTORIA-Haus.) SPIEGEL.

M. Eisler, *Über die Aufnahme von Hämotoxin und Agglutinin durch verschieden vorbehandelte rote Blutkörperchen*. Gewaschenes Kaninchenblut wird in *Rohrzuckerlsg.* vom Hämotoxin des *Vibrio Kadikjö* schwerer gel. als in *physiol. NaCl-Lsg.* u. bindet in ersterem Medium auch weniger Gift. Werden die mit *Zuckerlsg.* vorbehandelten Blutkörperchen in *NaCl-Lsg.* übertragen, so verhalten sie sich nun gegen das Gift wie nur mit *NaCl-Lsg.* behandelte Zellen. Auch mit gewissen Konz. von *Tannin* präparierte Kaninchenerythrocyten weisen dem *Vibriolysin* gegenüber eine erhöhte Resistenz auf, die auch dann erhalten bleibt, wenn solche Erythrocyten nachträglich in *physiol. NaCl-Lsg.* aufgenommen werden. Auch hier ist die Verminderung der Löslichkeit mit einer herabgesetzten Bindungsfähigkeit für das Toxin verbunden. In Heilverss. mit *NaCl-* u. *Tanninblut*, bei denen dem letzteren wegen seiner schwereren Löslichkeit 4—8 mal mehr Gift zugesetzt werden mag, konnte dennoch in beiden Blutproben durch die gleiche Menge Heilserum etwa der gleiche Effekt erzielt werden. Mit spezif. Serum sensibilisiertes Hammelblut wird etwas schlechter vom *Vibriotoxin* gel. als nicht sensibilisiertes u. bindet auch weniger Gift. Antitoxin vermögen sensibilisierte Blutkörperchen nicht an sich zu ziehen. Ebenso wenig n. Erythrocyten, wenn sie in einem mit *Methylenblau* gefärbten antitox. Serum suspendiert werden, obwohl sie den Farbstoff in merklichem Maße aufnehmen. (*PFLÜGERS Arch. d. Physiol.* 205. 531—46. 1924. Wien, Staatl. serotherapeut. Inst.) WOLFF.

M. Weinberg und **P. Goy**, *Vergleichende Untersuchung des formolierten und des jodierten Botulinustoxins*. (Vgl. *C. r. soc. de biologie* 91. 148; *C.* 1924. II. 1221.) Das *Botulinustoxin* kann auch durch *J* entgiftet werden. Dabei sind *J-KJ-Lsgg.* nicht verwendbar, weil mit so behandeltem Toxin injizierte Tiere häufig erhebliche örtliche Schädigungen zeigen u. an *Anaphylaxie* sterben, wohl aber *J-Tinktur*. Auch mit dem jodierten Toxin kann man Kaninchen immunisieren u. ziemlich schnell *Antibotulinustoxin* von hoher Wirksamkeit erhalten, doch waren die Ergebnisse mit dem *Formolpräparat* stets besser. (*C. r. soc. de biologie* 91. 1140—41. 1924.) SPIEGEL.

Paul Nélis, *Die Einwirkung des Natriumoleats auf das Diphtherietoxin*. (Vgl. *RAUBITSCHKEK* u. *RUSS*, *Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie* I. 1. 395; *C.* 1909. I. 1173.) Das mit *Na-Oleat* versetzte Toxin wird vollständig zerstört, so daß es durch eine Behandlung, die zur *Regeneration* in dem Komplex *Toxin-Antitoxin* führt, seine Wirksamkeit nicht wiedergewinnt. Die Erklärung, die *RAUBITSCHKEK* u. *RUSS* (l. c.) für die Wrkg. der Seife gegeben haben, kann nicht zutreffen, es scheint sich vielmehr um eine Art *Katalysatorwrkg.* zu handeln. (*C. r. soc. de biologie* 91. 1159—62. 1924. Gand, Univ.) SPIEGEL.

Fritz Lasch, *Über Cholesterin im Liquor cerebrospinalis*. Bei 20 Gesunden u. Kranken konnte nie *Cholesterin* im *Liquor* nachgewiesen werden außer in einem Falle, bei dem der *Liquor* sehr stark *hämorrhag.* war. Zwischen positiver *Wa-Rk.* u. *Ggw.* von *Cholesterin* im *Liquor* besteht kein Zusammenhang. Bei starkem *Icterus* trat *Gallenfarbstoff*, aber kein *Cholesterin* in den *Liquor* über trotz stark erhöhter *Cholesterinwerte* im *Serum*. Nicht *Undurchlässigkeit* der *Meningen* dürfte die Ursache für das Fehlen des *Cholesterins* im *Liquor* sein, sondern wahrscheinlich die *Zus.* des *Liquors* selbst. (*Biochem. Ztschr.* 153. 150—55. 1924. Wien, Univ.) WOLFF.

Paul Wels, *Zur Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Gewebsatmung*. (Vgl. *PFLÜGERS Arch. d. Physiol.* 203. 263; *C.* 1924. II. 494.) Bei *Bestrahlung* des tier. Gesamtorganismus wie auch bei der des überlebenden Organs üben die *Röntgenstrahlen* keinen Einfluß auf den *Energiewechsel* des Gewebes aus. Die jetzigen *Verss.* sind eine *Bestätigung* der früheren (l. c.) (*PFLÜGERS Arch. d. Physiol.* 206. 268—73. 1924. Kiel, Med. Kl.) WOLFF.

Ryotaro Tsukamoto, *Experimentelle Untersuchungen zur dynamischen Wirkung der Ionen auf Wachstumsvorgänge bei vitaminreicher Ernährung*. Bei genügendem Vitamingehalt bewirkt eine allgemeine hochgradige Salzarmut der Nahrung nur eine geringfügige Hemmung in der Gewichtszunahme sehr junger Ratten. Hoher Kochsalzgehalt der Nahrung ändert hieran nichts. Bei etwas älteren Ratten bewirkt Zellsalzarmut eine Senkung des Körpergewichts. Der Verlauf des Körpergewichts scheint von dem Mischungsverhältnis der Salze weitgehend abhängig zu sein. Besonders von dem gegenseitigen Verhältnis zwischen NaCl u. Zellsalz. — Salzarmut der Nahrung verzögert die Regeneration von Knochen, wenn auch nicht in hohem Maße. (Biochem. Ztschr. 151. 216—26. 1924. Berlin, Pathol. Univ.-Inst.)

ARON.

I. Newton Kugelmaß und Irvine Mc Quarrie, *Die Photoaktivität von Rachitis heilenden Stoffen und die Photolyse der Oxyprodukte durch ultraviolette Strahlung*. Mit Hilfe photograph. Platten, die für ultraviolette Strahlen empfindlich sind, ließ sich nachweisen, daß eine Reihe von antirachit. wirksamen Stoffen wie Lebertran, die nicht verseifbare Fraktion daraus, Eigelb, Galle, Hydrochinon bei der Oxydation photograph. Platten durch Quarzschrime, aber nicht durch Glasschrime hindurch schwärzen. Stoffe, welche die Rachitis nicht heilen, wie Leinsamenöl, Erdnußöl, Baumwollsamensöl, Schweineschmalz wirken auf die photograph. Platte überhaupt nicht ein. Blut schwärzt die photograph. Platte ebenfalls durch Quarz aber nicht durch Glas. Diese Verss. deuten darauf hin, daß die die Rachitis heilenden Stoffe ultraviolette Strahlen aussenden. Die Oxydation spielt hierbei eine Rolle. Wahrscheinlich ist die Wrkg. der Rachitis heilenden Stoffe ebenso wie die des Sonnenlichtes u. der Hg-Dampfampe auf die Aussendung ultravioletter Strahlen zurückzuführen. (Science 60. 272—74. 1924. Yale Univ.)

ARON.

H. Steenbock, *Die Übertragung wachstumsfördernder und verkalkungsfördernder Eigenschaften auf eine Nahrung durch Bestrahlung mit Licht*. Durch Bestrahlung können Nahrungsgemische u. vitaminarme Fette dieselben Wrkgg. bekommen wie die das antirachit. Vitamin enthaltenden Stoffe. Wurden bestrahlte Ratten mit nicht bestrahlten Tieren in den gleichen Käfig gebracht, so konnten sie auf die unbestrahlten Tiere eine wachstumsfördernde Wrkg. übertragen. (Science 60. 224 bis 225. 1924. Wisconsin Univ.)

ARON.

Alfred F. Hess, *Über die Erzeugung antirachitischer Eigenschaften in Nahrungsgemischen durch Bestrahlung mit Licht*. (Vgl. vorst. Ref.) Baumwollsamensöl, das eine Stunde lang mit einer Hg-Dampfquarzlampe intensiv bestrahlt wurde, hatte -- wie früher gefunden -- die Fähigkeit bei Ratten Rachitis zu verhüten, während das unbestrahlte Öl unwirksam war. Die Wirksamkeit von Lebertran kann durch Bestrahlung verstärkt werden. (Science 60. 269. 1924. New York, Columbia Univ.)

ARON.

P. Baude und L. Deglande, *Die Wirkung des Mangels an Faktor A auf das Herz*. Im Funktionieren des Herzens wie in der histolog. Struktur desselben waren bei mit an Vitamin A mangelhafter Nahrung gefütterten Ratten keine wesentlichen Veränderungen festzustellen. (C. r. soc. de biologie 91. 1116—18. 1924. Inst. des rech. agronom.)

SPIEGEL.

B. W. Seuffert und E. Marks, *Weitere Beiträge zur Frage der Beeinflussung des Eiweißzerfallswertes durch Aminosäuren*. (Vgl. SEUFFERT, Ztschr. f. Biologie 80. 381; C. 1924. I. 2717.) Auch bei einer den Calorienbedarf reichlich deckenden N-freien Grundfütteration führte Verabfolgung eines Gemisches von einfachen Aminosäuren zu erheblicher Verminderung des Zerfallswertes von Körpereißweiß, zwischen 40 u. 80%. In einem Falle stimmten dabei N- u. S-Bilanz gut überein, im anderen ergab sich die aus der S-Bilanz errechnete Ersparnis an Körpereißweiß

zu nur 25% der aus der N-Bilanz errechneten. (Ztschr. f. Biologic 82. 244—48. 1924. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

Eliane Le Breton und **Charles Kayser**, *Über den Stoffwechsel der Purine beim Diabetes insipidus.* (Vgl. LE BRETON u. SCHAEFFER, C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1320; C. 1924. II. 73.) Die Veränderungen der Polyurie u. der in 24 Stdn. ausgeschiedenen Menge Purinbasen außer Harnsäure gingen bei dem untersuchten Kranken parallel. Mit steigender Polyurie verminderte sich das Verhältnis Harnsäure : Hypoxanthin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1218—19. 1924. C. r. soc. de biologie 91. 1135—37. 1924. Straßburg, Fac. de méd.) SPIEGEL.

E. S. London, **Nina Kotschnew**, **M. P. Kalmykow**, **N. J. Schochor** und **Tamara Abaschydze**, *Zur Kenntnis des intermediären Stoffwechsels.* III. (II. vgl. KOTSCHNEFF, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 362; C. 1924. I. 794.) Mittels der Angiostomiemethode lassen sich allgemeine Sätze für den intermediären Stoffwechsel aufstellen (an Fistelhunden). Der Charakter der Darmresorption ist ein elektiver. Die verschiedenen Milchbestandteile z. B. werden, nach dem chem. Bestande des Pfortaderblutes zu urteilen, getrennt aufgesaugt. Die dem nüchternen Zustande des Organismus eigene einheitliche Blutzus. weist während des Fortschreitens der Darmresorption in Zusammenhang mit den Durchströmungsbezirken Verschiedenheiten auf. Mitunter läßt sich die Zweiseitigkeit des intermediären Stoffwechsels feststellen. Die Ausfuhr der intermediären Stoffe aus dem Blutgefäßsystem bleibt hinter deren Zufuhr stets zurück.

Der verschiedene Zuckergehalt des strömenden Blutes erklärt sich durch die verschiedene Resorptionsintensität der Zuckerarten im Darm u. die verschiedene Zurückhaltungsintensität derselben in der Leber u. in den Muskeln. Wie diese drei Faktoren im Einzelfall wirken, kann durch gleichzeitige Analysen des Blutes der Pfortader, Lebervene, der arteriellen u. venösen peripheren Gefäße festgestellt werden. *Lactose* wird bei direkter Zufuhr in den Darm sehr langsam u. sprunghaft aufgenommen u. von der Leber ungenügend zurückgehalten. Dagegen wird der Milchzucker nach oralen Milchgaben ebenso schnell wie Traubenzucker resorbiert, von der Leber fast vollauf zurückgehalten u. steht in seiner Wrkg. auf die Blutzuckerkurve Glucoseleisg. gleicher Konz. sehr nahe. In W. gel. Glucose verursacht eine ebenso starke Hyperglykämie mit Höhepunkt zu gleicher Zeit wie in Milch gel. Glucose. Milch scheint die Resorption von Glucose nicht zu fördern. Nach intravenöser Injektion von 0,5 g Glucose direkt in die Pfortader bei gleichzeitiger Blutentnahme aus der Lebervene verdoppelt sich der Blutzuckerwert in letzterer, was auf eine erhöhte Durchlässigkeit der Leber für Glucose bei steigender Konz. in der Pfortader hinweist. *Galaktose* wird aus dem Darm sehr schnell resorbiert, der Zucker wird relativ mehr durch die Muskulatur als durch die Leber zurückgehalten. *Lävulose* wird langsamer als Glucose aufgenommen; die etwaige Insuffizienz der Leber ist nach Lävulose größer als nach Glucose. — Im intermediären Stoffwechsel hat man bei Eiweißzufuhr nicht nur mit freien Aminosäuren, welche aus dem Darm kommen, sondern auch mit Polypeptiden zu rechnen, welche aus der Leber kommen. — Bis jetzt liegt kein direkter Beweis für die Annahme einer Resorption der unveränderten Darmfermente vor. Trotz längeren Verweilens von Pankreassaft im Darm gelang es weder in der Pfortader noch in der Lebervene noch in den peripheren Gefäßen, eine Zunahme der untersuchten Fermente festzustellen. — Beim nüchternen Hunde konnten keine Regelmäßigkeiten im *Oxydase*- u. *Katalase*gehalt des arteriellen, venösen oder Pfortaderblutes festgestellt werden. Mit Beginn der Resorption ändert sich der Gehalt an diesen Fermenten, am deutlichsten in der Muskulatur; so weist das aus der Pforte abströmende Blut der Vena femoralis einen gesteigerten Gehalt an diesen Fermenten auf. — Der W.- u. Salzgehalt des Blutes schwankt während der Verdauung nach

beiden Seiten der n. Werte. (PFLUGERS Arch. d. Physiol. 205. 482—505. 1924. Leningrad, Inst. f. exp. Med.)

WOLFF.

Miguel Ozorio de Almeida, *Die Einwirkung des Zuckers auf die Lungen-ventilation*. Bei Zufuhr genügender Mengen Zucker wird der Regulierungskoeffizient der Lungendurchlüftung, den Vf. nach einer besonderen Bechnungsmethode ermittelt, erhöht. (C. r. soc. de biologie 91. 1122—24. 1924.)

SPIEGEL.

Hideo Yoshida, *Über die Harnbildung in der Froschniere*. Bei Durchströmung mit einer modifizierten Ringerlsg. wird ein stark hypoton. Harn abgeschieden; die Verdünnung des NaCl (0,65%) geht bis zu 0,144%. Wird die Ringerlsg. durch NaCl-Zusatz hyperton. gemacht, so steigt der NaCl-Gehalt des Harns, während seine Menge abnimmt; aber er bleibt hypoton., bis die Sekretion bei etwa 1% aufhört. Sulfat wird im Harn in steigendem Maße angereichert, während Chlorid zugleich analog verd. wird. Bei Zuleitung des Sulfats von der Nierenpfortader aus tritt nur ganz wenig in den Harn über. Die Anreicherung beruht also auf Wasserresorption durch die Kanälchen. Wie Sulfat verhalten sich Äthylsulfat, Phosphat, Tartrat, Ferrocyanid u. Cyanol. Citrat scheint die Niere zu schädigen. Bromid wird ähnlich wie Chlorid verd., nur schwächer. Sulfat wird daneben konz. Jodid u. Rhodanid gehen ohne Konzentrationsänderung durch die Niere hindurch, u. zwar passieren sie nicht nur die Glomeruli, sondern auch die Kanälchenwandungen. Daneben wird Sulfat konz., Chlorid verd. — Enthält die Durchströmungsf. 0,01% KCl, so reagiert die Niere mit Konz. des K. Die indifferente Konz. ist erst etwa 0,0075%. Bei größerer Verd. wird K eingespart, bei höherem Gehalt stets konz. Ähnlich ist das Verh. gegenüber Ca, die indifferente Konz. liegt hier aber über der der Ringerlsg. (0,02%) bei 0,025%. Rb wird unter allen Umständen konz., wenn es an Stelle von K zugeführt wird; jedoch schädigt es anscheinend die Niere. NH₄ wird stark konz. abgeschieden; HgCl₂-Vergiftung der Kanälchenwandungen hebt die Konz. auf. — Harnstoff wird stets von der Niere konz. — Traubenzucker wird unterhalb einer gewissen Konz. in der Durchströmungsf. von der Niere durch Rückresorption eingespart; bei Zufuhr in größerer Konz. wird er nicht konz. abgeschieden. Fructose u. Rohrzucker passieren die Niere ohne Konzentrationsänderung. Galactose kann etwas verd., dagegen nicht konz. werden. (PFLUGERS Arch. d. Physiol. 206. 274—302. 1924. Kiel, Physiol. Inst.)

WOLFF.

A. Broening, *Über den Sauerstoffverbrauch in den Nebennieren*. Elektr. Reizung des N. splanchnicus maior u. sensibler Nerven bewirkt bei Hunden ein Ansteigen des O₂-Verbrauches in der Nebenniere. Da während der Reizung derselben Nerven der Adrenalinegehalt des Nebennierenvenenblutes zunimmt, so kann der O₂-Verbrauch als Maß der Intensität der Arbeit der Nebenniere betrachtet werden. Injektion physiol. Mengen von Schilddrüsenextrakt bewirkt ein Ansteigen des O₂-Verbrauches, größere Dosen vermindern ihn; ebenso große wie kleine Dosen Pankreasextrakt. Exstirpation der Schilddrüse hat auf den O₂-Wechsel in der Nebenniere keinen größeren Einfluß (vielleicht Verminderung des O₂-Verbrauches). Das bedeutende Ansteigen des O₂-Verbrauches nach Injektionen von Schilddrüsenextrakt u. das Gleichbleiben der Adrenalinssekretion unter derselben Bedingung kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Schilddrüse hauptsächlich auf die Rindensubstanz einen Einfluß ausübt. Die Verminderung des O₂-Verbrauches durch Pankreasextrakt würde für seine Wrkg. auf die Rinde sprechen, da die Adrenalinssekretion nach Injektion von Pankreasextrakt sich fast gar nicht ändert. (PFLUGERS Arch. d. Physiol. 205. 571—77. 1924. Kasan, Physiol. Inst.)

WOLFF.

N. Scheinfinkel, *Studien über antagonistische Nerven*. Nr. 24. *Nachweis der Mobilisierung von Kalium im Herzen durch Reizung des Nervus vagus*. Der von ASHER, ABELIN, ERB u. SCHEINFINKEL (Ztschr. f. Biologie 78. 297; C. 1923. III. 947) durch biol. Methoden erbrachte Beweis für Mobilisierung von K im Herzen

bei Vagusreizung wird durch den chem.-analyt. Nachweis ergänzt. (Ztschr. f. Biologie 82. 285—90. 1924. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Tatsuo Seo, *Über ein eigentümliches, durch Salzgemische hervorgerufenes Kontraktionsphänomen*. Wenn man einem Muskel längere Zeit in einem elektrolytarmen Gemisch liegen läßt, das ein Na-Salz mit mehrwertigem Anion (Sulfat, Tartrat, Citrat) u. eines mit einwertigem Anion (Cl, Br, J, NO₃, SCN) in geeignetem Verhältnis enthält, so spricht der Muskel auf rhythm. Reize derart an, daß er nach einer oder wenigen starken Kontraktionen rasch u. mit Kontraktur ermüdet, sich bei Weiterreizung dann aber wieder erholt u. längere Zeit n. kontrahiert. Das Phänomen ist durch sympath. u. parasympath. Gifte, Narcotica, KCl, CaCl₂, spezif. Muskelgifte u. einige Alkaloide zum Verschwinden zu bringen. Gegen KCN ist es unempfindlich. Vom Nerven aus ist es nicht hervorgerufen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 205. 518—30. 1924. Kiel, Physiol. Inst.) WOLFF.

Friedrich Bernhard, *Über die Glucosepermeabilität der Froschleber*. Bei Durchströmung der überlebenden Froschleber im Herbst mit Ringerlsg. unter steigendem Zuckerzusatz lag der Punkt, bei dem Zucker von der Leber weder aufgenommen, noch abgegeben wurde, bei 0,133% Glucose der Nährfl. Bei Herbst-, Winter-, wie bei Juniverss. trat bei einer Konz. von 0,2—0,4% Glucose in die Leber über. Die Froschleber ist demnach zu allen Jahreszeiten nach beiden Seiten für Traubenzucker durchlässig. Bei den bei der angewandten Methode verwendbaren Zuckerkonz. war es nicht möglich, bei einer herausgeschnittenen pankreasdiabet. Leber Zuckeraufnahme zu erzwingen. Die Ursache liegt aber nicht darin, daß sich die Permeabilität der Leberzelle für Traubenzucker im Pankreasdiabetes ändert, sondern darin, daß im Pankreasdiabetes die Zuckerkonz. in der Leber zu groß ist, so daß ein Diffusionsgefälle von der Durchströmungsf. zur Leberzelle nicht zustande kommen kann. Die Abhängigkeit der Glucoseaufnahme u. -abgabe von dem Glucosegehalt der Durchströmungsf. macht es wahrscheinlich, daß es sich dabei um eine einfache Diffusion handelt. (Biochem. Ztschr. 153. 61—70. 1924. Mannheim, Städt. Krankenanst.) WOLFF.

Rudolf Mond, *Untersuchungen am isolierten Dünndarm des Frosches. Ein Beitrag zur Frage der gerichteten Permeabilität und der einseitigen Resistenz tierischer Membranen*. Mittels einer neuen Methode kann der Froschdarm von der Arteria intestinalis communis aus isoliert durchströmt u. Gefäßfl. sowie Darminhalt fortlaufend analysiert werden. Der Säurefarbstoff *Cyanol extra*, welcher lipoidunl. ist, passiert die Darmmembran in der Richtung von den Gefäßen in den Darm, dagegen nicht in der Resorptionsrichtung. Durchlässigkeit für Cyanol in der Resorptionsrichtung kann erzwingen werden 1. durch Erhöhung des osmot. Drucks des Darminhalts auf das 8—9fache der isoton. Konz.; die Ionen wirken dann permeabilitätssteigernd in der Reihenfolge $SCN' > Br', Cl' > SO_4''$ u. $K' > Ca''$; 2. durch Erhöhung der $[H']$ des Darminhalts auf $p_H = 3,7$; 3. bei unverändertem Darminhalt durch Steigerung der $[H']$ der Gefäßdurchströmungsf. auf $p_H = 5,0$. Primäres, sekundäres Phosphat oder Phosphatgemisch ($p_H = 7,4$), der Durchströmungsf. im Verhältnis 1 : 9 NaCl zugesetzt, bewirken Übertritt von Cyanol aus dem Darm in die Gefäße, während weit höhere Phosphatkonz. im Darminhalt die Undurchlässigkeit für Cyanol in die Gefäße nicht beeinflussen. Oberflächenaktive Stoffe wie *Linolensäure* wirken erst in hohen Konz. permeabilitätssteigernd. *La(NO₂)₃* in Konz. bis zu $\frac{1}{15}$ -m. übt keinen Einfluß auf die Permeabilität aus. Auf die Durchlässigkeit des Darms für Cyanol in der Richtung von den Gefäßen in das Darmlumen wirkt Erhöhung der Ca^{''}- oder SO₄^{''}-Konz. der Gefäßdurchströmungsf. hemmend. *Isobutylurethan* u. *Heptylalkohol* sowie *KCN* beeinflussen die irreziproke Permeabilität nicht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 172—93. 1924. Kiel, Physiol. Inst.) WOLFF.

Theodor Brugsch und Hans Horsters, Cholere und Choloretica. Ein Beitrag zur Physiologie der Galle. II. Mitteilung. Hypo- und Hypercholeresen. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 38. 367; C. 1924. I. 1826.) Der *Viscositätsquotient* ist ein guter Maßstab, um sofort die cholagog., d. h. Schleim aus den abführenden Gallenwegen mitführende Galle von der choloret., d. h. durch die Leberzellen abgeschiedenen schleimarmen Galle zu unterscheiden. Z. B. ist der hohe Quotient der Galle auf die Einw. des *Atophans* hin ein strikter Hinweis auf die starke choloret. Wrkg. des *Atophans*. Aus dem Anstieg des Quotienten kann man eine Vermehrung der gesamten Gallensäureausscheidung ablesen. — Die Nahrung ist auf die Gallenausscheidung auch von Einfluß. Man kann z. B. durch Vergrößerung der Kohlenhydratzufuhr eine Vermehrung der Gallenmenge erzielen. — Nach der Best. des Oberflächen- u. des *Viscositätsquotienten* bewirken *Atophan* u. *Insulin* einen starken choloret. Effekt; ohne solchen sind *Tonophosphan*, *Atoxyl*, Na_2HPO_4 , *Medinal*, *i-Borneol*, *Menthol*, *Pilocarpin*, *Eukupin*, *Chinidin*. Dem *Chinin* ist ein gewisser choloret. Effekt nicht abzusprechen, ebenso dem *Terpineol*. *Adrenalin* wirkt hypocholoret. Eine Vermehrung der Gallensäureausscheidung bewirken *Atophan*, *Insulin* u. *Chinin*. Weiter wurden noch *Urethan*, *Vuzin*, *Optochin* u. *2-Phenylchinolin* untersucht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 43. 517—38. 1924. Berlin, Charité.) WOLFF.

A. P. Winogradow, Einfluß der Nahrungsstoffe auf die Gallensekretion. Experimentelle Untersuchung. Verss. an Hunden. Die Gallenabsonderung erfolgt bei n. Ernährung beständig im Laufe von 24 Stdn. u. unterliegt großen Schwankungen, steigt bald um 100% oder fällt um 75%; eine schroffe Erhöhung beobachtet man in den ersten 4—5 Stdn. nach dem Essen. Die tägliche Gallenabsonderung verändert sich ziemlich bedeutend im Laufe mehr oder weniger großer Zeiträume, bei gleicher Kost u. gleichen Lebensbedingungen, u. zwar namentlich in den Beziehungen der fl. u. festen Teile zueinander. Die tägliche Menge der Galle u. ihre festen Bestandteile wachsen mit dem Gewicht des Tieres. Die tägliche Menge der fl. u. festen Bestandteile der Galle sind auf 1 kg Körpergewicht desto größer, je kleiner das Gewicht des Tieres ist. Die tägliche Gallenmenge vergrößert sich nicht unter dem Einfluß überschüssig dem Organismus zugeführten Wassers. Die Menge der Galle u. ihre Beschaffenheit sind von der eingeführten Nahrung abhängig. Eine n. Gallenabsonderung findet statt, wenn die Nahrungsbedürfnisse des Organismus befriedigt sind. Bei ungenügender Nahrungszufuhr (Abführen, teilweises Hungern) wird die Menge der fl. u. festen Bestandteile der Galle verringert u. die Galle verdünnt. Fleisch, Brot u. Milch üben bei äquivalenten Eiweißmengen auf die Gallenabsonderung die gleiche Wrkg. aus. Zufuhr überschüssigen Eiweißes kann die Gallenmenge am 1. Tage etwas vergrößern, hebt den absol. Gehalt an festen Stoffen bedeutend während der ersten 7—9 Tage, wenn der %-Gehalt an festen u. in A. l. Stoffen im Steigen ist; später verschwindet dieser Einfluß des Eiweißes allmählich. Bei reichlicher Eiweißnahrung ruft Fleischiweiß eine schwache Erhöhung der fl. Teile der Galle hervor. Lebergewebe als Nahrung erhöht die Gallenmenge bedeutend, vergrößert die Menge der festen Stoffe etwas u. macht die Galle bedeutend dünnflüssiger. Bei Ernährung mit Leber wächst ihr Einfluß auf die Gallenabsonderung längere Zeit nach Beendigung der Zufuhr. Bei Abwesenheit von Kohlenhydraten rufen große Eiweißmengen statt Zunahme Abnahme der Gallenmenge hervor. Ggw. von Fetten bei Fleischnahrung erhält die Gallenabsonderung in n. Grenzen, ihr völliges Fehlen ist ohne Einfluß. Zufuhr überschüssigen Fettes verd. die Galle schwach, vergrößert etwas die Menge der fl. Teile der Galle in den ersten Tagen; später ist die Wrkg. der Fette auf die Gallensekretion sehr schwach. Ggw. von Kohlenhydraten ist für eine n. Gallenabsonderung unbedingt notwendig. Gleichwirkende Mengen

Fett u. Eiweiß ersetzen nicht immer die Kohlenhydrate bei der B. der Galle durch die Leber. Ausschließliche Fleischnahrung mit viel Eiweiß verringert die Absonderung der Galle u. dickt sie ein. Ausschließliche Pflanzennahrung beeinflusst die Gallenabsonderung nicht. Milchdiät ruft ein Verringern der fl. u. festen Gallenbestandteile in den ersten 3—4 Tagen hervor u. verd. die Galle, verdickt sie aber während der folgenden Tage. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 205. 590—27. 1924. Neuruss. Univ.)

WOLFF.

Dimitry Prjanischnikow, Asparagin und Harnstoff. (*Physiologische Parallele.*) Nach Überlegungen u. Verss. an wachsenden Pflanzen können folgende Hauptzüge, die der B. von Asparagin u. Harnstoff gemeinsam sind, herausgehoben werden: Beide Amide sind in ihrer Hauptm. keine primären Prodd. der hydrolyt. Eiweißspaltung, sondern bilden sich auf sekundärem Wege, wobei zu ihrer Synthese vor allen Dingen NH_3 dient, welches durch Oxydation der Aminosäuren erhalten wird. Beide Amide bilden sich auch mit großer Leichtigkeit auf Kosten des von außen zugeführten NH_3 , mit dem selbstverständlichen Unterschied, daß zur B. von Asparagin noch ein Rest der unoxydierten C-Kette nötig ist, während zur B. von Harnstoff NH_3 u. CO_2 genügen. Nicht nur die Art, sondern auch der physiol. Sinn der B. des einen u. anderen Amids ist vollkommen gleich — er besteht in der Entgiftung des NH_3 , gegen den die höheren Organismen im Pflanzen- wie im Tierreiche recht empfindlich sind bei alkal. u. auch bei neutraler Rk. des Mediums. Daß bei Mangel an Kohlenhydraten die Pflanzen empfindlicher gegen NH_3 werden, ist deshalb verständlich, weil die Pflanze keinen Harnstoff bilden kann u. die B. von Asparagin durch Mangel an Kohlenhydraten erschwert ist; von Pflanzen können nur Pilze Harnstoff bilden. Das weitere Schicksal von Harnstoff u. Asparagin ist verschieden; jenes wird ausgeschieden, dieses als Reserve-N gestapelt. Dieser Unterschied hat aber seine prinzipielle Bedeutung verloren, seitdem man auch bei tier. Organismen die Fähigkeit beobachtet hat, das NH_3 mit Keto- u. Oxysäuren zu Aminosäuren zu binden. Bei Ggw. des entsprechenden N-freien Materials braucht also auch der tier. Organismus NH_3 nicht als Harnstoff auszuschcheiden, sondern kann es von neuem mit unoxydierten C-Ketten verbinden, wie es gewöhnlich im Pflanzenorganismus geschieht. (Biochem. Ztschr. 150. 407—23. 1924. Moskau, Landw. Akad. Petrowsko-Rasumowskoje.)

WOLFF.

Hans Lieb, Cerebrosidspeicherung bei Splenomegalie, Typus Gaucher. Unter Mitwirkung von **M. Mladenović.** In Weiterführung der von EPSTEIN (Biochem. Ztschr. 145. 398; C. 1924. I. 2384) begonnenen Unters. des alkoh. Extraktes der Milz von Gaucherkranken gelang es durch Zusatz von kaltgesätt. alkoh. HgCl_2 -Lsg. zu dem bei 40° erhaltenen A.-Extrakt eine Fraktion abzutrennen, die sich nach Zerlegung mit H_2S ident. mit *Kerasin*, $\text{C}_{47}\text{H}_{91}\text{O}_8\text{N}$, erwies. Ausbeute ca. 8,5% des Milztrockenpulvers. Eine kleine Menge (ca. 1,5%) dieses Körpers findet sich auch in der Siedefraktion des A.-Auszuges. Krystalle aus A., F. (Klärungspunkt) 185° , nach Erweichen 175° . Aus Essigäther Klärungspunkt 180° , sl. in CH_3OH , A., Aceton, Chlf. u. Bzl., unl. in Ä. Mit konz. H_2SO_4 erst gelb, dann purpurrot. $[\alpha]_D$ wechselt stark je nach der Konz. u. Lösungsmm.: in 4,115% ig. alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{50} = -4,52^\circ$, in 3,023% ig. Chlf. Lsg. $[\alpha]_D^{50} = -9,37^\circ$, in 2,723% ig. Lsg. von Chlf. + 10% Pyridin $[\alpha]_D^{57} = -10,99^\circ$. Mol.-Gew. nach RAST gefunden 807. Bei der Hydrolyse mit methylalkoh. H_2SO_4 entstanden die von THIERFELDER (ABDERHALDENS Handb. d. biolog. Arbeitsmeth., Abt. I, T. 6, 160) beschriebene Spaltprodd.: Lignocerinsäure, Sphingosin u. d-Galaktose. Aus dem analog dargestellten A.-Auszug der n. Milztrockensubstanz konnte mit HgCl_2 nur ein geringer Nd. erzielt werden, aus dem sich kein Kerasin isolieren ließ, so daß feststeht, daß sich die Gauchermilz durch den abnorm hohen Kerasingehalt kennzeichnet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 305—13. 1924. Graz, Univ.)

GUGGENHEIM.

A. Goldscheider und **R. Ehrmann**, *Untersuchungen über den Temperatursinn. I. Über die Einwirkung von Kohlensäure und Sauerstoff auf die Wärmernerven.* Zahlenmäßige Angaben über die chem. Reizwrkg. der CO_2 u. des O_2 auf die Wärmernerven u. über den Einfluß der Feuchtigkeit bei diesen Gasen u. der Luft. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 303—7. 1924. Berlin, Univ.) WOLFF.

A. Goldscheider und **H. Hahn**, *Untersuchungen über den Temperatursinn. II. Chemische Reizung und Lähmung der Temperaturnerven. Schichtungstheorie. Paradoxe Wärmeempfindung. Hitzeempfindung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die chem. Stoffe, welche die sensiblen (druck- u. schmerzleitenden) Nerven der Haut reizen, erregen, zum Teil in dem gleichen Verhältnis, auch die Temperaturnerven, welche in ihrer spezif. Qualität reagieren. Einige Stoffe erregen die Temperaturnerven stärker als die übrigen sensor. Hautnerven mit individueller Affinität zu den Kälte- bzw. Wärmernerven. Auf Schnittwunden tritt die Reizung der Temperaturnerven schneller ein als bei percutaner Anwendung. Bei intracutaner Einverleibung tritt die reizende Wrkg. gegen die lähmende zurück. Die chem. Reizung betrifft neben den leitenden Nervenfasern auch die in den Endapp. enthaltenen oder diesen zunächst liegenden. Intracutane Injektion von *Chloroformwasser*, *Stovain*, 8%ig. NaCl-Lsg., Kataphorese von 2%ig. *Cocain*lsg., percutane Anwendung von *Eg.* u. *Chlf.* lähmen die Kälternerven stärker als die Wärmernerven, ohne jedoch ausschließlich Kälteanästhesie hervorzubringen. Die Lehre von der Schichtung der Kälte- u. Wärmernervenendigungen steht zu den Verss. in Widerspruch; die Endigungen liegen in der gleichen Schicht. Die paradoxe Wärmeempfindung ist eine ebenso regelmäßige physiol. Erscheinung wie die paradoxe Kältempfindung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 308—24. 1924. Berlin, Univ.) WOLFF.

A. Goldscheider und **G. Joachimoglu**, *Untersuchungen über den Temperatursinn. III. Über die Wirkung von Chlorderivaten des Methans, Äthans und Äthylens, sowie einiger anderer Stoffe auf die Hautnerven.* (II. vgl. vorst. Ref.) Geprüft wurden CH_2Cl_2 , *Chlf.*, CCl_4 , $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}_2$, $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_3\cdot\text{CHCl}_2$, $\text{CHCl}:\text{CHCl}$, $\text{CHCl}:\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2:\text{CCl}_2$. Alle rufen eine spezif. Reizung der Temperaturnerven u. der taktilen bzw. Schmerznerve hervor. Die beobachteten Temperaturempfindungen können nicht physikal. erklärt werden. Ob zuerst Kälte- oder Wärmeempfindung auftritt, hängt von der Kälte- bzw. Wärmeempfindlichkeit der betreffenden Hautstelle ab. Je niedriger der Kp., um so schneller tritt die Wrkg. ein. Die ungesätt. Äthylenderiv. sind wirksamer als die Methan- u. Äthylenderiv. Auch NH_3 , *NaOH*, *Menthol*, *Ä.*, *A.*, *Campher in Ä. gel.*, *Cantharidin*, *Senfö.*, *Chlorwasser* reizen gleichfalls die Temperaturnerven. — Das Vermögen, in die Haut einzudringen, ist bei den verschiedenen Verbb. verschieden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 325—36. 1924. Berlin, Univ.) WOLFF.

Ugo Banderati, *Einwirkung der Alkohole auf die erregbaren motorischen Rindenzentren des Hundes.* Auf die freigelegte *Hirnrinde* von Hunden wird nach dem Verf. von BAGLIONI u. AMANTEA 1%ig. *Strychnin*lsg. appliziert. Nach dem Sichtbarwerden des Krampfes wird die mit Strychnin getränkte Scheibe entfernt u. auf dasselbe Zentrum mittels eines Wattebausches ein Alkohol gegeben. *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *i-Butyl-*, *Amyl-*, *Allyl-* u. *Caprylalkohol* zeigen eine vorübergehende depressive Wrkg. Nach Entfernung des mit dem Alkohol getränkten Wattebausches erscheint der Krampf wieder, jedoch schwächer. — Bei experimenteller Epilepsie des Hundes (nach AMANTEA) wirken tägliche subcutane Injektionen von 1 cem *A.* per kg, 1 Woche lang fortgesetzt, in leichten Fällen verstärkend, in stärker vorbereiteten Fällen antiepileptisch; die Einw. des *A.* muß demnach eine mittelbare sein, deren Wesen jedoch vorläufig nicht erklärt werden kann. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 201—2. 1924.) ZANDER.

Carlo Mannella, *Die Einwirkung des Strychnins auf das Fortleben des präparierten Nervenzentrums.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beobachtet die Dauer des Fortlebens (Sichtbarwerden von Reflexbewegungen) der nach der Methode von BAGLIONI präparierten Nervenzentren von *Bufo vulgaris*. Applikation von 0,5%ig. *Strychnin-nitrat*sg. wirkt im allgemeinen verlängern. (Atti R. Acead. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 204—5. 1924. Rom, Univ.) ZANDER.

Carlo Petacci, *Die Einwirkung des Äthylalkohols auf das Fortleben des präparierten Nervenzentrums.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei präparierten Zentren von *Bufo vulgaris*, die in NaCl-Lsg. u. 0,1—0,4%ig. A. gehalten wurden, waren keine wesentlichen Einflüsse zu beobachten. Das Fortleben der präparierten Zentren scheint mit steigendem A.- u. sinkendem NaCl-Gehalt abzunehmen. Ein verhältnismäßig langes Fortleben zeigte ein in 0,5%ig. NaCl-Lsg. u. dann in 1%ig. A. gehaltenes Präparat. Unmittelbar nach dem Übergang aus der NaCl-Lsg. in die alkoh. Lsg. zeigte sich ein Anstieg der Reflexfähigkeit, welche stufenweise schnell bis zu n. Höhe oder allmählich bis zum Verschwinden abnahm. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 205—6. 1924.) ZANDER.

Palmira Tavolaro, *Die direkte Einwirkung des Strychnins und verschiedener Alkohole auf das präparierte Nervenzentrum.* (Vgl. vorst. Ref.) Direkte Applikation von *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, i-Butyl-* u. *Caprylalkohol* auf die Oberfläche der Intumeszenz posterior des präparierten Nervenzentrums von *Bufo vulgaris* zeigt depressive Wrkg., die sich bis zur vollständigen Unreizbarkeit des Zentrums steigern kann, besonders bei Präparaten, die vorher mit *Strychnin* behandelt wurden. Die Unreizbarkeit verschwindet langsam einige Stdn. nach der Applikation. — Das Fortleben von n. u. mit *Strychnin* behandelten Zentren wurde durch *Methyl-, Äthyl-, Propyl-* u. *i-Butylalkohol* verlängert, durch *Allyl-* u. *Caprylalkohol* verkürzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 206—8. 1924. Rom, Univ.) ZANDER.

Lucien Brouha und **Henri Fredericq**, *Die vasodilatatorische Wirkung der Aminosäuren auf isolierte Arterienstücke.* (Vgl. BROUHA, C. r. soc. de biologie 90. 634; C. 1924. II. 207.) Die wirksamen Aminosäuren bewirken Verminderung des Arterientonus sowohl an peripheren Arterien (*Femoralis, Carotis*), als auch an visceralen (*Renalis*). Die gefäßerweiternde Wrkg. in isolierten Organen läßt sich danach zu gutem Teile auf derartige Beeinflussung der Arterien zurückführen. Ob die Wrkg. sich auch auf Capillarnetz u. Venen erstreckt, bleibt noch zu prüfen. (C. r. soc. de biologie 91. 1169—71. 1924. Liège, Inst. LÉON FREDERICQ.) SPIEGEL.

E. Keeser, *Zur Kenntnis der Wirkungen undissoziierter Arzneimittel.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 144. 536; C. 1924. I. 1829.) *Phenol*, eine schwache Säure, ist nach Bakterienverss. im Sauren, also bei zurückgedrängter Dissoziation, stärker wirksam als im Alkalischen. Die *Phenylschwefelsäure* ist außerordentlich wenig giftig. Dieses Ergebnis, daß die undissoziierten Stoffe wirksamer sind als die dissoziierten, scheint ein in weiten Grenzen gültiges Prinzip darzustellen (z. B. *Chininalkaloide, Guanidin, Trypaflavin*). Die Aufnahme dieser undissoziierten Gifte erfolgt durch die erhöhte Wrkg. der Oberflächenaktivität im Zusammenhang mit der Erniedrigung der Löslichkeit. Indessen brauchen die Stoffe nicht oberflächenaktiv oder schlecht l. zu sein; in diesem Falle handelt es sich nicht um eine unspezif. Adsorption, sondern um spezif. chem. Wrkkg. Ferner können die undissoziierten Moll. zu größeren Komplexen von der Ladung des hochmolekularen Ions sich assoziieren; auf diese Weise kommt eine elektropolare Adsorption zustande, die dann zu einer besonders starken Anreicherung an der Oberfläche führt. (Biochem. Ztschr. 150. 515—21. 1924. Berlin, Univ.) WOLFF.

E. J. Lesser, *Der Gaswechsel der Maus nach Injektion von Zuckerlösungen und Insulin.* Die Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit bei Mäusen nach Insulin tritt nur nach großen Dosen auf. Insulindosen, die die Oxydationsgeschwindigkeit

nicht mehr verändern, als Zuckerinjektion allein es tut, steigern deutlich den respirator. Quotienten. Berechnung des verbrannten Zuckers auf Grund des respirator. Quotienten ergibt, daß die Zuckerverbrennung bei großen Insulindosen langsamer verläuft als bei kleinen, obwohl in diesem Falle der durch chem. Analyse im Tier nachweisbare Zucker (bei Berücksichtigung des Glykogengehaltes) schneller verschwindet. Außer Verbrennung des Traubenzuckers u. Glykogensynthese muß es noch einen Vorgang geben, der unter Insulinwrkg. zum Verschwinden von Traubenzucker führt. Die von BISSINGER, LESSER u. ZIPF (Klin. Wchschr. 2. 2233; C. 1924. II. 77) gezogene Schlußfolgerung, daß Insulin die Traubenzucker-verbrennung beschleunige, ist durch den Respirationsvers. bestätigt worden. (Biochem. Ztschr. 153. 39—60. 1924. Mannheim, Städt. Krankenanstalten.) WOLFF.

Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, *Studien über den Einfluß der Ernährung auf die Wirkung bestimmter Inkretstoffe*. II. *Insulin- und Adrenalinwirkung bei verschiedenartig ernährten Tieren*. (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 439; C. 1924. II. 500.) Kohlenhydratfrei ernährte Ratten reagieren bei gutem Gedeihen auffallend schwächer auf Insulin als reichlich mit Kohlenhydraten ernährte Tiere. Das wird bewiesen durch Verfolgung des äußeren Verh. der Tiere u. der Temperaturkurve, durch Best. des Blutzuckers, dessen Wert beim kohlenhydratfrei ernährten Tier viel weniger sinkt als beim gemischt ernährten Tier, durch Gaswechselferss.: die CO₂-Produktion sinkt beim kohlenhydratfrei ernährten Tier viel weniger als beim gemischt ernährten Kontrolltier. Dagegen antworten die kohlenhydratfrei ernährten Ratten auf Adrenalin mit einer stärkeren Hyperglykämie als die mit reichlich Kohlenhydraten gefütterten Tiere. Die Steigerung des Gaswechsels auf Adrenalin tritt nur bei gemischt ernährten Ratten ein; bei kohlenhydratfrei ernährten Tieren ist sie entweder gar nicht zu beobachten, oder der Gaswechsel sinkt sogar. Bei gemischter Ernährung hält die Wärmeregulation länger stand als bei kohlenhydratfreier Kost, bei der die Tiere bei Überhitzung oder Unterkühlung früher starben als bei gemischtem Futter. Bei Versagen der Wärmeregulation finden wir bei Überhitzung eine ausgesprochene Hyperglykämie, bei Unterkühlung eine Hypoglykämie. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 205. 547—58. 1924.) WOLFF.

Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, *Studien über den Einfluß der Ernährung auf die Wirkung bestimmter Inkretstoffe*. III. *Insulin- und Adrenalinwirkung bei Verabreichung „saurer“ bzw. „basischer“ Nahrung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Kaninchen mit saurer Nahrung (Hafentiere) reagieren auf Insulin weit schwächer als bas. ernährte (Grünfüttertiere), gemessen an der Blutzuckersenkung, reagieren dagegen auf Adrenalin mit einer ausgesprochen stärkeren Hyperglykämie als die bas. ernährten. Die Alkalireserve ist bei Hafentieren gegenüber den Grünfüttertieren deutlich herabgesetzt. Die Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit ist bei den „alkal.“ Tieren viel größer als bei den „sauren“. Die Kohlenhydrate u. die Fähigkeit der Nahrung, die Rk. im Organismus nach der einen oder anderen Seite labiler zu machen, können wir als Regulatoren der Insulin-Adrenalinwrkg. auf den Blutzucker ansprechen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 205. 559—70. 1924. Halle, Physiol. Inst.) WOLFF.

S. E. de Jongh, *Über die Konzentrationswirkungskurve des Insulins und über das sogenannte Antiinsulin*. Vf. hat festgestellt, daß das gleiche Insulinpräparat 2 Krampfgrenzen bei verschiedenen Konz. besitzen kann. Zur Erklärung wird in den Lsgg. ein zweiter, entgegengesetzt wirkender (Blutzucker erhöhender) Stoff angenommen, der in höheren Konz. wirksam wird (Antiinsulin) u. erhebliche Unterschiede in der Kaninchenwirksamkeit u. der klin. Wirksamkeit der betreffenden Präparate bedingen kann. Die Konzentrationswirkungskurve des Insulins scheint

geradlinig zu sein, die des Antiinsulins die Form einer Adsorptionskurve zu besitzen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. II. 2115—22. 1924. Amsterdam, Univ.) Sp.

R. Meissner, *Über Kombinationen sedativ wirkender Substanzen*. Am Hunde bewirken *Bromalkalien* auch in größeren Dosen keinen Schlaf. *Urethan* ruft keine wesentlichen Erscheinungen hervor, bewirkt aber in größeren Dosen Benommenheit u. Schwäche der Extremitäten, ebenso *Bromural*. Auch kleine *Scopolamin*-gaben führen nicht zum Schlaf. Bei Mischung zweier dieser Substanzen in kleineren Dosen gab es nie einen sichtlichen Erfolg, dagegen bei größeren zweifellos eine verstärkte Wrkg., aber in der angedeuteten Richtung u. meist nicht einen tiefen Schlaf; es war mehr eine summierte als eine potenzierte Wrkg. zu beobachten. Gegenüber *Scopolamin* schwankt die individuelle Empfindlichkeit stark; frische, ungebrauchte Tiere vertragen es in größeren Dosen besser als schwache, kränkelnde. Mit *Narcein* war keine überzeugend hypnot. oder narkot. Wrkg. zu erzielen, auch bei Menschen nicht. Bei Menschen konnte mit Kombinationen kleinerer Dosen von Sedativis u. Hypnoticis oft Schlaf erzielt werden, z. B. durch *Bromural* + *Kodein*, *Urethan* + *KBr*, *Bromural* + *Urethan* + *Aspirin*, *Urethan* + *Phenacetin* + *Pyramidon*, *Bromural* + *Phenacetin*. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 43. 355—67. 1924. Breslau, Univ.) WOLFF.

A. Koritschan, *Über das neue Sedativum Abasin*. *Abasin*, *Acetylbromdiäthylacetylcarbanil* der Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co., ist nach den Erfahrungen des Vfs. als energ. wirkendes Beruhigungsmittel zu bezeichnen, das frei von Nebenwrkgg. ist, besonders auch kein Müdigkeitsgefühl erzeugt. Vor dem nicht acetylierten *Adalin* hat es ferner den Vorteil besserer Löslichkeit. (Wien. klin. Wchschr. 37. 4 Seiten. 1924. Sep. Wien, FRANZ JOSEF-Ambulatorium.) Sp.

Ludwig Laband, *Über Abasin, ein neues Sedativum*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch Vf. fand *Abasin* als eigentliches Sedativum bestens bewährt bei allgemein nervösen Störungen aller Art, besonders auch bei Herzneurosen (auch bei Magen- u. Darmneurosen). Ferner empfiehlt er die Anwendung bei nervöser *Agrypnie*, nervösem Krampfhusten oder Schlaflosigkeit infolge Hustenreizes bei verschiedensten Lungenerkrankungen. Für alle diese Fälle genügen in der Regel Gaben von 0,25 g, in hartnäckigen Fällen zu wiederholen oder zu verdoppeln. Bei ausgesprochener *Basedowscher* Krankheit wurden keine bemerkenswerten Erfolge gesehen. Bei schwererer chron. Schlaflosigkeit waren Gaben von 0,5 bis 0,75 g erforderlich, hier empfiehlt sich Kombination mit einem der üblichen Schlafmittel. Schwere Herzkrankheiten oder starke Blutdruckanomalien bilden keine Gegenindication. (Therapie d. Gegenwart 65. 1 Seite. 1924. Sep. Tegel-Berlin.) SPIEGEL.

M. M. Ellis und **O. W. Barlow**, *Barbitursäurenarkose*. II. *Blutzucker und Blutgerinnungszeit während Barbitursäurehypothermie*. (I. vgl. ELLIS, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 323; C. 1923. III. 1111.) Während der ersten Stdn. der *Barbitursäurenarkose* findet man bei Tauben u. Katzen eine Senkung des Blutzuckerspiegels, der bis zur 44. Stde. langsam zur Norm zurückkehrt. Die Gerinnungszeit ist anfangs verkürzt u. kehrt in der 20.—44. Stde. zur Norm zurück. Beide Kurven laufen etwa parallel miteinander. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 259—64. 1924. Columbia, Univ. of Missouri.) WOLFF.

Erich Marcuse, *Erfahrungen mit dem neuen Lokalanästheticum Tutocain*. *Tutocain*, salzsaures Salz eines racem. *p*-Aminobenzoyl- α -dimethylamino- β -methyl-*butanols*, in W. bis zu 15% mit neutraler Rk. l., ergab sich bei zahlreichen Operationen als noch in sehr verd. Lsg. ($\frac{1}{8}$ %) wirksames, ungiftiges u. haltbares Lokalanästheticum. Es wurden weder irgendwelche örtliche Gewebsschädigungen nach allgemein tox. Nebenwrkgg. beobachtet. (Deutsch. med. Wchschr. 50. 2 Seiten. 1924. Sep. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) SPIEGEL.

Oskar Wiedhopf, *Erfahrungen mit dem neuen Lokalanästheticum Tutocain* [Bayer] bei chirurgischen Operationen. (Vgl. vorst. Ref.) In Hautquaddelverss. zeigte sich Tutocain in $\frac{1}{5}$ - u. $\frac{1}{2}$ ‰ig. Lsgg. etwa doppelt so wirksam wie die gleiche Konz. von Novocain. Seine Wrkg. wird wesentlich gesteigert durch Zusatz von 0,4% Kaliumsulfat. Trotzdem befriedigte $\frac{1}{8}$ ‰ig. Lsg. nicht, sondern wurde meist $\frac{1}{5}$ ‰ig. Lsg. mit oder ohne Adrenalin verwendet. Man erhält dann zuverlässige Anästhesie, dabei traten keinerlei Intoxikationserscheinungen auf, auch nicht bei stärkeren Lsgg. (Münch. med. Wchschr. 71. 6 Seiten. 1924. Sep. Marburg a. L., Univ.) SPIEGEL.

Hans Krebs, *Tutocain, ein neues Anästheticum und dessen Anwendung in der Augenheilkunde*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Präparat hat sich zur subconjunctivalen u. subcutanen Injektion, meist auch zur Instillation durchaus brauchbar gezeigt. In den Bindehautsack eingeträufelt, erzeugt es weder Druckschädigung am Auge noch Epithelschädigungen an der Cornea. Als Infiltrationsanästheticum ist es nach Zusatz kleiner Mengen Suprarenin subconjunctival u. subcutan durchaus zuverlässig. Dabei werden 1—2‰ig. Lsgg. benutzt. Die Wrkg. hält mehrere Stdn. an. (Münch. med. Wchschr. 71. 3 Seiten. 1924. Sep. Bonn, Univ.) SPIEGEL.

A. Läwen, *Fortschritte in der Sakralanästhesie*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine ganze Anzahl Operationen konnte nach extraduraler Einverleibung der „Normaldosis“ Tutocain (30 cem 1‰ig. Lsg. mit 0,4% Kaliumsulfat u. Suprarenin) gut ausgeführt werden, besonders bewährte sich die dadurch erreichte Anästhesie für Cystoskopie. Es können danach auch an den Extremitäten weitgehende Hypästhesien eintreten. Höhere, die Beine u. Unterbauchgegend umfassende Beeinflussung wurde mit 40 cem erreicht, aber doch für operative Zwecke nicht zuverlässig genug u. gelegentlich mit Allgemeinerscheinungen (Pulssteigerung u. Schweißausbruch). (Zentralblatt für Chirurgie 1924. 1000—03. Sep. Marburg a. L., Univ.) SPIEGEL.

Hans Grimsehl, *Tutocain, ein neues Lokalanästheticum*. Die Anästhesie setzt schnell ein u. geht tief. Verwendet wurden $\frac{1}{4}$ - oder $\frac{1}{2}$ ‰ig. Lsgg. mit oder ohne Zusatz von NaCl oder K_2SO_4 mit 1 Tropfen 1‰ig. Suprareninlsg. auf 1 cem. Nicht die geringsten störenden Nebenerscheinungen, auch nicht Schwellung u. Nachschmerzen. (Deutsche Zahnärztliche Wochenschrift 27. 3 Seiten. 1924. Sep. Berlin-Tempelhof, Zahnärztl. Klin. d. Allg. Ortskrankenk.) SPIEGEL.

Fritz Schlesinger, *Sipon, Hämorrhoidalzäpfchen „Bayer“*. Die Siponzäpfchen enthalten *dijodadipinsaures Bi* mit Zusätzen von Cycloform u. Gerbsäure. Sowohl der adstringierende u. desinfizierende wie der schmerzstillende Effekt kommen zu voller Wrkg. Wegen der völligen Ungiftigkeit sind die Zäpfchen nicht nur bei Hämorrhoidalleiden verwendbar, sondern auch in der Kinderpraxis als milde Mittel bei Kotverhärtung u. Kotverhaltung, ferner bei entzündlichen Erscheinungen der Mastdarmschleimhaut, Schrunden u. Erosionen des Afters, schmerzhafter Stuhlentleerung, Mastdarmcarcinomen, Darmtuberkulose, Tenesmen, in der Schwangerschaft. Sie scheinen als Analgeticum bei Beschwerden von Kranken mit Ulcus duodeni nützlich zu sein. Hervorgehoben wird die Dauer der Wrkg. (Therapie d. Gegenwart 65. 2 Seiten. 1924. Sep. Stettin.) SPIEGEL.

Brassel, *Siponstuhlzäpfchen bei Hämorrhoiden*. Bestätigung der guten Wrkgg. (vgl. vorst. Ref.). (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1 Seite. 1924. Sep. Leipzig.) SP.

Schoeps, *Erfahrungen mit Jothion*. Das Präparat (Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co.) wird bei percutaner Anwendung sehr gut u. ohne irgendwelche Reizerscheinungen vertragen. Die Resorption von J daraus erfolgt rasch u. intensiver, dabei länger anhaltend als aus Jodtinktur oder 5‰ig. KJ-Salbe. Da auf diese Weise rascher therapeut. Effekt u. volle J-Wrkg. zu erreichen ist, kommt die epidermale Anwendung von Jothion besonders auch als Ersatz peroraler Jodgaben

in Betracht. (Therapie d. Gegenwart 65. 3 Seiten. 1924. Sep. Breslau, Städt. Krankenh. Allerheiligen.) SPIEGEL.

Hans Kern, *Über Eldoform bei Säuglingsdiarrhöen*. Eldoformtabletten (BAYER & Co.) wurden mit Erfolg in den Fällen benutzt, wo bei Fütterung mit Heilmahrung der Fortschritt nicht befriedigte, ferner prophylakt. bei drohender Dyspepsie. (Therapie d. Gegenwart 65. 1 Seite. 1924. Sep. Stuttgart-Waiblingen, Säuglings- u. Kinderheim.) SPIEGEL.

Hans Hirsch, *Novasurol in der Herzpraxis*. Bericht über einen Fall, bei dem während eines ganzen Jahres der Kranke trotz immer wieder nachlassender Diurese diese durch Gebrauch von Novasurol immer wieder in Gang brachte u. einen gewissen Grad von Kompensation der Herztätigkeit aufrecht hielt. (Therapie d. Gegenwart 65. 1 Seite. 1924. Sep. Charlottenburg.) SPIEGEL.

F. Scheid, *Über „Hexeton Bayer“ und seine Bedeutung für die chirurgisch-gynäkologische Praxis*. Es wurden je 1,2 cem 1%ig. Lsg. intravenös u. 2,2 cem 10%ig. Lsg. intramuskulär abwechselnd 3—4 mal täglich in der Prophylaxe u. Therapie postoperativer Komplikationen mit promptem Erfolg verwendet. (Zentralblatt f. Chirurgie 1924. 794—97. Sep. Berlin-Lichtenberg, Städt. Krankenh.) SP.

Erich Rominger, *Hexeton statt Campheröl in der Kinderpraxis*. (Vgl. vorst. Ref.). Es wird über Erfahrungen berichtet, nach denen Hexeton bei Kindern die volle Campherwrkg. zeigt u. dem Campheröl bzgl. Promptheit der Wrkg. auf Kreislauf u. Atmung überlegen ist. (Münch. med. Wehschr. 71. 6 Seiten 1924. Sep. Freiburg, Univ.) SPIEGEL.

Oskar Löwinger, *Hexeton als Expektorans*. (Vgl. vorst. Ref.). Hexeton wirkt, intramuskulär injiziert, in dieser Richtung besser als Campheröl u., wohl infolge seiner vollständigen Resorption, ohne die bei diesem auftretenden Belästigungen, wenn die Injektionen auch von nervösen Patienten oft schmerzlich empfunden wurden. (Wien. klin. Wehschr. 37. 3 Seiten. 1924. Sep. Wien, Allg. Poliklin.) SP.

Emil Aberhalden und Ernst Gellhorn, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Wirkungssteigerung von Adrenalin durch Aminosäuren*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 42; C. 1924. II. 497.) Am überlebenden Meerschweinendickdarm wird die Adrenalinwrkg. durch aliph., homocycl. u. heterocycl. Aminosäuren in Konz. 1 : 25000—200000 gesteigert. Angewandt wurden *Glykokoll*, *d-Alanin*, *d-Leucin*, *3-Dijod-l-tyrosin*, *l-Tyrosin*, *d-Tyrosin*, *Histidin*, *Tryptophan*, *Glutaminsäure*, *Pyrolidincarbonsäure* u. *Prolin*. Die Wirkungssteigerung äußert sich in einer gegenüber dem Kontrollvers. verstärkten Herabsetzung des Tonus u. Lähmung der automat. Kontraktionen. Die Wrkg. ist völlig reversibel. Auch am Warmblüterorgan ist die in stereochem. Bau der Aminosäuren begründete opt. Aktivität auf die Stärke der Rk. ohne Einfluß. Während Glutaminsäure in deutlicher Weise die Adrenalinwrkg. verstärkt, ist sein Anhydrid, die Pyrolidincarbonsäure, ohne jeden Einfluß auf die sympath. Endapp. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 154—61. 1924. Halle, Univ.) WOLFF.

W. R. Heß und K. v. Neergaard, *Die Beziehungen der Acetylcholinverkürzung des Skelettmuskels zur Einzelzuckung und zum Tetanus*. Am künstlich durchströmten Froschmuskel gibt Einw. von *Adrenalin* sehr unsichere Resultate. *Acetylcholin* veranlaßt eine Verkürzung vom Ausmaß einer maximalen Einzelzuckung. *Atropin* hemmt die Acetylcholincontraktur reversibel. *Atropin* beeinflusst auch den Verlauf der Einzelzuckung (vgl. aber RIESSER u. NEUSCHLOSZ, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 342; C. 1922. I. 512). Wegen der hohen Konz. verbietet sich eine direkte Bezugnahme des Acetylcholineffektes auf parasymph. Innervation des Skelettmuskels. Einzelzuckung u. Acetylcholinverkürzung superponieren sich. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 205. 506—17. 1924. Zürich, Physiol. Inst.) WOLFF.

J. Lecloux, *Untersuchungen über den Einfluß der Fette auf den Teerkrebs bei der Maus*. Wurden zwischen die Behandlungen mit Teer solche mit Lsg. von *ölsaurem Na* eingeschoben, so wurde das Auftreten von Papillomen sehr verzögert. Lsg. von freier *Ölsäure* in Bzl. scheint ebenso zu wirken. (C. r. soc. de biologie 91. 1155—57. 1924. Liège, Univ.)
SPIEGEL.

A. Freund, *Zur Kieselsäurebehandlung der Lungentuberkulose*. Nachdem Vf. sich von der guten Resorbierbarkeit des *Silüstrens* (Kieselsäuretetraglykolesters) überzeugt hatte, hat er es bei einer Anzahl Lungentuberkulöser angewendet u. bei fast allen Patienten, bei denen die Erkrankung produktiv-cirrhot. oder rein cirrhot. Charakter hatte, günstige Beeinflussung der subjektiven u. objektiven Symptome festgestellt. (Therapie d. Gegenwart 65. 2 Seiten. 1924. Sep. Neukölln, Städt. Krankenh. Hasenheide.)
SPIEGEL.

R. Dios, *Versuche der Behandlung von „mal de caderas“ durch Bayer 205*. Experimentell erzeugte Erkrankungen führten in 1 Falle beim Pferd zum Tode des Versuchstieres, anscheinend infolge von allzulangen Injektionspausen mit Bayer 205. Im anderen Falle erhielt ein infiziertes Pferd 4 g Bayer 205 intravenös, dann nach 2 Tagen 70 ccm Blut aus dem ersten Vers. u. war dann trypanosomenfrei, ebenso ein Hund nach einer einzigen Injektion von Bayer 205. Auch bei einer Präventivinjektion an Hunden überstanden dieselben gut eine nachträgliche Infektion, während infizierte Kontrollhunde eingegangen sind. (C. r. soc. de biologie 91. 1032—33. 1924. Buenos Aires, Bakteriolog. Inst.)
TENNENBAUM.

Robert Lévy, *Über den Mechanismus der Hämolyse durch das Skorpionengift. Vergleich mit anderen Giften*. Ganz analoge Ergebnisse wie mit dem Gifte des Tausendfüßers (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1326; C. 1924. I. 687) u. inzwischen auch in Bestätigung von Angaben BELFANTIS mit dem Gifte der Bienen erhielt Vf. auch mit demjenigen des Skorpions *Heterometrus maurus*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1093—95. 1924.)
SPIEGEL.

G. Analyse. Laboratorium.

F. Mayer, *Nutsche aus Porzellan für warm oder kalt zu haltendes Filtriergut*. Die Nutsche besitzt hohle Wandungen mit Zu- u. Abflußleitung für h. W. oder Dampf. Zu beziehen durch Porzellanfabrik PH. ROSENTHAL & Co., A.-G., Marktredwitz i. Bayern. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 945. Frankfurt a. M. 1924.) JUNG.

N. Puschin und **J. Grebenschtschikow**, *Über die Anwendung der pyrometrischen Methode zur Untersuchung von Gleichgewichten bei hohen Drucken*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2721; C. 1924. I. 462.) Die Best. der Krystallisationstemp. bei hohem Druck vermittelt einer näher beschriebenen pyrometr. Versuchsanordnung bietet verschiedene Vorteile vor der manometr. Methode. Es sind nur 1—2 g Substanz notwendig u. die nur kurze Zeit dauernde Unters. gestattet gleichzeitig die Best. der Krystallisationstemp. bei verschiedenem Druck, eine Abschätzung der Veränderung der Krystallisationswärme mit dem Druck u. die Unters. von Gleichgewichten in mehrkomponentigen Systemen. Vff. untersuchen *Diphenylamin*, *Urethan*, *p-Toluidin*, *Bzl.*, *Phenol*, *p-Nitroanisol* u. *Trimethylcarbinolbhydrat*. Die erhaltenen Versuchsergebnisse werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 57—78. 1924. Petrograd, Elektrotechn. Inst.)
ULMANN.

A. P. Carman, *Eine Elektrometernmethode für die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt die elektr. Schaltungen des benutzten Elektrometers u. leitet die für die Best. der DEE. erforderliche Formel ab. Die Methode ergab für die DE. von destilliertem W. bei 25° den Wert 78,07. (Physical Review [2] 24. 396—99. 1924. Univ. Illinois.)
K. WOLF.

W. U. Behrens und C. Drucker, *Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Metallen*. Nach einer geschichtlichen Einleitung beschreiben Vf. die von ihnen angewandte Apparatur zur Best. der spezif. Wärme von Metallen u. diskutieren die Methode. Ein dünner Metalldraht wird im Vakuum auf konstante Temp. erhitzt, dann eine bestimmte elektr. Energie zugeführt, u. die bewirkte Temperaturerhöhung durch Messung des Widerstandes vor u. unmittelbar nach dem Erhitzen ermittelt. Auf die Wärmeverluste wird durch nochmalige Widerstandsmessung kurze Zeit nach dem Heizversuch geschlossen. Nach einer zweiten Methode wird ein Versuchsdraht, der auf Zimmertemp. bleibt, von demselben Strom durchflossen u. die Differenz der relativen Widerstandsänderungen gemessen. Die zur Berechnung der spezif. Wärme nötige Kenntnis des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes wird durch Widerstandsmessungen des Versuchsdrahtes bei verschiedenen Temp. gewonnen. Des näheren untersuchen Vf. das Zn zwischen 0—225°, es treten keinerlei Anomalien auf, gleich ob harte oder weiche, oder schnell oder langsam gekühlte Drähte verwendet werden. Der vermutliche Umwandlungspunkt des Zn zwischen 100 u. 200° ließ sich demnach nicht nachweisen. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 79—110. 1924. Leipzig.) ULMANN.

O. Scarpa, *Methode zur Messung des inneren Widerstandes von Batterien und Akkumulatoren*. (Annali Chim. Appl. 14. 306—9. 1924. Turin, Politecn.) ZANDER.

H. Rheinboldt, *Einfache Apparate zur thermischen Analyse*. Vf. beschreibt (Abbildungen im Original) eine Vereinfachung des von SCHEUER (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 518; C. 1910. II. 1) verwendeten App. u. eine Modifikation, die das Durchleiten eines trocknen Gasstroms bei feuchtigkeits- oder luftempfindlichen Substanzen ermöglicht. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 960—61. Bonn a. Rh. 1924.) JUNG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

N. Tananajew, *Qualitative Analyse der Elemente der I.—III. Gruppe bei ihrer gemeinschaftlichen Gegenwart mit besonderer Berücksichtigung der Tüpfelanalyse*. Die Analyse erstreckt sich auf die Elemente: Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Al, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zn u. Cd. Der Nachweis dieser Elemente ist auf zwei Arten möglich. I. Jedes Element kann in Ggw. von anderen nachgewiesen werden, ohne den systemat. Analysegang zu benutzen. Nur in einigen Fällen (Zn, Cd) ist die vorläufige Zuteilung der zu prüfenden Elemente nötig. Vf. nennt sein Verf. fraktionierte Analyse. Die Lsg. muß die salpetersauren Salze enthalten. Fe^{II} u. Hg^I müssen zu Fe^{III} u. Hg^{II} oxydiert werden. Dauer einer Analyse etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. H₂S wird nicht verwandt. II. Die Elemente werden als Sulfide bzw. Hydroxyde gefällt u. auf Grund verschiedener Löslichkeit in verschiedenen starken Säuren in einzelne Gruppen zerlegt u. dann getrennt nachgewiesen. Dauer der Analyse 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 320—34. 1924. Kiew.) GOTTFRIED.

P. Saccardi, *Vereinfachungen in der qualitativen Untersuchung einiger Kationen*. Vf. beschreibt ein neues Verf. für die qualitative Trennung der Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe. In der zweiten Untergruppe werden Pb u. Bi nach den bisher üblichen Methoden entfernt; Cu u. Cd werden auf Grund ihres Verh. dem Fe gegenüber getrennt. Der elektrolyt. Lösungsdruck des Fe steht zwischen denen von Cu u. Cd; Fe verdrängt aus der blauen sauren Lsg. Cu, aber nicht Cd. Nach vollständiger Entfärbung wird die Lsg. verd. u. Cd mittels H₂S gefällt. — In der ersten Untergruppe werden As, Au u. Pt wie üblich entfernt, H₂S aus der Lsg. entfernt u. zu der salzsauren Lsg. etwas metall. Mg hinzugefügt. Ein Teil der Lsg. wird mit HgCl₂ versetzt, besser noch kocht man in stark salzsaurer Lsg. mit etwas As₂O₃. Im ersten Falle erhält man mit Sn einen Nd. von HgCl u. metall. Hg, im zweiten Falle einen dunklen Nd. von metall. As (BETTENDORF). Einen anderen Teil der Sn u. Sb enthaltenden Lsg. versetzt man mit einem Über-

schoß an Chlorwasser, wodurch SnCl_2 in SnCl_4 übergeht u. *Sb* als wasserunl. weißer Nd. von Sb_2O_3 ausfällt. (Annali Chim. Appl. 14. 303—5. 1924. Camerino, Univ.)

ZANDER.

W. Aedonitzki, *Zur Frage über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Anwesenheit von Aluminium*. I. Bei Ggw. von Al^{+++} ergibt die Best. von SO_4^{--} , als BaSO_4 , zu niedrige Werte. Vf. fand, daß der Verlust mit der Konz. des Al -Salzes zunimmt, wenn die Fällung in der Siedehitze vorgenommen wurde; abnimmt, wenn in der Kälte. Da aber die Fällung in der Kälte zu umständlich ist, versuchte Vf. noch die umgekehrte Fällung, bei welcher das zu analysierende Gemisch von H_2SO_4 u. AlCl_3 in W. zu einer BaCl_2 -Lsg. zugesetzt wurde. Dabei erhält man zu viel BaSO_4 , der Überschuß nimmt mit der Konz. des AlCl_3 zu. Die verwendeten Lsgg. enthielten: H_2SO_4 8,7—8,8 g/l; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 66 g/l; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60 g/l; HCl 17% HCl . (Transact. Inst. Pure Chem. Reagents. 1924. Nr. 3. 35—44. [Russ.] Sep.)

BIKERMAN.

F. M. Litterscheid und H. Löwenheim, *Über die qualitative und quantitative Untersuchung des Natriumdithionats*. Qualitativ ist das Natriumdithionat des Handels, dessen W.-Gehalt nicht immer der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, auf SO_4^{--} , Cl^- , SO_3^{--} , CO_3^{--} , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} u. andere Metallionen zu prüfen. Nachdem die Reinheit des Salzes sichergestellt ist, wird zur quantitativen Best. von seinem Zerfall in Na_2SO_4 u. SO_2 Gebrauch gemacht, indem entweder gewichtsanalyt. Na_2SO_4 oder maßanalyt. SO_2 bestimmt wird. Die W.-Abgabe beginnt bei 60° , bei 100° wird das W. vollständig abgegeben. SO_2 -Abspaltung setzt bei 200° ein u. vollzieht sich bei 240 bis 250° schnell vollständig. (Chem.-Ztg. 48. 881—83. 1924.)

JOSEPHY.

Edgar Beyne, *Titrimetrische Zinkbestimmung*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 376; C. 1924. II. 1832.) Vf. weist darauf hin, daß bei der Titration des *Zn* nach dem Schaffnerverf. nicht immer eine korrekte Bezeichnung des Verf. angegeben wird, da das Schaffnersche Verf. vielfach von anderen Autoren abgeändert worden ist. Die Unterschiede u. Bezeichnungen der angewandten Methoden (belg. Verf., Kompensationsmethode, deutsches Verf. u. Methode Vieille Montagne) werden erörtert. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 507—16. 1924.)

HABERLAND.

Karl Kieper, *Verbesserte Maßanalyse für Bestimmung von Zink*. Die *Zn*-Lsg. wird mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Na_2S -Lsg. versetzt, nach Erwärmen filtriert, im Filtrat Na_2S in essigsaurer Lsg. mit *J* zurücktitriert. (Chem.-Ztg. 48. 893. 1924.)

JUNG.

A. Lassieur, *Elektrolytische Trennung des Kupfers, Antimons und Wismuts von Blei*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 847; C. 1924. 871.) Die elektrolyt. Trennung *Bi-Pb* wird in salpetersaurer oder salpeter-salzsaurer Lsg. (auf 100 Teile 15—20 Teile Säure) in Ggw. von Hydroxylaminchlorhydrat als Reduktionsmittel mit einem Potential von 200—240 mV ausgeführt. Die Trennung *Cu-Pb* erfolgt bei 240 mV unter sonst gleichen Bedingungen ohne jede Schwierigkeit. SbCl_3 wird aus salzsaurer Lsg. als schlecht anhaftender Nd. gefällt, mit 5-wertigem *Sb* ist die Fällung bei 240 mV gut, *Pb* scheidet sich auf der *Pb*-Kathode oder mit *Sb* bedeckten Kathode erst bei 350 mV ab. Bei Ggw. von mehr als 0,200 g *Pb* auf 100 ccm Elektrolyt schließt *Sb* *Pb* ein, u. die Trennung muß wiederholt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 632—34. 1924.)

JOSEPHY.

A. Lassieur, *Elektrolytische Trennung von Kupfer, Antimon, Blei und Zinn*. Die elektrolyt. Trennung von *Cu*, *Sb* u. *Pb* ist bereits beschrieben (vgl. vorst. Ref.). Bei Ggw. von *Sn* fällt dieses in salzsaurer Lsg. mit *Pb* zusammen aus, eine Trennung durch einfache Einstellung des Kathodenpotentials gelingt nicht. Die Trennung von *Pb* u. *Sn* erfolgt in flußsaurer Lsg., die mit Stannisalzen eine F-haltige Komplexverb. bildet, aus der das *Sn* nicht elektrolyt. niedergeschlagen wird. Bei Ggw. von Hydroxylaminchlorhydrat wird das *Pb* unter Benutzung des beschriebenen

App. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1114; C. 1924. I. 2387) mit einem Hilfspotential von 400 mV bei 60° in wenigen Min. abgeschieden, dann kühlt man auf 20° ab. Die Trennung ist nur genau, wenn weniger als 1,50 g Sn pro l vorhanden sind. Zur Best. von Sn in der vom Pb befreiten Lsg. fügt man Borsäure u. Ammoniumoxalat, verd., erwärmt u. elektrolysiert mit einer Cu-Kathode. Da bei Ggw. von Sb Sn durch den Strom red. werden kann, so muß vor der Trennung von Pb die Lsg. mit H₂O₂ oxydiert werden, da Stannosalze mit HF keine Komplexverb. bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 827—29. 1924.) JOSEPHY.

L. Bornet, *Einige Farbreaktionen des Kryogenins mit Schwermetallen*. Gesätt. neutrale wss. Lsg. von Kryogenin, zweckmäßig noch etwas ungel. enthaltend, gibt folgende Färbungen: Mit Cu-Salzen lebhaftes Rot (bei geringen Mengen Rosa), zur colorimetr. Best. von Cu verwendbar; mit Hg-Salzen pfirsichblütenfarbige Färbung, dann violetten Nd.; mit Fe^{III}-Salzen Braunrot. Diese Rkk. werden durch nachträglichen Zusatz von 1—2 Tropfen H₂O₂-Lsg. verschärft. Bei Zusatz von nicht zu viel Chromaten oder Dichromaten in stark salzsaurer Lsg. zu Kryogenin in Substanz entwickelt sich weinrote Färbung. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 356 bis 358. 1924.) SPIEGEL.

Paul H. M.-P. Brinton und **Arthur E. Stoppel**, *Untersuchungen über das Glühen von Niederschlägen*. II. Die Umwandlung von Molybdänsulfid in Oxyd und die Flüchtigkeit von Molybdäntrioxyd. (I. vgl. BRINTON u. PAGEL, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1460; C. 1923. IV. 975.) Als höchste Temp., bei welcher MoO₃ sicher ohne Verlust durch Verflüchtigung geglüht werden kann, wird annähernd 600° gefunden. Feuchtes, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschenes MoS₃ kann in einer Muffel, bestehend aus einem 50 ccm Porzellantiegel, der auf seinem Boden eine Asbestplatte von 4 mm Dicke enthält, u. einem den Nd. enthaltenden auf einem Dreieck in dem äußeren hängenden, zweiten Tiegel, über einem Tirrillbrenner mit einer 12,5 cm hohen Flamme, deren Spitze 8 cm vom Boden der Muffel entfernt ist, vollständig in MoO₃ übergeführt werden. Oxydationsmittel sind dabei überflüssig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2454—57. 1924. Minneapolis [Minnesota], Univ.) JOS.

Shin'ichi Aoyama, *Verfahren zur quantitativen Trennung von Platin und Iridium*. (The Science Reports of the Tōhoku imp. Univ. 12. 365—92. 1924. — C. 1924. I. 1980.) JOSEPHY.

Organische Substanzen.

G. Tellera, *Quantitative Bestimmung des Mirbandöles*. Das Nitrobenzol wird aus dem zu untersuchenden Prod. abdest., dann zu Anilin reduziert, dieses durch Titration mit Br-Wasser bestimmt. (Boll. Chim. Farm. 63. 657—58. 1924. Milano, Farmacia di Brera.) SPIEGEL.

Allan Winter Rowe und **Edward Parkhurst Phelps**, *Ätheruntersuchungen*. II. *Quantitative Bestimmung von Peroxyd als Verunreinigung*. (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 16. 896; C. 1924. II. 2597.) Zur Best. von (C₂H₅)₂O₂ in Narkoseäther empfehlen Vf. auf Grund ihrer Unterss. folgende (vorläufig beste) Methode: 10 ccm des zu untersuchenden Ä. werden versetzt mit 15 ccm einer 5%ig. CdJ₂ + KJ-Lsg. (United States Pharmacop. 1916) + 15 ccm H₂SO₄ (aus 100 ccm H₂SO₄, D. 1,84 + 300 ccm W.) + 25 ccm Ä. (gereinigt nach GIRARD u. CUNIASSE durch mehrtägiges Stehenlassen von 11 95%ig. Ä. mit 3—4 g m-Phenylendiaminchlorhydrat u. Fraktionieren, wobei nur die Mittelfraktion aufgefangen wird); Best. des freigemachten J durch Titration mit 0,1-n. Na₂S₂O₃. Die Rk. ist zur Hauptsache nach 15 Min. beendet (Einzelheiten vgl. Tabelle im Original). Direktes Sonnenlicht ist bei der Best. auszuschließen. Verunreinigung des Ä. mit 1% CH₃CHO beeinflußt das Endergebnis der Titration nicht, 2% CH₃CHO erhöhen

das Endergebnis um etwa 0,003% Peroxyd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2078 bis 2085. 1924. Boston [Mass.], Evans Memorial.) HABERLAND.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Francis Charles Kelly und **Alfred Dudley Husband**, *Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Jod in biologischem Material*. Die Kendallsche Methode (vgl. Journ. Biol. Chem. 43. 149; C. 1920. IV. 598) wurde mit kleinen Modifikationen geeignet befunden. (Biochemical Journ. 18. 951—56. 1924. Aberdeen, ROWETT Res. Inst.) SPIEGEL.

Gabriel Bertrand, *Beobachtungen über eine Mikrobestimmungsmethode des Siliciums und über den Gehalt gewisser Organe an diesem Metalloid*. ISAACS (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 157; C. 1924. II. 2778) hat ein Verf. angegeben, darauf beruhend, daß Silicomolybdat u. Phosphomolybdat durch Na_2SO_3 zu blauen Verb. reduziert werden, daß sich aber bei Erwärmen von Silicaten u. Phosphaten in saurer Lsg. mit NH_4 -Molybdat in Ggw. gewisser Konz. von Essigsäure lediglich Silicomolybdat bilden soll. Vf. weist zunächst darauf hin, daß die Rk. zwar sehr empfindlich ist, aber das Maximum erst allmählich erreicht, man daher zum colorimetr. Vergleich mit einer älteren Fl. mindestens $\frac{1}{4}$ Stde. nach Zusatz des Sulfit warten muß. Der Unterschied in der B. von Silico- u. Phosphomolybdat ist zu gering, um eine richtige Best. der Kieselsäure bei Ggw. von Phosphorsäure nach der Technik von ISAACS zu gestatten. Daher ist auch die Angabe desselben, daß Gehirn besonders Si-reich sei, bei dessen hohem Gehalte an P zweifelhaft. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 656—58. 1924.) SPIEGEL.

John Addyman Gardner und **Francis William Fox**, *Eine kritische Untersuchung der Methoden zur Bestimmung von Cholesterin und seinen Estern in Geweben*. II. Teil. (I. vgl. GARDNER u. WILLIAMS, Biochemical Journ. 15. 363; C. 1921. IV. 1257.) Die jetzigen Unters. betreffen die Fehlerquellen, die durch mangelhafte Spaltung der Cholesterinester bei den verschiedenen Verseifungsmethoden entstehen. Verss. mit den Estern der Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure u. Cerotinsäure rechtefertigen die Methode der Spaltung in äth. Lsg. mit überschüssiger alkoh. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. in der Kälte. Für die Vorbehandlung der Gewebe hat sich das Verf. von PEX (Biochem. Ztschr. 104. 82; C. 1920. III. 159) bewährt. Die Salze der *Cholesterylschwefelsäure* werden durch alkal. Mittel nicht verseift, wohl aber durch Kochen mit Säuren. In solcher Form (u. das dürfte auch für Phosphorsäureester, die vielleicht vorkommen, gelten) vorhandenes Cholesterin würde sich also der Best. nach den üblichen Verff. entziehen. Das wie sonst extrahierte Material muß dann mit Säure, z. B. Eg., einige Stdn. gekocht werden. Man kann dann die Essigsäure abdest. oder neutralisieren, dann das verseifte Cholesterin extrahieren. (Biochemical Journ. 18. 1058—69. 1924. St. GEORGES Hosp.) SPIEGEL.

Mizuchi Kawahara, *Über eine neue Methode der quantitativen Pepsinbestimmung (Kongorotmethode)*. Die Methode beruht auf dem Farbumschlag, den eine mit Kongorot versetzte $\frac{1}{2}$ ‰ig. Lsg. von Eieralbumin (MERCK) mit einem $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Gehalt durch pept. Verdauung erfährt. Als Maß der pept. Wrkg. gilt die Grenzkonz. des Pepsins, die noch einen deutlichen Umschlag in Blauviolett bewirkt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 360—68. 1924. Wien, Inst. f. allg. u. vergleichende Physiol.) WOLFF.

Mizuchi Kawahara und **Oskar Peczenik**, *Über eine Modifikation der zur quantitativen Pepsinbestimmung angegebenen Kongorotmethode zum quantitativen Nachweis tryptischer Fermente*. Die Modifikation der im vorst. Ref. beschriebenen Methode besteht darin, daß auf Zusatz von HCl nach der Verdauungszeit ein

Farbenumschlag auftritt, welcher die stattgefundene Verdauung anzeigt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 369—72. 1924.) WOLFF.

B. Fabre und Détrois, *Über die Ursache eines häufigen Fehlers bei der Bestimmung des Blutcalciums*. Spektrosk. Unters. der nach den verschiedenen für klin. Best. des Ca im Blute gebräuchlichen Verf. erhaltenen Ndd. von Ca-Oxalat ergab stets die Ggw. von Mg. (C. r. soc. de biologie 91. 1127—28. 1924. Hôp. NECKER.) SP.

A. Baird Hastings und Julius Sendroy jr., *Studien über Acidosis. XX. Die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des Blutes bei Körpertemperatur ohne Pufferstandards*. (XIX. vgl. CULLEN, Journ. Biol. Chem. 52. 501; C. 1922. IV. 529.) Bei Benutzung von Paaren von Vergleichsröhren mit wechselnden Verhältnissen der alkal. u. sauren Form des Indicators kann Phenolrot in pufferfreien Lsgg. an Stelle der Phosphatpuffer zur Best. der p_{H} -Werte in Blut oder Serum mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,02$ benutzt werden. Innerhalb der gleichen Fehlergrenze stimmen die Ergebnisse der colorimetr. u. elektrometr. Best. an der gleichen Blutprobe überein, wenn beide Bestst. bei gleicher Temp. vorgenommen werden. Werden die Ablesungen am verd. Plasma bei Körpertemp. ausgeführt, so ist die von CULLEN (l. c.) für Bestst. bei Zimmertemp. angegebene Korrektur unnötig. (Journ. Biol. Chem. 61. 695—710. 1924. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

A. Grigaut, *Colorimetrische Methode zur Lecithinbestimmung im Blut*. Vf. untersucht den ätherl. Anteil der Blutphosphatide, die allgemein als Lecithine bezeichnet werden. Dabei wird der Lecithinphosphor in einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch in Orthophosphorsäure umgewandelt [u. colorimetr. mittels der Rk. von DENIGES bestimmt. — Die Reagentien, sowie die Technik der Best. werden näher geschildert. — Das Verf. arbeitete mit einer unteren Fehlergrenze von ca. 3%. Der so bestimmte Lecithingehalt variiert normalerweise zwischen 1,7—1,9 g im l des menschlichen Serums u. beträgt in den Blutkörperchen 2,5 g im l. (C. r. soc. de biologie 91. 1014—17. 1924.) TENNENBAUM.

J. M. Oppelt Sans und R. Oppelt Sans, *Praktische Bestimmung des Harnstoffs im Urin. Ein neues Verfahren zur Bestimmung dieses Körpers*. Statt NaBrO wird mit KBr versetzte Chlorkalklsg. verwendet. (Quimica e Industria I. 228—30. 1924.) SPIEGEL.

Marie Walrand, *Experimentelle Studie über die Ausscheidung des Cocains*. Der Nachweis des Cocains bei toxikolog. Analysen verursacht große Schwierigkeiten, da man es wegen der Zersetzlichkeit nur kurz nach der Einführung in den Organismus wieder finden kann. Nur das titrimetr. Verf. lieferte genaue Resultate. Das per os oder hypodermat. genommene Cocain findet sich zum Teil in den Harnen. Die ausgeschiedenen Mengen sind regelmäßig höher als nach hypoderm. Injektionen. Im Harn zers. sich Cocain bei der Gärung schnell. Das per os gewonnene Cocain verschwindet schnell in den Verdauungsorganen. Hypodermat. angewendet findet es im Magendarmkanal einen Weg zur Ausscheidung. Seine Ggw. wurde in gleicher Weise im Speichel, im Auswurf u. in den Ausleerungen gefunden. In die Milch von Ziegen geht es nicht über. Nach dem Einnehmen kann es im Verdauungskanal, Harnapparat u. in der Leber gefunden werden, nach subkutaner Anwendung in den meisten Eingeweiden. Das Nervensystem scheint es nicht zu fixieren. Die Galle von Tieren enthält ziemlich große Mengen nach subkutaner Anwendung. Im Organismus zers. es sich. Die Rkk. auf CH_3OH u. C_6H_5-COOH genügen nicht, um auf eine Cocainvergiftung schließen zu können. Nur die Kennzeichnung des Ekgonius in den Prodd. u. analysierten Eingeweiden u. die Rekonstitution des Cocains daraus läßt mit Sicherheit die Ggw. dieses Alkaloids erkennen. (Journ. Pharm. de Belgique 6. 701—4. 717—25. 741—44. 757—66. 781—83. 1924. Lättlich, Univ.) DIFTZE.

Henry N. Jones, *Mitteilung über Cellobios als differenzierenden Zucker für gewisse Bakterien*. Cellobios, ein aus Cellulose durch Acetolyse u. Verseifung der entstandenen Octaacetylverb. gewonnenes Disaccharid, kann nach den bisherigen Verss. zur Differenzierung gewisser Arten innerhalb der Gattungen *Escherichia* u. *Aerobacter* dienen. So können gewisse Stämme von *Escherichia neapolitana* in zwei Gruppen getrennt werden, von denen die eine den Zucker unter sehr reichlicher B. von Gas vergärt, die andere gar nicht auf ihn einwirkt. (*Science* 60. 455. 1924. Syracuse, Univ.) SPIEGEL.

André Adolphe Constant Langrand, Paris, *Mefvorrichtung für chemische Laboratorien mit Saugglocke*. (D. B. P. 405 092 Kl. 421 vom 7/8. 1923, ausg. 1/11. 1924. F. Prior. 12/9. 1922. — C. 1923. IV, 789.) KÜHLING.

U. G. I. Contracting Company, Philadelphia, Pennsylvanien, übert. von: **Walter H. Fulweiler**, Wallingford, Pennsylvanien, *Quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Leucht- und anderem Gas*. Man speist einen Träger mit Lsgg. von verschiedenen Verb., die verschieden auf verschiedene H₂S-Konz. einwirken, setzt diesen Träger einem bestimmten, zu prüfenden Gasstrom eine bestimmte Zeit aus u. bestimmt die Konz. des H₂S in dem Gas durch gekühlte Sulfide. (A. P. 1512 893 vom 12/1. 1922, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Illies, *Verwendung des Abdampfes von Dampfmaschinen für Heizzwecke*. Bei Kraft- u. Heizedampfbetrieben ist es vorteilhaft, Abdampf einer Gegendruckmaschine oder Anzapfdampf einer Kondensationsmaschine zu Heizzwecken zu verwenden. Es wird die Höhe der wirtschaftlichen Überhitzung des Frischdampfes bestimmt. Die Wahl ob Abdampf oder Anzapfdampf zu nehmen ist, richtet sich nach dem Verhältnis zwischen Kraftdampfbedarf u. Heizedampfbedarf. Versuchsergebnisse werden mit den errechneten Betriebsbedingungen verglichen u. die Regelungsmöglichkeiten der Abzapfung versprochen. (Feuerungstechnik 13. 24—28. 1924.) NEI.

Livio Cambi, *Filtration und Dekantation in der chemischen Industrie*. Die theoret. Grundlagen des Filtrierens u. Dekantierens werden besprochen. Außerdem beschreibt Vf. ausführlich die in der Technik gebräuchlichen Filtrier- u. Dekantiereinrichtungen. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 485—95. 1924.) GOTTFRIED.

Eug. Poncèlet und E. de Soignie, *Das Verfahren nach Cottrell*. I. Theorie. Das Verf. nach COTTRELL zur Reinigung von Gasen von Staub durch Niederschlagen dieses auf elektr. Wege wird zunächst eingehend hinsichtlich seiner theoret. Grundlagen, der Apparatur u. der Ausführungsart im allgemeinen besprochen. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1924. 516—22. 1924.) RÜHLE.

Kegel, *Die graphische Ermittlung der erforderlichen Heizflächen von Röhren- und Teller Trocknern, sowie der Leistungsverhältnisse der einzelnen Apparate*. Zur schnellen Beurteilung eines Trockenapp. läßt sich durch wenige Verss. eine Kennziffer des App. feststellen, die gegeben ist durch das Verhältnis der Verdampfungsleistung zur Trockendampfemp. bei gleicher Verdunstungstemp. u. die sich im Schaubild als eine gerade Linie darstellt. Nach der Neigung dieser Geraden zur x-Achse wird der App. beurteilt. (Braunkohle 23. 553—56. 574—79. 1924. Freiberg (Sa.)) NEIDHARDT.

Ludwig Heuser, *Wärmewirtschaftliche Betriebsführung von Kondensationsanlagen*. Vf. bespricht die Ursachen schlechten Betriebsvakuums u. die Mittel zur Abhilfe u. erörtert, wie durch Ausnutzung der Kühlwasserwärme die Wärmewirt-

schaft des Betriebs noch verbessert werden kann. (Die Wärme 47. 537—40. 1924.) NEIDHARDT.

Herman B. Kipper, Muskegon, Michigan, *Durchführung chemischer Reaktionen*. Die Reaktionsstoffe u. Katalysatoren werden durch schnell rotierende Hämmer rasch bewegt während des Fortschreitens der Rk. (A. P. 1512225 vom 23/6. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Einführung von flüssiger Luft oder anderen verflüssigten Gasen in Gefäße*, dad. gek., daß die beim Füllen eines Gefäßes entweichenden k. Gase dazu benutzt werden, weitere Gefäße vorzukühlen. (Oe. P. 97477 vom 14/5. 1923, ausg. 10/7. 1924.) KAUSCH.

Volkmar Kohlschütter, Bern, Schweiz, *Dispersionen fester Körper von vorherbestimmten Graden*. Eine feste Substanz wird mit Gasen oder Fl. so zur Rk. gebracht, daß sich ein anderer fester Körper von bestimmtem Dispersitätsgrad bildet. (A. P. 1512897 vom 30/8. 1921, ausg. 21/10. 1921.) KAUSCH.

B. E. Eldred, Great Neck, Long Island, New York, *Trennen von Stoffen*. Man benutzt dazu Öl; die wertvollen Stoffe bilden dabei eine Schicht u. werden an der Oberfläche der Fl. zurückgehalten. (E. P. 220716 vom 23/5. 1923, ausg. 18/9. 1924.) KAUSCH.

P. G. Somerville, London und **E. C. Williams**, Huddersfield, *Trennen von Flüssigkeiten, Gasen und Dämpfen durch Kieselsäuregel*. (E. P. 220899 vom 23/2. 1923, ausg. 18/9. 1924.) KAUSCH.

Heinrich Nolze, Kaiserslautern, *Vorrichtung zum Reinigen von Gasen* für Gasreiniger, Exhaustoren, Desintegratoren, Desintegrator-Exhaustoren zwecks Erzielung verschiedener Pressungen mit dem gleichen Reinigergrade, dad. gek., daß außer den festen Schaufeln noch radial verschiebbare u. abnehmbare Aufsatzschaufeln vorgesehen sind. (D. R. P. 406336 Kl. 12e vom 17/3. 1923, ausg. 21/11. 1924.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrischer Gasreiniger mit Elektrodenschütterungsvorrichtung* nach D. R. P. 392046, 1. dad. gek., daß die an einem Durchführungsisolator befestigte Membran an dem im Gasraum liegenden inneren Ende des Isolators angeordnet ist. Zwei weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 406451 Kl. 12e vom 13/3. 1924, ausg. 26/11. 1924. Zus. zu D. R. P. 392046; C. 1924. I. 2295.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. (Erfinder: Carl Hahn), Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Verhütung der Ablagerung von Schwebeteilchen aus Gasen in wagerechten Rohrleitungen*, 1. dad. gek., daß einerseits die in den Gasen enthaltenen Schwebeteilchen vor ihrem Eintritt in die Leitungen oder in diesen selbst elektr. aufgeladen u. andererseits die Rohrwandungen im gleichen Sinne geladen werden. — 2. Einrichtung, dad. gek., daß die Rohre oder Kanäle im Innern mit einer isoliert angebrachten leitenden Schicht ausgekleidet sind, die elektr. geladen wird. — 20 weitere Patentansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. u. der Einrichtung. (D. R. P. 406672 Kl. 12e vom 20/1. 1922, ausg. 26/11. 1924.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Stockton on Tees, übert. von: **W. H. Kniskern**, Syracuse, New York, *Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung*. Das Gemisch wird stufenweise gekühlt durch verdampfende, fl. Kühlmittel bei verhältnismäßig niedrigerem Druck. Die Dämpfe werden wieder komprimiert u. gekühlt. (E. P. 220655 vom 16/8. 1924, Auszug veröff. 15/10. 1924. Prior. 18/8. 1923.) KAUSCH.

Otto Leo Borner, Zürich, *Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen, Rösten, Brennen oder zur sonstigen thermischen oder chemischen Behandlung von zerkleinerten, körnigen oder pulverförmigen Stoffen*. Man läßt die Stoffe auf untereinanderliegende Flächenpartien herabgleiten, die derart angeordnet sind, daß sie einseitig ge-

schlossene, miteinander in Verb. stehende Kanalpartien bilden, u. die in Richtung der Bewegung des zu behandelnden Gutes derart schwingen, daß sie das Gut fördern, während das wirksame therm. oder chem. Medium sich in Bahnen durch das Gehäuse bewegt, die der Bahn des Gutes parallel liegen. (Schwz. P. 105989 vom 13/9. 1923, ausg. 1/8. 1924. D. Priorr. 14. u. 16/12. 1922 u. 9/8. 1923.) OEL.

Cie Gle. d'Exon. des Brevets et Procédés de Récupération Brégeat Société Anonyme, Brüssel, *Wiedergewinnung flüchtiger Stoffe aus Gasen mittels Schwefelsäure*. Man setzt zu der H_2SO_4 vor ihrer Verwendung als Absorptionsmittel KW-stoffe der aromat. Reihe (Bzl., Naphthalin, Anthrazen oder deren Homologe) hinzu. (Oe. P. 97672 vom 17/4. 1923, ausg. 25/8. 1924.) KAUSCH.

Cie Gle. d'Exon. des Brevets et Procédés de Récupération Brégeat Société Anonyme, Brüssel, *Auswaschen und Wiedergewinnen von flüchtigen Lösungsmitteln, wie Benzol, Benzin, Äther usw. aus diese enthaltenden Gasen*. Als Waschfl. dienen die Hydrierungsprodd. der Phenole allein oder in Mischung mit bekannten anderen Waschfl. wie Teeröle, Vaselineöle, Kresole usw. (Oe. P. 97671 vom 17/4. 1923, ausg. 25/8. 1924.) KAUSCH.

Ernst Berl, Darmstadt, *Abscheidung und Konzentrierung von in Verdünnungsgasen oder in Lösung befindlichen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Äthern und Säuren*, dad. gek., daß die genannten Stoffe aus Verdünnungsgasen mit Eiswasser oder unterkühlten Salzsgg. herausgewaschen u. daß diese Lsgg. der organ. Stoffe mit solchen Körpern, die mit den zu gewinnenden Stoffen Molekülverb. geben, die in der wss. Lsg. schwer l. oder unl. sind, durchgeschüttelt — bei Vorliegen rein wss. Lsg. zweckmäßig nach Zusatz von Neutralsalzen — u. daß die mit dem zu gewinnenden Stoff nunmehr beladenen Zusatzstoffe durch einfaches Erhitzen, gegebenenfalls unter Zuführung von Wasserdampf, ganz oder teilweise vom aufgenommenen Stoff befreit werden. (D. R. P. 406620 Kl. 12c vom 22/12. 1922, ausg. 25/11. 1924.) KAUSCH.

André Chenard, Cognac, Frankreich, *Destillieren und Rektifizieren von Flüssigkeitsgemischen*, dad. gek., daß die aus der Blase entweichenden Dämpfe unmittelbar in ein gegen die Außenluft offenes Rohr von entsprechender, u. zwar bedeutender Länge mit nur aufsteigenden oder abwechselnd aufsteigenden u. fallenden Windungen geleitet u. die sich bildenden Kondensate in der Reihenfolge, in der sie entstehen, z. B. mittels Sackrohren, nach weiter dem Blasenaustritt zu gelegenen Teilen des Kühlrohres zurückgeleitet werden. (Oe. P. 97893 vom 7/5. 1923, ausg. 25/9. 1924. F. Prior. 7/5. 1922.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft Kummeler & Matter, Aarau (Schweiz), *Eindampfen von Flüssigkeiten*. Zwecks Ermöglichung des Eindampfens von Fl., die flüchtige Bestandteile abgeben, wird in die Brüden h. W. (h. Kondensat der Heizkammer) eingespritzt. (Oe. P. 97910 vom 29/9. 1922, ausg. 25/9. 1924.) KAUSCH.

Wilhelm Schwarzenauer, Hannover, *Wärmepumpe für Verdampfer*, Trockenanlagen u. ä., 1. dad. gek., daß die Verdichtung der Brüden oder Gasen durch hydraul. Verdichter geschieht, welche mit den Brüden u. Gasen gegenüber indifferenten Fl. betrieben werden. — 2. dad. gek., daß außer durch die Verdichtung von Gasen oder Dämpfen auch durch die Betriebsfl. Wärme zugeführt wird. — 3. Die Benutzung des Abscheidebehälters als Wärmespeicher zum Ausgleich von Schwankungen im Bedarf an Heißdampf. (D. R. P. 406022 Kl. 12a vom 30/6. 1922, ausg. 20/11. 1924.) KAUSCH.

Paul H. Buch und Howard M. Groff, Trenton, N. J., *Gefrierverfahren*. Man läßt in einem nichterstarrenden Körper (Salzsgg.) eine flüchtige, gefrorene Fl. solcher Eigenschaften (Äthylchlorid) expandieren, daß als Nebenprod. ein Schmiermittel entsteht. Hierauf komprimiert u. kondensiert man das expandierte Kältemittel u. wiederholt das Verf. (A. P. 1510759 vom 6/2. 1922, ausg. 7/10. 1924.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Stockton on Tees, übert. von: **W. Schultze**, Syracuse, New York, *Katalysatoren insbesondere für die Überführung von CO in CO₂ durch Wasserdampf werden zu Tabletten komprimiert.* (E. P. 220649 vom 16/8. 1924, Auszug veröff. 16/10. 1924. Prior. 16/8. 1923.) KA.

Charles J. S. Miller, Franklin, Pa., V. St. A., *Mittel zum Vertreiben von über Wasserflächen liegenden Nebelschichten bzw. zur Verhütung der Nebelbildung*, bestehend aus einer Mischung von Öl (vegetabil. oder Mineralöl) u. einer flüchtigen Fl., wie Ammoniaklsg., welches Gemisch auf der Wasseroberfläche ausgebreitet wird. (A. P. 1512783 vom 5/12. 1922, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

V. Anorganische Industrie.

Giacomo Fauser, *Die synthetische Ammoniakindustrie in Italien.* (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 471—84. 1924.) GOTTFRIED.

R. E. Hall, H. A. Jackson und Grant Fitch, *Relative Löslichkeit von Quarz, Bleischmelzschlacke, Chromerz und Silicatfiltersand in heißen, alkalischen Wässern.* Die chem. Gleichgewichte, welche bei Behandeln obiger Silicatverb. mit h. alkal. Wässern im Gegensatz zu sauren auftreten u. ihr Einfluß auf die Löslichkeit des Materials werden an Beispielen besprochen. Als Filtermassen für h. alkal. Fl. eignen sich vor allem solche Silicatverb., in welchen die Basenkomponente aus Fe, Mg oder Ca besteht, also *Pyroxene* u. *Amphibole*, vor allem *Diabas* u. *Basalt*. (Ind. and Engin. Chem. 16. 701—3. 1924. Pittsburgh [Pa.]) GRIMME.

Oskar Kausch, *Vorrichtungen zur Herstellung und Wiederbelebung aktiver Kohlen.* Vf. beschreibt an Hand von Abbildungen App. verschiedener Erfinder (OSTREJKO, SCHOLZ, SAUER, WYNBERG) in denen akt. Kohle hergestellt oder regeneriert werden kann. (Chem. Apparatur 11. 173—75. 1924.) NEIDHARDT.

—, *Die fabrikmäßige Darstellung von Jodnatrium.* Beschreibung der Fabrikation aus Eisenjodürjodid. (Chem.-Ztg. 48. 899—900. 1924.) JUNG.

Urlyn Clifton Tainton, Johannesburg, Transvaal, *Behandlung von Breien.* Durch Aufschluß von Erzen mit H₂SO₄ erhältlicher Brei wird mit einem durch H₂SO₄ zersetzbaren Fluorid behandelt. Alsdann läßt sich der Brei leichter filtrieren. (A. P. 1511785 vom 2/10. 1919, ausg. 14/10. 1924.) KAUSCH.

William P. Thornton, Chicago, *Schwefel aus Erzen.* S-Erz wird durch W. gereinigt, dann ausgebreitet u. mit h. W. der S. ausgeschmolzen. (A. P. 1512320 vom 4/6. 1919, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

W. Büsching, Halle, Saale, *Darstellung chemisch reiner, starker Schwefelsäure aus Rohschwefelsäure mittels Destillation aus Gußeisengefäßen u. Dephlegmation*, 1. dad. gek., daß man derart arbeitet, daß ein Rektifikat von höherem Kp. als 218° einerseits u. ein solches von weniger als 218° andererseits erzeugt wird, die beide für sich getrennt gewonnen werden. — 2. dad. gek., daß die Rektifikationseinrichtung aus mindestens zwei Teilen besteht, deren jeder eine besondere, von dem anderen Teil unabhängige Dephlegmationseinrichtung besitzt. (D. R. P. 406453 Kl. 12i vom 6/1. 1923, ausg. 21/11. 1924.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges. (Erfinder: **Karl Krayer**), Frankfurt a. M., *Herstellung von Kammerkrystallen*, dad. gek., daß SO₂-haltige Gase mit einer Nitrose in innige Berührung gebracht werden, deren Säuregradigkeit dem Wassergehalt der SO₂-Gase angepaßt ist, worauf das Gasgemisch durch einen Absetzraum für die entstehenden Kammerkrystalle geleitet wird. (D. R. P. 406454 Kl. 12i vom 8/4. 1923, ausg. 26/11. 1924.) KAUSCH.

Georg Ornstein, Charlottenburg, *Herstellung von Lösungen von Hypochloriten oder freier unterchloriger Säure*, 1. dad. gek., daß übersättigte Lsgg. oder Emulsionen von Cl₂ in W. mit Suspensionen nicht oder schwer in W. l. Stoffe zusammen-

gebracht werden, die mit Cl₂ unter B. von Hypochloriten oder freier unterchloriger Säure zu reagieren vermögen. — 4. dad. gek., daß man fl. Cl₂ mittels eines Druckwasserstromes in die Suspension hineinersprüht. (D. R. P. 406452 Kl. 12i vom 14/12. 1922, ausg. 21/11. 1924.)

KAUSCH.

L. Casale, Rom, *Ammoniaksynthese*. Das synthetisierte Gasgemisch wird nach Abscheidung des entstandenen NH₃ dem Reaktionsbehälter immer wieder zugeführt, wobei der Umlauf der Gasmischung dadurch bewirkt wird, daß das vom Kondensator kommende Gas in den Innenraum einer Injektordüse geleitet wird, deren Außenraum das erforderliche Frischgas unter einem Druck zugeführt wird, welcher den der kreisenden Gasmischung um 10–100 Atm. übersteigt. (E. P. 221956 vom 20/9. 1923, ausg. 16/10. 1924.)

KÜHLING.

Nitrogen Corporation of Providence, V. St. A., *Ammoniaksynthese*. (N. P. 38423 vom 31/3. 1920, ausg. 26/11. 1923. — C. 1922. II. 315 [E. P. 143550].) KÜH.

L'Air Liquide, Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Synthese des Ammoniaks mittels Hyperdruckes* (Kurzes Ref. nach F. P. 525927 vgl. C. 1922. II. 511), 1. dad. gek., daß die durch die Rk. entstehende Wärme durch bekannte Mittel, z. B. durch die für die Rk. bestimmten Gase so abgeleitet wird, daß sie weder ganz noch teilweise die drucktragende Behälterwand durchströmt, vielmehr eine nennenswerte Wärmeströmung durch die Wandung von innen nach außen durch besondere Schutzmittel, insbesondere Anbringung eines Wärmeschutzes an der Außenseite der Wandung verhindert wird. — 2. dad. gek., daß die Außenseite der Behälterwandung auf eine Temp. erhitzt wird, die ein wenig höher ist als die auf deren Innenseite herrschende Temp. — Es sollen Rohrbrüche vermieden werden. (D. R. P. 404687 Kl. 12k vom 1/4. 1921, ausg. 20/10. 1924. F. Prior. 7/4. 1920.)

KÜHLING.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Wilhelm Gaus** und **Wilhelm Wild**), Ludwigshafen a. Rh., *Erzeugung von Stickstoff-Wasserstoffgemischen* für die synthet. Gewinnung von NH₃ nach D. R. P. 306303, 1. dad. gek., daß die den Gaserzeugern zugeführten Vergasungsmittel durch einen elektr. Lichtbogen vorerhitzt werden. — 2. dad. gek., daß im Falle der Verarbeitung minderwertiger, insbesondere aschereicher Brennstoffe Gaserzeuger mit fl. Schlackenabstich verwendet werden. (D. R. P. 406496 Kl. 12i vom 8/11. 1922, ausg. 21/11. 1924. Zus. zu D. R. P. 306303; C. 1922. IV. 362.)

KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates, Ltd., Stockton-on-Tees, England, übert. von: **L. H. Greathouse**, Washington, V. St. A., *Ammoniumnitrat*. Nitrose Gase, welche z. B. durch katalyt. Oxydation von NH₃ gewonnen worden sind, werden durch einen Turm geleitet, in dem ihnen W. entgegenrieselt. Die vom W. nicht gel. Gase gelangen in eine Oxydationskammer u. von dieser in eine Reihe hintereinandergeschalteter, mit der Lsg. von NH₄·H·CO₃ oder einer ähnlichen Ammoniumverb. gefüllter Behälter, in denen sich eine NH₄NO₃ u. NH₄NO₂ enthaltende Lsg. bildet. Diese wird in einem weiteren Behälter mittels der wss. Lsg. oxydiert, welche sich im ersterwähnten Rieselturm gebildet hatte u. die hierbei frei werdenden Gase werden den neu von Katalysatorraum kommenden Gasen beigemischt. (E. P. 221514 vom 6/9. 1924, Auszug veröff. 5/11. 1924. Prior. 6/9. 1923.)

KÜHLING.

Emile Augustin Barbet, Paris, *Argon, Helium und andere seltene Gase aus Luft*. Das verflüssigte Gemisch der seltenen Gase, das die gewöhnlichen Luftbestandteile im Verhältnis der atmosphär. Luft enthält, wird einem kontinuierlichen Rektifikationsverf. unterworfen, indem das verdichtete Destillat der höher sd. Fraktionen aus der Rektifikation als Rückfluß verwendet wird u. ein Teil des letzteren in Gestalt des einen der seltenen Bestandteile in reinem Zustande u. als Fl. abgezogen wird, nachdem sie durch die aufsteigenden Gase wieder zum Sieden gebracht wurde. (A. P. 1512268 vom 8/7. 1919, ausg. 21/10. 1924.)

KAUSCH.

Soc. Anon. l'Air Liquide, Société anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, übert. von: Jean le Rouge, Boulogne sur Seine, *Trennung der Luftbestandteile*. Die Rektifikation wird unter einem Zwischen- druck zwischen dem Anfangsdruck der komprimierten Gase u. deren Enddruck nach völliger Expansion durchgeführt. Die Gase von der Rektifikation werden nach teilweiser Wiedererhitzung der Expansion bis zum Anfangsdruck unter Leistung äußerer Arbeit unterworfen u. die dabei entstehende Kälte benützt man zum Kühlen der zu verflüssigenden Luft. (Can. P. 237111 vom 27/3. 1923, ausg. 15/1. 1924.) KAUSCH.

B. Laporte Limited, Luton, Engl., übert. von: Horace Edward Alcock, Luton, *Phosphorsäure*. Man läßt auf ein Phosphat BaS einwirken u. zersetzt den erhaltenen Bariumphosphatnd. mit H_2SO_4 . (A. P. 1511929 vom 5/5. 1924, ausg. 14/10. 1924.) KAUSCH.

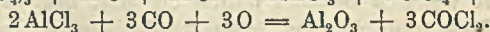
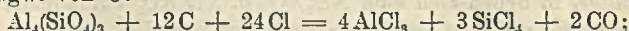
Rhenania, Verein Chemischer Fabriken Act.-Ges., Aachen (Erfinder: J. Müller, Mannheim-Feudenheim), *Gewinnung von Antimonchlorür und elementarem Schwefel* aus Schwefelantimonverb., 1. dad. gek., daß man Sb_2S_3 mit unzureichenden Mengen Cl_2 behandelt, das aufgeschlossene Prod. der Dest. unterwirft, worauf man aus dem Destillationsrückstand elementaren S mit Hilfe geeigneter Lösungsm. in bekannter Weise gewinnt. — 4 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungs- formen dieses Verf. (D. R. P. 406673 Kl. 12i vom 21/12. 1923, ausg. 26/11. 1924.) KAUSCH.

Metallurgical Development Corporation, Boston, Mass., übert. von: Ernest W. Wescott, Niagara Falls, New York, *Nutzbarmachung arseniger Nebenprodukte*. Das bei der Chlorination von Erzen erzeute $AsCl_3$ wird mit W. gemischt, das durch Hydrolyse aus ersterem entstandene As_2O_3 entfernt u. die Mutterlauge chloriert, um As_2O_3 hervorzubringen, worauf die Fl. zwecks Erzeugung von Arsenaten neutralisiert wird. (A. P. 1512733 vom 18/3. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KA.

Metallurgical Development Corporation, Boston, übert. von: Ernest W. Wescott, Niagara Falls, *Reinigen von Arsenchlorid*. Ein As-Erz wird chloriert mit Cl_2 bei hoher Temp., die resultierenden Gase werden abgekühlt auf eine Temp. über dem Verflüssigungspunkt des $AsCl_3$, das kondensierte $FeCl_3$ u. Staub werden abgeschieden, das fl. $AsCl_3$ abgekühlt u. mit As_2O_3 erhitzt. (A. P. 1512734 vom 30/3. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Bourt, Boulton & Haywood Limited, London, *Verbesserung der Wirkung von Entfärbungskohle*. (D. R. P. 406554 Kl. 12i vom 24/6. 1922, ausg. 22/11. 1924. E. Prior. 26/4. 1922. — C. 1923. IV. 478.) KAUSCH.

Weaver Company, Milwaukee, Wisconsin, übert. von: Victor M. Weaver, Thorold, Ontario, Canada, *Phosgen*. Man behandelt eine O_2 enthaltende Substanz mit Cl_2 in Ggw. von C:



(A. P. 1511646 vom 7/1. 1918, ausg. 14/10. 1924.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: Robert Griebach), Ludwigs- hafen a. Rh., *Gewinnung von Alkalisalpeter und Chlorammonium aus Alkalichlorid und Ammonitrat*, 1. dad. gek., daß man Methylalkohol allein oder im Gemisch mit W. als Umsetzungsf. verwendet. — 2. dad. gek., daß man der wss. Lsg. der Ausgangssalze Methylalkohol zusetzt, um zunächst Alkalinitrat u. sodann nach Abdest. des Methylalkohols NH_4Cl zur Abscheidung zu bringen, während die Mutterlauge im Kreisprozeß weiter verwendet wird. — 3. dad. gek., daß man von unreinem Methylalkohol ausgeht u. diesen im Laufe des Verf. in reiner Form ge- winnt. (D. R. P. 406413 Kl. 12i vom 17/5. 1923, ausg. 21/11. 1924.) KAUSCH.

Wolf & Co., Pulver- und Sprengstoff-Fabrik (Erfinder: **Heinrich Hampel**), Walsrode b. Hannover, *Kalialpeter aus Kalirohsalzen* nach D. R. P. 401479, 1. dad. gek., daß die bei der Rohsalzbehandlung in Anwendung kommende $Mg(NO_3)_2$ -Lauge vorher zur Entchlorung von Kieserit verwendet wird. — 2. dad. gek., daß zur Auswaschung des Löserückstandes die den Kieserit separierende Lauge Anwendung findet. (D. R. P. 405457 Kl. 121 vom 29/4. 1922, ausg. 31/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 401479; C. 1924. II. 2783.)

KAUSCH.

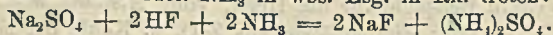
Wolf & Co., Pulver- und Sprengstoff-Fabrik (Erfinder: **Heinrich Hampel**) Walsrode, Hannover, *Kalialpeter aus Kalirohsalzen* nach D. R. P. 335819 (C. 1921, IV. 107), dad. gek., daß man die Waschlauge des Löserückstandes bzw. des Bühnensatzes der Salpeterendlauge zuschlägt, um die dabei endstehende Lauge, die event. noch mit anderen Betriebslaugen, insbesondere mit $Mg(NO_3)_2$ -Lsg., verd. wird, als Löselaug zur Behandlung des Rohsalzes zu verwenden. (D. R. P. 405579 Kl. 121 vom 4/1. 1922, ausg. 1/11. 1924. Zus. zu D. R. P. 403996; C. 1924. II. 2783.)

KAUSCH.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H. und Hans Friedrich, Staßfurt-Leopoldshall, *Darstellung von Kaliumsulfat aus Carnallit und Bittersalz* unter Gewinnung von Kaliendlaug, 1. dad. gek., daß das Verf. in drei oder mehr Phasen erfolgt, indem nacheinander aus den Ausgangsmaterialien zuerst bei hoher Temp. Langbeinit u. KCl neben überschüssigem Carnallit erhalten wird u. diese Salze dann bei mittlerer Temp. unter schrittweiser Umgehung von $MgSO_4$ mit KCl in K_2SO_4 u. $MgCl_2$ schließlich in reines K_2SO_4 umgewandelt werden, u. daß die beim Decken des letzterhaltenen Salzes gewonnene Lauge schrittweise unter allmählichem Ansteigen der Temp. dem Gange des Salzes entgegengeführt wird, oder daß die Umsetzung zu K_2SO_4 unter Einführung der Ausgangsmaterialien einerseits u. von W. andererseits im Gegenstrom in an sich bekannter Weise in kontinuierlichen App. erfolgt. — 2. dad. gek., daß statt des Bittersalzes unter entsprechender Verringerung der zugeführten Wassermenge h. $MgSO_4$ -Lsgg. verwendet werden. — 3. dad. gek., daß der verwendete Carnallit, soweit derselbe nicht bei der Krystallisation wieder gewonnen wird, durch KCl u. die Carnallitmutterlaug (Kaliendlaug) ersetzt wird. (D. R. P. 406363 Kl. 121 vom 19/6. 1923, ausg. 21/11. 1924.)

KAUSCH.

Grasselli Chemical Company, Cleveland, Ohio, übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, *Doppelsalz von Natriumfluorid und Ammoniumsulfat*. Man läßt 1 Mol. Na_2SO_4 mit 1 Mol. HF u. 1 Mol. NH_3 in wss. Lsg. in Rk. treten:



(A. P. 1511560 vom 30/6. 1922, ausg. 14/10. 1924.)

KAUSCH.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. (Erfinder: **W. Glud**), Dortmund-Ewing, *Gewinnung von kohlen-saurem oder doppeltkohlen-saurem Natrium* unter gleichzeitiger Gewinnung von festem NH_4Cl nach D. R. P. 399901, 1. dad. gek., daß der $NaCl$, NH_4Cl u. NH_3 enthaltenden Lsg. zunächst nur NH_3 u. CO_2 , bzw. deren Verb. zugesetzt werden, worauf nach Abscheidung des gefällten $NaHCO_3$ bzw. seiner NH_4 -Verb. enthaltenden Doppelsalze die Mutterlaug mit $NaCl$ versetzt u. vor Abscheiden der NH_4Cl die ausgefallenen Verunreinigungen des $NaCl$ abfiltriert werden. — 2. dad. gek., daß die Umsetzung von NH_3 u. CO_2 bzw. deren Verb. zu $NaHCO_3$ bei einer Temp. von 30—40° vorgenommen wird. (D. R. P. 406674 Kl. 121 vom 30/11. 1922, ausg. 25/11. 1924. Zus. zu D. R. P. 399901; C. 1924. II. 1502.)

KAUSCH.

Wilhelm Schwarzenauer, Hannover, *Gewinnung von wasserfreiem Natriumsulfat aus Kieserit und Kochsalz*, dad. gek., daß zuerst aus diesen Salzen in wss. Lsg. in der Wärme Vanthoffit gebildet wird, der alsdann für sich durch nochmalige Behandlung in der Wärme mit $NaCl$ u. wss. Lsg. unter B. von wasser-

freiem Na_2SO_4 umgesetzt wird. (D. R. P. 406555 Kl. 121 vom 3/4. 1921, ausg. 21/11. 1924.) KAUSCH.

Herman B. Kipper, Muskegon, Michigan, *Salzsäure und Natriumsulfat*. Das aus NaCl u. H_2SO_4 gebildete Gemisch von NaHSO_4 , Na_2SO_4 u. NaCl wird unter Behandlung mit sich schnell bewegendem Hainnern u. dgl. von 200—800° erhitzt. (A. P. 1512226 vom 24/10. 1922, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

George Stirke Kilbourn, Owen Sund, Ontario, Canada, *Kalk aus Magnesit oder Dolomit*. Man calciniert die Ausgangsstoffe, schlämmt sie u. läßt sie absetzen, worauf man einen Wasserstrom durch ein Sieb von 200 Maschen einführt. Der Kalk wird fortgespült u. der Magnesit scheidet sich ab. (Can. P. 236992 vom 31/7. 1923, ausg. 15/1. 1924.) KAUSCH.

Austro-American Magnesite Company (öst.-amerik. Magnesit Gesellschaft) G. m. b. H., Radenthein, Kärnten, *Kaustischbrennen von natürlichen krystallinischen Magnesiten im Drehofen*. (D. R. P. 406074 Kl. 80b vom 14/3. 1916, ausg. 14/11. 1924. Oe. Prior. 2/6. 1915. — C. 1922. II. 78.) KÜHLING.

Texas Company, New York, übert. von: **George W. Gray**, New York, *Aluminiumchlorid*. Zur Herst. der AlCl_3 dient eine Retorte, die sich in einem Ofen befindet u. mit einem Cl_2 -Erzeuger in Verb. steht. (A. P. 1512419 vom 23/11. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Texas Company, New York, übert. von: **Frank W. Hall**, Port Arthur, Texas, *Aluminiumchlorid*. Al_2O_3 -haltiges Material wird durch Cl_2 in AlCl_3 übergeführt u. der Rückstand sowie die Chloriddämpfe werden mit KW-stoffölen in Berührung gebracht, worauf die AlCl_3 enthaltende Fl. von deren Rückstände getrennt wird. (A. P. 1512420 vom 27/12. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

E. C. Klipstein & Sons Co., New York, übert. von: **Bernard H. Jacobson**, Charleston, West Virginia, *Wasserfreie Metallchloride*. (Can. P. 237452 vom 21/8. 1922, ausg. 29/1. 1924. — C. 1924. I. 1087 [A. P. 1474479].) KAUSCH.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung wasserfreier Chloride*. Kurzes Ref. nach E. P. 176811; C. 1922. IV. 132. Nachzutragen ist folgendes: Zur Herst. von SiCl_4 wird z. B. ein Gemisch aus Kieselgur u. fein gepulvertem Koks mit W. zu Briketts geformt u. durch Erhitzen unter Luftabschluß getrocknet. Hierauf wird über die bis zur Rotglut erhitzte M. ein Gemisch aus Cl_2 u. S_2Cl_2 geleitet. Durch Kondensation wird der größte Teil des SiCl_4 u. das S_2Cl_2 abgeschieden. Der Rest des SiCl_4 wird durch Absorption gewonnen. — Weitere Beispiele für die Herst. von: *Aluminiumchlorid* aus Al_2O_3 , Koks, Cl_2 u. S_2Cl_2 , — von: *Zirkonchlorid* aus ZrO_2 u. Kohle bei heller Rotglut, — von: *Titanchlorid* u. *Eisenchlorid* aus *Rutil* u. Kohle, sind angegeben. — Durch Zusatz von Metallchloriden, wie Alkali- oder Erdalkalichloriden, ZnCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 oder AlCl_3 zu dem Gemisch aus Oxyd u. Kohle läßt sich die Reaktionstemp. erheblich herabsetzen, vorzugsweise bei der Herst. von SiCl_4 aus SiO_2 . Diese Metallchloride lassen sich auch während der Rk. selbst aus den entsprechenden Metalloxyden oder Salzen, wie Silicaten, erzeugen. Ebenso kann man das S_2Cl_2 im Verlauf der Herst. der wasserfreien Chloride durch Zugabe von S oder S-Verbb., wie Pyrit, CaSO_4 oder Na_2SO_4 , zu dem Gemisch aus Metalloxyd u. Kohle herstellen. (F. P. 548691 vom 10/3. 1922, ausg. 20/1. 1923. D. Prior. 11/3. 1921.) SCHOTT.

Norman Underwood, Oakton, Virginia, *Arsenverbindungen*. Man läßt auf ein Pb-Salz CuSO_4 einwirken in einem sauren Medium u. führt das gebildete PbSO_4 in Pb(OH)_2 durch ein Alkalihydroxyd über, worauf man As_2O_3 hinzusetzt. (A. P. 1512432 vom 7/9. 1922, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

J. Michael & Co., Berlin, *Chromalaun*. Ferrochrom wird als Anode im H_2SO_4 -Bad der Elektrolyse unterworfen. (Oe. P. 97908 vom 28/8. 1922, ausg. 25/9. 1924.) KAUSCH.

G. B. Price und Quirk Barton & Co., Ltd., London, *Bleioxyd*. Geschmolzenes Pb wird durch Ein- u. Aufblasen von h. Luft oder Dampf oxydiert. (E. P. 220 823 vom 17/9. 1923, ausg. 18/9. 1924.) KAUSCH.

Gebr. Himmelsbach Aktiengesellschaft, Freiburg i. B., *Quecksilberchlorid*. (Oe. P. 97 656 vom 14/10. 1920, ausg. 25/8. 1924. — C. 1921. IV. 107 [D. R. P. 336 614].) KAUSCH.

Grasselli Company, Cleveland, Ohio, übert. von: Henry Howard, Cleveland, *Künstlicher Kryolith*. Man setzt unl. Al_2F_6 zu NaF u. NH_4F u. digeriert den künstlichen Kryolith in einer Lsg. eines Na-Salzes in einer starken Säure. (A. P. 1511 561 vom 8/6. 1923, ausg. 14/10. 1924.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

F. Mach, *Düngungsversuche zu Kartoffeln zum Vergleich von ganzer und halber Stalldüngergabe bei entsprechender Zugabe von Kunstdünger*. Nach den Ergebnissen von 3 auf verschiedenen Böden ausgeführten Felddüngungsverss. wird durch eine Verringerung der Stalldüngergaben kein Schaden angerichtet, wenn der Ausfall an Nährstoffen durch entsprechende Kunstdüngergaben gedeckt wird. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 3. 449—55. 1924. Augustenburg i. Baden.) BERJU.

O. Lemmermann, *Über die Ersetzbarkeit des Stalldüngers durch mineralischen Stickstoffdünger*. Die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse bestätigen, daß der CO_2 des Stalldüngers nicht die Bedeutung beizumessen ist, welche ihr von anderen Forschern zugeschrieben wird. Einige ältere hier zitierte Verss. des Vf. u. von GERLACH ausgeführte Unterss. führten zu dem gleichen Ergebnis. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 3. 456—60. 1924. Berlin, Landw. Hochsch.) BE.

J. Kreuzpointer, *Der Einfluß des Kalis bei Kopfsalat auf Frühreife und Salatfäule*. Durch 40%ig. K-Salz wird die Frühernte des Kopfsalates bedeutend gefördert. Zur Bekämpfung der Salatfäule empfiehlt Vf. bei der Vorbehandlung 50 g 40%ig. K-Salz u. 100 g $CaCO_3$ pro qm Kastenfläche zu geben. Durch Behandlung mit Uspulum wird die Salatfäule zwar wirksam bekämpft, aber die Fröhreife verzögert. Das K darf nicht als Kopfdüngung gegeben werden. (Ernährung d. Pflanze 20. 155—57. 1924. Heilanst. Haus Oberbayern.) BERJU.

J. Chaussin, *Studie über das lösliche Medium und über die unlöslichen Gewebe im Verlaufe der Entwicklung des Getreides. Einfluß eines vollkommenen mineralischen Düngemittels*. Das Blatt scheint im Laufe der Entw. bemerkenswerte Konstanz zu besitzen; das Trockengewicht bleibt bei Düngung mit geringen Schwankungen ca. 30%, das mittlere Mol.-Gew. des l. Anteils um ca. 144, das Verhältnis der Mineralsubstanz zum gesamten Trockenrückstand des l. Teiles in sehr engen Grenzen um 25%, ungefähr 10-mal mehr als in den unl. Geweben. Abgesehen von der Zeit der allerersten Entw. u. von jener der beträchtlichen Wanderungen zum Schluß, ist die Konstanz dieses Verhältnisses eine allgemeine Eigenschaft der verschiedenen Pflanzenarten. — Der Stengel hat stets geringeren Δ als das Blatt, das mittlere Mol.-Gew. steigt darin mit dem Gange der Anreicherung an Reservestoffen. — Mit Anwendung von Mineraldünger steigt der osmot. Druck u. das Verhältnis der Mineralbestandteile zum Gesamttrockenextrakt. Am Extrakt des Stengels u. den Kulturergebnissen läßt sich die bessere Assimilation verfolgen. Aus dem Boden scheinen die Gramineen die Mineralbestandteile schlechter als viele andere Pflanzen zu entnehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1195—97. 1924.) SP.

Paul Liechti und Ernst Truninger, *Beiträge zur vegetativen Untersuchung des Kalkstickstoffs*. Aus den Ergebnissen ihrer Vegetationsverss. mit reinem Cyanamid u. Dicyandiamid u. Verss. über die vegetative Wrkg. des im W. u. Säuren unl. N im $CaCN_2$ folgern Vf., daß ein Dicyandiamidgehalt den Wert des $CaCN_2$ vermindert, wenn auch eine direkt schädigende Wrkg. desselben auf die Pflanzen

bei schwacher Düngung (50 kg N/ha) erst bei verhältnismäßig hohem Anteil dieser N-Verb. (bis 5%) eintreten kann. Reines Dicyandiamid u. dicyandiamidhaltiges CaCN₂ verlieren mit der Zeit ihre schädliche Wrkg. Eine etwaige günstige Nachwrkg. dürfte aber die im ersten Jahre eingetretenen Ertragsschädigungen kaum auszugleichen vermögen. Normales CaCN₂ u. reines Cyanamid ergeben keine Nachwrkg. Der bei der Extraktion des CaCN₂ mit W. u. HNO₃ im Rückstand verbleibende N-Rest fällt für die Bewertung des CaCN₂ außer Betracht. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **38**. 445—59. 1924. Bern-Liebefeld, Agrik.-Chem. Anst.) BERJU.

S. A. Waksman, *Mikrobiologische Analyse des Bodens als Index der Bodenfruchtbarkeit*. VI. Nitrifikation. (Vgl. Soil Science **15**. 241; C. 1924. II. 2365.) Aus den Ergebnissen seiner Unterss. folgert Vf., daß die Nitrifikationsvorgänge im Boden in gleicher Weise Anhaltspunkte für die Beurteilung der Bodenfruchtbarkeit geben können, wie die Feststellung der Mikroorganismenanzahl. (Soil Science **6**. 479—82. 1923; Exp. Stat. Rec. **50**. 517. 1924.) BERJU.

Alfred Gehring und **Gustav Brothuhn**, *Über die Einwirkung der Beizung von Rübenknäulen auf die biologischen Vorgänge des Bodens*. Es werden in größerer Zahl Beobachtungen über den Einfluß der Beizung (mit Uspulun, Germisan, Tiltant, Segetan) von Rübenknäulen auf die Bakterien in den damit bepflanzten Böden verschiedener Art angeführt, auch vergleichsweise die Verhältnisse nach Einsaat anderer Pflanzen in gleiche Böden berücksichtigt. Im allgemeinen ergibt sich unter dem Einfluß der gebeizten Knäuel eine Erhöhung der Bakterienzahl ohne Änderung der Verhältnisse bzgl. Nitrifikation u. Denitrifikation u. Faulniskraft des Bodens. Vff. halten jedoch für möglich, daß die Beizmittel neben Abtötung der am Knäuel haftenden Krankheitskeime eine schwache Desinfektion der umgebenden Bodenteilchen herbeiführen können, wodurch die für das Rübenpflänzchen schädlichen Keime des Bodens etwas zurückgedrängt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **63**. 67—101. 1924. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.) SP.

C. C. Mc Donnell, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Insekten- und Pilzbekämpfungsmittel*. (Vgl. MC DONNELL u. NEALON, Journ. Ind. and Engin. Chem. **16**. 819; C. 1924. II. 1867.) Sammelbericht über die Zus. u. Anwendung von As-Präparaten, Ölemulsionen, Nicotinlsgg., pflanzliche Prodd., HCN u. CS₂ zur Insektenbekämpfung, sowie von Cu-, Hg-, S u. CaS-Lsgg. zur Pilzbekämpfung. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **16**. 1007—12. 1924. Washington [D.C.] GRIMME.

E. A. Back und **R. T. Cotton**, *Wirksame Anwendung von Blausäuregas zum Schutze von in 240 Pfund-Säcken eingelagerten Kichererbsen (cicer arietinum)*. Vff. untersuchten die Einw. einer Begasung mit Blausäure auf verschiedene Insekten, die der in großen Speichern eingelagerten Erbsenernte von Nordmexiko des Jahres 1918 gefährlich geworden waren. Die Vergasung der Speicher wurde nicht durch die Vff., sondern durch einen „Berufsbegaser“ vorgenommen. Die Unters. der Einw. auf die verschiedenen Schädlinge wurde durch die Vff. ausgeführt. Auf je 1000 Kubikfuß wurden 2½ Pfund 98—99% Natriumcyanid angewandt u. die Vergasung 48 Stdn. bei einer Temp. von 58—75° F. durchgeführt, ohne jedoch die Speicher luftdicht abzuschließen. Die 240 Pfund-Säcke waren teils 4—5 Sack, teils 18 Sack hoch aufgestapelt. — Es wurde festgestellt, daß — insbesondere der Hauptschädling, der viergefleckte Bohnenrüsselkäfer, *Bruchus quadrimaculatus* — u. auch *Rizopertha dominica* — kleiner Kornbohrer, *Lasioderma serricorne* — Tabakkäfer, u. *Plodia interpunctella* — Indische Mehlmotte durch die angegebene Vergasung wirksam bekämpft werden können. — *Sitophilus oryzae* — Reiserüsselkäfer u. *Sitotroga cerealella* — eine Kornmotte zeigten sich erheblich widerstandsfähiger gegen Blausäuregas. (Journ. Agricult. Research **28**. 649—60. 1924.) TRÉNEL.

H. A. Cardinell, *Farbindicatoren für Rostdesinfizientien*. Um zu kontrollieren, ob die Behandlung mit an sich farblosen Desinfektionslsgg. wie der Hg-Glycerinlsg. von REIMER-DAY ordnungsgemäß ausgeführt ist, wird ein Farbstoff wie Methyleneblau oder besser noch Fuchsinrot der Lsg. zugesetzt. (Science 60. 455. 1924. Michigan Agric. Coll.)
SPIEGEL.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Aachen, und **Gustav Adolf Voerkelius**, Stolberg, Rhld., *Herstellung von Düngemitteln*. (D. R. P. 405832 Kl. 16 vom 1/6. 1918, ausg. 8/11. 1924. — C. 1921. IV. 340 [F. P. 518579].) KÜHLING.

Overseas Ins. Ex. Fert. Pty Ltd., Australien, *Schädlingsvertilgungs- und Düngemittel*, bestehend aus HgCl₂, MnO₂, Borax u. Superphosphat. An Stelle von MnO₂ kann auch MnSO₄, MnCl₂ oder ein anderes Mangansalz, an Stelle von Superphosphat ein anderes bekanntes Düngemittel verwendet werden. Das Mittel vertilgt Kleintiere, wie Termiten, Käfer oder deren Larven u. dgl., bezw. verhindert deren Angriff auf die Pflanzen. (F. P. 574134 vom 5/12. 1923, ausg. 5/7. 1924.) KÜHLING.

Eugène Teppet, Isère, Frankreich, *Unkrautvertilgungsmittel*, bestehend aus NaClO₃ oder KClO₃ in fester Form oder in wss. Lsg., mit oder ohne Zusatz anderer chem. Verbb., insbesondere Na₂CO₃ oder K₂CO₃, bezw. Na₂Cr₂O₇ oder K₂Cr₂O₇. (F. P. 547599 vom 31/1. 1922, ausg. 19/12. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Emile Charles Camille Roubaud und **Raymond Alexandre Veillon**, *Mittel zur Vertilgung der Larven von Stechmücken*, bestehend aus einem Gemisch von Trioxymethylen u. dem gleichen Volumen Pflanzenmehl, wie Blattpulver, Sägemehl, Rindenpulver, zweckmäßig von harzreichen Hölzern. — Zum Gebrauch wird das Mittel in dünner Schicht auf die Oberfläche der stehenden Gewässer, wie Teiche, Sümpfe oder Wasserreservoirs, gestreut. Es tötet die Larven von Stechmücken sicherer ab als das bisher verwendete Petroleum. Für Vieh, Fische u. Pflanzenkulturen ist es vollkommen unschädlich. (F. P. 559296 vom 30/11. 1922, ausg. 12/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

General Laboratories, Madison, übert. von: **Harley F. Wilson** u. **William A. Hadfield**, Madison, Wisconsin, V. St. A., *Desinfektion von Bienenstöcken u. dgl.* Das Innere der Bienenstöcke wird mit einer Lsg. von Hypochloriten, welche freies Alkali enthält bestäubt oder bestrichen. Zweckmäßig verwendet man eine Lsg., welche 3% NaOCl u. 8—9% Na₂CO₃ enthält. (A. P. 1511857 vom 24/11. 1922, ausg. 14/10. 1924.) OELKER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

P. Francke, *Die bergbauliche Entwicklung des Tanganjika-Territoriums*. [Deutsch-Ostafrika.] (Glückauf 60. 1086—89. 1924. Aachen.) ENSZLIN.

E. Diepschlag, *Allgemeine Gesichtspunkte für den Bau von Martinöfen*. Vf. bespricht die Wärmeverhältnisse u. den Wärmeübergang im Martinofen u. leitet daraus allgemeine Grundsätze für den Bau u. die Bauformen der Martinöfen u. der dazugehörigen Wärmespeicher ab. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 68. 1233—36. 1924.) NEIDHARDT.

James T. Mac Kenzie, *Die Anwendung des elektrischen Ofens*. (Foundry 52. 859—60. 1924. Cleveland [O.]) LÜDER.

N. Parravano und **A. Scortecchi**, *Über den in Eisenlegierungen enthaltenen Stickstoff*. (Vgl. Chimie et Industrie 1924. Mai-Sondernummer. 312; C. 1924. II. 1851.) Auch in den Eisenlegierungen existiert der Stickstoff in zwei Formen, gebunden u. frei. In einigen Fällen kann sich die zweite Form in die erste umwandeln. Der N-Gehalt selbst schwankt innerhalb weiter Grenzen; das Schmelzen führt im allgemeinen zu einer Verminderung des Totalgasgehalts. Der N-Gehalt in 100 g

Material schwankte bei *Ferromangan* zwischen 6,8 u. 17,6 cm, bei *Ferrochrom* zwischen 2,1 u. 17,3 cm, bei *Ferrovandium* zwischen 1,6 u. 25 cm, bei *Ferrotitan* zwischen 3,2 u. 17 cm u. bei *Silicocalcium* (52% Si, 20% Ca, 4% Al) zwischen 11,6 u. 482 cm. (Annali Chim. Appl. 14. 289—91. 1924. Mailand, Ist. Scient. Tecnico.) ZAN.

H. A. Ruth, *Die neue „Magma Kupfer“ Hütte*. Die Einrichtung der neuen Hütte der MAGMA COPPER CO. in der Nähe von Superior, Ariz., die unter n. Bedingungen 100 Tonnen Konzentrates, 150 Tonnen verkleinertes Erz, 54 Tonnen Kalkstein u. 42 Tonnen Konverterschlacke pro Tag verarbeitet, wird beschrieben. Seit dem 1. März 1924 ist die Hütte in Betrieb. (Engin. Mining Journ.-Press 118. 685 bis 693. 1924. San Francisco.)

WILKE.

H. Moore, *Die Wirkung stärker werdenden Kaltwalzens auf die Brinellhärte von Kupfer*. Elektrolyt-Cu hoher Reinheit wurde geschmolzen, mit Mn desoxydiert u. in Kokillen gegossen. Die Stücke enthielten 0,16% Mn u. wurden nach 3-std. Erwärmen bei 650° von 7,9 cm bis zu 0,03 cm Dicke kalt ausgewalzt u. nach jeder 50%ig. Red. die Brinellhärte bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß entgegen der Ansicht von RAWDON u. MUTCHLER (Metal Ind. [London] 24. 171; C. 1924. I. 2539), die Härte stets mit der Kaltbearbeitung zunimmt. Vf. achtete stets darauf, daß die bei der Kaltbearbeitung des Metalles entstehende Wärme möglichst schnell u. restlos abgeführt wurde. (Metal Ind. [London] 25. 326—27. 1924. Research Department, Woolwich.)

WILKE.

G. D. van Arsdale, *Waschrückstände vom Auslaugen der Kupfererze*. Die Gewinnung der in den Waschrückständen zurückgehaltenen Lsg. wird besprochen. Die Schwierigkeit ist dabei, daß größere Mengen Waschl. benötigt werden, so daß die dann gewonnene Lsg. ganz bedeutend verd. ist. Ein Eindampfen einer solchen Lsg. kommt wegen der großen Kosten nicht in Frage. Dabei braucht man aber zur elektrolyt. Abscheidung einen bestimmten Cu-Gehalt. Die Abscheidung als Zementkupfer aus diesen Lsgg. macht das Cu teurer als das elektrolyt. gewonnene. Vf. berechnet den Wirkungsgrad der verschiedenen Auslaugemöglichkeiten, um eine Gewinnung des restlichen Cu zu ermöglichen. (Engin. Mining Journ.-Press 118. 653—55. 1924.)

WILKE.

Douglas H. Ingall, *Die Beziehung zwischen der Zugfestigkeit, Temperatur und Kaltbearbeitung in einigen reinen Metallen und einzelnen festen Lösungen*. Damit die früheren Verss. mit Cu (Metal Ind. [London] 23. 271; C. 1924. I. 242) mit den neueren zu vergleichen sind, hat Vf. genau dieselbe Versuchsanordnung u. Durchführung bei den jetzigen wieder angewandt. Die Zugfestigkeitskurven der untersuchten Materialien zeigen eine gerade Linie bei niederen Temp., um bei einer krit. „Inflektionstemp.“ in eine Hochtemperaturkurve überzugehen. Es ist anzunehmen, daß die gerade Linie oder Tieftemperaturkurve ihre Richtung ändert, wenn eine allotrope oder Phasenänderung in einem der Bestandteile stattfindet. Diese „krit. Inflektionstemp.“ oder Temperaturbereich wird die desjenigen Bestandteiles sein, der die niedrigste individuelle krit. Inflektionstemp. hat, u. wird durch Materialbedingungen beeinflusst sein wie Kaltbearbeitung u. vielleicht auch durch Korngröße u. Verteilung der Bestandteile. Die Hochtemperaturkurve kann dementsprechend aus 2 oder mehreren Teilen bestehen. Wie beim Cu schon festgestellt gilt für die gerade Linie die Gleichung $y = a - bx$. Für $y = 0$ wird $x = a/b$. Für die angelassenen Drähte von Ag, Al, Ni u. Cu wurden die Werte von x für a/b , wenn $y = 0$, ausgerechnet, u. mit dem entsprechenden Wert des F. dividiert. Dabei kam bei allen 4 Metallen im Mittel 0,800 heraus, so daß damit eine Beziehung zwischen den Konstanten a u. b gefunden war, die auch weiterhin gestattete — bei den genau eingehaltenen Versuchsbedingungen — den ersten Teil der Kurve auch rechnerisch festzulegen. Durch Extrapolation der beiden Kurvenarten konnte die krit. Inflektionstemp. ermittelt werden. Wurde die absolute krit.

Inflektionstemp. der obigen reinen Metalle in angelassenem Zustande, durch ihre absolute Schmelzpunkttemperatur dividiert, so erhielt Vf. den Faktor 0,47. Durch diese aufgedeckte Beziehung ist man nun instande, das Ende der Tieftemperaturkurve, die krit. Inflektionstemp., ebenfalls zu berechnen, wobei sich ergab, daß sie für Pb bei $+10^{\circ}$ u. für Sn bei -30° liegt. Vf. ist der Ansicht, daß beim Überblicken der Literatur der Festigkeiten von Metallen bei höheren Temp. es den Anschein hat, als ob die Metalle sich in teils krystallinem teils viscosen Zustande befinden. Wenn nur die Hochtemperaturkurve diesen Viscositätsfluß anzeigt, so kommt der krit. Inflektionstemp. für den Maschinenbau erhöhte Bedeutung zu. Ein Metall oder Legierung wäre jenseits dieser Temp. nur brauchbar, wenn es Zugbeanspruchungen ausgesetzt würde, die kleiner sind als der Flußwiderstand, der zum Bruch führt. Durch Experiment wurde die „krit. Inflektionstemp.“ bestimmt von Al (165°), Cu (365°), Ni (500°) u. Ag (310°), berechnet von Au (355°), Fe (575°), Mg (160°) usw. Es ist nun möglich, Kalt- u. Warmarbeit wissenschaftlich zu definieren: Kaltbearbeitung ist die mechan. Deformation eines Metalles unter seiner krit. Inflektionstemp. u. Warmbearbeitung über derselben. (Metal Ind. [London] 25. 371—76. 1924.)

WILKE.

Junius D. Edwards und **Robert S. Archer**, *Die neuen Aluminiumsiliciumlegierungen*. (Vgl. EDWARDS, Chem. Metallurg. Engineering 27. 654; C. 1923. II. 903.) Die Abhandlung will eine vollständige Übersicht geben. Gleichzeitig wird eine Theorie über die „modifizierten“ Legierungen gegeben. Vor allem wird die Al-Si-Legierung mit 13% Si u. etwa 0,5% Fe besprochen, die bekanntlich durch den Schmelzflußzusatz von Natriumfluorid wie auch reinem Na eine beträchtliche Kornverfeinerung u. damit hervorragende mechan. Eigenschaften erhält. Die modifizierte Legierung mit 13% Si (die eutekt. Zus. der binären Legierung liegt bei 11,6% Si u. 577°) besteht aus Al-Dendriden in einer Grundmasse von feinverteilter Si u. Al. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Erstarrungstemp. bis um 12° erniedrigt werden konnte durch die Art der Abkühlung u. die Menge der modifizierenden Substanz. Die ganzen Versuchsergebnisse lassen es als sicher erscheinen, daß die n. Krystallisation des überschüssigen Si ganz oder größtenteils unterdrückt wird. In dem Al-Si-System ist ein wahres Eutektikum u. ein metastabiler Zustand, der durch Unterkühlung in Ggw. der modifizierenden Substanz eintritt, u. der eine höhere Si-Konz. in der geschmolzenen Legierung beim Erstarren erlaubt. Die Ansicht wird auch dadurch bekräftigt, daß der F. einer modifizierten Legierung mit dem n. übereinstimmt. Die Ursache dieser Modifikation ist sicherlich das Na. Na ist nur wenig l., sogar in geschmolzenem Al nur wenig u. diese Löslichkeit nimmt rasch mit fallender Temp. ab, so daß es in festem Al prakt. unl. ist. Wird nun Na vielleicht bei 750° zugegeben, so löst sich entsprechend den Löslichkeitsverhältnissen bei dieser Temp. ein bestimmter Teil u. wahrscheinlich wird auch etwas Na mechan. durch Rühren in der Legierung zerstreut. Beim Abkühlen scheidet sich nun der geringe gel. Anteil Na aus u. bildet eine große Zahl sehr kleiner Teilchen, die eine zeitlang von kolloidaler Größe sind. Diese kleinen Teilchen bilden letzten Endes die Ursache der feinkörnigen Struktur. Es müßte also nach dieser Theorie durchaus möglich sein, auch mit anderen anorgan. Stoffen dieselbe Kornverfeinerung entweder allein oder mit Na bedeutend verstärkt zu erhalten, möglicherweise auch bei anderen Legierungen. Vff. geben außerdem noch eine andere Theorie, nach der das Alkalimetall als Schutzkolloid wirkt. Da Na weniger als 0,02% in der Legierung enthalten ist u. die modifizierende Wrkg. verloren geht, wenn die Legierung im geschmolzenen Zustande längere Zeit stehen bleibt, hat man weitere Stützpunkte für die Annahme der ersten Theorie. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 504—8. 1924. Aluminium Co. of America.)

WILKE.

Paul Oberhoffer und **Ernst Zingg**, *Über die Schalenbildung beim Temper-*

prozeß. Für die störungsfreie Durchführung des Tempergusses ist die Gasphase von großer Bedeutung. Es wurde erneut festgestellt, daß die dem Diagramm von BOUDOARD u. SCHENCK entsprechenden Bedingungen sich einstellen. — Die Schalenbildung wird verhütet, wenn man neben Einhaltung einer nicht zu hohen Temp. eine günstige Zus. des Tempermittels wählt ($\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 9$). Die Neigung zur Schalenbildung wächst bei zunehmendem Si-Gehalt des Tempergutes. — Viel S begünstigt die Oberflächenstörungen, was durch Zusatz von Mn abgeschwächt zu werden scheint. (Stahl u. Eisen 44. 1197—1200. 1924. Aachen.) LUDER.

J. Newton Friend, D. W. Hammond und G. W. Trobridge, *Der Einfluß der Emulsoide auf die Löslichkeit von Eisen*. Emulsoide oder schützende Kolloide üben einen sehr deutlichen verzögernden Einfluß auf die Eisenkorrosion aus. Die Verzögerung wird durch die Adsorption der Emulsoide verursacht. Es wird besprochen, wie man natürliche u. andere Gewässer behandeln könnte, um sie gegen Fe- u. Nichteisenmetalle wenig korrodierend zu machen. Bei diesen Verss. wurden kleine Eisenplatten in Bleiacetatlgg., welchen bestimmte kleine Mengen Agar zugesetzt waren, aufgehängt. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Korrosionsverzögerung mit steigender Agar-Konz. Andere Eisenplatten wurden in CuSO_4 -Lsgg., die 0,05% Emulsoid enthielten, mit demselben Erfolge gehängt. Die Korrosion wächst mit der Temp., bei Zusatz von Emulsoiden steigt zuerst auch die prozentuale Verzögerung gering mit der Temp., um dann später zu fallen. In verd. H_2SO_4 war bei schneller Rotation der Platten keine Korrosionsverminderung wahrnehmbar. Daß eiserne Küchengeräte sich beim Gebrauch wenig abnutzen, muß man unbedingt den schützenden Eigenschaften der kolloidalen Nahrungsmittel, die in ihnen gekocht werden, zuschreiben. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 12 Seiten. 1924. Mun. Techn. School, Birmingham. Sep.) WILKE.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Metallurgisches Verfahren*. Pb, Cu, Zn, Au u. Ag enthaltende Erze werden durch Schwimmverf., mechan. Scheidung o. dgl. in 3 Teile zerlegt, welche reich an Pb bezw. Cu bezw. Zn u. arm an den übrigen Metallen sind. Der bleireiche Teil wird geröstet, dann mit etwas W. vermischt und gesintert u. hierauf unter Zusatz von Kohle u. Flußmittel verschmolzen, wobei Pb u. die Edelmetalle ausschmelzen, Cu als Matte erhalten wird u. Zn in die Schlacke übergeht. Der kupferreiche Teil wird unter Zusatz der erhaltenen Matte u. zweckmäßig Pyrit abgeröstet u. das Erzeugnis mit W. u. verd. Säuren ausgelaugt u. die Lsg. elektrolysiert, wobei die Hauptmenge des Cu u. eine zinkhaltige saure Lsg. erhalten wird, welche zum Auslaugen weiterer Anteile benutzt wird. Der zinkreiche Teil wird ebenfalls durch Rösten, soweit möglich, l. gemacht, mit verd. H_2SO_4 bezw. Ablauge von der vorerwähnten Kupferelektrolyse ausgezogen, die Lsg. durch H_2S vom Cu befreit u. elektrolysiert. (A. P. 1509947 vom 22/7. 1921, ausg. 30/9. 1924.) KÜHING.

Andrews & Company Ltd. und Arthur Mc Dougall Ducham, London, *Herstellung von Erz- oder Brennstoffbriketten o. dgl.* (E. P. 197433 vom 18/2. 1922, ausg. 7/6. 1923. — C. 1924. I. 593 [F. P. 562097].) OELKER.

Stefanus Johannes Vermaes, Delft, und Leonard Louis Jaques van Lynden, s'Gravenhage, *Metalle aus Erzen*. (D. R. P. 405803 Kl. 40a vom 11/11. 1922, ausg. 8/11. 1924. Holl. Priorr. 12/11. u. 14/11. 1921. — C. 1923. II. 672. 681.) KÜ.

Ralph E. Sayre, New Rochelle, N. Y., *Erzkonzentration nach dem Schaumschwimmverfahren*. Man unterwirft das Erz in Form eines alkal. gemachten Breies in Ggw. eines Schwermetallxanthats u. eines Schaumerzeugungsmittels dem üblichen Schwimmprozeß. — Die Schwermetallxanthate, besonders Bleixanthat, haben eine ausgezeichnete selektive Wrkg. auf sulfid. Erze. (A. P. 1512139 vom 24/11. 1923, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

W. G. Perkins, T. J. Taplin und Metals Production, Ltd., London, Auslaugen von Metallverbindungen aus Erzen. Die gegebenenfalls vorbehandelten Erze werden mit wss. ammoniakal. Lsgg. behandelt, deren Gehalt an NH_3 dem Gehalt an den zu gewinnenden Metall-, besonders Cu-Verbb., angepaßt ist. Die erhaltenen Lsgg. werden mit Luft behandelt u. zum Auslaugen weiterer Erzmengen benutzt, von neuem belüftet usw., wobei die verwendete Luft zwecks Erhaltung des von ihr mitgeführten NH_3 wiederholt benutzt u. schließlich in Rieseltürmen gewaschen wird. Die an Cu- u. dgl. Verbb. angereicherten Lsgg. werden durch Dest. von etwa 80% ihres Gehalts an NH_3 befreit, der Rückstand zunächst zum Auslaugen armer Erze verwendet u. schließlich, zwecks Gewinnung des gesamten NH_3 unter Zusatz von Ätzalkali oder -erdalkali oder der entsprechenden Carbonate dest. (E. P. 220720 vom 24/5. 1923, ausg. 18/9. 1924.) KÜHLING.

Edgar Arthur Ashcroft, London, Chlorierscheideverfahren für Blei-, Zink-, Schwefelerze u. dgl. (D. R. P. 404927 Kl. 40a vom 10/7. 1923, ausg. 23/10. 1924. E. Prior. 14/7. 1922. — C. 1923. IV. 793.) KÜHLING.

H. Etchells, Bradway, A. Popplewell und L. Cameron & Son, Ltd., Sheffield, England, Legierungen. Die Legierungen enthalten neben Fe 26—50% Ni, 5 bis 30% Cr, nicht mehr als 0,25% C u. gegebenenfalls bis zu 2% Mn, Si, Al, Mg, Schwefel, P, Mo, W, V, U, Cu oder Ti oder mehrere dieser Elemente. Das Ni kann ganz oder teilweise durch Co ersetzt werden. Bei der Herst. werden vorhandene Oxyde der genannten Elemente durch Si, Mg oder Al reduziert. Die Legierungen sind säurefest u. zur Herst. von Tafel- u. Kochgeschirr geeignet. (E. P. 220710 vom 22/5. 1923, ausg. 18/9. 1924.) KÜHLING.

Poldihütte, Kladno, Tschecho-Slovakei, Legierungen, welche neben Fe 9 bis 27% Cr, 20—36% Ni, mehr als 0,2% C u. nicht mehr als 1% Si oder Mn oder Si u. Mn enthalten, z. B. eine 15% Cr, 22% Ni, 0,5% C, 0,3% Si, 0,5% Mn u. 61,7% Fe enthaltende M. Die Legierungen sind säurebeständig. (E. P. 221511 vom 5/9. 1924, Auszug veröff. 5/11. 1924. Prior. 5/9. 1923.) KÜHLING.

W. Mathesius und H. Mathesius, Charlottenburg, Legierungen. Die kohlenstofffreien Legierungen enthalten neben Fe bis zu 6% Ti u. gegebenenfalls Mn, Cr, Ni, Co, W, Mo oder V oder mehrere dieser Metalle. Zur Herst. wird möglichst kohlenstoffreies Fe geschmolzen, Mn, Cr usw. oder mehrere von ihnen u. dann Ti als Ferrotitan zugegeben, oder es wird Fe unter einer aus CaO, Mangan- u. Titanisenerz bestehenden Schlacke entkohlt, worauf die im Titanisenerz enthaltene Titanverb. mittels Al zu Metall reduziert wird, welches sich im Eisenbad auflöst. Es kann auch zunächst bei Abwesenheit von Titanerz sich im Eisenbad auflösen, dann die Schlacke entfernt, durch eine aus Titanisenerz u. CaO bestehende Schlacke ersetzt u. diese mittels Petroleumkoks oder CaC_2 reduziert werden. (E. P. 221529 vom 11/4. 1923, ausg. 9/10. 1924.) KÜHLING.

Société anonyme des Hauts-Fourneaux Forges et Aciéries de Pompey, Paris, Herstellung von manganreichem Stahl. (D. R. P. 405677 Kl. 18b vom 14/7. 1923, ausg. 4/11. 1924. F. Prior. 31/7. 1922. — C. 1924. I. 104.) KÜHLING.

Naamlooze Vennootschap Philips Gloeilampenfabriken, Eindhoven, Holland, übert. von: D. Coster, Haarlem, Holl. und G. von Hevesy, Kopenhagen, Trennung von Hafnium und Zirkonium. Die beiden Metalle werden durch fraktionierte Krystallisation der einfachen oder komplexen Oxalate getrennt. (E. P. 220936 vom 18/7. 1924, Auszug veröff. 22/10. 1924. Prior. 25/8. 1923.) KAUSCH.

Arthur H. Lawry, Goldfield, V. St. A., Fallen von Edelmetallen aus Cyanidlösungen. Die Lsgg. werden mit Aktivkohle behandelt, welche auch aus verd. Cyanidlsgg. die Gesamtmenge an Edelmetallen ohne oder unter geringem Verlust an Cyanid fällt. (A. P. 1509156 vom 22/8. 1922, ausg. 23/9. 1924.) KÜHLING.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, übert. von: **William S. Calcott**, Pennsgrove, V. St. A., *Bleialkalimetalllegierungen*. Blei u. ein Alkali-metall, vnrzugsweise Na werden, zweckmäßig in dem der Formel $PbNa_2$ entsprechenden Mengenverhältnis zunächst in einer Atm. von CO_2 , dann unter einer Schutzdecke von Kaliumnatriumhydroxyd zusammengeschmolzen u. das Gemisch von KOH u. NaOH nach dem Erstarren der Legierung abgegossen. (A. P. 1509227 vom 23/10. 1922, ausg. 23/9. 1924.) KÜHLING.

Richard Walter, Düsseldorf, *Legierungen*. (A. P. 1509624 vom 26/6. 1920, ausg. 23/9. 1924. — C. 1922. IV. 243 [E. P. 143553].) KÜHLING.

W. C. Heraeus Ges., Hanau, *Legierungen* für Kompaß-, Grammophon-nadeln u. dgl., bestehend aus W, 10—15% Pt u. bis zu 1,5% C. Zur Herst. werden die Bestandteile gemischt, gepreßt u. in einem Strom eines reduzierenden Gases einem elektr. Lichtbogen ausgesetzt. (E. P. 221786 vom 21/8. 1924. Auszug veröff. 5/11. 1924. Prior. 10/9. 1923.) KÜHLING.

Aladar Pacz, Cleveland Heights, V. St. A., *Legierungen* von großer Härte, mäßiger Wärmeausdehnung u. guter Gießfähigkeit werden durch Zusammenschmelzen von 87—97% Cu, 2—5% Si u. 1—10% Al erhalten, zweckmäßig in der Weise, daß Si u. Al zunächst für sich legiert u. die Legierung dem Kupferbad zugefügt wird. (A. P. 1510242 vom 1/6. 1920, ausg. 30/9. 1924.) KÜHLING.

M. Dreifuss, Baden-Baden, *Legierungen*, bestehend aus Cu, Al, Ni, Pb u. Fe, vorzugsweise 73—81,5% Cu, 10—11% Al, 6—10% Ni, 2—5% Pb u. 0,5—1% Fe. Die Legierungen sind zur Herst. von Kesseln oder Überzügen von Kesselwänden geeignet, welche gegen die Einw. von Säuren u. Salzen beständig sein sollen. Zwecks Herst. der Überzüge werden die Legierungen entweder in fester Form auf die mit Borax behandelten u. auf Rotglut erhitzten Kesselwände aufgebracht oder sie werden in geschmolzenem Zustande über die erhitzten Kesselwände gegossen oder die Kessel werden wiederholt in die geschmolzene Legierung eingetaucht. Man kann auch die Bestandteile der Legierung einzeln aufbringen. (E. P. 220791 vom 1/8. 1923, ausg. 18/9. 1924.) KÜHLING.

J. Debuigne, Paris, *Metalle und Legierungen*. Das aluminotherm. Verf. zur Herst. von Metallen oder Legierungen, vorzugsweise C- u. Si-armem Mn wird, um die Reaktionstemp. zu verringern u. die Red. von SiO_2 zu verhindern, bei Ggw. inerter oder schlackenbildender Stoffe, z. B. Oxyde, Hydroxyde oder Salze, vorzugsweise $Ca(OH)_2$, durchgeführt. Oxyde sind durch Behandeln mit angesäuertem W. oder sauren Gasen von Carbonaten zu befreien. Aus der Schlacke können die Zuschläge zurückgewonnen u. zu weiteren Vorgängen gleicher Art verwendet oder es kann die Schlacke auf Al-Verbb. verarbeitet werden. (E. P. 221233 vom 1/9. 1924, Auszug veröff. 29/10. 1924. Prior. 31/8. 1923.) KÜHLING.

Western Electric Co., Ltd., London, übert. von: **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Legierungen*, bestehend aus 10—50% Ag, 1,5—5% Sn u. 45—88% Cu, z. B. aus 15% Ag, 2—4% Sn u. 81—83% Cu. Die Legierungen sind zur Herst. von Drahtgittern in Telephonen, Sendern u. dgl. geeignet. (E. P. 221770 vom 16/7. 1924, ausg. 9/10. 1924.) KÜHLING.

Vereinigte Aluminium-Werke, Akt.-Ges., Lautawerk, Lausitz, *Aluminiumlegierungen*. Die vorzugsweise Cu u. Si enthaltenden, aber Mg-freien Legierungen werden auf etwa 500° erhitzt u. ausgewalzt. Das Erzeugnis wird etwa 3 Stdn. bei etwa 500° erhitzt, an der Luft oder durch Tauchen in Öl, W. o. dgl. abgekühlt u. dann bei niederer Temp. gehärtet. (E. P. 220602 vom 4/7. 1924, Auszug veröff. 8/10. 1924. Prior. 16/8. 1923.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Legierung* zur Herst. von Kolben für Verbrennungskraftmaschinen, welche aus 98—99,8% Mg u. 2—0,2%₂

Si besteht u. bis zu 35—50 Brinell gehärtet ist. (E. P. 221873 vom 21/6. 1923, ausg. 16/10. 1924.) KÜHLING.

Western Electric Co., Ltd., London, übert. von: **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Lötmittel*. Das Lötmetall ist als Hohlzylinder ausgebildet, in dessen Innerem ein Flußmittel, wie Harz, u. ein Lösungsm., wie Naphthalin, Anthracen oder β -Naphthol angeordnet sind. (E. P. 222044 vom 21/3. 1924, ausg. 16/10. 1924.) KÜHLING.

General Electric Company, New York, übert. von: **Heinrich Baumhauer**, Charlottenburg, *Harte Werkzeuge*. Man sättigt die Poren eines geformten Carbids mit einem Metall. (A. P. 1512191 vom 27/12. 1922, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

J. H. Mellquist, Stockholm, *Schutzüberzüge*. Schutzüberzüge auf Metallen, Kohle od. dgl. werden erhalten, wenn die zu überziehenden Stoffe als Anoden bei der Elektrolyse alkal. oder ammoniakal. Lsgg. von Blei- oder Mangansalzen von Oxycarbonsäuren, z. B. Weinsäure verwendet werden. Die Elektrolyte werden z. B. durch Erhitzen einer freien Ätzalkali enthaltenden wss. Lsg. von K- oder KNa-Tartarat mit überschüssigem PbO oder Mn₂O₃ erhalten. Die Anoden werden mittels Sandstrahlgebläses oder chem. gereinigt. Der Überzug wird gewaschen u. getrocknet u. zweckmäßig mit Paraffinwachs oder Pyroxylin bedeckt, wodurch er tief schwarze Farbe annimmt. (E. P. 220944 vom 18/8. 1924. Auszug veröff. 22/10. 1924. Prior. 23/8. 1923.) KÜHLING.

A. Wilshaus, Vacha a. d. Werra, übert. von: **Schilling & Co., Ges.**, Philipps-thal a. d. Werra, *Schutzfarben für Metalle*, bestehend aus einer zweckmäßig in der Kolloidmühle bereiteten Mischung von Pb u. PbO in Leinöl. Das PbO wird durch das Leinöl, unter Oxydation des letzteren, zu Metall reduziert. (E. P. 221224 vom 28/8. 1924, Auszug veröff. 29/10. 1924. Prior. 28/8. 1923.) KÜHLING.

Rudolf Bayer, Schaan, Liechtenstein, *Schutz von Metallflächen*. (Schwz. P. 105003 vom 12/4. 1923, ausg. 2/6. 1924. D. Prior. 16/1. 1923. — C. 1924. I. 2740 [E. P. 210055].) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

U. S. Industrial Alcohol Co., Inc., West Virginia, übert. von: **Arthur A. Backhaus**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Herstellung von Äthylchlorid*. Man leitet HCl-Gas u. A.-Dampf über einen derart hoch erhitzten Katalysator, daß das bei der Rk. gebildete W. ausgetrieben wird. — Z. B. wird das HCl-Gas-A.-Dampfgemisch durch über seinen F. erhitztes geschmolzenes ZnCl₂, dann durch ein Gefäß, in dem sich das abgespaltene W. u. ein Teil des nicht in Rk. getretenen A. kondensieren u. abgesaugt werden, geleitet. Aus diesem Gefäß treten das Äthylchlorid, der Rest A. u. HCl in einen mit W. gekühlten Kondensator u. schließlich durch 3 hintereinander geschaltete Waschgefäße. Im ersten befindet sich W. zur Absorption des HCl-Gases, im zweiten 10%ig. wss. NaOH, die den Rest der HCl aufnimmt, u. im dritten H₂SO₄ 66° B_{t.}, zur Befreiung des C₂H₅Cl von dem letzten Rest A. u. zur Trocknung des C₂H₅Cl, das dann beim Austritt aus dem letzten Waschgefäß kondensiert wird. Bei dem C₂H₅Cl in einer Ausbeute von 80—85% des angewandten A. liefernden Verf. wird die B. von A. vermieden. In analoger Weise lassen sich andere ein- u. mehrwertige Alkohole mit beliebigen anorgan. oder organ. Säuren verestern, z. B. mit HNO₃, HNO₂, H₂SO₄, SO₂, Phthalsäureanhydrid, CH₃.CO₂H u. deren Anhydrid. An Stelle von Alkoholen kann man auch deren Äther verwenden, wie Ä., Dipropyläther, Äthylenoxyd u. Propylenoxyd. (A. P. 1509463 vom 4/11. 1921, ausg. 23/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Mallinckrodt Chemical Works, übert. von: **Edward Mallinckrodt, jr.**, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Herstellung von luftfreiem Äther*. Der luftthalige Ä. fließt in eine am Boden durch eine Dampfchlange beheizte Destillierkolonne, aus

deren oberen Ende ein Teil der mit Luft vermischten \bar{A} -Dämpfe in ein Kondensiergefäß geleitet wird. Von hier aus wird ein Teil des von Luft befreiten \bar{A} in die Destillierkolonne zurückgeleitet, während der mit Luft u. anderen flüchtigen Verunreinigungen vermischte Rest aus dem ersten Kondensator in einen zweiten geleitet u. dann in ein Sammelgefäß übergeführt wird. Das so kondensierte Prod. wird als gewöhnlicher Handelsäther verwertet. Die Rückleitung des luftfreien \bar{A} aus dem ersten Kondensator in die Destillierkolonne wird so oft wiederholt, bis sich in dieser nur noch vollständig luftfreier \bar{A} befindet. Der *reine* \bar{A} fließt vom Boden der Kolonne in ein mit einem Gasometer verbundenes Sammelgefäß u. aus diesem in eine geeignete, gegen Luftzutritt abgeschlossene Abfüllvorr. (A. P. 1508563 vom 15/2. 1923, ausg. 16/9. 1924. Can. P. 235165 vom 6/3. 1923, ausg. 23/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Augustin Amédée Louis Joseph Damiens und Marie Charles Joseph Elysée de Loisy, Paris, und Olivier Joseph Gislain Piette, Brüssel, *Herstellung von Diäthylsulfat aus Äthylen*. Man leitet C_2H_4 bei ca. $15-0^\circ$ in 97% ig. H_2SO_4 in Ggw. von Cu_2O oder anderen Cu-Verbb., die mit H_2SO_4 , Cu_2SO_4 bilden, als Katalysatoren (hierzu vgl. auch DAMIENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 585; C. 1923. I. 293.) (F. P. 556175 vom 12/12. 1921, ausg. 13/7. 1923.) SCHOTTL.

Adolphe Jean Baptiste Jouve, Frankreich, *Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen*. Man leitet in ein mit W., metall. Hg u. $FeCl_3$ beschicktes, geschlossenes u. mit Rührwerk versehenes Gefäß unter kräftigem Rühren langsam C_2H_2 ein u. gibt gleichzeitig $FeCl_3$ in kleinen Anteilen solange hinzu, als noch C_2H_2 absorbiert wird. Ein Teil des gebildeten CH_3CHO bleibt in Lsg., während der Rest gasförmig entweicht u. kondensiert wird. Der im Reaktionsgemisch befindliche CH_3CHO wird durch geeignete Mittel entfernt, die Fe-haltige Fl. abdekantiert, der Oxydation unterworfen u. erneut verwendet. Ein Zusatz von H_2SO_4 zu der Reaktionslsg. erleichtert die spätere Abtrennung des CH_3CHO . Das Verf. macht die übliche Regenerierung des Hg entbehrlich, da lediglich das bei der Rk. entstandene $FeCl_2$ zu $FeCl_3$ oxydiert werden muß. (F. P. 552152 vom 14/10. 1921, ausg. 25/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New York, übert. von: Charles O. Young, Pittsburgh, Pennsylvania, *Herstellung von Oxalsäure*. Man läßt im geschlossenen Gefäß durch eine wss. Lsg. von durch Oxydation Oxalsäure liefernden Stoffen, wie Kohlenhydraten oder Glykol, ein gasförmiges Gemisch aus N-Oxyden u. O_3 im Kreislauf strömen u. gibt zur Vervollständigung der Rk. reinen unverd. O_3 hinzu. — Z. B. wird ein kräftiger Strom eines Gemisches aus N_2O_4 u. O_2 durch eine $40-50\%$ ig. auf $60-80^\circ$ erhitze wss. Glykollsg. geleitet; die überschüssigen Gase werden am oberen Ende des Gefäßes gesammelt u. mittels einer Pumpe erneut durch die Lsg. getrieben. Der bei der Rk. absorbierte O_3 wird zeitweise durch neue Mengen des reinen Gases ersetzt, so daß er stets im Überschuß vorhanden ist. Nach 6—7 Stdn. wird die Lsg. abgezogen u. gekühlt, wobei die Oxalsäure auskristallisiert. Nach Filtration wird die nicht oxydiertes Glykol u. gel. Oxalsäure enthaltende Mutterlauge zusammen mit einer neuen Menge Glykollsg. in den Reaktionsturm zurückgegeben u. das Verf. wiederholt. Die neben N-Oxyden, N_2 , Luft u. CO_2 enthaltenden Abgase werden zeitweise durch einen Auslaß des Reaktionsgefäßes abgelassen u. durch eine Alkalilsg. geleitet, in der die wertvollen N-Oxyde als Alkalinitrat oder -nitrit aufgefangen u. so Verluste an ihnen fast ganz vermieden werden. Die Verwendung von Katalysatoren empfiehlt sich nicht, da z. B. kleine Mengen in HNO_3 gel. V_2O_5 die Oxydation des Glykols verzögern. Durch den Zusatz von reinem O_2 werden die bei der Einw. des N_2O_4 auf das Glykol mit entstanden niederen N-Oxyde wieder zu N_2O_4 oxydiert

u. dieses so besser ausgenützt. Die Ausbeuten an Oxalsäure betragen 70—80% der Theorie. (A. P. 1509575 vom 5/4. 1920, ausg. 23/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Blausäure*. (Teilref. nach F. P. 568423 vgl. C. 1924. II. 545.) Gemische von CO u. NH₃, welche auch H₂ oder N₂ enthalten können, oder Dämpfe von *Formamid* oder *ameisensaurem NH₃*, welche aus CO u. NH₃ unter Druck bei Ggw. von W. hergestellt werden, werden über erhitztes, durchscheinendes kleinporiges Al₂O₃ von glasiger Oberfläche geleitet. Dieser Katalysator, der auch Oxyde oder Hydroxyde anderer Metalle, z. B. Th, Zr oder U, enthalten kann, wird durch Füllen von wss. Lsgg. von Aluminiumsalzen, denen gegebenenfalls l. Salze der erwähnten anderen Metalle beigefügt sind, mit NH₃, Waschen, Trocknen u. schnelles Glühen des Nd. gewonnen. Bei Verwendung des Gemisches von CO u. NH₃ wird der Katalysator auf 500 bis 700°, beim Arbeiten mit Formamid u. Ammoniumformiat auf 300° erhitzt. (E. P. 220771 vom 5/7. 1923, ausg. 18/9. 1924.) KÜHLING.

Kenneth Claude Bailey, Irland, *Herstellung von Harnstoff, Thioharnstoff oder deren Substitutionsprodukten*. Ein Gemisch aus CO₂ u. NH₃ durchströmt bei Rotglut ein Quarz- oder Porzellanrohr, in dem sich ein konzentr. gelagertes, von k. W. durchströmtes Glasrohr befindet. Zweckmäßig verwendet man NH₃ im Überschuß u. arbeitet in Ggw. eines W. bindenden Katalysators, wie ThO₂ oder Al₂O₃. Durch die plötzliche Abkühlung der erhitzten Gase wird die Ausbeute an *Harnstoff*, der sich an der k. Glaswand niederschlägt, beträchtlich erhöht (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 175, 279; C. 1922. III. 1289.) — Unter völlig analogen Bedingungen, sowie in Ggw. eines H₂S bindenden Katalysators, wie CdS, erhält man aus CS₂ u. NH₃ *Thioharnstoff*. — Ersetzt man das NH₃ durch *aliphath. oder aromath. Amine*, so lassen sich die entsprechenden *substituierten Harnstoffe u. Thioharnstoffe* gewinnen. (F. P. 554520 vom 27/7. 1922, ausg. 12/6. 1923.) SCHOTTL.

André Weiss, Frankreich, *Herstellung von aromatischen Oxyaldehyden und deren Derivaten*. Phenole oder deren Deriv. werden mit aromath. Nitrosoverbb. in methylalkoh. Lsg. in Ggw. eines Katalysators erhitzt. — Geeignete Nitrosoverbb. sind Nitrosophenole, Nitrosobenzol, p-Nitrosodialkylanilin, Nitrosonaphthole. Z. B. wird zur Hälfte seines Gewichtes mit HCl gesätt. *Methylalkohol* mit *1-Nitroso-2-oxynaphthalin* vermischt u. in Ggw. von CuO als Katalysator zum Sieden erhitzt. Hierauf gibt man langsam *Phenol* hinzu u. läßt 4 Stdn. kochen, verd. die alkoh. Lsg. mit W. u. dest. den überschüssigen CH₃OH mit Wasserdampf ab. Nach dem Erkalten wird der entstandene *p-Oxybenzaldehyd* extrahiert u. durch Dest. im Vakuum sowie Krystallisation aus W. gereinigt. (F. P. 546570 vom 31/1. 1922, ausg. 16/11. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Euphime Levienne, Paris, Frankreich, *Herstellung eines Trichlornaphthalins*. Man erhitzt 1 Mol. Naphthalin mit 3 Mol. Cl₂ unter Druck auf 150—160°. — Das *Trichlornaphthalin*, C₁₀H₇Cl₃, F. 80°, Kp. 277°, sublimierbar, von campherähnlichem Geruch, ll. in Alkoholen, Äthern, fetten Ölen, Aceton u. den üblichen Lösungsmitteln für Campher u. Nitrocellulose, farblos u. durchsichtig, findet als *Campherersatzmittel* bei der Herst. von Celluloid, plast. MM. u. Lacken, ferner als Antisepticum u. Desinfektionsmittel Verwendung. (F. P. 559926 vom 21/3. 1922, ausg. 24/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

H. F. Meyer, *Antike Färbemethoden als Vorstufen der modernen Farbenindustrie*. Angaben über Reinigen, Beizen, Färben u. Abziehen aus dem griech. Altertum lassen eine hohe Entw. der damaligen auf reiner Empirie beruhenden Textilveredlung erkennen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 27. 458—60. 1924. Bonn.) St.

Wilhelm Christ, *Die Bedeutung des Ruths-Speichers für Färbereien*. Vf. berichtet über die günstigen Ergebnisse, die durch Einbau einer Ruths-Speicheranlage in der Textilausrüstungsges. m. b. H. in Krefeld durch die Gutehoffnungshütte A. G. in Oberhausen erzielt worden sind: Verbesserung u. Erhöhung der Produktion, Kohlen- u. Heizflächensparnis, Verminderung des Fremdstrombezuges. (Die Wärme 47. 548—50. 562—66. 1924.)

NEIDHARDT.

Paul Ruggli und Albert Fischli, *Über den Einfluß der Teilchengröße von Farbstoffen auf den Färbevorgang*. (IV. Mitteilung über Färbevorgänge.) (III. vgl. Helv. chim. Acta 7. 514; C. 1924. II. 244.) Um die Teilchengröße verschiedener Farbstoffe miteinander zu vergleichen, wurden die Diffusionsgeschwindigkeiten nachgenannter Farbstoffe in 4%ig. Gelatinesg. bestimmt: Farbstoffe aus; 1. Anilin + Schöffersalz, 2. Sulfanilsäure + β -Naphthol, 3. Anilin + R-Salz, 4. Anilin + G-Salz, 5. Sulfanilsäure + Schöffersalz, 6. Anilin + Naphtholtrisulfosäure, 7. Sulfanilsäure + R-Salz, 8. Sulfanilsäure + G-Salz, 9. Sulfanilsäure + Naphtholtrisulfosäure, 10. Krystollviolett; von substantiven Farbstoffen wurden untersucht: 11. Erika B, 12. Chrysophenin G, 13. Diaminreinblau, 14. Diaminschwarz RO, 15. Benzopurpurin 4B, 16. Beilzoazurin G. Ergebnisse nach 12, 36, 60 u. 84 Stdn. vgl. Tabelle im Original; es ergibt sich aus dieser Tabelle ein deutlicher Unterschied zwischen den schnell diffundierenden Farbstoffen 1—10 (innerhalb 84 Stdn. 23—31 mm) u. den langsam diffundierenden substantiven Farbstoffen (innerhalb derselben Zeit 0—10 mm). Eine Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit vom Sulfonierungsgrad der Verbb. 1—9 hat sich nicht feststellen lassen; von den Farbstoffen 11—16 diffundiert 11 am schnellsten. — Folgende violettblaue Halbwollfarbstoffe, die in neutralem Bad Baumwolle mehr blau, Wolle mehr korintherot färben, wurden bzgl. der Änderung der Nuancen der Flotten, der gebrauchten Flotten u. der Ausfärbungen auf Wolle oder Baumwolle (in letzterem Falle auch mit Zusatz von A.) untersucht: 17. Diaminblau 3 R, 18. Benzoazurin G, 19. Azoblau, 20. Benzoblau 4 R, 21. Diaminschwarz R O, 22. Direktgrau R. Ergebnisse tabellar. im Original. Temperaturerhöhung verschiebt in der Regel die Nuance der Flotte nach rot; nur 17. wird mehr blau bis 60°, die Blaufärbung geht bei weiterer Erhöhung der Temp. wieder etwas zurück. Ein Vergleich der Baumwoll- mit der Wollfärbung zeigte, daß Wolle durchweg röter als Baumwolle gefärbt wird. Vergleicht man die Baumwollausfärbung mit der nach der Färbung zurückbleibenden Flotte, so ergibt sich (mit Ausnahme von 19.), daß erstere mehr blau, letztere rötlicher ist. Derselbe Vergleich mit Wolle angestellt, ergibt, daß bei 17., 18. u. 21. wie erwartet die Farbe der Wolle röter als die der gebrauchten Flotte ist, bei 19. war das Ergebnis zweifelhaft, bei 20. zeigte sich entgegengesetztes Verh. — Zusatz von A. färbt die ursprüngliche Flotte röter, nur 20. wurde kaum verändert. Zusatz von Essigsäure verschiebt die Farbe der Flotte (wenn überhaupt) gegen blau, von Alkali gegen rot; 20. wurde durch beide Mittel blauer. Eine k. Lsg. von 19. ist blauer als eine heiße; durch Filtrieren erhält man ein rötliches Filtrat u. einen blauen Rückstand, der beim Auskochen mit dest. W. eine violette Lsg. mit blauem Schaum gibt; bei fortgesetztem Kochen entstehen immer bläustichigere Filtrate, es bleibt ein blauer Rückstand. Die größten Teile dieses Farbstoffs überschreiten anscheinend die zum Färben erforderliche Teilchengröße. Die Verss. mit den Farbstoffen 18.—22. bestätigen die von HALLER u. RUSSINA (Kolloid-Ztschr. 30. 249; C. 1922. IV. 550) vertretene Anschauung, daß in diesen Farbstofflsgg. verschieden große Teilchen existieren. (Helv. chim. Acta 7. 1013—18. 1924. Basel, Anst. f. organ. Ch.)

HABERLAND.

Johannes Pfleger, *Superoxydbleiche der Baumwolle*. (Vgl. S. 167.) Das Verf. des D. R. P. 284761 der Deutschen Gold u. Silber-Scheideanstalt vormals Roessler (C. 1915. II. 210) war das erste gute O₂-Bleichverf. für Rohbaum-

wolle. Es arbeitet mit angemessener Flottenlänge, angemessener Temp., angemessener Konz. unter Zusatz eines stabilisierend wirkenden Mittels. (Melliands Textilber. 5. 729—30. 1924.)
SÜVERN.

A. Tigerstedt, *Alizarinrot- und -rosa auf nicht geöltem Stoff*. Setzt man zu der Druckfarbe ein Prod., welches man durch Versetzen von Ricinusölsulfosäure mit Formaldehyd oder durch Einw. von Formaldehyd auf Ricinusöl u. nachträgliches Sulfieren erhalten hat, so erzielt man dasselbe wie auf geöltem Stoff. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 555. 1924.)
SÜVERN.

N. F. Budgen, *Cadmiumverbindungen in der Industrie. Verwendung in Anstrichen, Farben und Emaillen*. Die Herst. der verschiedenen Cd-Sulfide, ihre Verfassungen u. Prüfung, u. ihre Anwendung in Anstrichen, Farben, in Zeugdruck, zum Färben von Kautschuk u. in der Keramik ist beschrieben. Weitere Angaben beziehen sich auf Cd-Zn-Ba-Pigmente sowie Cd-Lithoponc. (Chem. Trade Journ. 75. 641—43. 1924.)
SÜVERN.

Ch. Coffignier, *Die Antimonweißfarben*. Die Herst. der Antimonweißfarben u. ihre Eigenschaften werden besprochen. Die Farben haben, wenn sie auch nicht die hervorragenden Eigenschaften der Titanweiß zeigen, doch eine gute Deckkraft, eignen sich für Außenanstriche u. sind weniger empfindlich gegen H₂S u. weniger giftig als Pb-Farben. Zur Behebung einiger Mängel ist es unerlässlich, dem Antimonweiß 20—30% Zinkweiß zuzusetzen, die Mischung trocknet besser, verarbeitet sich leichter u. gibt einen härteren Überzug. (Rev. de chimie ind. 33. 262—65. 1924.)
SÜVERN.

Gerh. Bogner, *Zur Kenntnis der Cadmiumfarben*. Angaben über das mkr. Bild, Herst., chem. Unters. u. Malsigenschaften. (Farbe u. Lack 1924. 480—81. 1924.)
SÜVERN.

P. H. Walker und **E. F. Hickson**, *Einige Beobachtungen über Aluminiumfarben*. Eine Al-Farbe mit 25—30% Al-Pulver in gekochtem Leinöl oder einem Gemisch aus diesem u. spar-Firniss (?) gibt einen haltbaren Außenanstrich, wenn 3 Anstriche aufgebracht werden. 2 Anstriche sind gut auf Metall, 1 Anstrich ist nicht zu empfehlen. 15% Al wirken nicht so gut, gekochtes Leinöl ist besser als Mischungen. Al-Farben in verschlossenen Behältern können Gase entwickeln u. die Gefäße zersprengen. Bei senkrechten Anstrichen ist zu beachten, daß kein Abfließen eintritt. Einzelheiten über verschiedene Anwendungsweisen. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 693—96. 1914.)
SÜVERN.

Charles Raczkowski, *Indanthrenblau*. Verss., beim Drucken großer Fonds mit Indanthrenblau die teure Weinsäure, die unegale Färbungen gibt, zu ersetzen, ergaben, daß *Glucose* vollkommen gleichmäßige Färbungen zu liefern imstande ist. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 553—54. 1924.)
SÜVERN.

Ch. Coffignier, *Das Dickwerden der Lackfarben*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 898; C. 1924. II. 1980.) Aus mitgeteilten Verss. wird geschlossen, daß die Natur der Acidität von Firnissen von Wichtigkeit ist. Ein verhältnismäßig schwach saurer Firnis kann schneller zur Verdickung führen als ein anderer Firnis mit höherer Acidität. Nur die Verwendung fast neutraler Firnisse aus veresterten Harzen oder die Vermeidung von Pigmenten mit bas. Bestandteilen ermöglicht es, zu nicht dickwerdenden Farben zu gelangen. Mit RAGG (Farben-Ztg. 29. 24. 9. 1923) wird angenommen, daß bei einem mageren Firnis mit nicht neutralisiertem Kolophonium das Dickwerden durch B. von Pb-Abietinat erklärt werden kann. Diese Erklärung ist aber nicht am Platz bei Firnissen aus neutralisiertem Kolophonium oder mit viel Öl, auch nicht bei Bleiweißfarben mit geschmolzenem Mn-Resinat als Trockenmittel. (Rev. gén. des Colloids 2. 201—4. 1924.)
SÜVERN.

Oswald Preißer, *Rationelle Fabrikation schwarzer Druckfarben*. (Vgl. Farben-Ztg. 29. 1841; C. 1924. II. 2702.) Angaben über Reibmaschinen für Rotationsfarben, Selbstkonstruktion einer Etagenmaschine, die Stabilisierung der schwarzen Druckfirnisse, das Abstimmen schwarzer Druckfarbenkonsistenzen, das Abstimmen der Spezialfarben u. verschiedene Anreibungsmethoden für Illustrationsfarben. (Farben-Ztg. 30. 453—55. 1924.) SÜVERN.

Hans Klatte, *Neuerungen im Rostschutz*. Nach Betrachtungen über die beim Rosten sich abspielenden Vorgänge werden die gegen Rost vorgeschlagenen Anstrichmittel, hauptsächlich nach der Patentliteratur u. die Rostentfernungsmittel besprochen. (Farbe u. Lack 1924. 431—32. 455.) SÜVERN.

Carl Ernest Julius Goedecke, Manchester, übert. von: **Wilhelm Eberlein**, Kochel, Oberbayern, *Silicate*. Man behandelt bas. Farbstoffe mit Al-Silicaten, die entfärbende oder basenaustauschende Eigenschaften besitzen u. einer Menge W., die nicht hinreicht, den Farbstoff zu lösen. Die Mischung wird erhitzt. (Can. P. 238611 vom 14/8. 1923, ausg. 11/3. 1924.) KAUSCH.

New Jersey Zinc Company, New York, *Herstellung von Farbstoffen aus bleihaltigen Zinkerzen*. (D. R. P. 404624 Kl. 22f vom 21/7. 1920, ausg. 21/10. 1924. A. Prior. 26/10. 1917. — C. 1922. IV. 713.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen, *Farben*. Die nach dem Verf. des E. P. 189132 (C. 1923. II. 729) gewonnene hochdisperse Bleiglätte wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Ruß oder einem anderen Farbstoff, mit einem Bindemittel, wie Öl oder Lack, vermischt. (E. P. 220316 vom 6/8. 1924. Auszug veröff. 8/10. 1924. Prior. 9/8. 1923.) KÜHLING.

Nevil Monroe Hopkins, New York, *Feuerbeständiger Anstrich* bestehend aus W., Rohöl u. Na₂SiO₃, u. mehr als 25% fein verteiltem Asbest, Lithopone, Kreide u. Kaolin. (Can. P. 237347 vom 8/6. 1923, ausg. 29/1. 1924.) KAUSCH.

Nevil Monroe Hopkins, New York, *Feuer- und wetterbeständiger Anstrich* bestehend aus einem wasserfesten Häutchen mit Farbstoff u. mehr denn 60% fein verteilten Borax. (Can. P. 237355 vom 8/1. 1923, ausg. 29/1. 1924.) KAUSCH.

Samuel Allan Armstrong, Detroit, Mich., übert. von: **Edward R. Stowell**, Portland, Ind., *Isolier- und Schutzanstrich* erhalten durch Behandeln von SiC₂ mit einer Lsg. von NaOH u. Mischen mit Na₂SiO₃. (Can. P. 237511 vom 5/12. 1921, ausg. 29/1. 1924.) KAUSCH.

Oscar Brandenberger, Zürich, *Anstrichmittel*. (Oe. P. 97401 vom 13/5. 1922, ausg. 10/7. 1924. Schwz. Prior. 14/5. 1921. — C. 1922. IV. 552 [E. P. 179961].) KAUSCH.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

F. M. Beegle, *Herstellung von Estergummi auf kaufmännischer Grundlage*. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 16. 953; C. 1924. II. 2704.) Estergummi wird hergestellt durch Kondensation von 600 Teilen Harz, 75 Teilen Glycerin u. ca. 40 Teilen Holzöl. Nach Verss. des Vfs. ist es nicht nötig in geschlossenen App. zu arbeiten, wenn man beim Erhitzen unter 375° F. bleibt. Al-Kessel sind wirksamer als Cu-Kessel. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1075—76. 1924. Cleveland [Oh.]) GRIMME.

A. Tschirch, *Die Schellackfabrikation in Britisch-Indien*. Einzelheiten über den Hand-, den Maschinen- u. den Alkoholprozeß. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 717 bis 719. 1924.) SÜVERN.

Henry A. Gardner, *Erscheinungen an Farben und Firnissen, welche auf kolloidalen Wirkungen beruhen*. Angaben über die netzende Wrkg. von Binde- u. Verdünnungsmitteln auf Pigmente, Mahlen der Farbpasten, Ölaufnahme der Pigmente während des Mahlens, Textur der Pigmente, Verteilung u. Farbkraft von

Pigmentpulvern, selektive Adsorption in Farben, Adsorption von Pigment an Pigment, Plastizität u. Deckkraft von Farben, Kautschuklsgg., elektr. Ladungen der Farbkörperchen, Capillarität u. Oberflächenspannung, physikal. Beständigkeit der Farben, Gelatinierung infolge Adsorption, Körnigwerden von Farben, Brownische Bewegung, Emulsionen, Dispersionsgrad von Gummen in Firnissen, Deckkraft von Firnissen, Polymerisationserscheinungen, Veränderung der Viscosität von Firnissen, bleichende Wrkg. von W. auf Firnishäute, Einw. der Textur des CaO bei seiner Verwendung zur Herst. bestimmter Firnisse, Rolle der Fettsäuren in Farben, Erscheinungen an Farben u. Firnissen, welche auf gegenseitigen Wrkgg. der verschiedenen Bestandteile beruhen. (Rev. gén. des Colloids 2. 228—34. 1924.)

SÜVERN.

Richard Hueter, *Hydroterpin, ein neues Lösungsmittel für die Lack- und Farbenindustrie*. Das von der Continentalen Terpenting-Ges. m. b. H., Wien I, Zweigg. der J. D. RIEDEL Akt.-Ges. in den Handel gebrachte Hydroterpin besteht im wesentlichen aus terpenartigen KW-stoffen u. ist frei von arom. u. aliph. Bestandteilen. Eigenschaften, Anwendungsweise u. Verh. werden geschildert. Hydroterpin ist ein hochwertiges Lösungsm. für die Lack- u. Farbenindustrie u. kann als Ersatz für amerikan. u. französ. Terpentinöl empfohlen werden. (Farben-Ztg. 30. 348—49. 1924.)

SÜVERN.

—, *Einige Lehren aus der Praxis des Trocknens der Ölfarben und Lacke*. Angaben über Kochen von Leinöl, Trockenmittel, Wrkg. der Pigmente, Harzfirnisse, Lagern von Firnissen, Trocknen der Magerlacke, Wrkg. der Hartharze. (Farbe u. Lack 1924. 454. 468.)

SÜVERN.

A. Samtleben, *Beitrag zur Trockendauer von Standöl*. Verss. die Trockendauer durch Verwendung der leinölsauren Salze zweier katalyt. wirkender Metalle herabzusetzen, ergaben, daß Standöl gleich den Lacken in 2 Phasen aufdrocknet, erst erhärtet es oberflächlich u. dann trocknet es durch. Eine Verstärkung der Trockenwrkg. des Co war durch Zusatz von Mn oder Pb nicht zu beobachten. Co übt die stärkste Trockenwrkg. aus, nur eine Kombination mit Pb kommt ihm nahe. (Farben-Ztg. 30. 400. 1924. Loitsch b. Weida.)

SÜVERN.

J. Cuénot, *Ein Ersatz für Terpentinöl, Dipterocarpusöl*. Angaben über Gewinnung u. Eigenschaften des indochines. Holzöls. Das Öl eignet sich allein oder im Gemisch mit Terpentinöl zur Herst. von Firnis. Es verharzt leicht u. gibt dem Firnis einen besonderen Glanz. Besonders für billige Firnisse ist es brauchbar. Durch seine geringe Entflammbarkeit eignet es sich für Arbeiten in der Wärme, ferner kann es für Sikkative, für die Kautschukindustrie u. enkaust. Wachsmalerei verwendet werden. (Rev. chimie ind. 33. 259—62. 1924.)

SÜVERN.

Würth, *Das Zentrifugieren der Lacke*. Nach Besprechung der Zentrifugen von HEINE, der De Laval Separator Company, von DÜRKOPP, RUDOLF VOGEL, KRUPP, der Zentrifugal Separators Ltd., der Superzentrifuge von E. VEITH u. des Viecken Centrifugal Separators bezeichnet Vf. die App. als verhältnismäßig einfach gebaut, leicht zu reinigen u. zu handhaben u. hebt hervor, daß sie wenig Platz u. Kraft gebrauchen. Es ist wahrscheinlich, daß sie die Filtrierapp. verdrängen werden. (Farben-Ztg. 30. 289—91. 1924.)

SÜVERN.

Manfred Ragg, *Teerlacke als Unterwasserfarben*. Teerlacke schützen weder gegen Rost noch gegen Anwuchs, sie sind nicht licht- u. wetterbeständig, außerdem verhindert ihre schwarze Farbe trotz der Billigkeit ihre allgemeine Anwendbarkeit. (Farben-Ztg. 30. 186. 1924.)

SÜVERN.

Dhanpat Rai, übert. von: **Vaikunth P. Mehta**, New York, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. Annähernd molekulare Mengen von Phenol u. CH₂O werden in Ggw. von KOH u. NH₃ unter Zusatz von

1—10% Glycerin unter stark vermindertem Druck zunächst bis zur B. einer öligen Fl. erhitzt, diese dann in Formen gegossen u. weiter unter stark vermindertem Druck bis zur B. eines festen Prod. erhitzt, worauf schließlich die Härtung bei höheren Temp. erfolgt. — Setzt man zu dem Reaktionsgemisch 2—10% Glycerin, so werden helle u. transparente Harze erhalten; mehr als 10% Glycerin geben ein hygroskop. Prod. Durch die Anwendung des Vakuums bei der Kondensation u. den Glycerinzusatz wird eine vollständige Entfernung des W. erzielt. Die in konz. H₂SO₄ klar l., in A. wl. Harze sind besonders lichtbeständig. (A. P. 1483368 vom 12/6. 1923, ausg. 12/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

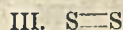
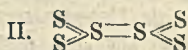
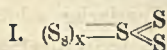
Henry A. Gardner, Washington, District of Columbia, *Farbenbindemittel, Firnisse und plastische Massen*. Die durch Chlorieren von Mineralölen u. darauffolgende Abspaltung von HCl erhaltlichen ungesätt. Öle werden mit chines. Holzöl vermisch, durch diesen Zusatz wird die Polymerisation des Holzöls beschleunigt, die Polymerisation kann auch in Ggw. von Verdünnungsmitteln vorgenommen werden; die Lsg. des Gemisches der ungesätt. Öle mit Holzöl in flüchtigen Ölen kann als Farbenbindemittel oder Lack verwendet werden. Die Polymerisation bei gewöhnlicher Temp. wird durch Schwefelchlorid beschleunigt, das Prod. kann als Kautschukersatz, Linoleum usw. verwendet werden. (A. P. 1463883 vom 14/6. 1920, ausg. 7/8. 1923.) FRANZ.

J. R. Köhler, Stockholm, Schweden, *Lacke*. Man löst ein Gemisch von oxydierten amorphen Harzsäuren mit Celluloseester, Celluloid usw. in A., CH₃OH, Aceton usw. (Schwed. P. 53760 vom 30/1. 1920, ausg. 14/2. 1923.) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

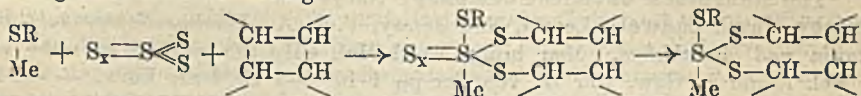
R. O. Bishop und V. R. Greenstreet, *Dichlorhydrochinon als ein Präventivmittel gegen die Fleckenkrankheit des Kautschuks*. 35 cem einer 4%ig. Lsg. von Dichlorhydrochinon zu 0,75 gal Milchsaft mit 15% Kautschuk genügen die Fleckenkrankheit zu verhüten, wenn die Lsg. dem Milchsaft direkt zugesetzt wird. Bei bloßer Durchweichung des Kautschuks mit der Lsg. wird Schimmelbildung nicht in dem gleichen Maße verhindert. Die angegebene Menge hindert nicht die n. Reifung des Kautschuks. (Malagan Agr. Jour. 11. 129—31. 1923; Exp. Stat. Rev. 50. 452.) BERJU.

H. Feuchter, *Beiträge zur Kenntnis des Vulkanisationsproblems*. II. *Die Vulkanisation des Kautschuks und die Alterung seiner Vulkanisate als Gelreaktionen*. (I. vgl. Kolloidchem. Beihefte 19. 47; C. 1924. I. 2207.) Da die Beschleuniger rkk. zumeist eine Rk. von Metalloxyden oder bas. Stoffen mit Säurebestandteilen natürlicher oder künstlicher Beschleuniger in sich schließen, ist die *Vulkanisationsbeschleunigung* vornehmlich durch die B. von Salzen zu erklären, die Vulkanisation ist als ein gewisser Krystallisationsvorgang aufzufassen, als B. von Gallerten durch die Phasentrkk. der Beschleuniger. Die Reaktionsfähigkeit des S ist durch seine mol. Form bedingt. Das gewöhnliche S₈-Mol. erreicht beim Erhitzen bei 250° sein Polymerisationsmaximum, darüber hinaus erhitzt, erfolgt Dissoziation des polymeren S unter B. von Schwefelthiozoniden (I.), bei 500° Dithiozon (II.), bei 1000° Disulfid (III.).



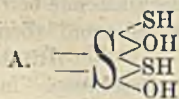
Während S erst bei höherer Temp. ein reaktionsfähiges Thiozon S_x-S₃ bildet, ergibt z. B. NaS viel leichter das entsprechende Na-Thiozonat, Na₂S·S₃. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß die Beschleuniger bezw. ihre akt. Strukturbestandteile mit S in ähnlicher Weise reagieren u. durch Vermittlung des S-Thiozons mit Polypren in Verbund treten. Die Vulkanisationsrk. erscheint danach als die durch chem. Valenzkräfte verursachte Verb. der kolloiden Phase des Polyprens mit der

krystalloiden festen Phase des Beschleunigersystems durch Vermittlung von thiozioniertem S. Als erste Rk.-Komponente nimmt Vf. die B. von Beschleunigerthiozoniden an. Das Polypren wird als großer geschlossener Ring aufgefaßt, dessen einzelne Glieder die 8-er Ringe des Octans darstellen, die durch gegenüberliegende Brückenbindungen je doppelt miteinander verbunden sind; gegen die Theorie der Isomerisation des Kautschuks (Wechsel der Mol.-Größe des Polyprens durch Valenzbindungswechsel) spricht die kolloidchem. Auffassung der Desaggregationsvorgänge des Kautschuks. Dieses Polypren wird als mol.-disperse Form des Kautschuk-KW-Stoffs angesehen. Die Addition der Beschleunigerthiozonide erfolgt unter Lösung einer Brückenbindung.



Die Bindung des S erfolgt in zwei verschiedenen Formen, zuerst als $\text{S}_x = \text{S}_2$, der erst dann weiter abgebaut wird, wenn der freie S verbraucht ist, d. h. bei der Vulkanisationsumkehr. Die Vulkanisate mit dem 6-wertigen mittelständigen S-Atom sind beständiger als die Totalvulkanisate mit dem ungesätt. 4-wertigen S-Atom.

Das Beschleunigungssystem besteht aus der Beschleunigungsbasis (saure Funktion) u. dem Aktivator (Oxyd oder Base). Die Dithiocarbamate, Dithiocarbonate, Xanthate, Mercaptide, Mercaptobenzothiazole u. Thiurame, die mit ZnO als Aktivator die Mercaptide für die Vulkanisationsrk. bilden, enthalten die wirksame Gruppe $\equiv \text{C}-\text{S}-$; Glycerin, Phenol, Acetaldehydammoniak, Hexamethylentetramin, Säureamide u. Harzsäuren enthalten (bezw. bilden) die wirksamen Gruppen $\equiv \text{COH}$ oder $\text{C}=\text{O}$, als Aktivatoren kommen hier in Betracht: Alkalihydroxyde, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NH_3 u. dessen Derivv., PbO. Die natürlichen Vulkanisationsbeschleuniger des Kautschuks gehören meist unter die letzte Klasse. — Die Einw. des PbO verläuft in zwei Phasen, 1. Salzbildung aus PbO u. den Kautschukharzsäuren, 2. Lsg. der bereits eingeleiteten Salzbildung. Diese diskontinuierliche Rk. [Gegensatz zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$] ist auf die Rk. von PbO mit S, B. von unl. PbS u. Freiwerden von O zurückzuführen; daneben tritt eine vergrößerte Elastizität u. beträchtliche Vulkanisationsumkehr in Erscheinung. — Die Anwendung mehrerer Aktivatoren führt zu der potenzierten Aktivierung, die auf die



B. von Orthothiozonaten (A) zurückzuführen ist, die durch die Atombeschwerung labil u. daher außerordentlich reaktionsfähig sind. — Die Hauptursache der chem. Alterungen ist atmosphär. Einww. zuzuschreiben. Die Alterungsveränderungen der elast. Eigenschaften durch progressive Vulkanisation sind divergente Erscheinungen, die in Beziehung stehen zur Vulkanisationsumkehr durch progressive Vulkanisation. Beide Erscheinungen sind auf qualitativ differenzierte Zustände der S-Bindung zurückzuführen, auf das Verh. der Polysulfide, die durch progressive Bindung von freiem S einen polymeren Abbau des gebundenen S erfahren. — Zum Schluß gibt Vf. noch eine Theorie der elast. Kräfte der S-Vulkanisate als Netzkrystallisation gebildender Systeme. (Kolloidchem. Beihefte 20. 78—137. 1924. Barmen-Lichtenplatz.)

ZANDER.

A. J. Uitée, *Kautschukfreie Milchsäfte*. Die übliche indirekte Best. von Kautschuk (100-W.-Eiweiß-Asche-Harz) ist ungenau u. bei Kautschuk $< 1\%$ völlig unbrauchbar. Besser kochte Vf. Trockenrückstand oder Koagulum mit A. erschöpfend aus, zog mit Bzl. den Kautschuk aus u. fällt mit A. Kein Nd. beweist Abwesenheit von Kautschuk u. Guttapercha. — Im *Milchsafte von Antiaris toxicaria Lesch.* wurde so entgegen Angaben von WIESNER 0,55% Kautschuk nachgewiesen. Eine Angabe von LENZ, daß Milchsafte von *Euphorbia gregaria Marloth* kautschukfrei

sei, ist ungenügend bewiesen. Milchsaft von *Artocarpus integra* Merr. lieferte entgegen anderen Angaben 0,94% Nd. mit A. Als frei von Kautschuk oder Gutta-percha fand Vf. den typ. Milchsaft von *Broussonetia papyrifera* Vent, Rk. sauer D.²³ 1,0475, Zus. des Trockenrückstandes (36,55%): Asche 1,83%, Eiweiß 28,06%, den von *Artocarpus elastica* Reinw., der mit W. geknetet steinharte M., mit Schmutz 4,30%, W. 1,07%, Eiweiß = 0,27%, liefert, u. den gerbstoffreichen Milchsaft von *Jatropha Curcas* L. (Bulletin du Jardin Botanique de Buitenzorg [3] 6. 264—68. 1924. Malang.-Sep.)

GROSZFELD.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: Sidney Marsh Cadwell, Leonia, New Jersey, V. St. A., Kondensationsprodukt aus Anilin und Acetaldehyd. Man bringt ca. 1 Mol. CH₃CHO auf etwas mehr als 2 Mol. Anilin in Ggw. von W. von der p_H 1·10⁻²—1·10⁻⁹ zur Einw. — Z. B. werden Na-Acetat u. Eg. in W. gel., in die Lsg. bei ca. 21° CH₃CHO eingeleitet u. unter kräftigem Rühren während 2 Stdn. zu der Lsg. Anilin gegeben, wobei die Temp. nicht über 40—50° steigen soll. Man rührt bei dieser Temp. weitere 3 Stdn., läßt über Nacht stehen, saugt die überstehende Fl. ab u. dest. das Reaktionsprod. im Vakuum bei 140° ab. Es findet als Vulkanisationsbeschleuniger bei der Herst. von Kautschuk Verwendung. An Stelle von Eg. u. Na-Acetat kann man zwecks Regelung der p_H der wss. Lsg. andere Stoffe, wie HCl oder Na-Borat, verwenden. (E. P. 216478 vom 31/7. 1923, ausg. 16/7. 1924. A. Prior. 26/5. 1923.) SCHOTTL.

Pfennig-Schuhmacher-Werke G. m. b. H., Barmen, Herstellung von Hornmehl, dad. gek., daß das Horn auf nassem Wege geschliffen wird. — Man erhält in einem Arbeitsgang bei geringem Kraftaufwand ein sehr feines Prod. von gleichmäßiger Korngröße. (D. B. P. 394141 Kl. 39a vom 28/2. 1922, ausg. 14/11. 1924.)

FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Hermann Guthertz, Neuheiten im Zuckersfabriksbetriebe. Zusammenfassende Besprechung bei Gelegenheit eines Vortrages. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 49. 38—40. 47—48. 54—56. 63—64. 70—72. 1924. Selyper Zuckersfabr.) RÜHLE.

Rollwagen, Die Dampfturbine in der Zuckersfabrik, ihr Vergleich mit der Kolbenmaschine und Erfahrungen mit dem elektrischen Betriebe. Zusammenfassende betriebstechn. Erörterung bei Gelegenheit eines Vortrages an Hand von Skizzen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 1223—26. 1924. M.-Gladbach.) RÜHLE.

Ivar Fogelberg, Etwas über Zuckerschnitzel und Schnitzeltrocknung. In der Zuckersfabrik GENEVAD, die nach dem Steffenschen Brühverf. arbeitet, gelingt es jetzt, Zuckerschnitzel mit nur etwa 20% Zuckergehalt zu gewinnen, entsprechend 1,6—1,8^{3/10} des Polarisationszuckers der Rübe bei einer Ausbeute an Schnitzeln von 8—9%. Die Trocknung der Schnitzel gelingt mit gegen früher um etwa die Hälfte geringerem Kohlenverbrauche in einer neuzeitlichen Trockenanlage der Firma Imperial in Meißen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 1226—27. 1924. Genevad.) RÜHLE.

A. Linsbauer und Jar. Fišer, Studium über die Saftverfärbung in den verschiedenen Systemen von Verdampfanlagen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Unters. der Vf. sind: Die Farbkonz. des Dicksaftes ist vorwiegend von der des Dünnsaftes abhängig. Als Ursache der Verfärbung bei gut kreisenden Säften sind in erster Linie die organ. Nichtzuckerstoffe anzusehen, vermutlich organ. N-Substanzen, die den sogenannten schädlichen N enthalten. Die Verfärbung des eingedampften Saftes wächst proportional mit der Eindickung der Säfte nur in stehender einfacher Verdampfanlage. In den übrigen kombinierten Verdampfsystemen nimmt die Verfärbung zwar auch mit der Saftkonz. zu, aber ohne eine bestimmte Regel, da hier eine ganze Reihe von Einw. rein techn. Art in Betracht kommen, die

Vf. näher erörtern. Durch die Unterss. der Vf. wurde festgestellt, daß die durchschnittliche Erhöhung der Farbe gegenüber dem Dünnsafte bei der Druckverdampfung 59% beträgt, während sie in den unter Luftleere arbeitenden Anlagen bis über 90% unter sonst gleichen Bedingungen der techn. Arbeit ausmacht. (Listy Cukrovarnické 42. 337; Ztschr. f. Zuckerind. d. tschoslovak. Rep. 49. 25—29. 33—38. 41—47. 49—54. 57—63. 65—70. 1924.) RÜHLE.

Erich K. O. Schmidt, A) *Versuche über die Anwendung des Invertins*. B) *Mehrmalige Anwendung derselben Invertinmenge*. Die bereits in einem kurzen Bericht mitgeteilte Arbeit (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1923. 440; C. 1924. I. 1719) wird ausführlich unter Angabe der Versuchsergebnisse besprochen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1924. 727—86. 1924. Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Charles Sunder, *Die Hydrolyse der Stärke durch Wasserstoffsuperoxyd*. Ein für die Appretur geeigneteres Stärkepräparat als es durch längeres Kochen mit W. erhalten werden kann wird erzielt, wenn man die Stärke mit H₂O₂ behandelt. Herst. u. Anwendung des Präparates ist beschrieben. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 558—61. 1924.) SÜVERN.

P. Nottin, *Bestimmung von Maltose in Gegenwart anderer reduzierender Zucker durch Benutzung der Barfoedschen Lösung*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 321 bis 323. 1924. — C. 1924. II. 1861.) BEHRLE.

De Laval Separator Company, New York, übert. von: **Cyrus Howard Hapgood**, Nutley, N. J., *Reinigen von Zuckerröhrsaft*. Man unterwirft den Saft zusammen mit einer Lsg. von Paraffin in CCl₄ einem Schleuderprozeß, wobei das Mengenverhältnis dieser beiden Stoffe so gewählt wird, daß die D. der Lsg. größer ist als die des Saftes. (A. P. 1509355 vom 7/5. 1921, ausg. 23/9. 1924.) OELKER.

John James Hood, London, **John Clark**, Essex, und **Percy George Clark**, London, *Reinigung von Rohzuckersäften und Zuckerlösungen*. Die Säfte bzw. Lsgg. werden durch ein, gebranntes Magnesit u. ein kohlenstoffhaltiges Material enthaltendes Filter geleitet. — Wenn das Filtermaterial seine Wirksamkeit verloren hat, wird es unter Ausschluß von Luft ausgeglüht u. dann von neuem benutzt. (A. P. 1511472 vom 4/11. 1919, ausg. 14/10. 1924.) OELKER.

Kowalski Syndikat, Berlin, *Reinigung von Abläufen der Zuckerfabrikation* mittels Kalk, Baryt u. dgl. u. SO₂ gemäß dem Pat. 363559, dad. gek., daß die mit Kalk, Baryt u. dgl. geschiedenen Abläufe mit SO₂ bis zu einer ausgesprochenen Säurigkeit, deren Höhe von der Reinheit des Ablaufes abhängt, geschwefelt u. darauf filtriert u. auf Füllmasse verkocht werden. — Es wird eine beträchtliche Mehrausbeute an Zucker erzielt. (D. R. P. 405570 Kl. 89c vom 30/3. 1920, ausg. 3/11. 1924. Zus. zu D. P. R. 363559; C. 1923. II. 484 [Reinzucker-Ges. f. Patentverwertung m. b. H.].) OELKER.

George Washington, Brooklyn, N. Y., *Zuckerhaltiges Präparat*. Zur Herst. eines II. Pulvers aus Zucker u. einem I. geschmackgebenden Stoff, z. B. Citronensaft, vermischt man die Lsgg. beider Stoffe, dampft das Gemisch ein u. trocknet den Rückstand unter niedrigem Druck u. bei einer Temp., welche unter dem F. der Stoffe liegt u. keine geschmackverändernde Wrkg. auf den Citronensaft ausübt. Es entsteht hierbei eine trockne schaumartige M., welche beim Zerkleinern ein aus amorphen, glasigen Blättchen bestehendes Pulver ergibt. (A. P. 1512731 vom 7/6. 1918, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

Corn Products Refining Company, New York, übert. von: **William B. Newkirk**, Riverside, Illinois, *Traubenzucker in Krystallform*. Eine durch Inversion von Stärke (Maisstärke) erhaltene Dextrosolsg. wird bis zu einer D. von etwa 40° B \acute{e} eingedampft u. dann in einem besonderen, mit Kühlmantel u. Rührwerk versehenen Behälter nach Zusatz fertiger Traubenzuckerkrystalle zur Krystallisation gebracht.

Die abgeschiedene Krystallmasse wird durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt u. mit W. gewaschen. — Es werden einheitliche Krystalle von n. krystallin. Form erhalten. (A. P. 1508569 vom 16/11. 1922, ausg. 16/9. 1924.) OELK.

General Laboratories, Madison, übert. von: **Harley F. Wilson** und **William A. Hadfield**, Madison, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von sterilem Bienenfutter*. Man vermischt eine Kohlenhydratlsg. mit mindestens 2% einer Lsg., welche 3% NaOCl u. 8—9% Na₂CO₃ enthält. (A. P. 1511856 vom 24/11. 1922, ausg. 14/10. 1924.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Jacob William Spensley und **The Chemical Engineering Company (Manchester) Ltd.**, Manchester, *Behandlung fetthaltiger Nahrungsmittel*. Die Nahrungsmittel bezw. die zu ihrer Herst. dienenden Stoffe werden zum Zwecke einer schnellen u. innigen Mischung ein- oder mehrmals durch eine mit hoher Geschwindigkeit umlaufende u. an ihrem Umfang mit einem Austrittsschlitz versehene Stiftscheibenmühle geschickt. — Das Verf. eignet sich zur Herst. von Schokolade, fetthaltigen Backpräparaten, Margarine u. dgl. (E. P. 200176 vom 4/4. 1922, ausg. 2/8. 1923.) OELKER.

Samson Katzprowsky, New York, *Konservieren von Früchten*. Man taucht die getrockneten Früchte in eine h. Lsg., welche Pektin, Zucker u. eine Säure, z. B. Weinsäure, enthält, u. trocknet sie nach dem Herausnehmen aus dem Bade, wobei ein durchsichtiger Überzug auf den Früchten entsteht, welcher das Auskrystallisieren von Zucker auf der Oberfläche verhindert. (A. P. 1510679 vom 21/10. 1922, ausg. 7/10. 1924.) OELKER.

William Hickman Cloud, Seattle, Washington, V. St. A., *Behandlung von Früchten, Gemüse etc.* Die Früchte, z. B. Äpfel, werden getrocknet, in schmale Stücke geschnitten u. durch eine perforierte Platte gepreßt, worauf die so erhaltenen Kringel bei gleichmäßiger Hitze geröstet werden. — Bei dieser Behandlung soll der ursprüngliche Geschmack der Früchte etc. erhalten bleiben. (E. P. 193614 vom 13/1. 1922, ausg. 22/3. 1923.) OELKER.

Ward Baking Company, Amerika, *Herstellung eines insbesondere für Diabetiker geeigneten Brotes*. Die Herstellung des Brotes erfolgt in an sich bekannter Weise unter Verwendung eines Teiges, welcher in der Hauptsache aus Weizenkleber besteht, wobei diesem oder der Hefe u. den sonstigen Teigbestandteilen Erdnußöl zugesetzt wird. Es soll dadurch ein Brot von besserer Beschaffenheit erhalten werden. (E. P. 557388 vom 13/10. 1922, ausg. 8/8. 1923.) OELKER.

Ward Baking Company, New York, *Herstellung von gesäuertem Brot*. (Schwz. P. 106202 vom 2/10. 1922, ausg. 16/8. 1924. A. Prior. 1/10. 1921. — C. 1924. II. 2210. [E. P. 186633].) OELKER.

Ward Baking Company, New York, übert. von: **Charles Hoffman**, Tuckahoe, und **Harry Davett Grigsby** und **Nathan Mantin Gregor**, New York, *Nahrungsmittel*. (Can. P. 237940 vom 4/11. 1921, ausg. 19/2. 1924. — C. 1924. II. 2210. [E. P. 186633].) OELKER.

The American Cotton Oil Company, New York, übert. von: **Cecil Octavious Phillips**, New York, *Nahrungsmittel*, welches durch Kochen von Sojabohnenmehl mit einer CaCl₂-Lsg. u. nachfolgendes Auspressen des Öles aus der M. erhalten wird. (A. P. 1510606 vom 22/11. 1921, ausg. 7/10. 1924.) OELKER.

The Thermokept Corporation, New York City, übert. von: **W. W. Willison**, Brooklyn, N. Y., *Behandlung von Cocosnüssen*. Zur Herst. eines gleichmäßigen Cocosnußpräparates bringt man bestimmte Mengen des fein geschabten Nußfleiches in geeignete Behälter u. füllt diese mit gesüßter Cocosnußmilch. (Can. P. 237936 vom 3/7. 1923, ausg. 19/2. 1924.) OELKER.

Carnation Milk Products Company, Oconomowoc, übert. von: **George Grindrod**, Oconomowoc, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung eines der menschlichen Muttermilch ähnlichen Milchpräparats*. Frische n. Kuhmilch wird bis auf etwa 33% ihres ursprünglichen Vol. eingedampft, dann dialysiert, um den Aschengehalt herabzusetzen, danach mit reinem Milchzucker u. Sahne vermischt, die aus derselben Kuhmilch gewonnen wurden, u. schließlich mit soviel W. verd., daß das Prod. eine D. aufweist, die der natürlichen menschlichen Milch entspricht. (A. P. 1511808 vom 17/1. 1920, ausg. 14/10. 1924.) OELKER.

Hedley Ralph Marston, Australien, *Gewinnung von Casein und Lactose aus Milch*. Man behandelt die Milch unter Rühren bei etwa 50° mit einem Überschuß von CaO, scheidet die unl. Prodd. ab, füllt das Casein aus der Lsg. in Form von Calciumcaseinat oder als l. Casein aus, neutralisiert das Filtrat unter Verwendung von Phenolphthalein mit verd. HCl u. dampft die Fl. zwecks Gewinnung von Lactose ein. (F. P. 561060 vom 15/1. 1923, ausg. 16/10. 1923.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

H. Herman Lesch, *Die moderne Ö raffination und deren Anlagen*. Vf. bespricht das Verf. der Ö raffination mit NaOH-Lauge, welche am besten mit einer Laugenstärke von 3,5—4,5° Bé bei 100—104° ausgeführt wird, das Bleichen mit Adsorbentien, die *Desodorisierung* der neutralisierten u. gebleichten Öle mit strömendem Dampf sowie die apparativen Verbesserungen der letzten Zeit. (Seifensieder-Ztg. 51. 734—36. 1924. Hamburg.) K. LINDNER.

—, *Kaliseifen mit Cocosöl und Palmkernöl*. Die Verwendung von Cocosöl u. Palmkernöl zur Herst. kalt gerührter Na-Seifen, fl. K-Seifen für Automaten, glatter Schmierseifen, Silberschmierseifen u. fester K-Seifen wird besprochen. (Seifensieder-Ztg. 51. 805—6. 1924.) K. LINDNER.

—, *Transparente Toilettenseife für den Export*. Besonders geeignete Fette für transparente Toilettenseifen, die nach den Tropen oder durch die Tropen exportiert werden, sind Preßtalg aus der Speisefettfabrikation, Cochinecocosöl u. Ricinusöl erster Pressung. Nicht ganz frische Fette müssen vorher mit starker NaOH geläutert werden. Transparenz u. genügende Geschmeidigkeit wird durch Zusatz von Glycerin u. Zuckerlsg. erreicht. Der Fabrikationsgang wird beschrieben u. ein geeigneter Ansatz mitgeteilt. (Seifensieder-Ztg. 51. 734. 1924.) K. LINDNER.

—, *Hochgefüllte glatte Schmierseife*. Es werden einige Ansätze für Schmierseifen, die mit Kartoffelmehl gefüllt sind u. 400—500% Ausbeute aufweisen, mitgeteilt. (Seifensieder-Ztg. 51. 733. 1924.) K. LINDNER.

Karl Braun, *Zum Bleichen von Schmier- und Kernseifen mit Hilfe von Kaliumpersulfat*. $K_2S_2O_8$, welches von den Chemischen Werken KIRCHHOFF & NEIRATH unter der Bezeichnung „Peroxol“ in den Handel gebracht wird, eignet sich besonders zum Bleichen von Schmier- u. Kernseifen. Es wird kurz vor dem Ende des Siedeprozesses zugesetzt u. seine Reaktionsprodd. sind den Schmierseifen als nicht störende Füllmittel, bei den Kernseifen im Leimnd. bzw. in der Unterlauge vorhanden. Vf. führt Bleichverss. von 40% ig. Schmierseifen mit 4 g „Peroxol“ pro 1 kg Seife aus. Das Bleichmittel wird mit wenig W. aufgeschwemmt, mit KOH neutralisiert oder schwach alkal. gemacht u. der sd. Seife zugerührt. Die Bleichung ist nach 20 Min. beendet. Für ganz dunkle Seifen, die mit „Peroxol“ nicht genügend gebleicht werden, empfiehlt Vf. eine Nachbleiche mit „Decrolin“ der Bad. Aniln- u. Sodafabrik. In der Praxis ist das Bleichmittel der Seife vor dem Abrichten zuzusetzen. Zum Schluß ist auf akt. 0 zu prüfen u. derselbe durch Krücken zu entfernen. Kernseifen werden in gleicher Weise mit höchstens 1% „Peroxol“ nach der Fettverseifung gebleicht, das Sieden 2 Stdn. fortgesetzt u. abgerichtet. Der Leim wird auf akt. 0 geprüft. Das „Peroxol“ wird in diesem

Falle mit NaOH-Lauge aufgeschlämmt. (Seifensieder-Ztg. 51. 804—5. 1924. Berlin-Wilmersdorf.) K. LINDNER.

R. Klein, *Pilierte Feinseifen*. Nähere Angaben über die *Apparatur* bestehend aus Spanhobelmaschine, Trockenkammer, Walzenmaschine, Misch- u. Knetmaschine, Strangpresse, Stückenschneidemaschine u. Pendelpressen, wie sie für die Fabrikation pilierter Feinseifen erforderlich ist. Vf. bespricht den Gang zur Herst. derartiger Seifen. Der Ansatz für Grundseife soll nur reine Fette unter Ausschluß trockenender u. halbtrocknender Öle enthalten. Am geeignetsten ist die Zusammenstellung: 60—70% Talg oder gebleichtes Palmöl, 15—25% Schweinefett u. 15% Cocosöl. Es wird auf 2 Wassern gesotten u. mit 20—24 grädigem Salzw. ausgesalzen. Über das Ausschleifen, Einstellen des richtigen Wassergehaltes, Zusetzen von Riech-, Füll- u. Farbstoffen werden Angaben gemacht. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 531—32. 1924.) K. LINDNER.

K. Backmann, *Die neue Pilierrmaschine*. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 515—16. 1924. Helmstedt i. Br. — C. 1924. II. 901.) K. LINDNER.

—, *Durchscheinende Feinseifen*. Ansatz u. Arbeitsweise, nach denen die Gewinnung einer fast völlig transparenten Seife gelang. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 607. 1924.) HELLER.

L. Lascaray und C. Bergell, *Über die Alkaliverseifung der Fette*. Vf. erörtern von theoret. Gesichtspunkten aus die Vorbedingung für die *Neutralfettverseifung*. Vom Standpunkt der Langmuir-Harkinschen Theorie ist anzunehmen, daß die Verseifung an den nach dem W. gesichteten Estergruppen einsetzt u. infolgedessen durch eine möglichst feine Emulgierung befördert wird. Die wahre Löslichkeit der Fette in W. ist verschwindend klein u. tritt gegenüber dem durch die Emulgierung bewirkten Effekt zurück.

Vf. prüfen ihre Auffassung an der Verseifung von 50% Fett — 50% Fettsäuregemischen mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. — wss. KOH-Lsgg., deren Gehalt an A. sie von 96—0° variieren. Der Verseifungsgrad in °, wird nach 10 Min. u. 2 Std. analyt. ermittelt. Der Verseifungsgrad sinkt bei abnehmender A.-Konz. schnell auf ein Minimum, um zum reinen W. hin wieder anzusteigen, ohne jedoch den Verseifungsgrad der hochprozentig alkoh. Laugen zu erreichen. Während bei den alkoholreichen Laugen die Löslichkeit der Fette im A. die Verseifung fördert, sinkt die Verseifungsgeschwindigkeit parallel mit der Löslichkeitabnahme der Fette im A.-W.-Gemisch. Bei weiterer Abnahme des A. macht sich das Emulgierungsvermögen der wss. Seifenlsg. bemerkbar, welches dasjenige der alkoh. Seifenlsgg. übertrifft. Bei der Annahme, daß die Verseifungsrk. der Triglyceride bimolekular verläuft u. hierbei Di- u. Monoglyceride entstehen, dürften letztere infolge ihrer stärkeren Polarität dem W. gegenüber an der Grenzfläche festgehalten u. dort im weiteren Verlauf der Rk. verseift werden. Aus diesem Grunde sind Mono- u. Diglyceride in partiell verseiften Fetten nicht nachweisbar. (Seifensieder-Ztg. 51. 755—58. 1924. Berlin.) K. LINDNER.

W. Heim, *Über Schnitzelseifenpulver*. Waschpulver mit höherem Seifengehalt lassen sich schwerer mahlen als fettarme Pulver u. backen beim Abfällen zusammen. Deshalb werden heute vielfach Grundseifenpulver mit geringem Fettgehalt nachträglich mit Seifenschnitzeln vermisch. Vf. beschreibt die Herst. des Grundseifenpulvers sowie von Seifenschnitzeln oder -nudeln mittels Strangpresse bzw. Reibmaschine. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 513—14. 1924.) K. LIN.

Maurice de Keghel, *Die Natriumsilicate oder Wasserglas und ihre Verwendung als Reinigungsmittel*. Nach Besprechung der Herst. der Silicate wird als besonders wirksam das kristallisierte Mono-Na-Silicat bezeichnet, welches auch desinfiziert u. keine Faserschwächung bewirkt. (Rev. Chimie ind. 33. 266—72. 1924.) SÜVERN.

Walter Czerny, *Zur Bestimmung der Jodzahl nach der Methode von Margosches*. Die Methode eignet sich nur für genügend alkoholl. Stoffe. Um sie auch für die in A. unl. hochschmelzenden Fette anwendbar zu machen, verfährt Vf. nach einem Vorschlag von GRÜN wie folgt: die eingewogene Substanz wird in A., der 1—2% HCl enthält, so lange erhitzt, bis sich nach dem Abkühlen keine Krystalle mehr ausscheiden. Die umgeesterten Fette reagieren alsdann nach der Methode von MARGOSCHES quantitativ. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 605. 1924. Lab. d. GEORG Schicht A. G., Aussig a. E.)

HELLER.

Th. von Fellenberg, *Über den Nachweis der Ranzigkeit von Fetten und Ölen*. Neues Verf.: Reagens 5 g Fuchsin, w. in 800 ccm W. gel. + 12 g Na₂SO₃ (kryst.) in wenig W. + 100 ccm n.-HCl, aufgefüllt auf 1 l; Benutzung erst am folgenden Tage, Aufbewahrung dunkel. Rk.: 1 ccm Öl oder 1 ccm geschmolzenes mit gleicher Menge PÄe. verd. Fett wird mit 1—2 ccm Reagens $\frac{1}{2}$ Min. kräftig geschüttelt u. nach 10 Min. beobachtet: Keine Färbung beweist Unverdorbenheit, starke Färbung (Fettschicht oder wss. Schicht) Verdorbenheit. Bei schwächsten Färbungen (= 10 bis 20 mg Acetaldehyd in 1 l, Vergleichsprobe!) sind Geschmacksprobe u. übrige Analysenwerte zu berücksichtigen. 50 vergleichende Verss. mit Rk. nach Kreis u. Sinnenprüfung zeigten befriedigende Übereinstimmung mit Sinnenprobe, weniger gut mit Rk. nach Kreis. Öle mit Färbung im wss. Anteil sind verdorbener als in Ölschicht. Formaldehyd war unter den Zersetzungsprodd. der Fette nicht nachzuweisen. Bei der Rk. nach Kreis reagieren andere Körper als mit Fuchsin-H₂SO₃. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 198—208. 1924. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.)

GROSZFELD.

Rob. Jungkuz, *Beiträge zur Untersuchung von cocos- oder palmkernöhlhaltigen Seifen*. Richtigstellung der Angaben WELWARTS (Seifensieder-Ztg. 51. 689; C. 1924. II. 2806), die durch Berechnungsfehler entsteht sind. Vf. weist ferner nach, daß *Neutralfett* in Mengen von 3% u. wenig mehr unbedenklich bei den direkten u. indirekten Fettsäurenbest. mitbestimmt werden kann. Soll das Neutralfett als solches angegeben werden, muß es gesondert bestimmt werden. Die Angabe WELWARTS, daß Neutralfett bei 105° flüchtig ist, weist Vf. als falsch zurück. (Seifensieder-Ztg. 51. 758—59. 1924. Basel.)

K. LINDNER.

G. Knigge, *Unverseiftes Neutralfett*. Vf. untersuchte den Gehalt von Feinseifen an unverseiftem Neutralfett nach verschiedenen Methoden. Ausschütteln der getrockneten Seife im Scheidetrichter mit Ä. lieferte mit nach der Konventionmethode ermittelten übereinstimmende Werte. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 593. 1924. Berlin-Lichterfelde.)

HELLER.

G. Knigge, *Die Prüfung des Glycerins*. Kennzeichnung der verschiedenen Glycerinsorten des Handels u. Darst. der üblichen Untersuchungsmethoden. (Allgemeine Öl- u. Fettztg. 21. 679. 1924. Sep. Berlin-Lichterfelde.)

HELLER.

Solvent Extraction Refrigeration Co., Ltd., Manchester, Engl., *Extraktion von Fetten, Ölen, ätherischen Ölen u. dgl. aus solche enthaltenden Materialien*. (D. R. P. 405395 Kl. 23a vom 16/3. 1923, ausg. 31/10. 1924. — C. 1924. II. 2214.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Alwin Mittasch** und **Martin Luther**), Ludwigshafen a. Rh., *Oxydationsprodukte aus Paraffinkohlenwasserstoffen*. Kurzes Ref. nach F. P. 552416; C. 1923. IV. 471. Nachzutragen ist folgendes: Außer Paraffin selbst können auch Ceresin, Vaseline, Paraffinöl, KW-stoffe (zweckmäßig nach Vorbehandlung mit fl. SO₂) der Oxydation unterworfen werden. Wesentlich für das Verf. ist, daß die zu oxydierende Fl. mit indifferenten oder auch katalyt. wirkenden, geformten u. formbeständigen Körpern von großer Oberflächenwrkg. versetzt ist, wie Ringen oder Kugeln oder beliebigen anderen Körpern aus Ton, Glas, Porzellan, Metall, ferner Metallspänen, auch von katalyt. wirkenden

Metallen, wie Fe oder Mn. Porosität der Füllkörper ist im allgemeinen unerwünscht, vielmehr sind dichte Körper oder solche mit glatter Oberfläche vorzuziehen. Besonders vorteilhaft werden die geformten Körper nicht nur bis an die Oberfläche der ruhenden Fl. eingetragten, sondern noch in größerer Höhe aufgeschichtet, so daß sie vor dem Blasen über die Oberfläche mehr oder weniger weit hinausragen, beim Blasen selbst aber infolge des Emporwirbelns u. Schäumens der Fl. an dem Vorgange mitwirken. Blasgeschwindigkeit u. Schichthöhe der M. werden zweckmäßig in geeigneter Weise aufeinander eingestellt. Die Mitbenutzung der Füllkörper ermöglicht eine ebenso schnelle oder schnellere Oxydation der KW-stoffe unter Anwendung von Luft als bei der bekannten Arbeitsweise unter Anwendung von O₂. Die Verteilung des Gases durch Füllkörper macht außerdem die Verwendung von Rührwerken oder anderen mechan. Mitteln entbehrlich. Das Verf. kann auch unter erhöhtem Druck u. unter Anwendung von Lösungsm. ausgeführt werden. (D. R. P. 405850 Kl. 12o vom 3/6. 1921, ausg. 8/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

William H. Rees, Berkeley, Californien, *Katalysator*. Man stellt einen für die Fetthärtung geeigneten Katalysator her, indem man eine Lsg. eines wirksamen Katalysators (z. B. Nickelformiat) von trockener, h. Kieselgur absorbieren läßt, worauf die M. getrocknet wird. (A. P. 1511520 vom 15/6. 1920, ausg. 14/10. 1924.) KAUSCH.

Technical Research Works, Ltd. und **E. J. Lush**, London, *Katalysatoren* für die Fetthärtung. Ni wird aktiviert u. wieder aktiviert durch HClO₄ oder ihre Salze mit darauf folgender Red. in H₂. (E. P. 221000 vom 31/5. 1923, ausg. 25/9. 1924.) KAUSCH.

De Nordiske Fabriker, De. No. Fa. A/S., Christiania, Norwegen, *Herstellung von Katalysatoren für das Hydrieren von ungesättigten organischen Verbindungen*. Man versetzt die Lsg. eines Ni- oder Co-Salzes, NiSO₄ mit der Lsg. von Natriumaluminat, wäscht den Nd., trocknet u. leitet bei 300–400° einen H₂-Strom darüber, der Katalysator kann auf indifferente Körper, Kieselgur, niedergeschlagen werden, er eignet sich zum Hydrieren von ungesätt. Fetten oder Fettsäuren. (Holl. P. 7970 vom 5/2. 1920, ausg. 13/1. 1923. D. Prior. 17/3. 1919.) FRANZ.

Elisabeth Harter, Würzburg, *Fetthärtungskatalysatoren*. Man verschmilzt die für diese Zwecke gebräuchlichen Metalle (Pt, P, Rb, Ni, Fe, Co, Cu usw.) mit SiO₂-haltigen Stoffen. (Oe. P. 97681 vom 5/4. 1921, ausg. 25/8. 1924.) KAUSCH.

Process Engineers Inc., New York, übert. von: **Judson A. De Cew**, Mount Vernon, N. Y., *Herstellung von Seifenpulver*. H. Lsgg. von Seife u. Na₂CO₃ werden in feiner Verteilung in einem Behälter zusammengeführt u. gemischt u. dann aus diesem durch eine Zerstäubungsdüse in einen anderen Raum gepreßt, in dem sich das Seifenpulver bildet u. zu Boden fällt. (A. P. 1512211 vom 22/3. 1921, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

Willy Franke, Breslau, *Beschickungsvorrichtung für Seifenpulvertrockenmaschinen*. (D. R. P. 404016 Kl. 23f vom 19/12. 1923, ausg. 11/10. 1924.) OELKER.

Carl Jäger G. m. b. H. Anilinfarben-Fabrik, Düsseldorf-Derendorf (Erfinder: **Franz Pohl**, Düsseldorf), *Seifen aus Naphtensäuren*, dad. gek., daß diese nach der Verseifung mit H₂SO₄ behandelt werden. — Es werden Seifen erhalten, welche weniger unangenehm riechen als die bisher aus Naphtensäuren hergestellten Seifen, weniger dunkelgefärbt sind u. eine bessere Schaumbildung u. Waschkraft aufweisen. (D. R. P. 406345 Kl. 23e vom 3/12. 1922, ausg. 26/11. 1924.) OELKER.

Kendall Products Corporation, New York, V. St. A., *Herstellung eines Reinigungsmittel*. Pflanzliche, an Stärke oder Protein reiche Stoffe werden in Ggw. von einem wasserfreien Alkalisalz, das große Mengen Krystallwasser aufnehmen kann, mit NaOH aufgeschlossen. Man vermischt z. B. Getreidemehl, Hülsenfrüchte, mit

NaOH u. wasserfreien Na₂CO₃; der Mischung kann man auch verseifbare Fette u. eine entsprechend größere Menge NaOH zusetzen. (Schwz. P. 104511 vom 8/2. 1922, ausg. 1/5. 1924.) FRANZ.

Joh. Tengler, Tägerwilen, Thurgau, Schweiz, *Herstellung eines Reinigungsmittels*. Man setzt einer fl. Seifenmasse unter ständigem Rühren fl. oder gasförmiges Bzn. zu. (Schwz. P. 104799 vom 25/6. 1923, ausg. 16/5. 1924.) FRANZ.

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

Altmann, *Die neuesten Aufschließungsverfahren von Stroh und Schilf*. (Papierfabr. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 22. 558. 1924. — C. 1924. II. 1033.) SÜVERN.

Uhlemann, *Die Sumpfschneide — Cladium mariscus — eine neue Cellulosepflanze*. Die Pflanze kommt massenhaft im Maremmen- u. Seengebiet der Westküste Italiens, an der Mündung des La-Plata u. auch sonst in Argentinien, aber nur vereinzelt in Deutschland vor. Sie ist leicht zu einer schönen, brauchbaren Cellulose aufschließbar. Die Ausbeute ist günstig u. beträgt im Durchschnitt $\frac{1}{4}$ des trocknen Pflanzengewichts. Die Pflanze kann grün u. getrocknet gleich gut verarbeitet werden. Aus der Cellulose lassen sich allein oder gemischt mit anderen Faserstoffen gute Papiere u. Pappen herstellen. Da die Faser sehr fein ist, muß der Aufschluß vorsichtig erfolgen. (Papierfabr. 22. 477—80. 1924.) SÜVERN.

Ed. Justin-Mueller, *Hydratisierung gebleichter Baumwolle im Vergleich zu derselben abgekochten Baumwolle*. Es zeigte sich, daß gebleichte Baumwolle stärker quillt als abgekochte. Bei Trockenverss. ergab sich, daß gebleichte Baumwolle bis 0,89% mehr W. verlor als abgekochte. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 557—58. 1924.) SÜVERN.

Fritz Junge, *Was bedeutet die Anwendung von Fettlösungsmitteln der Textilveredelungsindustrie?* Die Anwendung dreier Präparate der Chem. Fabrik Milch A. G., des Hexorans, Perpentols u. der Cyklorane beim Waschen von Wolle u. Bäuchen der Baumwolle wird beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 27. 460—61. 1924.) SÜVERN.

J. Arthur Harris, John V. Lawrence und Zonja Wallen Lawrence, *Der Chloridgehalt des Blattgewebesafes von ägyptischer und binnenländischer (amerikanischer) Baumwolle*. Vf. haben früher nachgewiesen, daß der Blattgewebesaft ägypt. Pimabaumwolle einen höheren osmot. Druck u. höhere spezif. Leitfähigkeit besitzt als einheim. Baumwolle, obwohl beide Sorten auf demselben Boden (mit künstlicher Bewässerung) gezogen worden waren. Zur Erklärung dieser Erscheinung können Vf. jetzt zeigen, daß der Chloridgehalt des Blattzellsafes der ägypt. Sorte erheblich höher ist als der der einheim. Sorten (Mcade Lone Star u. Acala Upland cotton). Der höhere Chloridgehalt deutet möglicherweise darauf hin, daß die ägypt. Baumwolle eine größere Fähigkeit besitzt, auf salzhaltigem Boden zu wachsen. — Um den Einfluß des verschiedenartigen Bodens auszuschalten, wurden die verschiedenen Sorten gleichförmig auf das verfügbare Land verteilt. Die Vegetationsverss. erstrecken sich auf die Jahre 1920, 1922 u. 1923. (Journ. Agricult. Research 28. 695—704. 1924.) TRÉNEL.

Fr. Fichter und Fritz Reichart, *Beiträge zur Erschwerung der Seide mit Stannichlorid*. FICHTER u. MÜLLER (Chem.-Ztg. 38. 693; C. 1914. II. 668) hatten früher die Hypothese aufgestellt, daß bei der Beschreibung von Seide durch SnCl₄ vorübergehend ein *Additionsprod.* aus den *Polypeptiden* der Seidenfaser u. SnCl₄ gebildet wird. ELÖN (S. 166) hat demgegenüber geltend gemacht, daß die *Additionsverb.* als *Stannichloridpentahydrat* aufzufassen sei. Zur Stütze der von FICHTER

u. MÜLLER vertretenen Ansicht haben Vff. verschiedene Seidensorten mit Lsgg. von 10 cem SnCl_4 in 40 cem wasserfreiem Toluol im Rohr 3 Stdn. lang bei 100° behandelt; nach Auswaschen unter Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit wurde das erhaltene Prod. analysiert. Erfolgt die B. als SnCl_4 , so muß das zurückbleibende SnO_2 57,82% der ersten Gewichtszunahme ausmachen, während wenn die Bindung als $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ erfolgt nur 42,98% SnO_2 gefunden werden dürfen. Die erhaltenen Werte (Tabelle im Original) schließen die letztere Möglichkeit aus. — Ähnliche SnCl_4 -Additionsverbb. werden erhalten, wenn man Aminosäureester in Bzl. mit benzol. SnCl_4 versetzt. Aus *Glykokolläthylester* wurde erhalten *Verb.* $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2\text{SnCl}_4$, als gelbliche glasartige hygroskop. M.; die *Verb.* trübt sich unter der Mutterlauge beim Stehen (infolge Luftfeuchtigkeit), es scheiden sich allmählich Krystalle von *Glykokollesterchlorhydrat* ab. Eine analoge *Verb.* wird mit TiCl_4 erhalten. *Alaninäthylester* verhält sich ebenso wie Glykokollester. — Anhangsweise berichten Vff. über das Verh. von TiCl_4 u. SnCl_4 gegen *Eisessig*. *Titandichloriddiacetat*, $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, bildet sich, wenn TiCl_4 langsam zu Eg. + wenig Acetanhydrid getropft wird, als gelblichweiße Krystalle, die beim Erhitzen verkohlen u. durch A. u. W. sofort zers. werden, unl. in indifferenten Mitteln. — *Stannidichloriddiacetat*, $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, bildet sich analog als weißes krystallin. Pulver. Eigenschaften wie voriges. (Helv. chim. Acta 7. 1078—82. 1924. Basel, Anst. f. anorg. Ch.)

HABERLAND.

F. Ahrens, *Walzenbezüge, deren Herstellung und Behandlung*. Angaben über Herrichtung des Eisenkerns, Vulkanisieren des Kautschuküberzugs, Ablösen der Hartgummischicht. (Papierfabr. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 22. 556—57. 1924. Hildesheim.)

SÜVERN.

v. Lassberg, *Abfallwärmen in Zellstoff- und Papierfabriken*. Die an verschiedene Wärmeträger gebundene Abfallwärme wird ihrer Größe nach festgelegt, ihre bisherige Verwertung u. ihre zukünftige Verwertungsmöglichkeit wird besprochen, besonders in bezug auf die Brüden der Trockenpartien, die Spannungsdämpfe der Kocher u. die Kesselabgase. Die Gründe für die schwere Verwertbarkeit der Abfallwärmen werden dargelegt, in einer Zusammenstellung aller Abfallwärmen wird ihre absol. u. verhältnismäßige Größe gegenübergestellt. Neue Verwendungszwecke der Abfallwärme werden erörtert. Bei entsprechenden Maßnahmen sind in einer Zellstoffabrik noch sehr große Mengen Wärme zu sparen. (Papierfabr. 22. 461—72. 1924.)

SÜVERN.

W. J. Lawrence, *Das Leimen von Kraftpapieren*. Angaben über den zu verwendenden Leim, die Menge davon, den Freiharzgehalt, den Einfluß der Härte des W. u. der Temp. sowie Form u. Zeitpunkt des Leimzusatzes. (Papierfabr. 22. 489—90. 1924.)

SÜVERN.

Paul Ernst Altmann, *Herstellung von Papier aus reinem Roggen- oder Weizenstroh ohne Kalk*. Der Aufschluß des Strohes durch Kochen bei 6 at mit 10% MgCl_2 oder bei 2 at mit Nachkollern mit 5% NaOH liefert eine längere, festere Faser als der Aufschluß mit Kalk; die Papiere haben keinen gelben Schein. (Chem.-Ztg. 48. 881. 1924.)

JUNG.

Erik Hägglund und Carl B. Björkman, *Untersuchungen über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung*. I. Aus den angestellten Verss. (Tabellen im Original) ergeben sich folgende Schlüsse: Der Verbrauch von SO_2 während der Kochung schwankt. Bei niedrigem Gehalt an CaO (z. B. 3 g auf 100 g trocknes Holz) kann die Kochung mit einem Verbrauch von 9 g SO_2 beendet werden u. einen guten Zellstoff liefern. Werden größere CaO -Mengen verwendet, so steigt der Verbrauch an SO_2 während der Kochung erheblich. Ist der Kalkgehalt der Kochlauge größer als etwa 4,8 g pro 100 g Holz, so führen Schwankungen der CaO -Mengen bei konstantem SO_2 -

Gehalt zu keiner wesentlichen Änderung des SO₂-Verbrauches. Je größer der Gehalt der Kochlauge an SO₂ ist, um so größer ist der Verbrauch; dieser kann 70% der Gesamtmenge betragen. Die lose gebundene SO₂ beträgt höchstens 3,5 g pro 100 g Holz. Die Zellstoffausbeute ist von dem CaO-Gehalt der Kochlauge, bezogen auf die Einheit Holz, stark abhängig; bei zu hohem CaO-Gehalt muß entsprechend mehr SO₂ verbraucht werden, um die Kochung in u. Zeit zu beenden. Die B. red. Zucker ist von dem Verhältnis SO₂: CaO abhängig. „Schwarzkochung“, d. h. Dunkelfärbung des Zellstoffes, ist nicht ident. mit Dunkelfärbung der Lauge; Schwarzkochung tritt erst ein, nachdem alles Sulfit verbraucht ist. Die Aciditätszunahme der Lauge ist auf B. von H₂SO₄ u. freier Lignosulfonsäure zurückzuführen: erstere entsteht nicht durch Hydrolyse aus letzterer, sondern nach der Gleichung: $3\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. — Bei Verwendung einer Kochlauge, in welcher das Sulfit verbraucht ist, büßt der Zellstoff erheblich an Festigkeit ein. Diesen Zustand stellt man nicht nach der Mitscherlichprobe fest, sondern am besten durch Veränderung der Farbe der Lauge, die unter diesen Umständen braun wird. — Die während der Kochung gebildete Essigsäure u. Ameisensäure ist unerheblich: es wurden erhalten in 12 Verss. (bezogen auf 100 g Holz) 0,04—0,09 g HCOOH u. 2,6—4,2 g CH₃COOH; die letztgenannte Menge entspricht der Abspaltung von 1 CH₃CO-Rest aus 1 Mol. α-Lignin. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 133—55. 1924. Åbo, Akademie.)

HABERLAND.

Arthur St. Klein, *Untersuchungen über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung*. (Vgl. vorst. Ref.) Ergänzende Literaturangaben zur vorstehend referierten Arbeit u. Hinweis darauf, daß die Farbenbezeichnung der Ablaugen durch eine durch Mischen von hellen u. dunklen Mineralölen empir. hergestellte Skala erfolgen kann. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 193—94. 1924. Berlin-Dahlem.)

HABERLAND.

Erik Hägglund und **F. W. Klingstedt**, *Untersuchungen über die Kohlenhydratbestandteile eines Sulfitzellstoffes*. Zellstoff wurde teils direkt, teils nach vorheriger Auflösung in konz. HCl oder nach Extraktion mit NaOH der Dest. nach TOLLENS unterworfen; es ergab sich dabei, daß der *Pentosengehalt* des nicht invertierten HCl-Hydrolysats nur etwa 80% des auf Grund der direkten Furfuroldest. des Zellstoffs zu erwartenden Betrages ausmacht; es müssen demnach im Zellstoff außer Pentosan Verbb. vorhanden sein, die bei der HCl-Dest. Stoffe liefern, die einen Phloroglucidnd. geben, die aber durch konz. HCl so verändert werden, daß sie nach Verd. u. Dest. nach TOLLENS nicht mehr bemerkbar sind. Die Anwesenheit solcher Verbb. ergibt sich auch aus folgenden Beobachtungen: ein mit NaOH extrahierter Zellstoff hinterläßt einen Rückstand, der nach erneuter Behandlung mit Alkali einen Pentosengehalt von ca. 3% aufweist. Nach Lösen dieses Rückstandes in hochkonz. HCl u. Ermittlung des Pentosengehaltes des nicht invertierten Hydrolysats wird derselbe Pentosanwert wie für den mit Lauge behandelten Zellstoff erhalten. Die Stoffe, die bei der direkten Furfuroldest. erscheinen, nach erfolgter Auflösung in konz. HCl aber nicht mehr nachweisbar sind, müssen l. in Alkali sein; Vff. berechnen, daß ihre Menge etwa 1,8% beträgt. — Da von den Pentosanen ein Teil wl. in Alkali ist, muß angenommen werden, daß außer den in Alkali ll. Pentosanen im Zellstoff auch noch solche mit höherem Mol.-Gew. vorkommen. — Von den Phloroglucidndd. war ein Teil l. in A. u. bestand aus einer schwarzbraunen M. Vff. konnten mittels verschiedener Farbrkk. feststellen, daß im Zellstoff aus Fructoseresaten aufgebaute Polysaccharide vorhanden sind. Die quantitative Unters. ergab folgende Zus. des lignin- u. aschefreien Zellstoffs: 87% Cellulose, 6% Mannan, 4,5% Xylan u. 2,5% Lävulin. — Die Best. von Mannose in dem durch H₂SO₄ oder HCl erhaltenen Hydrolysat wurde auf folgende Art durchgeführt: 1 g des erhaltenen Zuckers in 10 g 60%ig. A. + 1 g frisch dest. Phenylhydrazin in 1,6 g 25%ig. Essigsäure bleiben 36 Stdn. ruhig bei 15—16° stehen;

der körnige Nd. wird im Goochtiiegel abgesaugt, mit 10 ccm k. W., 20 ccm A. u. 10 ccm Ä. farblos gewaschen u. im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet. Es bildet sich (sobald der Mannosegehalt weniger als 10%, des Zuckers beträgt) ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen dem ausfallenden Mannosephenylhydrazon u. dem gel. bleibenden Mannose- u. Glucosephenylhydrazon aus. Aus einer im Original veröffentlichten empir. hergestellten Kurve kann man aus dem Gewicht des ausgefallenen Mannosephenylhydrazons den Mannosegehalt des Zuckers bestimmen. — Prüfung des Hydrolysats auf Galaktose, Arabinose u. Methylpentosen fiel negativ aus. (Cellulosechemie 5. 57—64. Beilage zu Papierfabr. 22. 1924. Åbo, Akad.) HA.

Hugo Krause, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Erik Hägglund und F. W. Klingstedt: Untersuchungen über die Kohlenhydratbestandteile eines Sulfitzellstoffs.* (Vgl. vorst. Ref.) Polemik bzgl. des vom Vf. früher (Chem. Ind. 29. 217 [1906]) angegebenen Verf. zur Best. von Fructose in Ablaugenzuckern. (Cellulosechemie 5. 88. Beilage zu Papierfabr. 22. 1924. Dresden.) HABERLAND.

B. H. Moerbeek, *Gasmasse bei der Sulfitlaugebereitung.* (Vgl. KOCH, Wochbl. f. Papierfabr. 55. Sondernummer 89; C. 1924. II. 1295.) Angaben über das Verbrennen im Herreshof- u. Wedge-Ofen u. über Waschen u. Reinigen der SO₂-Gasc. Der Abbrand ist schwer zu verwerten. (Wochbl. f. Papierfabr. 55. 2397—99. 1924. Amsterdam.) SÜVERN.

Felix Fritz, *Über Verflüssigen von Holzölgelatine.* Holzölgelatine kann mit Nutzen in der Linoleumindustrie verarbeitet werden. Bei der Herst. des *Linoleumzements* kann das feste Holzöl ohne Besorgnis zusammen mit dem Linoxyn u. dem Kolophonium verschmolzen werden, was besonders leicht dann ausführbar ist, wenn zu jedem Ansatz nur geringe Mengen hinzugefügt werden. Die Vorschläge, das gelatinierte Holzöl auch für Anstrichzwecke nutzbar zu machen, werden besprochen. (Farben-Ztg. 30. 399—400. 1924. Berlin.) SÜVERN.

Alsa Société Anonyme, Basel, *Hohles künstliches Textilgut.* Man verspinn eine Lsg., die Gas in gelöster oder gebundener Form enthält. Die Gasblasen werden auf chem. oder therm. Wege entwickelt. (Oe. P. 97502 vom 24/11. 1921, ausg. 25/7. 1924.) KAUSCH.

Gottfried Kränzlin, Sorau, N.-L., *Gewinnung einer wie Baumwolle verspinnbaren (kotonisierten) Faser aus Flachsabfällen u. dgl.,* bei welcher das Material zunächst zwecks Entholzung einer mechan. Behandlung u. dann zwecks Entfernung der Inkrustaten einem Chlorungsverf. unterworfen wird, dad. gek., daß das entholzte Material vor dem Chlorungsverfahren einer bis zur Zerstörung der hierdurch abbaufähigen Inkrusten getriebenen Überröstung ausgesetzt wird u. die nach Auswaschung des Röstgutes in diesem verbliebenen Inkrusten durch Einw. von Chlorkalk- oder NaOCl-Lsg. oder Elektrolytlauge entfernt werden. (D. R. P. 406505 Kl. 29b vom 17/12. 1921, ausg. 21/11. 1924.) KAUSCH.

Process Engineers Inc., New York, übert. von: **Judson A. De Cew**, Mount Vernon, N. Y., *Mittel zum Leimen von Papier*, welches aus etwa 5 Tln. Harz, 5 Tln. Alaun u. 90 Tln. Leim besteht, u. zweckmäßig in der Weise hergestellt wird, indem man eine Harzseife in einem Schutzkolloid löst, desgl. Al₂(SO₄)₃ u. dann diese Lsgg. miteinander vermischt. (A. P. 1512212 vom 27/10. 1921, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

Process Engineers Inc., New York, übert. von: **Judson A. De Cew**, Mount Vernon, N. Y., *Papierleim*, welcher 5 Tle. Harzleim, 5 Tle. Alaun u. etwa 90 Tle. eines Stärkeprod. in kolloidaler Lsg. enthält. Zur Herst. des Leimes löst man eine Harzseife in dem Stärkeprod., ebenso Al₂(SO₄)₃, u. vermischt die beiden Lsgg. miteinander. (A. P. 1512213 vom 9/2. 1923, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

British Dyestuffs Corporation Limited, **Arthur G. Green** und **Kenneth H. Saunders**, Manchester, England, *Färben und Drucken von Celluloseacetatseide.*

(D. R. P. 395636 Kl. 8m vom 14/3. 1923, ausg. 21/5. 1924. E. Prior. 18/3., 30/8. u. 16/11. 1922. — C. 1923. IV. 948.) FRANZ.

Mark W. Marsden, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Cellulose aus vegetabilischen Abfallstoffen*. Die Ausgangsprodd., wie Stroh, Maisstengel etc. werden von Schmutz befreit, der Einw. von Dampf bei einer Temp. von 170° F. unterworfen, danach zerfasert u. der Gärung überlassen. Die entstandenen Kohlenhydrate werden abdest. u. in A. übergeführt, während der Rückstand in einen geschlossenen Behälter unter Druck zwecks Entfernung der inkrustierenden Bestandteile mit Alkalien oder Säuren behandelt u. dann ausgewaschen wird. (A. P. 1510855 vom 10/7. 1923, ausg. 7/10. 1924.) OELKER.

Société Anonyme des Etablissements A. Olier, Clermont-Ferrand, Frankr., *Herstellung von Zellstoff aus holzhaltigem Rohstoff*. (D. R. P. 404506 Kl. 55b vom 23/4. 1921, ausg. 18/10. 1924. — C. 1923. IV. 960; 1924. I. 1125.) OELKER.

West Virginia Pulp and Paper Company, New York, übert. von: **Viggo Drewsen**, Brooklyn, N. Y., *Herstellung von Zellstoff aus Stroh u. dgl.* Man kocht das Stroh unter Druck in einer starken wss. Lsg. von MgSO₃, entfernt dann die Fl., vermischt die erhaltene Fasermasse mit W. zu einem Brei u. behandelt diesen mit h. gasförmiger SO₂. (A. P. 1511664 vom 19/7. 1920, ausg. 14/10. 1924.) OELKER.

Fritz Kempter, Stuttgart, *Tränkung von Zellstoff mit Lauge für Zwecke der Viscoseherstellung*, wobei sowohl die Zuführung der Lauge zum Zellstoff als auch die Entfernung der überschüssigen Lauge in einem u. demselben Gefäß vorgenommen wird, 1. gek. durch die Verwendung eines Gefäßes, das durch den Preßstempel seinen Abschluß findet, derart, daß nicht nur die Lauge dem Einfluß der atmosphärischen Luft möglichst entzogen, sondern auch tunlichst verhütet ist, daß Randeilchen sich dem Preßdruck entziehen. — Einrichtung, gek. durch mindestens zwei Preßtöpfe, die wechselweise mit einem Vorpreßstempel (zwecks Festdrückens der Zellstoffstücke) oder mit Einlaßvorr. für Lauge oder mit einem Preßstempel (zwecks Auspressens der überschüssigen Lauge) u. Ablaufvorr. für die Lauge zusammenwirken, in solcher Anordnung, daß ein Preßopf gefüllt werden kann, während in dem oder den anderen Preßtöpfen die Trocknung u. Pressung stattfindet. (D. R. P. 406333 Kl. 29b vom 3/9. 1920, ausg. 21/11. 1924.) KAUSCH.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Elberfeld, Elberfeld (Erfinder: **Leonhard Mönkemeyer** und **Arthur Zart**, Oberbruch, Kr. Heinsberg b. Aachen), *Aufarbeitung von Cellulosenatronabfalllauge*. (D. R. P. 406497 Kl. 121 vom 21/9. 1922, ausg. 21/11. 1924. — C. 1924. I. 524.) KAUSCH.

Chemische Werke vormals Auergesellschaft m. b. H. Kommanditgesellschaft, Berlin, *Oxydation organischer Stoffe in alkalischen Flüssigkeiten*. Kurzes Ref. nach A. P. 1499798 u. E. P. 217685. — C. 1924. II. 1741. Nachzutragen ist folgendes: Das Verf. betrifft die Wiedergewinnung von *Natronlauge* aus *Natronzellstoffablaugen* u. *Mercerisierabfallflüssigkeiten*. Als Oxydationsmittel kommen außer NaClO₃, N-Oxyde, NaNO₃ u. NaNO₂ in Betracht, als Katalysatoren Schwermetalle, deren Oxyde, Salze u. Gemische dieser Stoffe. Die Oxydation kann durch gleichzeitiges Einleiten von O₂ oder an diesem angereicherten Gasen beschleunigt werden. Die Ablauge wird in einem senkrechten turmförmigen Autoklaven über die Katalysatoren, gegebenenfalls wiederholt, herabrieseln gelassen. Beispiele sind angegeben für das Erhitzen einer 14% NaOH enthaltenden *Natronzellstoffablauge* unter Druck auf 140—180° mit NaClO₂ in Ggw. eines Cu-Drabtnetzes als Katalysator, bezw. mit NaNO₃ in Ggw. von Fe₂O₃ als Katalysator. Die organ. Bestandteile der Ablauge (Pektinstoffe, Lignine u. Harze) werden hierbei vollständig zu CO₂ u. W. oxydiert. Das bei der Rk. entstandene Na₂CO₃ kann leicht durch Kaustifizieren in NaOH zurückverwandelt werden. (F. P. 559515 vom 7/12. 1922, ausg. 17/9. 1923. D. Prior. 18/3. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Paverin Akt.-Ges., Charlottenburg, *Kräuselung von Kunstseide und ähnlichen künstlichen Fäden*, dad. gek., daß man das Prod. einer Nachbehandlung unterwirft, bei welcher man zuerst eine Quellung mittels geeigneter Lsgg., welche unter geeigneten Umständen die Cellulose zu lösen vermögen, z. B. Alkalilauge, ZnCl₂- oder Rhodanidlsgg. oder Mischungen derselben, u. nachher eine Schrumpfung mittels geeigneter Fl. oder Lsgg., z. B. Salzlsgg. oder anorgan. oder organ. Säurelsgg. oder wasserentziehende Mittel, wie A., Aceton usw. vornimmt u. schließlich ohne Spannung trocknet. (D. R. P. 406506 Kl. 29b vom 8/10. 1922, ausg. 21/11. 1924.) KAUSCH.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Treptow-Berlin, *Kunstseide*. Man verspinnt Viscose mit geringerem als dem n. Gehalt an Cellulose u. geringerer Viscosität. (E. P. 220934 vom 11/7. 1924, Auszug veröff. 22/10. 1924. Prior. 20/8. 1923.) KAUSCH.

William Marshall, Cheadle Hulme, England, *Kunstseide enthaltende Gewebe*. Man webt die Gewebe aus unvollständig mercerisiertem Baumwollgarn u. Acetylcellulosegarn u. unterwirft sie alsdann der Einw. eines ätzenden, alkal. Mercerisierungsmittel, wobei die Einw. des letzteren auf die Acetylcellulose durch Aufrechterhaltung der Mercerisierstärke bei niederen Tempp. verhütet wird. (A. P. 1511741 vom 13/10. 1923, ausg. 14/10. 1924.) KAUSCH.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Treptow, Berlin, *Viscose und Kunstseide*. Zur Lauge zum Lösen des Xanthats setzt man ein anorgan. Kolloid (Na₂SiO₃). (E. P. 220935 vom 11/7. 1924, Auszug veröff. 22/10. 1924. Prior. 22/8. 1923.) KA.

William Porter Dreaper, London, *Fäden großer Feinheit aus Viscoselösungen*. Das Spinnbad enthält in saurer Lsg. 1–8% eines NH₄-Salzes z. B. 20% Na₂SO₄, 7–14% H₂SO₄ u. 1–8% (NH₄)₂SO₄. (Schwz. P. 106179 vom 30/10. 1923, ausg. 1/8. 1924. E. Prior. 4/11. 1922.) KAUSCH.

Glanzfasen-Akt.-Ges., Berlin-Dahlem, *Herstellung von selbst bei äußerster Feinheit sehr gleichmäßiger Cellulosegebilden aus Viscoselösungen*. (D. R. P. 388917 Kl. 29b vom 4/9. 1921, ausg. 24/11. 1924. — C. 1923. II. 111.) KAUSCH.

Adolf Kämpf, Prennitz, Deutschland, *Wollfabrikate aus Viscoselösungen*. Der erforderliche Prozeß der Lsg., der Filtration u. die Lüftung usw. werden zwischen 0–10° durchgeführt, um die Reifung der Viscose möglichst zu vermindern. (Can. P. 238242 vom 26/5. 1922, ausg. 4/3. 1924.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

D. J. W. Kreulen, *Ein weiterer Beitrag zu dem Thema: Koksausbeute, Koksbeschaffenheit und Aschengehalt in Abhängigkeit von der Korngröße*. Vf. bestätigt die von KATTWINKEL u. LAMBRIS u. MÜLLER (Brennstoffchemie 5. 81. 84; C. 1924. II. 1871. 1875) gemachten Beobachtungen, daß die zur Koksbest. verwendete Kohle in bezug auf Korngröße sehr ungleichmäßig beschaffen ist, daß aber gerade die Korngröße sowohl auf die Menge wie auch auf die physikal. Beschaffenheit des Koksrückstandes von deutlichem Einfluß ist. Auch der Wassergehalt spielt eine Rolle hinsichtlich der Koksausbeute. (Brennstoffchemie 5. 233. 1924. Rotterdam, Chem. Lab. d. Steenkohlen-Handelsvereinigung.) BIELENBERG.

H. von Jüptner, *Zur Vergasung der Brennstoffe*. Vf. untersucht die chem. Vorgänge u. Gleichgewichtsbedingungen, die bei verschiedenen Vergasungsarten der Kohle auftreten: Vergasung mit reinem Sauerstoff, mit atmosphär. Luft, mit Wasserdampf (Wassergas), mit Luft u. Wasserdampf abwechselnd (Halb- oder Douson-Gas), Vergasung im Hochofen (Gichtgas) u. Vergasung durch den Sauerstoff von Metalloxyden (im elektr. Ofen zur Erzeugung von Eisen u. CaC₂). Die Betrachtungen sollen hauptsächlich auf theoret. Basis einen Vergleich der ver-

schiedenen Vergasungsmethoden ermöglichen. (Feuerungstechnik 13. 21—24. 35—41. 1924.)

NEIDHARDT.

A. Ssachanow und I. Lutschinski, *Das Wasser aus Bohrlöchern des Rayons von Grosnyi*. Die Ergebnisse früherer Analysen (vgl. Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 6. 239; C. 1924. II. 2565) wurden zur Best. der Zus. des W. in verschiedenen Horizonten verwertet. (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 6. 323—28. 1924. Grosnyi.)

BIKERMAN.

L. Gurwitsch und B. Kaminer, *Über den Ersatz des Wasserdampfes durch Gase bei der Erdöldestillation*. Es wurden Laboratoriumsverss. über die fraktionierte Dest. von Erdölprodd. im Gasstrom statt Wasserdampfstrom ausgeführt. Der Dest. wurde der Masut unterworfen, weil seine hoch sdd. Destillationsprodd. leicht aus dem Gasstrom abzuschneiden sind u. weil bei seiner gegenwärtigen Behandlung der meiste Wasserdampf verbraucht wird. Als Gas wurden einmal das Leuchtgas aus Erdöl, einmal die Rauchgase verwendet. Parallel wurden Verss. mit auf 250° erhitztem Wasserdampf angestellt. — Die Destillate im Gasstrom haben größere D., Viscosität u. höheren Zündpunkt als die bei derselben Temp. mit Wasserdampf übergehenden Destillate. Beispiel: ein Masut, D.¹⁵ 0,918, Zündpunkt nach BRENKEN 186°, Viscosität nach ENGLER bei 50° 12,0, mit 26% Harzbestandteilen, gab drei Fraktionen (bis 348—350°, bis 362° u. bis 375—376°), deren DD. waren (zunächst Dampf-, dann Gasdestillat) 0,8818 bzw. 0,8874; 0,9057 bzw. 0,9064; 0,9158 bzw. 0,9162. Der Zündpunkt der zweiten Fraktion war 186 bzw. 192°, die Viscosität bei 50° 3,65 bzw. 3,81. Die Dest. im Gasstrom schont also das Erdöl mehr als die Dest. mit Wasserdampf; eine Erklärung dafür können Vf. nicht finden. Daß sie nicht im Temperaturunterschied (das Gas wurde k., der Wasserdampf h. eingeführt) zu suchen ist, zeigten Verss. mit vorher erhitztem Gas. — Die Dest. mit Rauchgasen liefert Fraktionen, die der der Wasserdampfdest. ähnlich sind; die Rauchgase entbehren also einer Schutzwirkg. Übersteigt der O₂-Gehalt der Rauchgase 2 $\frac{1}{2}$ %, so nehmen die harzigen Bestandteile des Destillates u. des Rückstandes zu. Die Acidität der Destillate bleibt aber unverändert, gleich der der Leuchtgasdestillate u. beträchtlich geringer als die der Wasserdampfdestillate. Die Reinigung der Rauchgasdestillate mit H₂SO₄ ist schwieriger als die der Wasserdampfdestillate. (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 7. 334—40. 1924. Baku, „Asnepht“.)

BIKERMAN.

D. Wandycz und S. Suknarowski, *Versuche über Destillation von Erdöl auf großen Oberflächen*. Hochsd. Naphthaanteile zersetzen sich bei der Dest. infolge hoher Temp., geringer Verdampfungsgeschwindigkeit u. eines Überhitzens an den Kesselwänden. Um die Zers. zu verhindern, muß die Dest. unterhalb der Zersetzungstemp. der KW-stoffe vor sich gehen. Dieses ist auf 2 Wegen versucht worden: 1. Durch Dampfdruckverminderung über der Fl. mittels einer Vakuumdest., was bisher infolge apparativer Schwierigkeiten nur zum Teil möglich war, 2. Ersatz des Siedens durch Abdampfen bei gleichzeitiger Benutzung genügend großer Verdampfungsflächen. Dieses letztere wird im folgenden ausführlich besprochen, wobei auf die Verff. von KUBIERSCHKY, KÖHNS, SEIDENSCHNUR u. insbesondere dasjenige von MOŚCICKI näher eingegangen wird. In Anlehnung an dieses letztere unternahmen Vf. eine Reihe von Verss. zur Feststellung der Abhängigkeit der Qualität der Destillationsprodd. von gegebenen Bedingungen, auch die Möglichkeit der Fortführung der Dest. bis zum Asphalt. Es wurde dabei nicht vom Erdöl selbst, sondern von den nach Dest. von Bzn. u. Kerosin verbliebenen Fraktionen ausgegangen.

II. (Mitbearbeitet von Chmura.) Der Versuchsapp. bestand aus einem Destillationskessel mit Überhitzer zur Erzeugung von überhitztem Benzindampf als erhitzendes Medium, ferner aus 2 Kolonnen (Verdampfungs- u. Kondensations-

kolonne), dem Vorwärmer für den zu dest. Stoff u. einem Wasserkühler für Benzindämpfe mit entsprechenden Verbindungsstücken u. Armatur. Der App. war isoliert, seine maximale Leistungsfähigkeit war auf 2,5 kg Material pro Stde. im kontinuierlichen Betrieb berechnet. Im Verlauf der Operation wurden die im Kessel erzeugten Benzindämpfe im Überhitzer auf die erforderliche Temp. gebracht, passierten beide Kolonnen u. kamen, nach der Kondensation im Wasserkühler, in den Kessel zurück. Dieser Kreislauf wurde fortgesetzt, bis beide Kolonnen auf die Destillations- resp. Kondensationstemp. gebracht worden waren. Bei der eigentlichen Dest. blieb der Kreislauf der Benzindämpfe, sowie die Temp. unverändert. Das zu dest. Material wurde oben in die erste Kolonne (im Gegenstromprinzip) eingeführt, begegnete dort den Benzindämpfen u. verdampfte teilweise. Der verdampfte Anteil wurde in der 2. Kolonne kondensiert, der nicht verdampfte Rückstand floß durch den unteren Teil der 1. Kolonne ab. Die am leichtesten verdampfenden Bestandteile ließen sich nicht in der 2. Kolonne kondensieren, sondern gelangten mit den Benzindämpfen in den Wasserkühler, u. wurden besonders nach beendeter Tour durch Verjagen von Bzn. gewonnen. Die in den hochsd. Ölanteilen enthaltenen geringen Mengen Bzn. wurden durch Lüften oder Abdunsten entfernt. Der unverdampfte in der 1. Kolonne abgeflossene Rückstand wurde bei einer höheren Temp. dest. usw., bis schließlich nur Asphalt zurückgeblieben war. Der App. wich in einigen wesentlichen Beziehungen von dem durch MOSCICKI angegebenen ab.

Die in der oben geschilderten Weise erhaltenen Prodd. sind heller in der Farbe als die aus der gewöhnlichen Dest. gewonnenen, mit ausgesprochener violetter bis dunkelgrüner Fluoreszenz, durchsichtig in dünner Schicht, sogar bei den schwersten Fraktionen, außerdem fast geruchlos. Die Viscosität ging bis 8,7 E/100° u. der Flammpunkt bis 314°, was bisher aus Ölen poln. Provenienz nicht erhalten worden ist u. den Eigenschaften der amerikan. raffinierten Zylinderöle nahekammt. Diese Destillate lassen sich außerordentlich leicht raffinieren. — In besonderen Verss. wurden noch diese Prodd. mit den bei Hochvakuumdest. (Verf. von STEIN-SCHNEIDER) u. bei Verwendung von überhitztem Wasserdampf statt Bzn. erhaltenen verglichen. Es ergab sich aus den Verss., daß mittels der beschriebenen Methode das Erdöl bis zum Asphalt in direkt verkäufliche Prodd. zerlegt werden kann, auch wurde die Temperaturfrage mit einiger Annäherung geklärt. Die Verwendung von schwerem Bzn. erwies sich als unzweckmäßig; die Dampfspannung des erhitzen Mediums müßte in einem möglichst großen Abstand zu derjenigen der am leichtesten destillierbaren Fraktionen liegen. — Die Verss. bestätigen die Annahme, daß das Verf. von MOSCICKI für die erhaltende Dest. günstige Bedingungen schafft. Diese Ergebnisse, sowie auch die Arbeitsbedingungen werden durch zahlreiche Tabellen ausführlich erläutert. (Przemysł Chemiczny 8. 201—22. 1924. Raffinerie „Jedlicze“.)

TENNENBAUM.

L. Gurwitsch, *Zur Frage über die Erstarrung von paraffinhaligen Produkten*. Daß durch die Adsorption des fl. Lösungsm. an Paraffinkristalle die Erstarrung der Paraffinlsgg. im Erdöl erklärt wird (vgl. SSACHANOW, Nefljanoe i slancevoe Chozjajstvo 6. 820; C. 1924. II. 1874), findet Vf. für unwahrscheinlich. Die übliche Vorstellung eines feinen Paraffinnetzes, in dessen Maschen sich das zähe Lösungsm. staut, genügt, um alle bekannten Tatsachen zu begreifen. (Nefljanoe i slancevoe Chozjajstvo 7. 350—51. 1924.)

BIKERMAN.

B. Maxorow, *Über die Abscheidung des Paraffins aus Masut mittels chemischer Reagentien*. Nach einer ausgedehnten Literaturübersicht teilt Vf. eigene Verss. mit. In drei Becher wurden je 100 g auf 100° erwärmten Masuts eingetragen u., als die Temp. 30—50° erreicht hat, in einen 10 g u. in den zweiten 5 g fallende Substanz zugetan; der dritte Becher diente zur Kontrolle. Die nach 2 Tagen abgesetzten

Ndd. wurden filtriert u. gewogen, von den Filtraten der unterhalb 270° übergehende Anteil (mit fallender Substanz) abdestilliert, zum Rückstand gleiche M. Kerosin zugesetzt u. die maximale E. der Fl. bestimmt. Man erhielt also zwei Größen zur Beurteilung der fallenden Kraft der Substanz: die Masse des Nd. (M) u. den maximalen Erstarrungspunkt (E_m) des verd. Rückstandes. M ist nur im Falle des A. (10%) um 60% größer als im Kontrollbecher, alle übrigen Substanzen wirken noch schwächer, so Aceton, Phenol, Kresol, CS₂. Eg., Buttersäure, Naphthensäure, Anilin, Pyridin, Chinolin, Terpentinöl u. Essigester begünstigen die Fällung in kleinen, hemmen in großen Konz. Toluol u. Amylalkohol sind gänzlich unwirksam. E_m ist mit dem des Kontrollbeckers in allen Fällen prakt. identisch. Der geringe Einfluß der erhöhten M auf den E_m erklärt sich dadurch, daß der Nd. verhältnismäßig wenig Paraffin u. viel Harz enthält; E_m ist aber vor allem vom Paraffingehalt abhängig. Eine Paraffinabscheidung können also chem. Fällungsmittel nicht bewirken. (Nefljanoe i slancevoe Chozjajstvo 7. 352—61. 1924. Moskau, Univ.) BIKERMAN.

B. Tytschinin und N. Butkow, *Über Niederschlagsbildung in Transformatorölen*. Die spontanen Ndd. in Transformatorölen sind Salze organ. Säuren (C₁₁—C₂₂), die bei Oxydation der Öle entstehen. Die Oxydation wird durch Metalle stark beschleunigt, vor allem durch Pb; Cu ist weniger wirksam, Zn, Sn u. Fe gar nicht. Die Säurebildung bei Ggw. von Pb geht mit wachsender Geschwindigkeit vor sich; in ersten Stdn. war sie nicht merklich. Verschiedene Öle verhalten sich ganz verschieden; der Gehalt an harzigen Bestandteilen unter 2% ist belanglos. Die Harzbildung in mit Floridin gereinigten Ölen verläuft schneller als in ungereinigten. — Vf. empfehlen demnach folgende (in Rußland übliche) Prüfungsmethode der Transformatoröle: 100 cem Öl werden bei Ggw. von Kupfernetz (70 × 15 mm) 70 Stdn. lang mit O₂ (6—7 l/Std.) behandelt; die Temp. soll 120° betragen. Das noch h. Öl wird in einen graduierten Zylinder übergeführt u. das Vol. des abgesetzten Nd. abgelesen. Daneben muß auch die Acidität u. der Harzgehalt des Öls bestimmt werden. (Nefljanoe i slancevoe Chozjajstvo 7. 341—49. 1924. Wärmetechn. Inst. von GRINEWETZKI u. KIRSCH.) BIKERMAN.

Fritz Wirth, *Die Ursachen der Schlackenbildung bei Braunkohlenfeuerung*. Es werden die Ursachen der Schlackenbildung bei Braunkohlenbriketts erörtert (Hohe Verbrennungstemp., Anwesenheit von Alkalien u. Chloriden) u. Mittel zur Verhütung angegeben (Feinmahlung vor der Brikettierung u. Erniedrigung des Aschenschmelzpunktes durch „Mineralisatoren“). (Die Wärme 47. 541—42. 1924.) NEI.

Hans Lehmann, *Die Untersuchung der Brennstoffe*. Eine schnell ausführbare Untersuchungsmethode zur Best. von Feuchtigkeit, Koksbeutel u. Backfähigkeit sowie Heizwert ist beschrieben. Der Heizwert wird durch Versuchen mit PbO aus dem erhaltenen Pb berechnet. (Papierfabr. 22. 657—58. 1924. Robschütz Sa.) SÜV.

Henri du Bristesselin, Octave Dubois, Rouen, Frederick William Tabb, Paris, Leon Vornier, Rouen, und Leon Hertzenbein, Levallois Perrel, Frankreich, *Herstellung von Brennstoffen*. Die im trocknen Zustand fein gemahlene Ausgangsstoffe wie Kohle u. dgl., werden mit einer Emulsion von Pech in W. gemischt, worauf die M. abgepreßt u. bei einer Temp. von 200—250° getrocknet wird, um die flüchtigen Bestandteile durch Dest. zu entfernen u. so die Entwicklung unangenehm riechender Dämpfe bei der Verwendung der Brennstoffe zu verhüten. (E. P. 197639 vom 6/12. 1922, ausg. 11/7. 1923. F. Prior. 12/5. 1922.) OELKER.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **William Warwick Stenning, Percy Thomas Williams, Walter Henry Beasley und Arthur Beresford Middleton, London, Engl.**, *Behandlung fein verteilter Kohle für die Briketherstellung*. Die feinen Kohlenteilchen werden in wss. Suspension

bei n. Temp. mit einem Ausflockungsmittel behandelt, danach vom W getrennt u. zusammen mit größeren Kohlenteilehen in einem kreisenden Strom h., mit einem geeigneten Bindemittel versetzten W. durchgerührt. Das dabei ausflockende Gemisch wird dann einer Pressung unterworfen, um das W. zu entfernen u. Brikette zu erzeugen. (A. P. 1512499 vom 11/11. 1922, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

Midland Coal Products Ltd., Ironville, und Alfred Fisher, East Kirkby, Nottingham, Engl., Koksrikette. Man vermischt fein verteilte Kohle mit einem Bindemittel, formt aus der M. Brikette u. verkocht diese in einer senkrecht stehenden Retorte, wobei die erforderliche Hitze durch Verbrennung eines Teils der Brikette im unteren Teil der Retorte erzeugt wird. (E. P. 198503 vom 31/3. 1922, ausg. 28/6. 1923.) OELKER.

Wilhelm Gensecke, Bad Homburg v. d. H., Ausnutzung der Abwärme bei Trocknungsvorgängen, insbesondere bei der Braunkohlenbrikettfabrikation, dad. gek., daß durch die bei dem Trocknungsvorgang entstehenden Brüden unter Zwischenschaltung eines Wärmeaustauschers Warmwasser zur Beheizung der Vortrockner erzeugt wird, wobei im Vortrockner ausreichende Luftmengen durch die zu trocknende Kohle geleitet werden. — 2. dad. gek., daß die durch den Vortrockner geleitete Luft vorher erhitzt wird. — Der Trockenvorgang gestaltet sich einfacher als bei den bisher üblichen Verf., da die Dampferzeugung fortfällt. (D. R. P. 405274 Kl. 46d vom 15/3. 1924, 1/11. 1924.) OELKER.

Walter Edwin Trent, Washington, Col., Brennstoff. Man vermischt Kohlenpulver im feuchtem Zustande mit einem KW-stoffgemisch, das Fraktionen von verschiedenem Kp. enthält, erhitzt die so erhaltene plast. M. auf eine Temp., welche zur Verdampfung der niedriger sd. Fraktion ausreicht, u. kühlt den Rückstand ab, der dann einen harten Brennstoff bildet, der in Form von Stücken, Briketten o. dgl. zur Verwendung gelangen kann. — Die abdest. niedrig sd. Fraktion wird kondensiert u. wieder benutzt. (A. P. 1512427 vom 9/2. 1924, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

Berlin-Burger Eisenwerk Akt.-Ges., Berlin, Gaserzeuger mit eingehängter Schwelkammer, dad. gek., daß die Schwelkammer hohlwandig u. von einem Kühlmittel durchflossen ist, u. daß ihr Unterteil gegen ihren kegelförmigen Boden in der Höhe einstellbar ist. — Die Einrichtung, die zur Vergasung von Rohbraunkohle mit hohem Feuchtigkeitsgehalt dienen soll, hat den Zweck, den hohen W.-Gehalt der Rohbraunkohle unter Ausnutzung der Abwärme der Heizgase zu entfernen, ohne daß hierbei auch nur teilweise Entgasung der Braunkohle stattfindet, wodurch sonst der Heizwert des erzeugten Gases verschlechtert werden würde. (D. R. P. 404718 Kl. 24e vom 19/4. 1921, ausg. 22/10. 1924.) OELKER.

The Barrett Company, New Jersey, übert. von: Ray P. Perry, Upper Montclair, New Jersey, Koksherstellung. Man dest. Steinkohlenteer unter Durchleiten eines indifferenten Gases, bis ein Rückstand verbleibt, der einen F. von etwa 400° F. zeigt, u. dest. dann diesen Rückstand. (A. P. 1511192 vom 10/12. 1919, ausg. 7/10. 1924.) OELKER.

Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Paris, und Emile Baptiste Gustave Bascou, Neuilly s. Seine, Wiedergewinnung des Öles aus den unter Mitverwendung desselben nach den Schwimmverfahren behandelten Stoffen. Die bei der Reinigung von Kohle u. dgl. durch Verrühren derselben mit W. u. Öl erhaltenen breiigen MM. werden der Einw. von Hitze u. Druck, z. B. in Filterpressen, unterworfen. (E. P. 198346 vom 14/4. 1923, ausg. 25/7. 1923. F. Prior. 29/5. 1922.) OELKER.

Erwin Blummer, Berlin, Destillation von Teeren und Kohlenwasserstoffölen. Die zu destillierenden Prodd. werden in einem Druckbehälter, der gegebenenfalls mit Verteilungskörpern (Raschigringen o. dgl.) gefüllt sein kann, von unten nach oben durch eine geschmolzene Metallmasse geleitet, u. zwar derart, daß sie nicht

mit den hoch erhitzten Wänden des Behälters in Berührung kommen, wodurch das Absetzen von Kohle an den Heizwänden u. mithin Material- u. Wärmeverluste vermieden werden. Die durch das Metall hindurchgeführten, hoch erhitzten Öle sammeln sich im oberen Teil des Behälters, wo sie durch plötzliches Aufheben des Druckes zur Destillation gebracht werden. (E. P. 182868 vom 29/3. 1921. ausg. 11/8. 1923.) OELKER.

Wagiros Disousgas G. m. b. H., Köln-Deutz, *Füllen von Acetylenflaschen mit Aceton*, dad. gek., daß es durch Erzeugung eines Vakuums in einen Behälter gesaugt u. aus diesem in die Acetylenflasche einfließen gelassen wird. — Das Aceton verdampft zum Teil u. der dadurch erzielte Überdruck genügt, um die geringe Druckdifferenz zu überwinden u. das Aceton in die Acetylenflasche zu befördern. (D. R. P. 405976 Kl. 26b vom 20/3. 1924, ausg. 15/11. 1924.) OELKER.

Acétylène Disous & Applications de l'Acétylène, Paris, *Poröses Material für mit Acetylen unter Druck zu füllende Behälter*, welches aus einem Gemisch der üblichen Absorptionsmittel (Asbest, Kieselgur, Holzkohle, Baumwolle etc.) mit dem die Schale der Kokosnuß umgebenden Stoff (Kokosbast, Koir) besteht. (E. P. 199394 vom 13/6. 1922, ausg. 9/8. 1923. F. Prior. 13/6. 1922.) OELKER.

Edwin Letts Oliver, San Francisco, übert. von: **Samuel H. Dolbear**, San Francisco, Calif., *Gewinnung von Öl aus Ölschiefer*. Der Schiefer wird pulverisiert, mit W. zu einem Brei angerührt u. dem Schaumschwimmverf. unterworfen, worauf nur die mit dem Schaum abgetrennten Teile der destruktiven Dest. unterworfen werden. (A. P. 1510983 vom 11/11. 1920, ausg. 7/10. 1924.) OELKER.

Henry Curties, London, *Brennstoff*, welcher durch Vermischen von gemahlenem Ölschiefer mit KNO₃ u. Pressen des Gemisches in geeignete Formen erhalten wird. Der Brennstoff soll an Stelle von Kohle, insbesondere beim Brennen von Ziegeln Verwendung finden. (E. P. 193148 vom 18/11. 1921, ausg. 15/3. 1923.) OELKER.

William Stanley Smith, London, *Herstellung von festen und halbfesten Brennstoffen*. Ölschiefer wird in Pulverform mit einem Bindemittel (Pech, Teer, Bitumen, Harzen, Schmierölen etc.) vermischt u. die Mischung in den bekannten Maschinen zu Briketten, Blöcken etc. gepreßt, gegebenenfalls nach Zusatz anderer Stoffe, wie Kohlenstaub, Stroh, Sägemehl, Kreide, Müll, Abfallfetten, Papierabfall usw. (E. P. 195719 vom 31/12. 1921, ausg. 3/5. 1923.) OELKER.

S. E. Company, V. St. A., *Gewinnung von Mineralölen durch Destillation von Ölschiefer*. Der Ölschiefer wird in einem vertikalen hohen Zylinder, der oben verschlossen werden kann, eingefüllt, der obere Teil wird entzündet u. durch den Verschluß Luft u. erforderlichenfalls auch Dampf von oben nach unten durchgesaugt. Die durch das Verbrennen entstehende Wärme treibt die Destillationsprodd. nach unten, wo sie gesammelt u. abgelassen werden. (F. P. 565048 vom 12/4. 1923, ausg. 17/1. 1924.) FRANZ.

Edward Bradley, Wolverhampton, *Brennstoff*, zu dessen Herst. gepulverte unverbrennliche Stoffe, wie Kreide, Asche, gemahlene Ziegelsteine u. dgl. mit brennbaren Ölen, insbesondere Petroleum gemischt u. dann unter Zusatz eines Bindemittels zu Briketten gepreßt werden. (E. P. 189515 vom 29/8. 1921, ausg. 28/12. 1923.) OELKER.

Otto P. Amend, New York, *Umwandlung von Rohpetroleum u. dgl. durch Kracken in niedrig siedende Kohlenwasserstoffe*. Man bringt das Rohpetroleum zuerst in fl. u. dann im dampfförmigen Zustande mit Kohle in Berührung, welche durch einen elektr. Strom auf eine zwischen Rot- u. Weißglühhitze liegende Temp. erhitzt wird, u. zwar unter höherem Druck, welcher sowohl während der Spaltung als auch während der Kondensation der Dämpfe aufrecht erhalten wird. (A. P. 1512264 vom 8/6. 1917, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

Otto P. Amend, New York, *Umwandlung von Mineralölen in niedriger siedende Kohlenwasserstoffe*. Öle mit einem Kp. von etwa 150° werden mit einem nichtmetall. Konduktor in Berührung gebracht, durch den ein elektr. Strom von niedriger Spannung u. hoher Stromstärke geleitet wird, wodurch der Konduktor auf eine zwischen Rot- u. Weißglühhitze liegende Temp. gebracht wird. Gleichzeitig leitet man ein permanentes Gas ein, unterwirft die Fl. einem durch die entwickelten Dämpfe erzeugten Druck von 2—3 at u. kondensiert dann die entstandenen gekrackten Dämpfe. (A. P. 1512263 vom 8/6. 1917, ausg. 21/10. 1924.) OELKER.

The U. S. Gasoline Manufacturing Corporation, übert. von: **William John Knox**, New York City, *Herstellung von Kohlenwasserstoffverbindungen*. Man erhitzt KW-stoff-Dampf, welcher aus einem fl. KW-stoff entwickelt wird, auf eine zur Dissoziation genügende Temp., bringt ihn dann an einer anderen Stelle mit der Oberfläche des fl. KW-stoffes in Berührung, wodurch aus diesem wieder Dampf entwickelt wird, benutzt das so erhaltene Dampfgemisch zur Entw. weiteren KW-stoff-Dampfes an der ersten Stelle u. bringt schließlich das Gemisch dieser gesamten Dämpfe zur Kondensation. (Can. P. 237278 vom 24/8. 1922, ausg. 22/1. 1924.) OELKER.

Henry Clay Wade, Los Angeles, Calif., *Behandlung von Petroleumölen*. Man leitet ein erhitztes Gemisch von Petroleum u. W. zwecks Spaltung unter Druck in eine Kammer, in welcher es plötzlich vom Druck befreit wird. Das so expandierte Gemisch wird weiter erhitzt u. danach der Einw. eines Katalysators unterworfen. (Can. P. 238092 vom 15/2. 1923, ausg. 26/2. 1924.) OELKER.

Standard Oil Company, San Francisco, Calif., übert. von: **William N. Davis**, Oakland, und **George A. Davidson**, Berkeley, Calif., *Behandlung des beim Raffinieren von Petroleum mit Schwefelsäure erhaltenen sauren Schlammes*. Man vermischt den Schlamm mit W., leitet Dampf ein, um die M. auf eine zur Hydrolyse geeignete Temp. (330—375° F.) zu bringen u. vollendet die Hydrolyse bezw. die Zerlegung des Schlammes in H₂SO₄ u. Teer, indem man ihn in einer geschlossenen Retorte unter Aufrechterhaltung jener Temp. unter einem Druck setzt, welcher 50 Pfund pro Quadratzoll übersteigt. (A. P. 1511721 vom 19/6. 1922, ausg. 14/10. 1924.) OELKER.

John Foley, Wayne, Pennsylvania, V. St. A., *Holzimprägnierungsmittel*. Salze mit fungiciden Eigenschaften, wie ZnCl₂, NaF, CuSO₄ oder HgCl₂, werden in einem Lösungsm. gel., das beständigere Emulsionen mit Ölen liefert als W., u. die entstehende Salzlsg. mit Petroleum vermischt. — Als besonders geeignetes Lösungsm. erweist sich A. Man verwendet Lsgg. solcher Konz., daß ihre D. annähernd derjenigen des Petroleums entspricht. Wird das in üblicher Weise mit derartigen Emulsionen imprägniertes Holz W. oder Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so wird das fungicide Mittel nicht so leicht ausgelaugt als bei Verwendung wss. Emulsionen. Der als Lösungsm. dienende A. kann durch vorsichtiges Eindampfen u. Kondensation wiedergewonnen werden, bevor das Holz den Imprägnierkessel verläßt. (A. P. 1512414 vom 22/11. 1921, ausg. 21/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Rudolf Freudenberg, Wien, Österreich, *Holzersatz*. Kurzes Ref. nach E. P. 191472; C. 1923. II. 1132. Nachzutragen ist, daß als Eiweißlg. vorzugsweise eine solche von Blutalbumin verwendet wird. Das Erhitzen des aus Holzmehl, Torf, Holzabfällen, CaO, Blutalbuminlg., Alkalisilicaten u. W. bestehenden Gemisches unter hohem Druck erfolgt zweckmäßig bei ca. 100°. Die Silicatlg. dient zum Beständigmachen der M. gegen k. u. h. W. (F. P. 560819 vom 9/1. 1923, ausg. 11/10. 1923. Oe. Prior. 11/1. 1922.) SCHOTTLÄNDER.