

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I.

Nr. 13.

1. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Johannes Fromme, Dr. Georg Fromme †. Am 1. Februar starb der durch seine Unterss. von Drogen bekannte Mitarbeiter von CAESAR & LORETZ im Alter von 65 Jahren. (Pharm. Ztg. 70. 164.) DIETZE.

A. Sommerfeld, *Zur Theorie des periodischen Systems*. Vf. gibt eine Theorie des period. Systems, welche die von STONER (S. 10) aufgestellte Hypothese berücksichtigt, daß dieselben Quantengewichte auch die Elektronenzahlen der betreffenden Röntgenniveaus, bei voller Besetzung derselben, angeben. In Abweichung von der Bohrschen Ansicht kommt Vf. zu folgenden Regeln: Die aus der Systematik der Röntgenspektren ermittelten Quantenzahlen k und j , welche jeweils den Aufbau der sukzessiven Atomschalen bestimmen, spiegeln sich folgendermaßen in den Grundbahnen der sichtbaren Spektren wieder: 1. Die Atome, deren äußere Schalen im Stonerschen Sinn abgeschlossen sind, sind durch den Wert $j = 0$ u. durch diamagnet. Verh. ausgezeichnet. Beispiel: Edelgase, S -Term u. Diamagnetismus in der zweiten, vermuteter p_0 -Term in der vierten Vertikalreihe des period. Systems. 2. Die Atome, welche auf abgeschlossene Schalen unmittelbar folgen, besitzen in ihren Grundbahnen dieselben Quantenzahlen k u. j wie die hier beginnenden Atomschalen. Beispiel: s -Term der Alkalien u. Edelmetalle, p_0 -Term der Erden u. des ionisierten C-Atoms, d_1 -Term der Elemente Sc^{++} , Y^{++} , La^{++} . 3. „Verkehrte“ Terme lassen sich voraussehen, wenn die Grundbahn ein p_2 -Term sein würde, z. B. bei N, P. 4. Bei der Ausfüllung tieferer Schalen handelt es sich nicht um einen Umbau schon begonnener, sondern um einen Einbau neuer Schalen. Beispiel: Der Anfang der Fe-Gruppe bei Sc. Im weiteren Ausbau der Fe-Gruppe treten Unregelmäßigkeiten auf. Der Paramagnetismus der Ionen der seltenen Erden entspricht dem Einbau zweier N -Schalen (N_{13} u. N_{11}). Vorliegende Betrachtungen begegnen noch Schwierigkeiten bei der Deutung der relativist. Dubletts im Röntgen- u. sichtbaren Gebiet, jedoch ist eine Klärung der modellmäßigen Bedeutung der Quantenzahlen k und j auf diesem Weg zu hoffen. (Physikal. Ztschr. 26. 70–74.) FRBU.

W. Lodotschnikow, *Einfache Darstellungsmethoden der polynären Systems*. Vf. bespricht die bekannten Verff. zur graph. Darst. der Vielkörpersysteme u. schlägt auch eigene vor: 1. Drei unabhängige Bestandteile (Fig. 1) $AB = 1$, $AE = FG =$ dem Molenbruch des dritten („äußeren“ im Diagramm) Bestandteils, $EP =$ dem der ersten, $PF =$ dem der zweiten Komponente. Das System wird durch den Punkt P dargestellt. Ist die Zus. irgend eines Systems nicht direkt durch die Molenbrüche der unabhängigen Bestandteile gegeben, sondern durch die Punkte P_1, P_2, P_3 der drei am Endsystem beteiligten Ausgangssysteme, so findet man den resultierenden Punkt P_0 als den Schwerpunkt von P_1, P_2 u. P_3 . 2. Vier unabhängige Bestandteile. Das Quadrat $ABCD$ wird senkrecht aufgestellt, die vierte Komponente auf dem aus P errichteten Lot aufgetragen. Da aber drei dimensionale Diagramme nicht vervielfältigt werden können, empfiehlt Vf. ein anderes Verf. (Fig. 2) $AE = HJ =$ dem Molenbruch der vierten Komponente, $EF =$ der ersten, $FG =$ der zweiten, $GH =$ der dritten. Das System wird durch den Vektor FG dargestellt. Als vierte Komponente wird man zweckmäßig die wählen, deren Konz. am meisten schwanken, als die zweite die in geringsten Konz. vorliegende.

Werden drei Vektoren JJ_1 , KK_1 u. LL_1 , gegeben, so kann man bestimmen, ob das System MM_1 aus den drei Ausgangssystemen zusammengestellt werden kann: das ist der Fall, wenn die Punkte m u. m_1 auf einer den gegebenen Vektoren parallelen Geraden liegen. — Das quaternäre System von der Art $a + b + c = d + e$ wird wie auf Fig. 1 dargestellt; der Vektor ist stets vom Ende des Abschnittes a

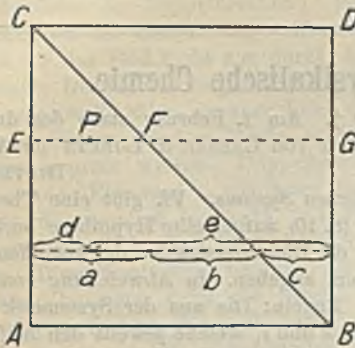


Fig. 1.

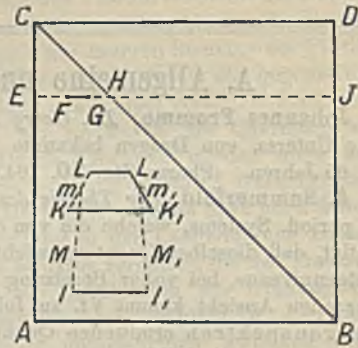


Fig. 2.

zum Ende des Abschnittes d gerichtet. — Wie sich das Diagramm einer Reihe der Systeme gestaltet u. wie es verwertet wird, kann hier nicht auseinandergesetzt werden. (Annales de l'institut d'analyse physico-chimique 2. 255—351. 1924. [Russ.] Sep.)

BIKERMAN.

P. Debye und J. Mc Aulay, *Das elektrische Feld der Ionen und die Neutral-salzwirkung*. Vff. geben auf Grund energet. Betrachtungen eine Erklärung der „Neutralsalzwirkung“, welche von Elektrolyten auf Nichtelektrolyte ausgeübt wird u. die sowohl in bezug auf die Lage von Gleichgewichten (Löslichkeit des Nichtelektrolyten, Aussalzeffekt, osmot. Druck) als auch auf kinet. Vorgänge (Neutral-salzwirkg. auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers) in Erscheinung tritt. Die Abweichungen, welche gemäß zahlreichen Beobachtungen die Werte der osmot. Drucke, Löslichkeiten usw. gegenüber den nach der „klass. Theorie“ zu erwartenden Werten aufweisen, sobald es sich um Lsgg. handelt, welche gleichzeitig Elektrolyte u. Nichtelektrolyte enthalten, sind gemäß einer von den Vff. entwickelten Betrachtung dadurch verursacht, daß in die Gleichgewichtsbedingungen neben den Volumenänderungsarbeiten $p dv$ noch elektr. Arbeitsleistungen eingehen; diese sind deshalb aufzuwenden, weil das elektr. Feld der Ionen durch den Zusatz von Nichtelektrolyten u. die dadurch herbeigeführte Änderung der DE. in seinem Energieinhalt wesentlich beeinflußt wird. Die bei Auflösung der meisten Nichtelektrolyten in W. eintretende Verminderung der DE. bewirkt eine Vermehrung der elektr. Energie des Ionenfeldes; die hierfür beanspruchte Arbeit muß sich aber als eine Erhöhung des osmot. Druckes äußern. Der Aussalzeffekt kommt dadurch zustande, daß in dem die Ionen umgebenden elektr. Felde das Mischungsverhältnis der Lsg. in Zusammenhang mit deren DE. derart beeinflußt wird, daß die DE. erniedrigenden Stoffe (Nichtelektrolyte) aus diesen Feldern verdrängt werden — oder mit anderen Worten — in der Nähe der Ionen häufen sich die Moll. größerer Polarisationsfähigkeit (H_2O) auf Kosten derjenigen mit geringerer Polarisationsfähigkeit (Nichtelektrolyte) an. Diese, mehr qualitativen Überlegungen werden durch quantitative Berechnungen gestützt. In denselben werden die für die Gleichgewichtslagen maßgebenden Ausdrücke für die freien Energien der Lsgg. entwickelt u. hierbei die Zusatzarbeiten elektr. Natur gemäß den früheren Arbeiten (Physikal. Ztschr. 25. 97; C. 1924. II. 161) in Rechnung gesetzt. Es zeigt sich, daß die durch

Zusatz des Nichtelektrolyten verursachte Verminderung der DE. eine erhöhte Aktivität des Nichtelektrolyten zur Folge hat. Letzteres gibt einen Hinweis für die Deutung eines Geschwindigkeitseffektes, nämlich der Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit von Zucker durch Elektrolytzusatz. Die klass. Theorie führt hier auf Widersprüche; nimmt man jedoch an, daß die *Reaktionsgeschwindigkeit* nicht der Konz., sondern der Aktivität des Zuckers proportional ist, so gelangt man im Anschluß an obige Darlegungen zu einer Deutung des Effektes. Vf. führen hierauf die mathemat. Gleichungen zu ihren Betrachtungen im einzelnen aus; nach Einsetzen der experimentell bestimmten Werte für die DE. gelangen sie zu Werten für die Ionenradien, welche in der Größenordnung gut mit direkt bestimmten Werten zusammenpassen ($\sim 1 \cdot 10^{-8}$ cm = mittlerer Radius der K- u. Cl-Ionen). (Physikal. Ztschr. 26. 22—29. Zürich.) FRANKENB.

Marcel Brillouin, *Zustandsgleichungen für die plastische Phase eines im natürlichen Zustand isotropen festen Körpers*. Vf. wendet sich gegen die Hypothese, daß eine plast. Substanz sich wie eine isotrope Flüssigkeit verhält u. stellt demgegenüber die Theorie auf, daß die plast. Phase dadurch gekennzeichnet ist, daß ein einziges der 6 Elemente der Deformation beliebig anzuwachsen imstande ist, während die 5 übrigen weiterhin durch die Elastizitätsbedingungen bestimmt bleiben. Es werden mathemat. Ansätze allgemeiner Art in dieser Richtung entwickelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1563—66. 1924.) FRANKENBURGER.

Gregory Paul Baxter und Howard Warner Starkweather, *Die Dichte des Sauerstoffs*. Vf. bestimmen mittels einer besonders exakten Methode der Wägung u. Druckmessung die D. des O₂ in verschiedenen Proben, die sie mittels Elektrolyse, Erhitzens von KMnO₄, Erhitzens von KClO₃ u. Verflüssigung sowie Destillation in reiner Form gewinnen. Als Mittelwert der Best. ergibt sich die D. zu 1,42901, d. h. als etwas niedriger wie der übliche Wert 1,42905. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 479—83. 1924. Harvard Univ.) FRANKENBURGER.

N. Kurnakow, D. Krotkow und M. Oxman, *Über den Zusammenhang zwischen den Schmelz- u. Zähigkeitsdiagrammen binärer Systeme*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1915. 45—71. — C. 1924. II. 271.) BIKERMAN.

P. Semjatschenski, *Kontakterscheinungen bei der Krystallisation*. II. (I. vgl. Bull. Acad. Sc. Pétersbourg. [6] 1914. 541; C. 1914. II. 2.) Gesätt. KCl-, KBr- u. KJ-Lsgg. wurden zur Krystallisation gebracht u. die Eigenschaften der Krystalle in Abhängigkeit von der Natur der in der Lsg. befindlichen festen Fremdstoffe untersucht. — KCl. Bei Ggw. von Glimmer, Topas, Baryt entstehen trübe, würfeltaedr. Krystalle, andere Mineralien beeinflussen den Habitus nicht. Die Krystallisation am Glimmer liefert auch zahlreiche Zwillinge, deren ein Individuum meist viel besser ausgebildet ist als das zweite. — KBr behält seine Würfelform bei Ggw. aller Mineralien. Auf einer Muscovitplatte entstehen in Mehrzahl Zwillinge, die auch auf Topas auftreten. — KJ. Es bilden sich Zwillinge auf Topas, Baryt, Bergkrystall u. Orthoklas, nicht aber auf Muskovit. — Erwärmt man die Lsg. mit aus- geschiedenen Krystallen, bis sie aufgelöst sind, u. läßt man wieder krystallisieren, so erhält man meistens weniger Zwillinge als bei der ersten Krystallisation. Ein höherer Übersättigungsgrad begünstigt die B. von Zwillingen. — Eine Erklärung für die vierfache Beeinflussung der Krystallisation durch feste Fremdstoffe (die Änderung der Krystallisationsgeschwindigkeit, die Orientierung der ausfallenden Krystalle, die Änderung des Habitus u. die B. von Zwillingen) kann bei dem heutigen Stand der Wissenschaft nicht gegeben werden. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1914. 1009—22.) BIKERMAN.

A. Gyemant, *Die Hydratation der Ionen*. Es wird die Änderung der elektrostat. Energie eines Ions (Radius = r) beim Übergang aus dem Vakuum in eine Dipol- flüssigkeit berechnet unter der Annahme, daß die Feldstärke u. die Polarisation

durch die Langevinschen (Ann. de Physique [8] 5. 70. [1905]) Gleichungen geregelt werden. Da sie nicht allgemein lösbar sind, so berechnet Vf. durch Substitution die jeweiligen r entsprechenden Polarisationswerte P u. stellt sie graph. dar. Die Hydratationsenergie H ist $\int_{r+r_0}^{\infty} P dr$ proportional, worin r_0 den Radius des Wasser-

mol. bedeutet; aus den Kurven kann man also gleichfalls die H ablesen. Für einwertige Ionen, deren Radius zwischen 10^{-8} u. $3,5 \cdot 10^{-8}$ liegt, gilt angenähert die Gleichung $H = 2,92 \cdot 10^{12} - 6,36 \cdot 10^{19} r_0 + 5,45 \cdot 10^{26} r_0^2$ erg, wenn r des W. gleich $1,5 \cdot 10^{-8}$ gesetzt wird. — Eine besondere Betrachtung zeigt, daß das Gleichsetzen des W. u. einer idealen Dipolfl., wie es oben geschah, zulässig ist. Rechnet man nämlich das Potential des fehlenden Halbraumes auf ein im statist. Gleichgewicht befindliches Dipolensystem aus, so findet man für die Oberflächenspannung einen Wert von richtiger Größenordnung, falls für das Dipolmoment der übliche Wert eingesetzt wird. (Ztschr. f. Physik 30. 240—52. 1924. Berlin.) **BIKERMAN.**

M. C. Crew, Hildur Edith Steinert und B. S. Hopkins, Die Löslichkeit von Yttriumsalzen. Die Löslichkeiten von YCl_3 , YBr_3 , $Y(NO_3)_3$ u. $Y_2(SO_4)_3$ in W. wurden bestimmt. Die untersuchten Salze besaßen fast die Reinheit für At.-Gew.-Bestst., außer Spuren von Holmium u. Erbium waren sie völlig frei von Verunreinigungen. Das Oxalat wurde durch Glühen im Pt-Tiegel in Oxyd verwandelt u. dieses in den betreffenden Säuren gel. u. zur Krystallisation eingedampft. Zur Darst. von YBr_3 nimmt man wegen der größeren Löslichkeit statt Y_2O_3 besser $Y(OH)_3$. Die Reagentien wurden alle zuvor sorgfältig gereinigt. Zu den pulverisierten Salzen wurde eine zur Auflsg. unzureichende Menge W. gegeben u. bis zur Erreichung des Sättigungspunktes (5 Stdn.) im Thermostaten aufgehoben. Mittels eines zylindr. Scheidetrichters wurden der überstehenden Fl. Proben zur Analyse entnommen. Um das Aufziehen fester Teilchen zu verhindern, hatte der Trichter vor seiner unteren Öffnung ein kleines seidenes Siehtuch. Dieses wurde, wenn der Stiel des Trichters gefüllt war, entfernt u. die Lsg. in einen gewogenen Pt-Tiegel gegeben, in dem Nitrat u. Sulfat durch Glühen zum Oxyd bestimmt wurden. Die Lsgg. der Halogenide wurden verd., Y als Oxalat gefällt u. dieses zum Oxyd geglüht. Die Löslichkeitsdaten der Salze für verschiedene Tempp. sind im Original tabellar. angegeben. (Journ. Physical Chem. 29. 34—38. Urbana [Ill.], Univ.) **JOS.**

E. Moles und M. Marquina, Löslichkeit der Halogensalze des zweiwertigen Quecksilbers in Glycerinwassergemischen. Die Vf. haben 1914 die Löslichkeiten von Sublimat in Gemischen von OH-haltigen Stoffen mit W. angegeben; die alten Angaben, soweit sie Glycerin betreffen, werden umgerechnet u. korrigiert. $HgCl_2$ löst sich bei 25° zu 0,267 Mol. im Liter Lsg., wie auch andere Forscher gefunden haben. Die Löslichkeit steigt bei Glycerinzusatz an (in 25%ig. Lsg. 10,62 g in 100 g Lösungsm., bei 50,2%ig. Glycerin 17,48 g in 100 g Lösungsm., in reinem Glycerin 79,23 g in 100 g Lösungsm.). Ältere Unterss. über die Löslichkeit von *Mercuribromid* werden angegeben. In reinem W. lösen sich bei 25° 0,0170 Mol. im Liter. Zusatz von Glycerin erniedrigt die Lösungsgeschwindigkeit, so daß 50 Stdn. gerührt werden muß.

% Glycerin	in 100 g Lösungsm.	D. 25°/4°
0	0,6135 g $HgBr_2$	1,0023
25,0	0,9840 g $HgBr_2$	1,0651
75,2	3,456 g $HgBr_2$	1,2204
99,5	15,687 g $HgBr_2$	1,4000

Die Löslichkeit folgt nicht der Mischungsregel, sondern steigt angenähert proportional dem Logarithmus des Glyceringehalts. (Annales soc. espanola Fis. Quim. 22. 551—54. 1924. Madrid, Labor. de Invest. Fis.)

W. A. ROTH.

Albert F. O. Germann und Glenn H. McIntyre, *Die Eigenschaften von Phosgen-Lösungen: Dampfdruckkurven von Aluminiumchloridlösung bei 0 und 25°*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 28. 965; C. 1924. II. 2224.) Vf. bestimmen die Dampfdrucke von AlCl_3 in COCl_2 -Lsg. bei 0 u. 25° gravimetr. u. volumetr. Die Werte sind für Konz. zwischen 0 u. 55% AlCl_3 in der Lsg. im Original angegeben. (Journ. Physical Chem. 29. 102—5. Stanford [Cal.] Univ.) JOSEPHY.

P. Walden, *Benzol als Lösungsmittel für Elektrolyte*. Der van't Hoff'sche Faktor i (in Klammern) wurde kryo- (k vor der i -Zahl) oder ebullioskop. (e vor der i -Zahl) für folgende in Bzl. gel. Substanzen bestimmt: *Monochloressigsäure* (k 0,5 bis 0,6), *Dichloressigsäure* (k 0,54—0,65), *Trichloressigsäure* (k 0,65—0,70), *Tribromessigsäure* (k 0,62—0,73), *Essigsäure* (k 0,47—0,59), *Benzoessäure* (k 0,54), *Myristinsäure* (e 0,9—0,8), *SnJ_4* (e 1), *CHBr_3* · *CHBr_3* (e 1), *Tristearin* (e 0,8—1), *ricinolsaures Cu* (k 0,2—0,3), *Tri- i -amylammoniumpikrat* (e 0,5), *Tri- i -amylammoniumrhodanid* (e 0,25 bis 0,3), *Di- i -butylammoniumdichloracetat* (e 0,5), *p -Toluidinmonochloracetat* (e 1—1,8, k 1,6), *p -Toluidinsalicylat* (e 1,3—1,7, k 1,2—1,9), *Dimethylpyropikrat* (e 1,3—1,7, k 1,6—2), *Pikrat des β -Naphthols* (e 1,8). *Tetra- i -amylammoniumjodid* zeigte Unregelmäßigkeiten: bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung des F . des Bzl. Es stellte sich heraus, daß das Salz eine Additionsverb. $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{J} + \text{C}_6\text{H}_6$ gibt, die bei Erwärmung ins benzolfreie Salz vom F . 127° übergeht, beim zweiten Schmelzen aber bei 143—144,5° schm. — Schlußfolgerungen aus den Messungen: 1. Die Einführung einer Carboxylgruppe fördert die Polymerisation, die mit wachsender Verd. u. Temp. abnimmt. 2. Tri- i -amylamin u. Pikrinsäure sind in Bzl. monomolekular gel., während das von ihnen gebildete Salz assoziiert ist: also bedingt die chem. Verb. eine weitere Assoziation. 3. Da die Salze mit $i > 1$ in Bzl. nicht leitend sind, so muß ihre Dissoziation nicht elektrolyt., sondern „benzolyt.“ Natur sein. Der „Benzolysegrad“ nimmt mit steigenden Affinitätskonstanten der Salzkomponenten ab, mit steigender Temp. zu. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1914. 1161—86.) ВКМ.

P. Walden, *Naphthalin als Lösungsmittel und Solvolyse binärer Salze*. (Vgl. vorst. Ref.) Der kryoskop. ermittelte van't Hoff'sche Faktor i in *Naphthalin* (bei Verdd. ca. 10—100 Liter/Mol.) beträgt: *Anilin*, *Guajacol*, SnJ_4 u. BiBr_3 : ca. 1; *Tetra- i -amylammoniumjodid*: 0,16—0,56, *Triphenyl- i -amylphosphoniumjodid*: 0,2—0,6, *Methylpropylphenylbenzylammoniumjodid*: 2,1, *Methyltribenzylammoniumjodid*: 1,7—2,0; *Pikrate des Tetrapropylammoniums*: 0,4—0,9, des *Piperidins*: 1, des *Tri- i -amylamins*: 1, des *s. Kollidins*: 0,9—1, des *Pyridins* 1—1,5, des *Dimethylanilins*: 1,6—1,8, des *Methylanilins*: 1,9—2,1, des *p -Toluidins*: 2, des *Anilins*: 2,0—2,1, des *Dimethylpyrons*: 1,9—2,1; *Anilinsalicylat*: 1,6—2, *Anilinphenolat*: 1,9—2. Die wichtigste Folgerung aus den Messungen ist namentlich an der Reihe der Pikrate sichtbar: je größer die Affinität der Komponenten (im Falle der Pikrate — der Base) ist, um so mehr neigt die Verb. zur Polymerisation, während die aus schwächeren Bestandteilen zusammengesetzten Salze einer Solvolyse anheimfallen. Die Solvolyse wird durch Verd. u. die Temperaturerhöhung begünstigt. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1915. 1—26.) БИКЕРМАН.

P. Walden, *Über den Molekularzustand binärer Salze in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Cyclohexan*. (Vgl. vorst. Ref.) Die ebullioskop. Konstante des CCl_4 ist 52,8, welche Größe theoret. begründet u. an Äthylbenzoat u. p -Toluidinlsgg. bestätigt wird. Die mit Hilfe dieser Konstante berechneten i (meistens für $v = 5$ bis 20 Liter/Mol.) betragen: *i -Valeriansäure* 0,5, *Monobromessigsäure* 0,5, *Pikrat des Tri- i -amylamins* 0,3—0,5, *p -Toluidinmonochloracetat* 0,8—1,1, *Pikrat des Dimethylpyrons* 1,4—1,7, *p -Toluidinsalicylat* 1—1,4, *Anilinsalicylat* 1—1,3. Das *Tetra- i -amylammoniumjodid* erzeugt keine regelrechte Kp.-Erhöhung. Die Polymerisation steigt also mit der Affinitätskonstante, die Solvolyse fällt. In CS_2 wurden *Tri- i -amylammoniumrhodanid* ($i = 0,7—0,08$), *Pikrat des Tri- i -amylamins* ($i =$

0,9—0,4), *p*-Toluidinmonochloracetat ($i = 1,9$) u. Anilinsalicylat ($i = 1,7-2,0$) untersucht. In C_0H_{12} : Di-*i*-butylamindichloracetat ($i = 0,62-0,75$), *p*-Toluidinmonochloracetat ($i = 1,26$) u. *p*-Toluidinsalicylat ($i = 1-1,5$); das Tetra-*i*-amylammoniumjodid bewirkt keine Siedepunkterhöhung. Die Abhängigkeit der i von der Stärke der Säure u. der Base des gel. Salzes ist dieselbe bei allen drei Lösungsm. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1915. 233—56.)

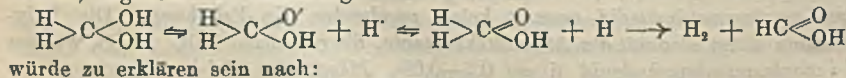
BIKERMAN.

Arthur B. Lamb und W. E. Vail, Die Wirkung von Wasser und von Kohlendioxyd auf die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff durch Sauerstoff. Vff. messen die verzögernde Wrkg. von Wasserdampf auf die katalyt. Oxydation von CO u. H_2 durch den O_2 der Luft in Ggw. von Hopcalit (Gemisch von MnO_2 u. CuO) als Katalysator. Die Messungen, die nach demselben Verf. ausgeführt sind wie die früheren (vgl. LAMB, SCALIONE u. EDGAR, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 738; C. 1922. III. 489) erstrecken sich über ein Temperaturintervall von 25—100° für CO u. 55—140° für H_2 u. ein Druckintervall des Wasserdampfes von 0—50 mm Hg. Das Standardgasgemisch enthielt 0,25% CO bzw. H_2 . CO wurde durch Tropfen von Ameisensäure in konz. H_2SO_4 bei 100° dargestellt. Vgl. Abb. des App. im Original. Der Wassergehalt des Hopcalit im Gleichgewicht mit feuchter Luft wurde ebenfalls für dasselbe Temp.- u. Druckintervall bestimmt. Für einen gegebenen Gleichgewichtswassergehalt des Katalysators u. somit auch vermutlich für einen gegebenen Wassergehalt der Katalysatoroberfläche ist die Aktivität fast unabhängig von der Temp. Die etwas größere Aktivität bei höheren Temp. ist nur so groß, wie sie aus der Zunahme der Aktivität von trockenem Hopcalit mit wachsender Temp. erwartet wird. Der Katalysator ist gegen CO wirksamer als gegen H_2 . Sehr trockner Hopcalit hat bei einem Gemisch von H_2 u. Luft bei Zimmertemp. anfangs eine sehr beträchtliche katalyt. Aktivität, infolge des durch die Rk. gebildeten W. sinkt die Aktivität aber in wenigen Minuten auf das gewöhnliche Maß. Eine ähnliche Erscheinung trat auch bei einem Gemisch von CO u. Luft auf. Große Mengen Wasserdampf, CO_2 oder N_2 beeinflussen die Aktivität des Hopcalits gegenüber Gemischen aus H_2 u. Luft ganz gleichmäßig, u. zwar gemäß der Adsorbierbarkeit der Gase. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 123—42. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.)

JOSEPHY.

Erich Müller und Friedrich Müller, Die katalytische Zersetzung des Formaldehyds. III. (II. vgl. E. MÜLLER, Ztschr. f. physik. Ch. 107. 347; C. 1924. I. 1737.) Außer Os bewirken auch die übrigen Pt-Metalle, ähnlich wie bei Ameisensäure (vgl. S. 482) den Zerfall von Formaldehyd. Bei Ir u. Pt war die katalyt. Wrkg. nicht mit Sicherheit nachzuweisen, sehr stark war sie bei den Verbb. von Ru u. Pd. Je nach dem Katalysator ist die Art des Zerfalls verschieden, z. B. entsteht mit Os sehr wenig CO, dagegen viel mit Rh, Ru u. Pd. Die auftretenden Prodd. sind CO, CO_2 , CH_4 , CH_3OH , HCO_2H u. H_2 . Die Summenformeln der einzelnen sich abspielenden Rkk. sind:

1. $H_2CO + H_2O = HCO_2H + H_2$; 2. $2H_2CO + H_2O = HCO_2H + CH_3OH$;
3. $H_2CO + H_2O = CO_2 + 2H_2$; 4. $H_2CO = CO + H_2$; 5. $2H_2CO = CO_2 + CH_4$;
6. $3H_2CO + H_2O = CH_4 + 2HCO_2H$; 7. $3H_2CO + H_2O = CO_2 + 2CH_3OH$
(1. u. 2. in alkal. Lsg., 3.—7. in neutraler bzw. schwach saurer Lsg.). Es wird die B. von Zwischenprodd. (Staukörpern) angenommen, die einzelnen Rkk. mit ihren Zwischenstadien werden in der Elektronenschreibweise (vgl. S. 482) wiedergegeben. Der Staukörper der Rk. 5. ist sehr unwahrscheinlich, damit die ganze Rk. Die früher für Rk. 1. (E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. 27. 558; C. 1922. I. 1013) angenommene Gleichung:



würde zu erklären sein nach:

oder δ leichter vor sich gehen wird als bei B) \rightarrow C), die des einzigen Elektrons bei α oder δ nach β . Ganz analoge Betrachtungen führen für den Zerfall von Brenztraubensäure zu dem Schema D) \rightleftharpoons E) \rightarrow F) u. einem gleichen bei der CO₂-Abspaltung aus Malonsäure. Die hier vorgetragene Auffassung bietet für das Valenzproblem etwas prinzipiell Neues. Nach der alten Auffassung greifen nach einem vielgebrauchten Bild die Häkchen bei 2 einwertigen Atomen ineinander u. halten diese dadurch zusammen; für eine Bindung müssen also beide Häkchen beansprucht werden. Hier dagegen greift das Häkchen eines Atoms um den Rumpf des anderen Atoms, u. es kann die Bindung deshalb schon durch ein Häkchen bewirkt werden, allerdings nur unter bestimmten Bedingungen. Es wird nämlich verlangt, daß um den Rumpf eines Atoms je nach seiner Natur eine ganz bestimmte Anzahl Häkchen greifen müssen, z. B. bei C 8, bei H 2 usw. Bzgl. der Rkk. zwischen 2 Moll. stimmt Vf. vollkommen mit WIELAND (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 576; C. 1923. III. 1310) überein, der sagt: „Alle Umsetzungen organ. Stoffe, die sich zwischen zwei Komponenten abspielen, verlaufen zweifellos auf dem Wege der gegenseitigen Addition“. Während WIELAND z. B. Veresterung so valenzchem. darstellen kann, muß er aber bei formal gesätt. Verb., wie der Rk. zwischen CH₄ u. Cl₂, ein Kraftfeld in der Umgebung der Moll. annehmen, während in der Auffassung des Vfs. auch diese Rk. sich einfach nach dem Schema G \rightarrow H \rightarrow I ausdrücken läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 46—50.)

HERTER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. Gerlach und W. Schütz, *Bemerkungen über die Lebensdauer angeregter Atome*. Vff. berechnen auf Grund verschiedener experimenteller Daten die Lebensdauern angeregter Atome; in die Gleichungen gehen vor allem die aus der kinet. Gastheorie berechenbaren „Stoßzeiten“ einerseits, die aus opt. u. magneto-opt. Effekten ermittelten Zeitwerte für Bewegungen des Leuchtelektrons andererseits ein. Die Betrachtungen führen zu der Folgerung, daß die „kinet.“ u. die „opt.“ Stoßzeit sich durch einen „opt. Stoßfaktor“ voneinander unterscheiden. Die errechneten Werte für die Lebensdauern angeregter Na-Atome liegen zwischen den Grenzen 10⁻⁷ bis 10⁻⁹ Sekk., diejenigen für Hg-Atome unterhalb 8·10⁻⁸ Sekk. als mittlerem oberem Grenzwert. (Physikal. Ztschr. 26. 33—35. Frankfurt a. M.)

FRANKENBURGER.

Hawksworth Collins, *Die Struktur des Thalliums*. Auf Grund der relativen Voll. u. der Bildungswärmen seiner Verb. wird dem Tl die atomare Zus. Cu₂Se zugeschrieben. (Chem. News 130. 85—88.)

HERTER.

H. B. Wahlin, *Die Beweglichkeiten der positiven Ionen im Helium*. Vf. diskutiert die Frage, ob die gegenüber den nach der kinet. Theorie errechneten Werten als sehr klein befundenen Beweglichkeiten von Gasionen mittels einer B. von „Haufionen“, d. h. einer Anlagerung nicht ionisierter Atome bzw. Moll. an das einzelne Ion zu deuten sind. Um dies zu klären, untersucht er die Beweglichkeiten von Ionen im He. Es zeigt sich, daß frisch entstandene Ionen höhere Beweglichkeiten aufweisen, als „gealterte“ Ionen (Alterungszeit beträgt Bruchteile von Sekk.); dies ist gut mit der Haufionentheorie vereinbar. Es zeigt sich, daß die frisch entstandenen Ionen Beweglichkeiten von 13,3 cm/sec pro 1 Volt/cm aufweisen, die gealterten von 7,17 cm/sec pro 1 Volt/cm. Unstetigkeiten in den Kurven lassen darauf schließen, daß neben den „gealterten“, scheinbar aus 3 He-Atomen sich zusammensetzenden „Haufionen“ noch relativ wenige, aus 2 He-Atomen gebildete vorhanden sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 475—78. 1924. Wisconsin, Univ.)

FRANKENBURGER.

Walter Dällenbach, Eduard Gerecke und Eugen Stoll, *Vorgänge an negativ geladenen Sonden und an Teilchen, die in Gasentladungen suspendiert sind*. Vff.

geben einen Auszug aus Unterr., die im Laboratorium der A. G. BROWN, BOVERI & Co. über die Vorgänge im Quecksilberdampfgleichrichter unternommen wurden. Vor allem werden die Potentiale bestimmt, die sich an negativ geladenen, in die positive Säule des Lichtbogens eingebrachten Sonden ausbilden. Hg-Ionen, die mit Geschwindigkeiten bis zu 3000 Volt auf eine Eisenfläche aufprallen, lösen aus dieser noch keinen meßbaren Elektronenstrom aus (unterhalb ca. 1% des auffallenden Ionenstroms). Der Umschlag der Glimmentladung in den Lichtbogen kann bereits bei so kleiner Energieentwicklung an der Kathode der Glimmentladung vor sich gehen, daß Erhitzung u. Elektronenemission infolge Richardseffekt dabei nicht die Ursache sein können. Als die Ursache solcher „Zündungen“ sind Verunreinigungen der Kathodenoberfläche, besonders z. B. Alkali-Halogenverbb. wirksam. Es wird die Auffassung entwickelt, daß eine Verunreinigung um so eher „zündet“, je leichter sie unter dem Bombardement positiver Ionen einerseits Gase, andererseits Elektronen abgibt. Bei der Gasabgabe u. auch bei der Elektronenabgabe spielen möglicherweise chem. Rkk. eine Rolle, die durch die Stöße der positiven Ionen in Gang gebracht u. unterhalten werden. (Physikal. Ztschr. 26. 10—22.)

FRANKENBURGER.

Madame Pierre Curie, *Über die Konstanz der Umwandlungsgeschwindigkeit der Radiumemanation bei verschiedenen Konzentrationen.* Vf. untersucht mittels einer sehr empfindlichen Kompensationsmethode die Abnahme der γ -Strahlung zweier möglichst gleicher RaEm-Mengen (ca. 200—270 Millicurie), von denen bei den verschiedenen Verss. die eine in höchst konz. Form in einer kleinen Kugel von etwa 0,21—0,26 mm³ Inhalt (Druck ca. $\frac{1}{2}$ at), die andere in verd. Zustände in einem Röhrchen von 0,5 mm Durchmesser u. 20—30 mm Länge sich befand, um zu prüfen, ob durch die Einw. der radioakt. Strahlung auf die RaEm-Atome eine Beeinflussung der Halbwertszeit sich erreichen ließe. Die theoret. u. experimentellen Versuchsbedingungen werden eingehend geschildert. Es konnte mit einer Genauigkeit von 1:10000 gemessen werden, es ergaben sich aber nur Unterschiede kleiner als 1:2000, die nicht einer bestimmten Ursache zugeschrieben werden konnten. (Ann. de Physique [10] 2. 405—33. 1924. Paris.)

PHILIPP.

Jean Thibaud, *Die durchdringende γ -Strahlung des Mesothorium 2.* Vf. weist durch Vergleiche mit dem „natürlichen β -Strahlenspektrum“ des Mesothorium 2 nach, daß die von ihm in früheren Verss. nachgewiesenen γ -Strahlungen von 908200 u. 962700 Volt Energie, die von dem im Gleichgewicht mit seinen aktiven Prodd. stehenden Mesothorium herrühren (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1706. 179. 1052; C. 1924. II. 2633. 1925. I. 933), dem Mesothorium 2 zuzuschreiben sind. Zu seinen bisherigen Feststellungen fügt Vf. den Nachweis zweier weiterer, vom Mesothorium emittierter γ -Strahlungen relativ geringerer Energie (333 u. 459 Kilovolt) hinzu; sie sind mittels einer schwachen, offenbar aus den K- u. L-Niveaus ausgelösten photoelektr. β -Strahlung von Pb ermittelt. Auch diese γ -Strahlen scheinen vom Mesothorium 2 auszugehen. Auch beim Mesothorium 2 scheint — ebenso wie beim Ra B u. C das natürliche β -Strahlenspektrum ein sekundärer Effekt seiner γ -Strahlungen zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1322—24. 1924.)

FRANKENB.

Albert Nodon, *Untersuchungen über Röntgenstrahlen großer Wellenlängen.* Unter Heranziehung einiger Literaturstellen beansprucht Vf. die Priorität der Entdeckung langwelliger ($\lambda = 750 \text{ \AA} - \lambda = 12 \text{ \AA}$) Röntgenstrahlen. Nach seinen früheren Befunden sollen dieselben unter dem gleichzeitigen Einfluß ultravioletter Strahlung u. eines elektrostat. Feldes, auch bei normalem Luftdruck von Metallplatten emittiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1600—1.)

FRBU.

P. P. Ewald, *Die Intensitäten der Röntgenreflexe und der Strukturfaktor.* Vf. unterzieht die bisherige Theorie der Röntgeninterferenz in Kristallgittern einer krit. Betrachtung. Auf Grund eines Vergleichs mit den opt. Eigenschaften der

Krystalle weist er die Mängel der bisherigen Ansichten auf u. kommt auf Grund mathemat. Entwicklungen zu folgenden Schlüssen: 1. Der Hauptteil der Intensität des reflektierten Röntgenstrahls entsteht durch Totalreflexion. 2. Hieraus folgt, daß die bisherige Vorstellung über die Wirkungsweise des Strukturfaktors nicht zutrifft. 3. Die allgemeine Theorie der Röntgenoptik zeigt, daß der Winkelbereich für den Strahleneinfall, unter dem Totalreflexion eintritt, bei symmetr. Reflexion monochromat. Strahlung proportional zu $S \cotg \vartheta$ ist (ϑ = Einfallswinkel, S die Strukturamplitude). 4. Auch die Intensität ist deshalb proportional zu $S \cotg \vartheta$ (nicht zu S^2 , wie bisher angenommen wurde). 5. Hiermit stehen im Einklang Messungen von W. L. BRAGG am Aragonit, von W. H. BRAGG am Diamant, sowie von R. v. NARDROFF am Pyrit. (Physikal. Ztschr. 26. 29—32. Stuttgart, Techn. Hochschule.) FRANKENBURGER.

J. H. Shaxby, *Über die Erzielung von Laue-Diagrammen mittels monochromatischer X-Strahlen und über die Struktur der Perlmutter*. Vf. beschreibt eine Anordnung, mittels deren es gelingt, monochromat. Röntgenstrahlung zur Erzielung von Laue-Diagrammen anzuwenden. Als monochromat. Strahlung wird die K-Strahlung des Antikathodenmaterials bzw. bei zu starker Absorption derselben in dem zu untersuchenden Krystall eine noch härtere Strahlung benützt. Vf. verwendet eine Quarzröhre von 5 cm Durchmesser mit Ag-Antikathode u. 40000 V Belastung. Austritt der Strahlung erfolgt durch ein mit Fenster versehenes Ansatzrohr, Ausblendung durch ein Pb-Diaphragma; die Aufnahme auf einer mit Verstärkerschirm versehenen Platte. Dauer der Aufnahmen betrug bei einem Strom von etwa 20 Milliampere u. 1 cm dickem Krystall etwa 4 Stdn. Vf. untersucht mit dieser Anordnung die Struktur der Perlmutter. Bei einer senkrecht zur Schichtebene der Perlmutter erfolgenden Inzidenz der Strahlung erhält Vf. Aufnahmen, welche darauf schließen lassen, daß der mineral. Teil der Perlmutter aus Aragonitkrystallen besteht, deren quasi-hexagonale Achse senkrecht zur Schichtungsebene steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1602—3. 1924.) FRANKENBURGER.

F. Croze, *Über die Struktur des Linienspektrums des Stickstoffs*. Vf. behandelt die Zuordnung der Serien im Linienspektrum des Stickstoffs zu dem N-Atom einerseits, dem einfach ionisierten N^+ u. dem doppelt ionisierten N^{++} -Ion andererseits. Während für die Spektren des N u. des N^{++} bereits bekannt ist, daß sie aus Kombinationen geradzahlicher Multipletts (Dubletts u. Quadrupletts) bestehen, weist Vf. mittels Messungen des Zeemaneffektes nach, daß das Spektrum des N^+ gemäß dem Gesetz des Multiplettwechsels durch ungeradzahliche Multipletts, vor allem Triplets, charakterisiert ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1603—05. 1924.) FRANKENBURGER.

Rita Brunetti, *Über die Feinstruktur der Heliumbande 5876 A.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 413—15. 1924. Arcetri, Physikal. Lab.) ZANDER.

Félix Joachim de Wisniewski, *Die Dubletts der Alkalimetalle (Auszug)*. Vf. gibt eine Formel an, welche die Breite der aufeinanderfolgenden Dubletts der Hauptserien des Na, K, Rb, Cs u. Mg aus der Ordnungszahl des Dubletts (Bezeichnung gemäß RITZ) = n u. einer für jedes Element charakt. Konstanten α errechnen läßt. Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ innerhalb des Dubletts ist $\Delta\nu = \alpha(1 - 0,5/n)^2$; die gleiche Formel stellt in befriedigender Weise die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{1,3}$ für die Totalbreite des Triplets des Al^+ dar. Für Na, K, Rb u. Cs läßt sich weiterhin α als Funktion der Ordnungszahl des betr. Elementes darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1316—17. 1924.) FRANKENBURGER.

M. A. Catalán, *Über die Struktur des Scandiumspektrums*. II. Mitt. (Vgl. Annales soc. espanola Fis. Quim. 20. 606. 21. 464; C. 1924. I. 857. 1320.) Vf. modifiziert seine früheren Ansichten teilweise nach den Ausführungen von GIESELER u. GROTRIAN (Ztschr. f. Physik 25. 342; C. 1924. II. 2121), er gibt neue Zu-

sammenstellungen für die Terme des ionisierten Sc, für das neutrale Sc-Atom werden zwei neue Multipletts angegeben. Das von LAPORTE (Ztschr. f. Physik 23. 166; C. 1924. II. 156) am Eisenspektrum bewährte, modifizierte Selektionsprinzip gilt auch für das Sc-Spektrum. Einige Linien, darunter starke, konnten noch nicht klassifiziert werden. (Annales soc. espnola Fis. Quim. 20. 497—505. 1924. Madrid. Lab. de Invest. Fis.)

W. A. ROTH.

Guillaume C. Lardy, *Ultraviolette Absorptionsspektren einiger Ketene und ihrer Dimeren*. II. (I. vgl. S. 819.) Vf. bringt weitere ergänzende Messungen in ausführlichen Tabellen u. Kurven. Die wesentlichen Daten sind schon nach Teil I (l. c.) referiert; ebenso sind die theoret. Auslegungen u. Vergleiche mit den verwandten Körperklassen dort bereits eingehend wiedergegeben. (Journ. de Chim. physique 21. 353—85. 1924. Zürich, Univ. u. Polytechn.)

HORST.

Th. Dreisch, *Der Einfluß der C-H-Gruppe auf die Stärke der Absorption einiger organischer Verbindungen unter 3 μ* . (Vgl. S. 1164.) Die Maxima von Oberbanden der von ELLIS (Physical Review [2] 23. 48; C. 1924. I. 1635) der C-H-Bindung zugeordneten Bande bei 6,9 μ werden bei *Chloroform*, *Acetylen* u. *Benzol* verglichen. Das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten Bzl. zu Chlf. findet Vf. gleich 6 : 2. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 102—10. 1924. Bonn.)

LESZYNSKI.

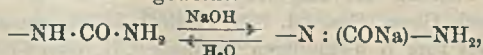
Ch. Courtot und A. Dondelinger, *Optische Untersuchung von Indanbasen*. Nachgenannte, von Vf. früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 493; C. 1924. I. 1785) synthetisierte Verb. wurden bzgl. ihrer Mol.-Refr. u. der Absorptionsspektren untersucht. (Ergebnisse tabellar. u. graph. im Original): 1. *Indanylamin*, Kp_{10} 96—97°, D_{15}^{25} 1,0380, n_D^{15} = 1,5619. — 2. *N-Methylindanylamin*, Kp_{15} 106 bis 107°, D_{15}^{25} 0,9981, n_D^{15} = 1,5411. — 3. *N-Dimethylindanylamin*, Kp_{10} 99—100°, D_{15}^{25} 0,9803, n_D^{15} = 1,5357. — 4. *N-Äthylindanylamin*, Kp_{10} 106—107°, D_{15}^{25} 0,9846, n_D^{15} = 1,5342. — 5. *N-Diäthylindanylamin*, Kp_{10} 131—132°, D_{15}^{25} 0,9542, n_D^{15} = 1,5218. — 6. *N-Phenylindanylamin*, Kp_{15} 202—203°, D_{15}^{25} 1,0910, n_D^{15} = 1,6215. — 7. *N-o-Tolyindanylamin*, Kp_{15} 201°, fest. — 8. *N-m-Tolyindanylamin*, Kp_{15} 210 bis 211°, D_{15}^{25} 1,0742, n_D^{15} = 1,6122. — 9. *N-p-Tolyindanylamin*, Kp_{15} 203°, fest. — 10. *N-Xylylindanylamin*, Kp_{17} 218°, D_{15}^{25} 1,0600, n_D^{15} = 1,6037. — 11. *N-Methyl-N-phenylindanylamin*, Kp_{11} 191—192°, D_{15}^{25} 1,0790, n_D^{15} = 1,6165. — 12. *N-Äthyl-N-phenylindanylamin*, Kp_{13} 193—194°, D_{15}^{25} 1,0647, n_D^{15} = 1,6065. — 13. *N-Methyl-N-benzylindanylamin*, Kp_{17} 197—198°, D_{15}^{25} 1,0438, n_D^{15} = 1,5775. — Zu Vergleichszwecken: 14. *N-Methyl-N-benzylanilin*, Kp_{13} 171°, D_{15}^{25} 1,0475, n_D^{15} = 1,6071 u. 15. *N-Äthyl-N-benzylanilin*, Kp_{12} 173°, D_{15}^{25} 1,0330, n_D^{15} = 1,5975. Aus der Tabelle des Originals ergibt sich bzgl. der Mol.-Refr. folgendes: refraktometr. wirkt die α -Indanylgruppe wie ein aliph. oder alicycl. Substituent; die experimentell gefundene Mol.-Refr. der Verb. 1, 2, 3, 4, 5 u. 13 stimmt mit den mittels der Eisenlohrschen oder Brühlschen Inkremente berechneten Werten gut überein. — Bei 11 u. 12 zeigt die Mol.-Refr. bei Benutzung der Eisenlohrschen Inkremente erhebliche Exaltation gegenüber der experimentell festgestellten Mol.-Refr. Mit den Brühlschen Werten wird gute Übereinstimmung erzielt. Es ergibt sich, daß bei tert. Anilinen, die ein aliph. u. ein Indanylradikal enthalten, letzteres sich refraktometr. wie ein aliph. oder alicycl. Radikal verhält. — Die Verb. 6—10 zeigten bei Benutzung des Brühlschen Wertes für sek. Arylamin-N gegenüber den experimentell gefundenen Werten erhebliche Exaltation; diese Exaltation zeigte sich stets, unabhängig von der Stellung der CH_3 -Gruppen im Benzolkern. Die von LEY u. PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 363; C. 1921. I. 785) gemachte Beobachtung, daß Einführung eines nach N o-ständigen Radikals (CH_3 oder Cl) in Dimethylanilin eine Depression der Mol.-Refr. bewirkt, konnten Vf. an den von ihnen untersuchten sek. Aminen nicht feststellen; auch fanden sie keine so erheblichen Kpp.-Unter-

schiede bei den Verb. 7—9 wie LEY u. PFEIFFER sie für o- u. p-Methyldimethylanilin festgestellt haben. 7 weicht jedoch chem. von den anderen sek. Aminen insofern ab, als bei Einw. von CH_3MgJ eine Entw. von CH_4 erst bei 120—125° (bei den anderen sek. Aminen schon bei gewöhnlicher Temp.) stattfindet.

Bzgl. der Absorptionsspektren ergibt sich folgendes: (Lsgg. in Bzl.); 1. konnte nicht untersucht werden, da es leicht CO_2 aus der Luft absorbiert. Außer den vorher genannten Verb. wurden weiterhin noch untersucht: 16. *Diindanylamin*, 17. *Methyldiindanylamin*, 18. β -*Naphthyldiindanylamin*, 19. *Diphenyldiindanylamin* u. 20. o-, m- u. p-*Nitrophenyldiindanylamin*. Aus den im Original veröffentlichten Kurven sind als allgemeine Ergebnisse folgende hervorzuheben. Die chromogene Wrkg. des Indanylradikals ist geringer als die von C_6H_5 u. stärker als $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. Die chromogene Wrkg. des Indanylradikals tritt deutlicher hervor, wenn es bei 6. an N gebunden ist, statt im Benzolkern direkt zu sitzen; die o-, m- u. p- CH_3 -Deriv. von 6. lassen sich (besser noch die entsprechenden NO_2 -Derivv.) bzgl. ihrer Absorptionsspektren gut unterscheiden. p-Substitution bedingt gegenüber den o- u. m-Derivv. eine hyperchrome Wrkg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 115 bis 130.)

HABERLAND.

Cz. Korschun und C. Roll, *Absorptionsspektren des Pyrrols und seiner Derivate*. III. Mitt. *Der Einfluß von NH_2 - und $(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)$ -Gruppen auf die Absorptionsspektren der Pyrrol-derivate*. (II. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 55; C. 1923. III. 1019.) Die Absorptionskurven der *Äthylester der 1-Amino- u. 1-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-4-carbonsäure* wurden ermittelt u. mit den früher erhaltenen Kurven des in 1 nicht substituierten u. des 1- CH_3 -Deriv. verglichen. Es ergab sich, daß die Kurven des 1-Amino- u. 1- CH_3 -Deriv. fast ident. sind, das NH_2 -Deriv. zeigt eine schwache Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden. Tritt eine $\text{NH}\cdot\text{CONH}_2$ -Gruppe in 1-Stellung, so wird die Kurve nach Ultraviolett verschoben, was darauf zurückzuführen ist, daß NHCONH_2 weniger auxochrom wirkt als CH_3 u. NH_2 ; die Intensität der zweiten Absorptionsbande ($1/\lambda$ 3700) ist geringer als die der entsprechenden vorher genannten Verb. — Vergleicht man die Kurven von a) *2,3,5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester*, des entsprechenden b) *1-Amino-*, c) *1-Methyl-* u. d) *1-Ureidoderiv.*, so ergibt sich, daß die Kurven von b) u. a) sehr ähnlich sind; die von c) ist nach Ultraviolett verschoben, die Intensität der zweiten Bande von a) ($1/\lambda$ 3700) ist geringer als die von c). Die Kurve von d) ist nach Ultraviolett verschoben, die Intensität der zweiten Bande (3700—3900) ist stärker als bei a—c. Entsprechende Verhältnisse findet man bei *2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* u. den in 1. analog substituierten Derivv. (Kurven im Original). — Nach den bisherigen Ergebnissen der Messungen war anzunehmen, daß eine Zunahme des Sättigungszustandes der NH_2 -Gruppe eine Verschiebung der Kurve nach Ultraviolett sowie Schwächung der Intensität der Banden verursachen mußte. Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden, indem die Äthylester von 1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-4-carbonsäure u. der entsprechenden 3,4-Dicarbonsäure in alkoh. HCl untersucht wurden. Der Einfluß des Sättigungszustandes ergibt sich auch bei Unters. von 1-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-4-carbonsäureester in alkoh. HCl u. NaOH. Diese Verb. bildet mit HCl ein mehr oder weniger beständiges Prod., der Sättigungszustand des an den N des Pyrrolkerns gebundenen Stickstoffs wird infolgedessen nur wenig vermehrt, die Kurven in neutraler u. saurer Lsg. unterscheiden sich nicht erheblich. Anders dagegen ist die Kurve in alkal. Lsg.; hier bildet sich das Gleichgewicht:



u. wenn das Harnstoffderiv. sich im Enolzustande befindet, wird die Affinität vom N des Pyrrolkernes geschwächt, der Sättigungszustand des Harnstoffderiv. nimmt

ab, infolgedessen ist das Absorptionsspektrum nach Rot verschoben, womit gleichzeitig eine Intensitätszunahme der Absorptionsbanden verbunden ist. Gleiche Erscheinungen beobachtet man in alkal. u. sauren Lsgg. der Harnstoffderiv. der Dicarbonester. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 130—40.) HABERLAND.

Emile Rousseau, *Bindung der ultravioletten Energie durch Mangan.* (Vgl. S. 1164.) Vf. benutzt eine wss. 10%ig. $MnCl_2$ -Lsg., die wiederholt von kolloidem Nd. (MnO_2) abfiltriert wird u. in verschlossenen Quarzröhrchen der Wrkg. des ultravioletten Lichtbogens unterworfen wird. Nach jeder $\frac{1}{2}$ Stde. wird ein Röhrchen entfernt u. dessen Inhalt titriert. Die Verss. zeigen, daß eine 10%ig. $MnCl_2$ -Lsg. ein photokatalyt. Resonanzvermögen besitzt, das verschiedene Monate außerhalb der Lichtquelle (ultraviolette oder sichtbare Strahlen) erhalten bleibt. Obiger photokatalyt. Effekt scheint mit den ultravioletten Strahlen zuzunehmen, nimmt jedoch bei fortgesetzter ultravioletter Wrkg. ab. (C. r. soc. de biologie 91. 1190—92. 1924. Paris.) K. WOLF.

Richard Gans, *Molekulare Lichtstreuung in Flüssigkeiten.* Es werden neue nach einer etwas verfeinerten Methode ausgeführte Messungen mitgeteilt, die den früher (Ztschr. f. Physik 17. 353; C. 1923. III. 1592) dargetanen Zusammenhang zwischen der Kerrkonstante u. dem Depolarisationsgrad des Tyndalllichtes reiner Fl. bestätigen. Die untersuchten Fl. stellen sich in folgende Reihe nach wachsendem Depolarisationsgrad (weißes Licht): CCl_4 , CH_3OH , A., $n-C_4H_9OH$, A., $i-C_4H_9OH$, W., Ameisensäure, Aceton, Chlf., Eg., Bzl., Toluol, m -Xylol, p -Xylol, C_6H_5Cl , C_6H_5Br , CS_2 , $C_6H_5NO_2$. Die Übereinstimmung mit der Schwankungstheorie ist im Falle nicht dipolarer Fl. befriedigend; eine ähnliche Berechnung auf Grund der „molekularen“ Theorie, die jedem Mol. die gleiche Zerstreuungsfähigkeit zuschreibt, lieferte grob abweichende Zahlen. (Ztschr. f. Physik 30. 231—39. 1924. La Plata, Inst. de Fisica.) BIKERMAN.

Walter König, *Einige Beobachtungen über künstliche Doppelbrechung durch Temperaturungleichheit.* Vf. beschreibt experimentelle Unterss. über das Zustandekommen künstlicher Doppelbrechung durch lokales Erhitzen vorher opt. isotroper Körper (Glas) u. weist auf den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der durch mechan. Druck erzeugten Doppelbrechung hin. (Physikal. Ztschr. 26. 45—47. Piessen.) FRANKENBURGER.

Gaetano Viale, *Über die Hemmung photodynamischer Erscheinungen.* (Vgl. Arch. di scienze biol. 4. 323; C. 1924. I. 1740.) Die photodynam. Wrkg. des Eosins auf die Hämolyse u. auf die Oxydation von KJ wird durch Tyrosin (I), Tryptophan (II), Pepton (III) u. Resorcin (IV) gehemmt, seine beschleunigende Wrkg. auf die Edersche Rk. aber durch I u. II nicht, so daß sich deren Hemmwrgk. nur gegen die Oxydationsbeschleunigung durch Eosin zu richten scheint. Serum hebt die photodynam.-hämolyt. Wrkg. von Erythrosin, Benzoflavin u. Chlorophyll vollständig auf, I u. II wirken so nur gegen Benzoflavin, III auf dieses u. Erythrosin; die photodynam. Wrkg. des letzten auf KJ wird wie diejenige des Eosins durch I—IV gehemmt, diejenige von Chinin, Asculin u. U-Salz hingegen nicht beeinflußt. Der Einfluß von Eosin auf KJ wird durch Saccharose u. Glucose nicht gehindert, durch Casein bei alkal. Rk. gehemmt, bei saurer Rk. beschleunigt. Benzoflavin u. Chlorophyll sind auf die Spaltung von KJ ohne Einfluß. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß Hemmung der photodynam. Wrkg. durch eine Substanz da zu erwarten ist, wo ihr Zusatz die Fluorescenz aufhebt oder schwächt. (Arch. di fisiol. 22. 61—75. 1924. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 170. Ref. PRINCUSSEN.) SPIEGEL.

Ed. Bayle, R. Fabre und H. George, *Beitrag zur Untersuchung der Fluorescenz und ihrer Anwendungen.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. II. 1158. Nachzutragen ist: unter der Einw. von Hg-Licht (λ 3650) tritt

bei *Daphnetin* u. *Daphnin* keine Fluoreszenz auf. *Cumarin* fluoresciert unter gleichen Bedingungen violett, *Umbelliferon* blauviolett, *Äsculetin* violett; die Fluoreszenz ist jedoch gering u. ihre Intensität nicht meßbar. *Äsculin* zeigt von allen eben genannten Verbb. die stärkste Fluoreszenz (violett), die Intensität beträgt (wenn die von Na-Salicylat = 20 gesetzt wird) 9. — *Cotarninchlorhydrat* fluoresciert bei Bestrahlung mit der Hg-Lampe gelb, *Hydrastinchlorhydrat* blau, die freien Basen fluorescieren fast gar nicht; *Hydrastinchlorhydrat* u. *-salicylat* fluorescieren schwach grünlich wie die freie Base. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 89—115. Paris, Lab. de l'Identité judiciaire.)

HABERLAND.

Allen Garrison, *Das Verhalten von AgJ in der photovoltaischen Zelle. II. Eine neue Art einer photovoltaischen AgJ-Zelle.* (I. vgl. Journ. Physical Chem. 28. 333; C. 1924. II. 1442.) Die Elektroden der neuen Zelle bestehen aus Gold-, Platin- oder Palladiumblech, das mit einem dünnen, durchsichtigen Häutchen aus geschmolzenem AgJ überzogen ist. Metall. Ag wird also vermieden. Das Photopotential stellt sich sehr langsam ein u. ist immer positiv. Für alle Wellenlängen steigt das Potential bei Beginn der Belichtung proportional der Lichtintensität an, während sich die Maxima bei hohen Intensitäten einem Grenzwert nähern. Eine neu hergestellte Elektrode ist für blaues Licht empfindlicher als für grünes u. rotes. Durch Blaubelichtung steigt die Rotempfindlichkeit, wobei das Häutchen eine grünliche Färbung annimmt. Diese Färbung geht im Dunkeln zurück, verschwindet aber erst beim Umschmelzen völlig. Der photoelektr. Effekt für weißes Licht ist stärker als die Summe der Effekte für die einzelnen Lichtkomponenten. Vf. nimmt einen Energieaustausch zwischen Molekülen in verschiedenen Polarisationszuständen an. (Journ. Physical Chem. 29. 58—67. Houston [Texas] Rice Inst.)

LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Jean Granier, *Absorption elektromagnetischer Wellen durch das Eis.* Vf. untersucht mittels elektr. Methoden den Winkel der entstehenden Phasendifferenz u. die Selbstinduktion, welche reines Eis gegenüber elektr. Wellen verschiedener Frequenz aufweist: es zeigt sich, daß das Verh. eines Eiskondensators schemat. durch zwei parallel geschaltete Kondensatoren von je 2,05 u. etwa 78 Einheiten Selbstinduktion, dargestellt werden kann; hinter den 2. Kondensator wäre ein Widerstand zu schalten, dessen Wert umgekehrt proportional der Temp. variiert. Vf. gibt eine Deutung dieses Befundes, welche hauptsächlich die Eigenschwingungen u. die gegenseitige Reibung der H- u. OH-Ionen des Eises zur Erklärung heranzieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1313—16. 1924.)

FRANKENBURGER.

Albert F. O. Germann, *Kohlenmonoxyd, ein Produkt der Elektrolyse.* Bei der Elektrolyse von Phosgen oder einer Lsg. von $AlCl_3$ in $COCl_2$ wurden CO u. Cl_2 erhalten. Die spezif. Leitfähigkeit von redest. techn. $COCl_2$ wurde von **Russel Timpany** zu $0,007 \times 10^{-6}$ bei 25° bestimmt. $COCl_2$ ist demnach ein schwach dissoziierendes Lösungsm. (Science 61. 70—71.)

HERTER.

Albert F. O. Germann, *Was ist eine Säure?* (Vgl. vorst. Ref.) Nachdem **FRANKLIN** für Basen neben OH^- auch NH_2^- als charakterist. Ion zugelassen hat, erhebt sich die Frage, ob nicht auch Säuren existieren können, die keine H^+ -Ionen abspalten. Vf. bejaht diese auf Grund des Verh. von $AlCl_3$ in $COCl_2$, deren Verb. $COAl_2Cl_6$ „Carbonyldichloraluminat“ er auf Grund der früher (**GERMANN** u. **GAGOS**, Journ. Physical Chem. 28. 965; C. 1924. II. 2224) angegebenen Rkk. als eine Säure mit dem charakterist. zweiwertigen Ion CO'' auffaßt. Als Säure ist danach die Substanz zu definieren, die sich bildet, wenn ein ionisierendes Lösungsm. sich chem. mit einer geeigneten Substanz verbindet u. die imstande ist. Salze mit Metallen

u. mit von dem Lösungsm. abgeleiteten Basen zu bilden. Beispiel $\text{SO}_3 \cdot \text{HOH}$ mit KOH , 2AlCl_3 , COCl_2 mit CaCl_2 . (Science 61. 71. California, Stanford Univ.) HERT.

Sven Bodforas und Aksel Arstal, *Die Perboratbildung bei der Elektrolyse mit unsymmetrischem Wechselstrom*. Eine wss.-alkal. Lsg. von H_2BO_3 wurde der Elektrolyse unterworfen, wobei dem Gleichstrom (J_g) ein Wechselstrom (J_w) überlagert wurde, dessen Stärke bei der größten Amplitude J_g übertraf. J_g wurde mit Cu-Coulometer, die Gesamtstromstärke (J_A) mit Weicheisen- oder Hitzdrahtampèremeter gemessen. Es war dann $J_w = \sqrt{J_A^2 - J_g^2}$. Als Anode diente ein Zn-Stab; auch Sn gab positive Resultate, wenn auch in geringem Maße, die anderen untersuchten Metalle ergaben keine B. von Perborat bzw. H_2O_2 . Die Resultate, die zum großen Teil mit denen von BÜRGIN (Diss. Berlin 1911) übereinstimmen, sind folgende (Elektrolyt stets $5\text{NaOH} + 1\text{B}(\text{OH})_3$ im l): Die günstigste Stromdichte war $D_A = 0,06$ Amp./qcm bei $J_w : J_g = 2,8$. Die Ausbeute an Peroxydsauerstoff ist am größten ca. 15 Min. nach Beginn der Elektrolyse, danach fällt sie ab, u. zwar um so stärker, je kleiner $J_w : J_g$ ist. Die Temp. des Elektrolyten ist niedrig, am besten unter 0° zu halten, bei 30° entsteht kein Perborat mehr. Dessen B. beginnt erst bei einer solchen Stärke des Wechselstroms, daß der Gesamtstrom kein a. Gleichstrom mehr, sondern ein a. Wechselstrom ist. Die Ausbeute, gerechnet auf Gleichstrom, steigt dann mit der Amplitude des Wechselstroms. Die Zus. des Elektrolyten wurde variiert von $\text{NaOH} : \text{B}(\text{OH})_3 = 1-7$. Die günstigsten Ergebnisse wurden bei $\text{NaOH} : \text{B}(\text{OH})_3 = 5$ erhalten. Hier liegt auch die maximale Leitfähigkeit der Fl. Der Verbrauch an Zn wurde gravimetr. verfolgt. Die Resultate zeigen deutlich, daß zwischen B. von Peroxyd u. Auflösung von Zn kein direkter Zusammenhang besteht. Zur Theorie der Rk. machen Vff. vorläufig die Annahme, daß die B. von Perborat mit a. Wechselstrom ein kathod. Prozeß ist: Wenn die Elektrode Anode ist, beladet sie sich mit O, bei dem kathod. Prozeß wird dieser zu H_2O_2 red. Die Verss. von F. FISCHER u. PRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 698; C. 1913. I. 1324) über kathod. Red. von O_2 zu H_2O_2 an Hg stützen die Hypothese. Die Theorie von BÜRGIN (l. c.), wonach der Wechselstrom als Depolarisator dient, wird abgelehnt. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 1-5. Dronheim, Techn. Hochsch.) HERTER.

E. Liebreich und W. Wiederholt, *Die Stromspannungskurven von Nickel und Aluminium*. Die früher (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 263; C. 1924. II. 1317) an Cr, Fe u. Hg ausgeführten Unterss. über die Stromspannungskurven wurden auf Ni u. Al ausgedehnt. Als Elektrolyte dienten $0,1\%$ ig. H_2SO_4 , 1% ig. H_2O_2 , $0,1\%$ ig. H_2SO_5 , $1/10$ -n. HCl u. $1/10$ -n. NaOH , bei Ni auch NiSO_4 verschiedener Konz. Auch der anod. Teil der Kurven wurde untersucht. Wie in den früheren Fällen kommt es bei kathod. Polarisierung von Ni u. Al zur B. von Hydroxyden, bevor H_2 entwickelt wird. Allerdings bestehen gewisse Unterschiede, von denen wohl der wichtigste ist, daß infolge der geringen Löslichkeit der Hydroxyde diese nicht vollständig red. werden, es kommt der H_2 an einer Deckschicht, die sich an der Metalloberfläche ausbildet, zur Abscheidung. Auch Auflösung des Metalls unter B. von Salzen wurde beobachtet. Die Unlöslichkeit von Al bei anod. Polarisierung wird beweiskräftig auf die B. einer Oxydhaut zurückgeführt, deren Sichtbarmachung u. photograph. Wiedergabe gelang. Das gesamte Versuchsmaterial läßt es unzweifelhaft erscheinen, daß die Passivitätserscheinungen lediglich Folgen der chem. Bedingungen in der Umgebung der Elektrode sind, ihre Ursache ist nicht dem Metall selbst zuzuschreiben. Die Augenfälligkeit der Passivität bei mehrwertigen Metallen wird nur dadurch gehoben, daß bei dem Wechsel der chem. Bedingungen (relative Menge von O u. H) die Wertigkeitsstufen auch gleichzeitig wechseln. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 6-15. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.) HERTER.

Elisabeth Becker und Hermine Hilberg, *Über die Passivität der Metalle*. Es wurde untersucht, ob die Kontaktdistanzen (vgl. ROHMANN, Physikal. Ztschr. 21. 417 [1920]) u. die lichtelektr. Empfindlichkeit ein Kriterium für den akt. oder passiven Zustand von Metallen darstellen. Die Vers. erstreckten sich auf Fe, Cr u. Ni. W war nicht verwendbar, da es sich im Kontakt mit Säuren mit einer Oxydschicht überzieht, also stets mechan. passiv ist. Mo ließ sich entgegen den Angaben von MUTHMANN u. FRAUNBERGER, Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 34. 201 [1904] auf keine Weise passivieren. Elektrolyt. aus Chromsäure auf Fe niedergeschlagenes Cr wurde durch kathod. Polarisierung für mehrere Stdn. akt. Auf Cu dagegen wurde es sehr schnell wieder passiv. Im allgemeinen war die Kontaktdistanz des passiven Metalls größer als die des akt.; dieser Befund spricht gegen die Dispersoidtheorie (vgl. GRAETZ, Handb. der Elektrizität, Bd. II., S. 541). Häufig gingen auch Lichtelektrizität u. Passivität bei den teils akt., teils passiven Metallen parallel. Sichere Kennzeichen für den einen oder anderen Zustand des Metalls sind aber beide nicht. Das einzige sichere Charakteristikum ist die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit bezw. die Feststellung, ob das Metall sich nach dem Faradayschen Gesetz auflöst oder nicht. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 31—41. Münster, Physikal. Inst.)

HERTER.

Herbert S. Harned und Maurice H. Fleysher, *Die Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in äthylalkoholischen Lösungen*. Die EKK. der Ketten $H_2 | HCl(n) | AgCl | Ag$ wurden bei 25° gemessen. Als Lösungsm. dienten entweder A. oder Gemische von A. u. W. Die Säurekonz. war bei variabler Zus. des Lösungsmittelgemisches 0,01 u. 0,1 n. Der A. wurde gereinigt durch Dest. aus konz. H_2SO_4 , wobei nur die mittlere Fraktion genommen wurde, die nochmals über alkal. AgO dest. wurde. Das Destillat wurde über frisch gebranntem Kalk aufgehoben u. vor dem Gebrauch abdestilliert u. immer vor Luft u. Feuchtigkeit geschützt. Alkoh. Lsgg. von HCl wurden durch Einleiten von völlig trockenem HCl-Gas in den gereinigten A. unter Eiskühlung dargestellt. Die Lsg. ist jedoch nicht beständig, sondern es bildet sich langsam Äthylchlorid u. W. In 25 Tagen fiel die Säurekonz. von 4,3% HCl auf 3,2%. W. verzögert die B. von Äthylchlorid. — Mit wachsendem A.-Gehalt nimmt die EK. der Kette bei konstanter Säurekonz. ab. Andererseits ist die Säurekonz. von 0,001 bis 3,62-n. bezw. 2,5-n. variiert u. die EK. der Kette in reinem A. bezw. einem Gemisch von 50% A. + 50% W. gemessen. Die EK. ist als Funktion des log der Konz. graph. dargestellt. — Aus der Differenz der EKK. zwischen 2 Konz. M_1 u. M_2 wird das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten γ_1 u. γ_2 nach der Gleichung

$$\Delta E = 0,1183 \log (\gamma_2 M_2 / \gamma_1 M_1)$$

berechnet, doch läßt sich so nicht der Wert bei unendlicher Verdünnung extrapolieren. Der Aktivitätskoeffizient von HCl in dem A.-W.-Gemisch wurde mit Hilfe der Gleichung $\log \gamma_1 / \log \gamma_2 = D_2 / D_1$ nach DEBYE u. HUECKEL (Physikal. Ztschr. 24. 185; C. 1923. III. 334) gefunden. Der Aktivitätskoeffizient von HCl ist in A. ungefähr 100mal größer als in W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 82—92.)

JOSEPHY.

Herbert S. Harned und Maurice H. Fleysher, *Die Überföhrungszahlen von Chlorwasserstoffsäure in äthylalkoholischer Lösung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. berechnen die EKK. der Kette $Ag | AgCl | HCl(m_2) | H_2 | HCl(m_1) | AgCl | Ag$ u. messen die der Ketten $Ag | AgCl | HCl(m_2) | HCl(m_1) | AgCl | Ag$ u. berechnen daraus thermodynam. die Überföhrungszahlen der Ionen der Säure nach der Methode von MAC INNES u. BEATTIE (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1117; C. 1920. III. 661). Die Werte sind für die verschiedenen Säurekonz. zwischen 0,001- bis 3,5-n. in reinem A. u. 50 Mol% A. in W. angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 92—95. Philadelphia [Penns.], Univ.)

JOSEPHY.

S. Kalandyk, *Das elektrische Leitvermögen von Salzdämpfen in der Chlorwasserstoffflamme*. Die Zerstäubung des Salzes (RbCl, KCl, NaCl oder KJ) wurde auf trockenem Wege bewirkt, dadurch, daß das völlig trockene Salz mit Seesand verd. u. auf die gewünschte Konz. gebracht, vom Wasserstoffstrom mitgerissen wurde, der zur Flamme führte. Der elektr. Strom einer abstufbaren Akkumulatorenbatterie wurde über ein Drehspulgalvanometer mittels zweier Platinelektroden der Flamme zugeführt. Die eine Elektrode war an einem Messingstück befestigt, durch dessen Kühlwrkg. Thermionenemission vermieden wurde. Es wurden bei 2, bezw. 80 V. Spannung die Galvanometerausläge bei steigender Salzkonz. von 0,004- bis 0,192-n. beobachtet u. zwar sowohl in der *Wasserstoff-Sauerstoff-*, als auch in der *Wasserstoff-Chlorflamme*. Die Stromintensitäten durchlaufen bei konstantem angelegten Potential u. konstanter Temp. Maxima u. verlaufen in beiden Flammen ähnlich. Die Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß bei geringen Konz., wenigstens bei KCl u. NaCl, die Stromstärke proportional dem Salzgehalt wächst. Die Leitung ist unipolar u. entspricht in der H-O-Flamme einer größeren Beweglichkeit der negativen, in der H-Cl-Flamme einer größeren Beweglichkeit der positiven Ionen, während jedoch in der letzteren Flamme das Verhältnis der Stromintensitäten beim Umpolen nahezu konstant ist, nimmt es in der H-O-Flamme mit steigender Salzkonz. rasch ab. Die Erscheinung weist auf starke Ionisation an der Kathode hin, wird deutlicher mit wachsender angelegter Spannung u. dürfte thermion. Ursprungs auf der heißeren Elektrode sein. — Die H-Cl-Flamme leitet besser bei heißer Anode, was zur Unters. der Emission glühenden Platins in Cl-Atmosphäre veranlaßte. Es wurde vorwiegend negative Ionenemission gefunden, die nahezu konstant blieb während einer Zeit, in der Pt in Luft eine überwiegende aber rasch abnehmende positive Ionenemission aufweist. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 345—52. 1924.)

KYRIOPOULOS.

Stefan Meyer, *Magnetisierungszahlen seltener Erden*. Vf. teilt neuere Bestst. für die Magnetisierungszahlen der seltenen Erden mit. Die hieraus sich ergebende Kurve für die magnet. Eigenschaften der seltenen Erden in Abhängigkeit von der Ordnungszahl zeigt einen Anstieg vom diamagnet. La (III) zum paramagnet. Pr (III) hierauf Abfall zum Sm (III) u. erneuten Anstieg bis zu einem, bedeutend höher als dem des Pr gelegenen Maximum für Dy u. Ho. Hierauf fällt die Kurve erneut zum diamagnet. Cp ab. Die vom Vf. gemessenen Werte decken sich gut mit den von CABRERA ermittelten. Auf Grund seines Befundes diskutiert Vf. die mutmaßliche Elektronenzuordnung für die Elemente Nr. 60—70. (Physikal. Ztschr. 26. 51—54.)

FRANKENBURGER.

Helmuth Hausen, *Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v , der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*. Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Witold Jazyna. Kritik der Arbeit JAZYNAS (Ztschr. f. Physik 25. 133; C. 1924. II. 1059), die durch die Ergänzung desselben (Ztschr. f. Physik 27. 254 [1924]) teilweise überholt ist. (Ztschr. f. Physik 30. 277—79. 1924. Pullach bei München.)

BIKERMAN.

H. Hausen, *Zur physikalischen Begründung des sogenannten „reziproken Theorems“*. Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Witold Jazyna. Vf. weist auf Fehler in der Beweisführung JAZYNAS (Ztschr. f. Physik 27. 254 [1924]) hin u. zeigt, daß auch Folgerungen aus dem „reziproken Theorem“ wenig wahrscheinlich sind. (Ztschr. f. Physik 30. 280—84. 1924. Pullach b. München.)

BIKERMAN.

Witold Jazyna, *Zum Beweis und zur Begründung des reziproken Theorems*. Polemik gegen HAUSENS erste Entgegnung (vgl. vorvorst. Ref.). (Ztschr. f. Physik 30. 372—75. 1924. St. Petersburg.)

BIKERMAN.

Witold Jazyna, *Über die physikalische Bedeutung des reziproken Theorems*. Vf. zerlegt die Änderung der inneren Energie bei einem isotherm. Vorgang in einen von Kohäsionskräften u. einen von Di- u. Assoziation herrührenden Teil. Ist der zweite gleich Null, so muß nach dem „reziproken Theorem“ (vgl. vorst. Ref.) auch der erste gleich Null sein. (Ztschr. f. Physik 30. 376—79. 1924. St. Petersburg.)

BIKERMAN.

J. A. V. Butler, *Die Beziehung zwischen den Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz und den Partiallösungswärmen*. (Vgl. S. 346.) Vf. zeigt, daß in den Fällen, in denen Werte für die Partiallösungswärmen in binären Flüssigkeitssystemen vorliegen, wie sie z. B. die Unterss. über konz. Tl-Amalgame von RICHARDS u. DANIELS (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1732; C. 1920. I. 814) u. die Berechnungen von LEWIS u. RANDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 233; C. 1921. III. 450) ergaben, zwischen den Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz u. den Partiallösungswärmen Proportionalität besteht. Die Bedeutung dieser Beziehung in der Theorie der binären Gemische wird vom Standpunkt der statist. Theorie erörtert. Gilt die Beziehung allgemein, so folgt daraus, daß die Lösungswärme einer Komponente in einem Flüssigkeitssystem direkt der stattfindenden Volumenänderung proportional ist. Ferner zeigt Vf., wie man unter gewissen Voraussetzungen zu der Gleichung von CADY (Journ. Physical Chem. 2. 551 [1898]. 3. 107 [1899]) gelangt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 117—22. Swansea [Wales], Univ.)

JOSEPHY.

Maurice Prud'homme, *Über die molekularen Verdampfungswärmen*. Auf Grund der Troutonschen Beziehungen zwischen molekularer Verdampfungswärme u. absol. Temp. wird am Beispiel des Äthylalkohols als einzigem Fall, für den recht übereinstimmende Beobachtungen vorliegen, abgeleitet, daß beim absol. Nullpunkt die molekulare Verdampfungswärme eine einfache Funktion der absol. krit. Temp. ist. Bei anderen Verbb. sind die Werte für die Konstante $K = L/T_1$, worin L die molekulare Verdampfungswärme u. T_1 die absol. Siedetemp. beim Druck von 1 Atm. ist, stärker variierend, wie aus den mitgeteilten Messungen von $T_c - T$, L u. K von A , $CH_3 \cdot COOH$, Ameisensäuremethylester, Buttersäuremethylester, Hexan, SO_3 , NO_2 hervorgeht. (Journ. de Chim. physique 21. 461—64. 1924.)

HORST.

L. Holborn und J. Otto, *Über die Isothermen von Helium, Stickstoff und Argon unterhalb 0°*. Vf. empfehlen folgende Interpolationsformeln: Helium: $p v = A + B p + C p^2$; bei $-50, -100, -150$ u. -183° sind A 0,81642, 0,63352, 0,45062, 0,32992; $B \cdot 10^3$ 0,700, 0,699, 0,670, 0,613; $C \cdot 10^6$ 0,163, 0,285, 0,449, 1,00. Argon: $p v = A + B p + C p^2 + D p^4$; bei -50 u. -100° sind A 0,81804 u. 0,63478, $B \cdot 10^3$ $-2,22100$ u. $-3,78075$; $C \cdot 10^6$ 1,3720 u. $-17,6813$, $D \cdot 10^9$ 0,3008 u. $-0,3906$. Stickstoff: $p v = A + B p + C p^2 + D p^4 + E p^6$; bei $-50, -100$ u. -130° sind A 0,81747, 0,63434, 0,52446; $B \cdot 10^3$ $-1,54934, -3,04600, -4,68594$; $C \cdot 10^6$ 5,7092, $-3,0667, -24,4699$; $D \cdot 10^9$ 0,2438, 1,8603, $-20,2026$; $E \cdot 10^{12}$ 0, 0, 8,4248. — Zum Schluß wird eine Korrekturabelle für die mit He, Ar oder N_2 gefüllten Gasthermometer gegeben. (Ztschr. f. Physik 30. 320—28. 1924. Charlottenburg, Phys.-techn. Reichsanstalt.)

BIKERMAN.

A. Schidlof, *Die Strahlungsquanten und die Gastheorie*. II. (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 6. Suppl. 61; C. 1924. II. 2389.) Es wird eine neue statist. Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes u. der chem. Konstante idealer Gase gegeben. Der Ausdruck für die chem. Konstante ist nur gültig, solange die Größe $\left(\frac{h^2}{2\pi k m T}\right)^{3/2} \frac{N}{V}$, worin m die M. des (monoatomigen) Mol. bedeutet, neben 1 zu vernachlässigen ist. Die Einführung der Zahlenwerte für die Konstanten π, h, k u. N/V ergibt für die untere Temperaturgrenze des Gültigkeitsbereiches der Formel für die chem. Konstante sehr geringe Werte, im Falle des He

z. B. ($m = 4:6,07 \cdot 10^{23}$) liegt die Grenze bei $0,07^{\circ}$ abs. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 6. 381—92. 1924.)

BIKERMAN.

J. Duclaux, *Theorie der Gase und Zustandsgleichung*. Auf Grund der Annahme, daß die Moleküle im Gaszustand keine Coulombschen Kräfte aufeinander ausüben, die Gase also bei konstanter Temp. z. B. Gemische von einfachen u. Doppelmolekülen darstellen, die in bezug aufeinander indifferent sind, u. daß die Mischungsverhältnisse den chem. Gleichgewichtsgesetzen folgen, wird eine Zustandsgleichung aufgestellt, die für niedrige Drucke u. überkrit. Temp. in die van der Waalsche Gleichung übergeht u. im übrigen die Reaktionskonstante enthält. Durch Einführung der Temp.-Abhängigkeit dieser Konstanten nach der van t'Hoffschen Gleichung geht die Gleichung des Vf. in die von LEDUC experimentell aufgestellte Zustandsgleichung über. Die Gleichung stimmt gut bei CO_2 . Die Einführung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände führt zu den Folgerungen, daß: 1. in korrespondierenden Zuständen gleiche Bruchteile der Gase assoziiert sind; 2. die Entropieänderungen durch Dissoziation der assoziierten Moleküle unabhängig von deren Natur sind. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 331—37. 1924.)

KYROPOULOS.

Vladimir Njegovan, *Über den absoluten Wert der Entropie realer Gase*. II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 30. 291; C. 1924. II. 2113.) Vf. setzt seine mathemat. Behandlung der Entropie realer Gase fort u. kommt zu dem Schluß, daß bei hohen Drucken, wo nach den neuesten Messungen die C_p -Kurven ganz eigenartige Formen annehmen, die Entropiekonstante nicht mehr konstant bleibt. Sollte sich die Annahme von der variablen Entropiekonstante bestätigen, so wäre anstatt „absol. Wert der Entropie“ ein anderer Name einzuführen, wofür Vf. „Wärmeextensität“ vorschlägt. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 5—6. Zagreb [Jugoslawien], Techn. Hochsch.)

HERB.

J. E. Mills, *Eine neue Energiebeziehung für Flüssigkeiten und Dämpfe*. Bei Prüfung der theoret. Bedeutung der Gleichung $\lambda = CRT \ln V/v$ von DIERICI (Ann. der Physik [4] 35. 220; [1911]), worin λ die Verdampfungswärme, C eine Konstante, V das Vol. in cem eines g Dampf, v dasselbe eines g Fl. ist, fand Vf. durch Integration vom absol. Nullpunkt bis zur krit. Temp. von $dv CRT/v$, woraus obige Gleichung folgt, die Beziehungen $\mu' \sqrt[3]{d_0} = \mu' \sqrt[3]{d} + \frac{1}{2} E_T + CRT \ln v/v_0$ für Fl. u. $\mu' \sqrt[3]{d_0} = \mu' \sqrt[3]{D} + \frac{1}{2} E_T + CRT \ln V/v_0$ für Dampf. v_0 ist das Vol. in cem eines g Fl. am absol. Nullpunkt, $D =$ Dichte des Dampfes, $d =$ Dichte der Fl., $d_0 =$ Dichte am absol. Nullpunkt, $\mu' = \lambda / (\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D})$. E_T ist die Bewegungsenergie eines Moleküls in unendlicher Entfernung, dann wird die mittlere kinet. Energie der Teilchen der Dichte d $2\mu' \sqrt[3]{d} + E_T$. Die gefundene Beziehung wird an 12 Fl. geprüft. Die Konstante C hängt mit der Neigung der Mittellinie von CALLETET u. MATHIAS zusammen. Aus den Werten für C ist ersichtlich, daß das Molekularvol. am absol. Nullpunkt eine additive Eigenschaft der Atome ist, u. es wird daher angenommen, daß auch die Molekularenergie am absol. Nullpunkt die Summe der Energie der Atome ist. (Journ. Physical Chem. 29. 68—73. Edgewood, Arsenal.)

JOSEPHY.

B. Anorganische Chemie.

Ellen Gleditsch, *Über das Atomgewicht des Chlors*. Zur Feststellung, ob in den in der Natur vorkommenden Chloridmineralien eine teilweise Trennung der

Isotopen des Cl durchgeführt ist, untersucht Vf. vulkan. Salmiaksalze vom Vesuv u. Grubenwasser aus Kupfergruben in der Nähe des Oberen Sees. Auf die Reinigung der Salze wurde besondere Sorgfalt verwandt. Außer diesen natürl. Mineralien wurden Cl-Bestst. mit chem. reinem BaCl_2 nebenher ausgeführt. In allen Fällen waren die experimentell gefundenen Werte für das At-Gew. des Cl übereinstimmend dieselben. Sie liegen im Mittel (innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen) um das gewöhnliche At-Gew. des Cl, trotz des verschiedenen Ursprungs des untersuchten Materials. (Journ. de Chim. physique 21. 456—60. 1924. Christiania, Univ. u. Paris, Radium-Inst.)

HORST.

H. v. Wartenberg und D. Weigel, Die Dissoziation von Chlor. Vf. bestimmen nach der Methode von V. MEYER, vermittelt einer näher beschriebenen Apparatur, durch Vergleich des Vol. von Cl_2 u. CO_2 bei 1478° T die Dissoziation des Cl_2 . Die gefundenen Werte stehen in Übereinstimmung, innerhalb der Fehlergrenzen der verschiedenen Methoden, mit den Resultaten von HENGLEIN (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 137; C. 1923. III. 426) u. WOHL (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 30. 36; C. 1924. I. 1163). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 337—44. Danzig, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

Charles De Witt Hurd und H. J. Brownstein, Die Darstellung von freiem Hydroxylamin. Die Isolierung von freiem NH_2OH erfolgte durch Krystallisation aus Butylalkohol, in dem es weniger l. ist als in A. Auf diese Weise wurden 50% des in der Lsg. vorhandenen NH_2OH krystallisiert erhalten. Der Butylalkohol des Handels wurde nur durch Dest. gereinigt, u. die zwischen $115,5$ — $117,5^\circ \text{ sd}$. Fraktion wurde zu den Verss. benutzt. Die Temp. während der Krystallisation braucht nur auf -10° erniedrigt zu werden. Ein Gemisch von 0,1 g Phenolphthalein, 34,8 g trockenem $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ u. 30 ccm Butylalkohol wurden langsam erwärmt u. 10 Min. lang gerührt. Durch einen Tropftrichter wurde Na-Butylat, so schnell zugesetzt, wie das Phenolphthalein gestattete. Bevor die warme Lsg. des Na-Butylats in den Tropftrichter gegeben wurde, wurden, um das Festwerden des Butylats zu verhindern, 2 ccm Butylalkohol hineingegossen. Der Vers. dauerte ca. $1\frac{1}{2}$ Stdn. NaCl wurde abfiltriert, u. aus dem Filtrat begann bei 0° NH_2OH auszukrystallisieren. Der in der Lsg. gebliebene Teil des NH_2OH kann entweder durch HCl wieder als $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ zurückgewonnen werden, oder durch Äthylbenzoat u. Na-Äthylat in das Na-Salz der Benzhydroxamsäure umgewandelt werden (vgl. S. 1292), woraus durch HCl die Benzhydroxamsäure freigemacht wurde, die als Cu-Salz gefällt wurde. Oder der in Lsg. gebliebene Teil des Hydroxylamins wird als Phenylacethydroxamsäure wiedergewonnen. Diese Umwandlung ist ähnlich wie bei der Benzhydroxamsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 67—69. Evanston [Ill.], Univ.)

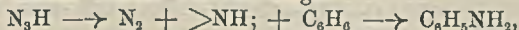
JOSEPHY.

Karl Friedrich Schmidt, Über die Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus Stickstoffwasserstoffsäure. Wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure wird (nach CURTIUS) durch konz. H_2SO_4 unter Gasentw. zers. Vf. setzt N_3Na mit konz. H_2SO_4 um, bei ca. 30° tritt die Rk. ein; sie besteht hauptsächlich in einer Oxydation durch die H_2SO_4 unter B. von N_2 , H_2O u. SO_2 ; daneben bildet sich Hydroxylamin, u. zwar $\frac{1}{7}$ der nach $\text{N}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{NH}_2\text{OH}$ möglichen Menge. Vf. nimmt an, daß die N_3H durch Einw. der H_2SO_4 in $\text{N}_2 + >\text{NH}$ zerfällt, u. das $>\text{NH}$ größtenteils durch die H_2SO_4 zu N_2 oxydiert wird, zum kleinen Teil dagegen mit dem bei der Red. der H_2SO_4 entstehenden W. zu NH_2OH zusammentritt. — Verd. H_2SO_4 oder gasförmige HCl wirken anders auf N_3H , nämlich langsam nach: $3\text{N}_3\text{H} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{N}_2$, also unter B. von Ammoniumsalz. Wird ohne fremde Säure die N_3H in Lsgg., z. B. in Bzl., erhitzt, so tritt ein ähnlicher Zerfall ein, wobei die Rolle der HCl von N_3H übernommen wird: $4\text{N}_3\text{H} = \text{NH}_4\text{N}_3 + 4\text{N}_2$. Diese Rk.

ist aber noch träger; eine 4⁰/₁₀ige Lsg. von N₃H in Bzl. hatte nach 10 Stdn. bei 150° noch kein NH₃ gebildet, erst nach 48 Stdn. bei 230° waren ²/₃ umgesetzt. — Wird dagegen eine Lsg. von N₃H in Bzl. mit konz. H₂SO₄ unterschichtet u. stehen gelassen, so erfolgt schon bei 15° dauernde Gasentw., die nach 5—6 Tagen beendet ist; bei 60—70° unter Turbinieren ist sie schon nach 5 Stdn. beendet. In beiden Fällen ist die Menge N₂ ca. 85% vom N-Gehalt des Ausgangsmaterials, der Verlauf der Rk. aber ganz verschieden. Bei dem Vers. bei 15° hat sich in der H₂SO₄-Schicht *Hydrazinsulfat* abgeschieden; außerdem bildet sich *Anilin* u. etwas *Hydroxylamin*. Beim Vers. bei 60—70° wird nur wenig Hydrazin gebildet, dagegen viel mehr Anilin; in der Bzl.-Lsg. ist, außer SO₂, kein sonstiges Prod. nachzuweisen. B. von NH₃ in beiden Fällen höchstens spurenweise.

Vf. bereitet die N₃H-Lsg. durch Versetzen einer kaltgesätt. Lsg. von N₃Na in W. mit 50%ig. H₂SO₄ u. Ausschütteln mit reinem Bzl.; 90% der N₃H gehen ins Bzl., ca. 4⁰/₁₀ige Lsg., alkalimetr. Best. der N₃H in dieser. Der entw. N₂ nimmt bei den Verss. nur wenig N₃H mit, die in vorgelegter NaOH bestimmt wird, ebenso das gebildete SO₂. N₂ wird gemessen. Aus der H₂SO₄-Schicht wird durch Verd. mit Eis u. viel A. Hydrazinsulfat quantitativ gewonnen u. gewogen, Kontrollwägung als Benzalazin. Aus dem Filtrat wird, nach Entfernung der H₂SO₄, durch alkal. Ausätherung das Anilin isoliert, die ausgeätherte Fl. mit HCl eingedampft gibt an A. Hydroxylaminchlorhydrat ab, das gewogen u. durch N-Best. als rein erwiesen wird. Bei jedem Vers. wird aller als N₃H eingesetzter N in Summa wiedergefunden.

Die B. von Anilin erklärt Vf. wie folgt:



was der B. von Sulfonamiden aus Sulfonaziden u. KW-Stoffen entspricht, wo ebenfalls intermediär ein Radikal, R·SO₂·N<, auftritt. Daß die B. von Anilin in der Wärme begünstigt ist, liegt an der in der Wärme geringeren Neigung der >NH zum Zusammentritt zu Diimid (siehe unten) u. an der leichteren Angrifbarkeit des Bzls. Das Mitwirken von >NH wird besonders deutlich, wenn man es durch leicht addierende Stoffe abfängt: Vf. versetzt die Lsg. von N₃H in Bzl. mit *Benzophenon* oder *m-Nitrobenzaldehyd* u. dann in der Kälte mit wenig konz. H₂SO₄, wobei sofort stürm. Rk. Mit Benzophenon bildet sich quantitativ *Benzanilid* infolge Beckmannscher Umlagerung des primär aus Benzophenon u. >NH entstandenen Benzophenonoxims; mit Nitrobenzaldehyd bildet sich zu ⁵/₁₀ *m-Nitrobenzonnitril* unter Abspaltung von W. aus dem Oxim, zu ¹/₁₀ *m-Nitroanilin* unter Abspaltung von CO; Gesamtbildung nicht ganz quantitativ. — Man könnte annehmen, daß auch die B. des Hydrazins bei 15° unter Mitwirkung des Bzls. erfolgt, da sie nur in Bzl. eintritt, also nach: 2N₃H → 2N₂ + 2NH<; 2HN< + 2H (aus dem Bzl.) = N₂H₄. Entsprechendes ist bei den Sulfonaziden beobachtet worden, wobei die KW-Stoffe unter H-Verlust zu „Antikörpern“ verknüpft werden. Aber bei den Verss. des Vf. wurden keine solchen Antikörper gefunden, u. die Menge Hydrazin bleibt hinter der nach obiger Theorie zu erwartenden zurück u. ist, mit Berücksichtigung der Nebenprodd. (Hydroxylamin, Anilin), nie größer als nach folgender Gleichung zu erwarten: 4N₃H = N₂H₄ + 5N₂. Letztere Rk. nimmt Vf. daher an u. legt sie wie folgt aus: 4N₃H = 4N₂ + 4HN<; 4HN< = 2HN:NH; 2HN:NH = N₂ + N₂H₄. Die primäre Rk. mit H₂SO₄ ist also in jedem Falle die B. von N₂ u. >NH; unter geeigneten Bedingungen greift das >NH das Lösungsm. (Bzl. in der Wärme, Ketone usw. in der Kälte) an, andernfalls polymerisiert es sich zu Diimid, das sofort (vgl. THIELE) zu N₂ + N₂H₄ disproportioniert wird. Die B. von Hydroxylamin bei 15° dagegen dürfte innerhalb der H₂SO₄-Schicht erfolgen, wie bei dem Vers. mit H₂SO₄ ohne Bzl.; auch hier also Mitwirken von >NH als Zwischenprod. (Acta Acad. Aboensis Mathematica et Physica 2. 38 Seiten. 1924. Sep.)

ARNDT.

Carl Faurholt, Studien über die wässerigen Lösungen von Kohlendioxyd und

Veranlassung zur B. der verhältnismäßig starken Säuren. In den *Polyborsäuren* nimmt Vf. dreiwertige Boratome neben koordinativ vierwertigen Boratomen an, von den letzteren soviel als der Ladung des komplexen Anions entspricht. Vf. bespricht die große Zahl der in der Literatur veröffentlichten Polyborate u. die Deutungen der Konst. derselben. Für viele Fälle ist die Hypothese des Vfs. recht furchtbar. Im Original sind zahlreiche Strukturmöglichkeiten wiedergegeben. Als Bausteine aller Polyboratanionen kommen nach der Auffassung des Vfs. das Anion der *Metaborsäure* u. das Anion des *Borax* in Betracht. Im Original werden die Darst., Eigenschaften u. Analysen der beobachteten Verb. ausführlich beschrieben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 83—110.) HORST.

P. H. Hermans, *Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Konstitution der Borsäure und einiger ihrer Derivate“*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist noch besonders darauf hin, wie er sich bei der *Orthoborsäure* den Übergang von der Säureform zur Pseudiform denkt u. worin der schwächer saure Charakter der Monodiol-säuren beruht. Ziemlich starke Säuren werden dann erhalten, wenn durch entsprechende Substitution der Übergang des koordinativ vierwertigen Bors in das dreiwertige Bor unmöglich wird, z. B. bei den Didiolborsäuren (nebenst.). Gleiches gilt für verschiedene *Polyborsäuren*. Bei Verb. vom Typus der *Dibrenzcatechinborsäure* dürfte nach den Auffassungen des Vfs. u. auf Grund der Spaltbarkeit in opt. Antipoden ein Unterschied zwischen Haupt- u. Nebenvalenzen nicht angängig sein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 399—400.) HORST.

P. H. Hermans, *Die Löslichkeitskurven der Systeme Mannit-Borsäure-Wasser und cis-Tetrahydronaphthalin-1,2-diol-Borsäure-Wasser bei 25°*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Stützung der Hypothese, daß die *Didiolborsäuren* die Erhöhung des Säuregrades der *Borsäuren* verursachen, hat Vf. obiges System näher untersucht. Die Messungen haben keinen Beweis für die Existenz stabiler Verb. als Bodenkörper ergeben. Die *Monomannitborsäure*, $C_6H_{13}O_7B \cdot H_2O$ ist demnach im Gleichgewicht mit wss. Lsgg. nicht existenzfähig. Im Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven ist das molekulare Verhältnis *Mannit-Borsäure* = 1,08. — Im System *cis-Tetrahydronaphthalin-1,2-diol-Borsäure-H₂O* wurde bei 25° auch keine Verb. beobachtet. Im Gegensatz zu dem vorigen System ist hier die Löslichkeitserhöhung der Komponenten recht gering (molekulares Verhältnis Diol-Borsäure = 0,148). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 111—14. Delft, Techn. Hochsch.) HORST.

Hans von Wartenberg, *Notiz über den Angriff von Silicaten durch einige Gase*. Quarz u. Porzellan geben in Berührung mit reduzierenden Gasen bei ca. 1200° Si-Dampf ab, welcher sich in eventuell anwesenden Metallen anreichern kann. Ein störender Bestandteil des Porzellans ist auch das FeO, welches beim Glattbrand in der reduzierenden Flamme entsteht. Auch kann durch das Fe bei höheren Temp. O₂ u. Cl₂ gebunden werden. Da derartige Gasrkk. auch in die Tiefe dringen, lassen sie sich nicht durch Ausglühen, z. B. beim Arbeiten mit Cl₂ im Cl₂-Strom, beseitigen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 335—36. Danzig, Techn. Hochsch.) ULMANN.

H. Funk, *Über die Entstehungsbedingungen der Aluminiumboride*. Vf. untersucht systemat. die B. von *Boriden* durch Zusammenschmelzen von verschiedenen Mengen Al u. B oder B-Verb. bei Temp. von 700—1700°. B. von AlB_2 tritt ein, wenn auf wenig B reichlich Al einwirkt u. die Temp. mindestens ca. 1000° beträgt, oder wenn bei Ggw. von viel B die Einw. sehr kurz ist. Bei höherer Temp., ca. 1500°, u. wenn genügend B vorhanden ist, entsteht — auch bei kurzer Schmelzdauer (10—15 Min.) — ein borreicherer Prod. $AlB_{1,2}$. Es finden sich aber auch Präparate mit mehr Al u. weniger B. AlB_2 wird auffallenderweise von geschmolzenem Al überhaupt nicht mehr aufgenommen, die Krystalle werden schwarz u. unansehnlich.

Diese, sie vermutlich schützende Schicht, bildet sich auch schon bei alleiniger Einw. der Atmosphäre des Kohlerohrofens bei nicht allzu hohen Temp. Gleichfalls werden die Krystalle der borreicheren Verb., aber bei höherer Temp. durch die Ofengase verändert, es tritt ein weißer Beschlag auf (vermutlich B_2O_3), aber sie lösen sich leicht im Al auf, wenn man die Temp. rasch auf 1500° bringt. Beim Abkühlen kristallisieren die sechsseitigen Blättchen des Al_2B_4 aus. Bei ca. 700° bleibt die borreichere Verb. in geschmolzenem Al unverändert. Aus diesem Verh. der beiden Boride läßt sich die Schichtenbildung beim Schmelzen der KÜHNE-Reguli in Al erklären. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **142**. 269—79. München, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

G. Carobbi, *Über die Doppelchromate der seltenen Erden mit Alkalimetallen.*

I. *Doppelchromate von Lanthan und Kalium.* Vf. untersucht das System $La_2(CrO_4)_3 \cdot K_2CrO_4 \cdot H_2O$ bei 25° . Es wurden folgende Körper erhalten: $La_2(CrO_4)_3 : K_2CrO_4 : H_2O =$ a) 1:1:2, bei 25° in Ggw. von 7,5%ig. K_2CrO_4 -Lsg. beständig, gelb, schwer filtrierbar, b) 1:3:2, beständig ungefähr wie a), l. in 100 Teilen W., c) 1:4:2, Stabilität eng begrenzt, hellgelb, d) $1:4\frac{1}{2}:2$, beständig in 11,1—17,8%ig. K_2CrO_4 -Lsg., l. in viel W., e) 1:5:2, sehr weiter Existenzbereich, beständig in 17,8- bis 39,4%ig. K_2CrO_4 -Lsg., gelb, l. in viel W.; daneben bildeten sich in einigen Fällen Gemische verschiedener Komponenten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. II. 416—20. 1924. Neapel, Univ.)

ZANDER.

F. Zambonini und V. Caglioti, *Die Doppelsulfate der seltenen Erdmetalle und Alkalimetalle.* II. *Sulfate von Neodym und Kalium.* (I. vgl. S. 1056.) Beschreibung der früher erhaltenen Verbb. folgender Zuss.: $Nd_2(SO_4)_3 : K_2SO_4 : H_2O =$ a) 1:5:2, bei 25° beständig in Lsgg. mit 0—0,4% $Nd_2(SO_4)_3$ u. 10,5—11,18% K_2SO_4 , hellrotes Pulver, l. bei 15° in 150 Teilen W., verliert bei 200° die Hälfte seines Krystallwassers, D. ca. 2,74, b) 1:4:2, bei 25° beständig in Lsgg. mit 0,04—0,07% $Nd_2(SO_4)_3$ u. 5—10,5% K_2SO_4 , rotes Pulver, etwas weniger l. in W. als a), verliert bei 170° 1 Mol. W., D. 2,86, c) 1:4:1, beständig in Lsgg. mit 0,08% $Nd_2(SO_4)_3$ u. 3,8—5% K_2SO_4 , kleinerer Existenzbereich als das entsprechende Dihydrat, verliert sein W. bei 200° , d) 1:3:2, sehr kleiner Existenzbereich [in Lsgg. mit 0,2% $Nd_2(SO_4)_3$ u. 3—3,2% K_2SO_4], e) 2:3:8, beständig in Lsgg. mit 0,2—1,6% $Nd_2(SO_4)_3$ u. 2,8—0,5% K_2SO_4 , f) 1:1:2, beständig in Lsgg. mit 1,7—2,8% $Nd_2(SO_4)_3$ u. 0,47 bis 0% K_2SO_4 [bei Abwesenheit der erforderlichen $Nd_2(SO_4)_3$ -Mengen Zers. zur Verb. 2:3:8], Krystallpulver, D. 3,305, verliert bei 200° die Hälfte seines W. — Alle Verbb., mit Ausnahme von f), können ohne Zers. bis zu ihrem F. erhitzt werden. — Die erhaltenen Werte werden mit denen aus der Reihe $La_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ verglichen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. II. 385—89. 1924.) ZAN.

G. Carobbi, *Über die Doppelnitrate der Metalle der Cergruppe mit Kupfer und Cadmium.* Zu einer gesätt. Lsg. von $2La(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ wurden La- u. Cu-Nitrat im stöchiometr. Verhältnis 2:3 hinzugefügt. Nach mäßigem Erwärmen u. schnellem Abkühlen wurden Krystalle von $2La(NO_3)_3 \cdot 3Cu(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ erhalten, D.¹⁰ 2,227. — $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Cu(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ wurde aus Lsgg. der beiden Komponenten erhalten, D.¹⁰ 2,237. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. II. 246—50. 1924. Neapel, Univ.)

ZANDER.

Robert B. Corey, A. W. Laubengayer und L. M. Dennis, *Germanium.* VIII. *Die physikalischen Eigenschaften von Monogerman.* (VII. vgl. DENNIS, COREY u. MOORE, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 657; C. 1924. I. 2677.) Die Herst. des *Monogermans*, GeH_4 , u. die experimentellen Messungen wurden, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben, ausgeführt. Die D. des gasförmigen GeH_4 betrug 3,420 g/l. Zur Best. des F. nahmen Vf. als Kältebad Pentan der Atlantic Refining Co., welches in einem im Original abgebildeten App. fraktioniert dest. werden mußte. F. von GeH_4 ergab sich zu -165° . Die D. des fl. GeH_4 betrug bei -142° 1,523 g/ccm. Beim

Erhitzen des GeH_4 in einer Quarzröhre unter 35 mm Druck wurde bei 280° ein Ge-Spiegel gebildet, bei 285° schritt die Zers. schnell fort. Bei Zimmertemp. über Hg war auch nach einem Jahr keine merkliche Zers. eingetreten. Der Dampfdruck wurde zwischen -145 u. -90° gemessen, die Dampfdrucktemperaturkurve ist gezeichnet, sie weicht beträchtlich von der von SCHENCK (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 569; C. 1923. I. 25) gefundenen ab. Stellt man $\log p$ als Funktion von $1/T$ graph. dar, so liefern wie bei n. Fl. die Werte der Vf. eine Gerade, die von SCHENCK nicht. Aus der Dampfdruckkurve ergab sich der Kp. zu -90° , während er von SCHENCK zu -126° gefunden war. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 112—17. Ithaca [N. Y.], CORNELL Univ.)

JOSEPHY.

Kurt Lindner und Herbert Helwig, *Das sogenannte Molybdändibromid und einige seiner Derivate*. (Vgl. LINDNER, HALLER u. HELWIG, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 209; C. 1924. I. 28.) Die Darst. von Mo_3Br_6 gelingt durch Bromierung von Mo-Pulver im mit Br beladenen N_2 -Strom bei 600 — 700° . Mo_3Br_6 ist unl. in W., wss. Säuren u. Ä., wl. in sd. A., zl. in alkoh. Halogenwasserstoffsäuren. Durch Einw. von 3%ig. KOH-Lsg. entstehen gelbe Lsgg., aus denen durch verd. Essigsäure ein amorphes Hydroxyd $[\text{Mo}_3\text{Br}_4 \cdot 2\text{HO}](\text{OH})_2 \cdot aq$ abgeschieden wird. Aus den alkal. Lsgg. krystallisiert in Ggw. von NH_4Cl die Verb. $[\text{Mo}_3\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Durch Einw. von NH_3 -Gas auf die alkoh. Lsg. von Mo_3Br_6 in Ggw. des doppelten Vol. Ä. entsteht das Ammin $\text{Mo}_3\text{Br}_6(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Pyridin scheidet aus der sd. alkoh. Mo_3Br_6 -Lsg. ein zweites Ammin ab. $[\text{Mo}_3\text{Br}_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ dunkelgelbe Knollen. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_5\text{H}_3\text{Mo}_3\text{Br}_{17} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, aus der Lsg. von Mo_3Br_6 in alkoh. HBr-Lsg. u. einer Lsg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ in alkoh. HBr-Lsg. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HMo}_3\text{Br}_7$, durch therm. Zerfall der vorigen Verb. bei 140° . — Beim Lösen des amorphen Hydroxyds $[\text{Mo}_3\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{OH})_2 \cdot aq$ in KOH-Lsg. u. Umsetzen dieser Lsg. mit wss. HCl-Lsg. (D. 1,124) entsteht das Chlorid $[\text{Mo}_3\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus dessen Lsg. in alkoh. HCl-Lsg. beim Umsetzen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ in alkoh. HCl-Lsg. ein Gemenge von 3 Verbb. ausfällt. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HMo}_3\text{Br}_4\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, rechteckige gelbe Blättchen, durch Umkrystallisieren des Gemenges aus A. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3\text{H}_3\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{Cl}_7 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ linealähnliche Krystalle, durch Umkrystallisieren des Gemenges aus alkoh. HCl-Lsg. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3\text{H}_3\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Oktaeder, durch Umkrystallisieren des Gemenges aus Lsgg. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ in alkoh. HCl-Lsg. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HMo}_3\text{Br}_4\text{Cl}_3$, aus den beiden vorigen Verbb. durch therm. Abbau bei 140° . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 180—88. Berlin-N u. Oranienburg.)

K. LINDNER.

A. Schleicher und W. Schmitz, *Über ein hochmolekulares Zwischenprodukt der Zersetzung von $[\text{Pt}en_2]_2$ durch Säuren*. (Vgl. SCHLEICHER, HENKEL u. SPIES, Journ. f. prakt. Ch. 105. 31; C. 1923. I. 508.) Durch Zusatz von verd. Säuren zu Lsgg. von $[\text{Pt}en_2]_2$ wird zunächst die B. eines swl. Hydrationsproduktes desselben von der Zus. $[\text{Pt}_2 en_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veranlaßt. Gleichzeitig ausgeschiedenes J führt dann erst zur Zers. zu PtJ_2 u. zur B. von *Athylendiaminsulfat*. Starke Säuren bewirken dieses sofort. Zur Darst. des entsprechenden *Propylendiaminsalzes*, $[\text{Pt}en_2]_2$ läßt man das Amin auf PtJ_2 einwirken, es zeigt bei der Zers. durch Säuren ein ähnliches Zwischenprod. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 367—72. Aachen, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Boyer, *Über die Orientierung von Ammoniumjodidkrystallen auf dem Muskovit*. Vf. studiert die Einzelheiten der orientierten Ausscheidung von $(\text{NH}_4)\text{J}$ -Krystallen auf den Spaltflächen des Muskovits. RbJ , KJ u. $(\text{NH}_4)\text{J}$ krystallisieren auf frisch-gespalteten Glimmerflächen stets in kub. Form u. zwar in einer bestimmten Orien-

tierung zu den Symmetricelementen des Glimmers. Vf. bereitet eine h. gesätt. Lsg. von $(\text{NH}_4)\text{J}$ u. bringt einen Tropfen auf die Glimmerfläche: die Krystallisation setzt infolge der Abkühlung sofort ein. Eine dreizählige Achse der entstehenden kub. Krystalle steht stets senkrecht auf der Spaltfläche des Muskvoits, die drei der Spaltfläche parallelen Flächendiagonalen der Würfelflächen sind so orientiert, daß sie die Richtung der drei Risse annehmen, welche als Schlagflgur auf der Glimmerfläche entstehen. Es entstehen somit kleine dreiseitige Pyramiden, deren eine Seitenfläche stets parallel der Spur der Symmetrieebene des Glimmers verläuft. Orientiert man die Grundlinie dieser Pyramidenfläche horizontal, so lassen sich zwei Sorten von Pyramiden unterscheiden: solche, deren dritte Ecke der Grundfläche nach oben u. solche, deren dritte Ecke der Grundfläche nach unten steht. Auf völlig frischen Spaltflächen tritt jeweils nur eine Art dieser Pyramiden auf: bei treppenartiger Abblätterung des Glimmers zeigt es sich, daß die beiden Arten der Ausscheidungsorientierung auf den verschiedenen Spaltflächen im Wechsel auftreten. Hieraus folgt, daß der Muskovit nur ein Symmetriezentrum besitzt u. daß die monokline Symmetrie nur durch eine gegenseitige Drehung der Spaltflächen um 180° vorgespiegelt wird. Die Korrosionsfiguren lassen lediglich nur auf monokline Symmetrie schließen, während das noch feinere Unterscheidungsmerkmal der orientierten Ausscheidung die triklone Symmetrie der Einzelflächen offenbart. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1610—12. 1924.) FRANKENBURGER.

Ja. Ssamoilow und N. Tschervjakow, *Über den Allophan aus dem Dorfe Baranovka (Bez. Skopin, Gov. Rjäsan) und über die Adsorptionsminerale*. Die Zus. des Allophans, der in der Carbonformation vorkommt, ist (Mittel aus 3 Bestst.): SiO_2 21,06; Al_2O_3 34,83; CaO 1,94; CO_2 1,59; lose gebund. CO_2 1,61; organ. Substanzen 0,87; H_2O 38,55. — Das W. wird unter 200° vollständig abgegeben: eine Unstetigkeit bei 100° tritt nicht auf. Die lose gebundene CO_2 entweicht unter 105° . Ihre Menge ist der Menge der fest gebundenen prakt. gleich u. ergibt mit dem vorhandenen CaO die Formel $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Das Vorhandensein des Ca-Bicarbonat in Mineralien ist bisher nicht festgestellt worden, manchmal wurde aber ein höherer CO_2 -Gehalt, als dem CaCO_3 entspräche, beobachtet, so von GLADSTON u. GLADSTON (Philos. Magazine 23. 461 [1862]), die ein neues Mineral, *Hovit*, entdeckt zu haben glaubten. Vf. belegen das $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ mit diesem Namen. Sie finden Hovit auch in Allophanen anderen Ursprungs (New-Mexico, Stirien). Auch einige *Bauxite* — aber kein Kaolin — enthalten zu viel CO_2 . — Die Verb. der alumosilikat. Grundmasse des Allophans mit dem Hovit ist eine Adsorptionsverb. Sie entsteht bei Niederschlagen der zusammengesetzten Hydrogelen von Al_2O_3 u. SiO_2 . Die Tatsache, daß der Hovit nur in Tonarten mit größerem Al_2O_3 -Gehalt gefunden wird, läßt vermuten, daß es eine u. dieselbe Ursache ist, die die Anreicherung des Al_2O_3 im Nd. u. das Mitreißen des $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bewirkt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1915. 197—204.) BIKERMAN.

L. Strekalowa, *Über Barytkrystalle aus der Umgebung von Theodosia*. Die aus Calcitkonkretionen isolierten, ca. 5 mm großen Krystalle wurden goniometr. untersucht: $a : b : c = 0,8145 : 1 : 1,3120$. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1915. 227—32. Petersburg, Frauenhochschule.) BIKERMAN.

W. Wernadski, *Bemerkungen über die Verteilung der chemischen Elemente in der Erdkruste*. VI. (V. vgl. Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1911. 1007; C. 1911. II. 1959.) Es wird die Verteilung des *Rb* unter die Hydro- u. Lithosphäre auf Grund der vorliegenden Analysen besprochen. Während die Lithosphäre u. das W. der Flüsse nur Spuren von *Rb* enthalten, beträgt das Verhältnis des *Rb* zu *K* im Meerwasser 4,2:100. Die Anreicherung des *Rb* im W. der Ozeane kann nicht darauf zurückgeführt werden, daß es dem W. in geringeren Mengen entzogen wird: der Gehalt des Meerschlamms an *Rb* ist nicht verschwindend klein. Außerdem

könnte die in Ozeanen befindliche M. des Rb nur während einer Zeitspanne gebildet sein, die auch im geolog. Maßstabe zu groß ist: so gering ist die Zufuhr des Rb in Flüssen. Eine der Ursachen ist wohl die größere Löslichkeit der Rb-Salze im Vergleich mit den K-Salzen, die die Abscheidung von Rb-Verbb. aus den Meeren bei Austrocknung verhinderte. — Wie gering auch das Verhältnis Rb:K in Gesteinen ist, es ist dennoch größer, als im W. der Flüsse. Alle Orthoklase, Biotite, Leucite enthalten Rb, noch mehr die jüngsten vulkan. Gesteine. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1914. 951—66.)

BIKEMAN.

W. Wernadski, *Materialien zur Spektroskopie der Erdkruste*. I. Allgemeine Betrachtungen über die Aufgaben u. Ansichten der spektroskop. Unters. der Erdkruste. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1914. 989—1008.)

BIKEMAN.

W. Wernadski und **B. Lindener**, *Materialien zur Spektroskopie der Erdkruste*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Spektren (in Flammen) von 77 Glimmerproben photograph. aufgenommen u. auf Vorkommen der Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, In, Ga, Ca, Ba, Sr, Mn, Fe, Zn, Cu u. Cr untersucht. Rb wurde in fast allen Proben gefunden, namentlich in *Lepidoliten* u. *Zinnwalditen*. Diese beiden Mineralien enthalten auch fast ausnahmslos Cs u. Tl. Die übrigen Glimmer weisen nur schwache oder keine Cs- u. Tl-Linien auf. Ga scheint nur in wenigen Glimmerarten vorzuliegen. — Die ausführliche Tabelle des Originals kann nicht wiedergegeben werden. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1915. 27—32.)

BIKEMAN.

Rudolf Vogel, *Über die Struktur der Eisen-Nickelmeteoriten*. Vf. weist nach, daß zwischen der Struktur des synthet. u. meteor. *Nickeleisens* kein wesentlicher Unterschied besteht. Fe-Ni-Meteorite sind hauptsächlich aus zwei Strukturelementen, dem *Kamazit* (4,85—7,16% Ni) u. dem *Taenit* (13,02—35,5% Ni), in wechselnden Mengen u. in verschiedener Anordnung zusammengesetzt. Die Unters. des Vf. erstrecken sich auf den Verlauf der δ - γ -Umwandlung des Fe in den Fe-Ni-Mischkrystallen, zwecks Vervollständigung des Systems Fe-Ni. Das durch Aufnehmen der Abkühlungs- u. Erhitzungskurven zwischen 1300 u. 1600° erhaltene Diagramm verschiedener Legierungen zeigt, daß bei der Krystallisation von Fe-Ni-Schmelzen infolge der δ - γ -Umwandlung zwei dem *Kamazit* u. dem *Taenit* entsprechende Mischkrystalle mit ca. 6 u. 30% Ni entstehen müssen. (Die Veränderlichkeit der Ni-Gehalte ist auf die B. übersättigter Mischkrystalle zurückzuführen.) Die durch die δ - γ -Umwandlung hervorgerufene Mischungslücke schließt sich wieder bei sinkender Temp., ihr Umfang ist mit der Geschwindigkeit der Krystallisation veränderlich. Bei schneller Abkühlung bleibt die Heterogenität des Gefüges bestehen. Die durch Unterkühlungserscheinungen hervorgerufenen Unregelmäßigkeiten in der Krystallisation werden auch durch kleine Beimengungen von Co u. P bewirkt. Hier, wie auch bei Berührung der Schmelze mit einer leichtflüssigen Schlacke, gelang es Vf. Reguli zu erhalten, welche aus einem einzigen Dendriten bestanden.

Unters. der durch Ätzung mit 3% HNO₃ erhaltenen Strukturbilder führt Vf. zur Unterscheidung von „Krystallisationsfiguren“, welche dendrit. Wachstumsgebilde mit 2 oder 3 Wachstumsrichtungen sind, u. von „Umwandlungsfiguren“, welche im Bereich der δ - γ -Mischkrystalle auftreten u. aus nadeligen oder stäbchenförmigen Krystallen bestehen. — Die Körnung des *Kamazit* weist Vf. an synthet. *Nickeleisen* als Rekrystallisationseffekt nach, der seine Ursache vermutlich in einer Überanspruchung des Materials oder in der verschiedenen Wärmeausdehnung der beiden Strukturelemente hat. Verss. zeigen, daß eine längere Zeit auf 1000° erhitze Ni-arme Legierung, nach vorhergehendem stärkeren Hervortreten der Umwandlungsfiguren, unter Ausbildung von gleichartigen Krystallpolyedern homogen wird u. die Umwandlungsfiguren völlig verschwinden. Bedeutend schwerer gelingt die Homogenisierung bei steigendem Ni-Gehalt. Sie hängt auch sehr von der feineren oder gröberen Ausbildung des *Taenit* ab u. geht in letzterem Falle viel langsamer vor

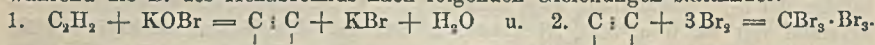
sich. Taenitärmere u. taenitreichere Stellen verhalten sich wie Ni-ärmere (12% Ni) u. Ni-reichere (28% Ni) synthet. Legierungen. — Die Änderung des elektr. Widerstandes, sowie die magnet. Umwandlung u. Längenänderungen von Ni-Fe-Legierungen mit der Temp. bringt Vf. in Zusammenhang mit der heterogenen oder homogenen Struktur des betreffenden Materials.

Die verschiedenen Untersuchungsergebnisse dienen Vf. als Grund zur Erklärung der B. von meteor. Struktur. Zwischen den unterschiedenen drei typ. Gefügezuständen existieren mannigfaltige Übergänge, welche von den verschiedensten Einflüssen abhängen. Das Krystallisationsgefüge: unterhalb 1400 bzw. 1455° instabil, gek. durch Umhüllungen des Kamazit durch den Taenit; das δ - γ -Umwandlungsgefüge: wird zwischen 1400 u. 1455° instabil, gek. durch orientierte Ni-reiche Lamellen oder Nadeln im Kamazit u. Fe-reichere Lamellen im Taenit; das homogen-körnige Gefüge: unterhalb 1400° stabil, der Ni-Gehalt der ursprünglich verschiedenen zusammengesetzten Strukturelemente hat sich ausgeglichen, die Figuren sind verschwunden. — Die Widmannstättenschen Figuren sind wohl durchweg als „Krystallisationsfiguren“ anzusprechen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 193—228. Göttingen, Univ.)

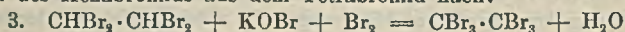
ULMANN.

D. Organische Chemie.

Dussol, *Elektrolytische Darstellung von Hexabromäthan*. (Vgl. S. 1287.) 10 g KBr + 300 cem mit Acetylen gesätt. W. werden bei 22° 7 Stdn. lang mit 0,5 Amp. elektrolysiert, indem durch das Gefäß ein C_2H_2 -Strom (30 Blasen pro Min.) durchgeht. Größe der Pt-Anode 4×3 cm, der Kathode $2 \times 2,5$ cm; letztere ist von einem porösen Gefäß mit durchlöcherter Boden umgeben. Als Reaktionsprodd. wurden isoliert: s. *Tetrabromäthan*, $CHBr_2 \cdot CHBr_2$, fl., ab 190° infolge Zers. (Br-Abspaltung) dunkel werdend, u. *Hexabromäthan* C_2Br_6 , aus Ä. weiße, campherartig riechende Krystalle, bei 160—170° sublimierend, bei 210—215° vollständige Zers. unter Br-Entw. — Das Tetrabromderiv. bildet sich durch Addition von Br an C_2H_2 , während die B. des Hexabromids nach folgenden Gleichungen stattfindet:



Eine B. des Hexabromids aus dem Tetrabromid nach:



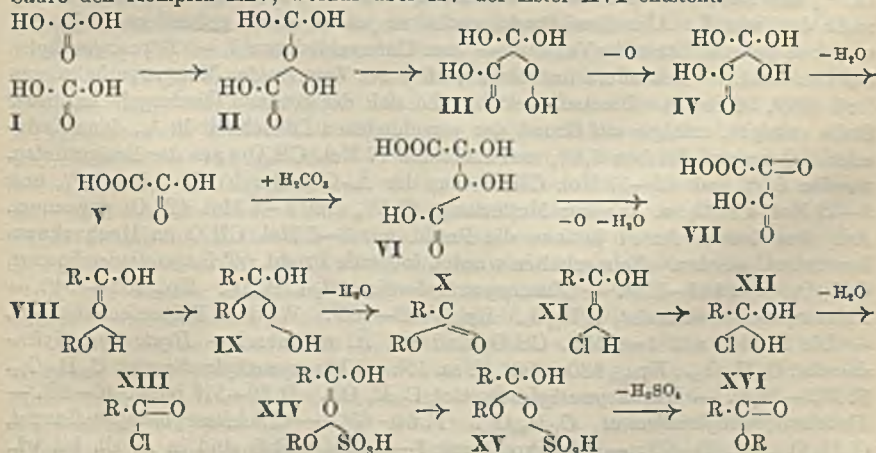
findet, wie besondere Verss. ergeben haben, nicht statt. — Wird ein Elektrolyt verwandt, der außer KBr noch freies Br enthält, so wird fast nur $C_2H_2Br_4$ gebildet. Bei Ggw. von überschüssigem KOH sinkt die Ausbeute an Hexabromid, da frei gewordenes Br sich mit KOH umsetzt. Zugabe von Na_2CO_3 u. Durchleiten von CO_2 vermindert die Ausbeute. $K_2Cr_2O_7$ ist ohne Einfluß. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 161—67. Toulouse, Fac. des Sc.)

HABERLAND.

W. Tschelinzew, *Über die höheren Valenzen der Oniumverbindungen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 741; C. 1924. II. 1468.) Als Ergänzung der l. e. beschriebenen Verss. mit Sauerstoffverb. wurden jetzt *Thionium*- u. *Ammonium*verb. untersucht, indem die Additionswärme von C_3H_5OMgJ u. Mercaptanen, Thioäthern, primären, sek. u. tert. Aminen ermittelt wurden (in Bzl.-Lsg.). Die therm. Wrkg. bei B. der Thioniumverb. ist gering. Beim Zugeben von 1, 2 u. 3 Mol. C_3H_7SH bzw. $i-C_5H_{11}SH$ zu C_3H_5OMgJ werden entwickelt: 2,60 Cal., 0,59 Cal. u. 0 Cal. mit 1—3 Mol. des erstgenannten Mercaptans, 2,22 Cal., 0,43 u. 0 Cal. bei C_3H_7SH . Noch geringer ist die Wärmeentw. bei den aus $(C_3H_7)_2S$ u. $(i-C_5H_{11})_2S$ u. C_3H_5OMgJ gebildeten Komplexen; hier war eine Wärmeentw. überhaupt nicht feststellbar. Die Mercaptane werden aus den Komplexen durch A. vollständig verdrängt. — Von Aminen wurden folgende untersucht: $i-C_4H_9NH_2$, $i-C_5H_{11}NH_2$, $(i-C_4H_9)_2NH$, $(i-C_5H_{11})_2NH$, $(C_3H_7)_3N$ u. $(i-C_4H_9)_3N$; die Additionswärme

ist (mit Ausnahme der letzten beiden) bei Zugabe von 1, 2 u. 3 Mol. beträchtlich, u. zwar bei den primären Aminen größer als bei den anderen; sie ist größer als bei den Oxoniumverbindungen. Bei den aus den primären u. sek. Aminen gebildeten Komplexen wird nur das 3. Mol. des Komplexes durch A. verdrängt, es bilden sich wahrscheinlich gemischte Komplexe wie: $C_2H_5OMgJ \cdot 2C_4H_9NH_2 \cdot C_2H_5OH$ u. $C_2H_5OMgJ \cdot 2(C_4H_9)_2NH \cdot C_2H_5OH$. Die Tatsache, daß die therm. Wrkg. bei der Komplexbildung sich ausdrücken läßt durch die Reihenfolge Ammonium > Oxonium > Thionium, ist wahrscheinlich auf den mehr oder weniger ausgesprochen bas. Charakter der entsprechenden Wasserstoffverb. (NH_3 , H_2O u. H_2S) zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 176—81.) HABERLAND.

W. Tschelinzew, *Über die Spannung höherer Valenzen und ihre Bedeutung für die Assimilation, die Katalyse und andere chemische Prozesse.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus der Ermittlung der Additionswärme organ. Verb. mit $ROMgJ$ hat sich ergeben, daß vor allen Dingen sauerstoffhaltige Verb., infolge Betätigung höherer Valenzen des Sauerstoffs, Komplexe zu bilden vermögen. Aus den experimentellen Unters. ergibt sich für die Fähigkeit zur Komplexbildung bei sauerstoffhaltigen organ. Verb. folgende Reihenfolge: Aldehyde > Ketone > Ester > Säuren > Alkohole > Äther. Die Fähigkeit zur B. von Komplexverb. veranlaßt Vf. folgende Ansicht über die B. von Assimilationsprodd. zu äußern: 2 Mol. H_2CO_3 (I) kondensieren sich zu der Peroxyverb. III, die unter Abgabe von O in IV übergeht, woraus durch Abspaltung von H_2O Oxalsäure (V) entsteht. Diese bildet mit einem weiteren Mol. H_2CO_3 die Komplexverb. VI, die in Mesoxalsäure (VII) übergeht. Durch Abspaltung von CO_2 geht VII in Glyoxylsäure, durch erneute Kondensation mit H_2CO_3 in Tartronsäure über. Aus letzterer bildet sich durch CO_2 -Abspaltung Glycerinsäure usw. bis zu Hexonsäuren u. Hexosen. — Die Veresterung kann man auf Grund der Tatsache, daß in organ. Säuren vor allen Dingen der Carbonylsauerstoff der $COOH$ -Gruppe höhere Valenzen betätigt, durch die Formeln VIII—X darstellen. Die katalyt. Wrkg. von HCl bei der Veresterung erklärt Vf. damit, daß die organ. Säure + HCl den Komplex XI bzw. XII bilden, woraus leicht die sehr reaktionsfähige Gruppierung XIII entsteht. Bei Benützung von H_2SO_4 als Katalysator bildet der aus dem Alkohol u. H_2SO_4 entstehende Ester mit der organ. Säure den Komplex XIV, woraus über XV der Ester XVI entsteht.



Bei den Alkoholen ROH u. den Äthern ROR' zeigt sich eine nicht so starke Wrkg. der höheren Sauerstoffvalenzen, wie z. B. bei den Ketonen. Vf. führt dies auf den Einfluß der direkt mit O verbundenen Radikale zurück. Von Alkoholen

u. Phenolen zeigen primäre Alkohole (der Fettreihe) die stärkste Betätigung höherer Sauerstoffvalenz, dann folgen die sek. u. tert. Alkohole; für die Phenole ergibt sich die Reihe $p\text{-Hal}\cdot\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}_6\text{H}_5 > o\text{-u. m-Hal}\cdot\text{C}_6\text{H}_4 > \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 > \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$. Mit dieser Reihenfolge hängt wahrscheinlich auch die verschiedenen große Esterifizierungsgeschwindigkeit der Alkohole zusammen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 181 bis 187. Saratow, Univ.)

HABERLAND.

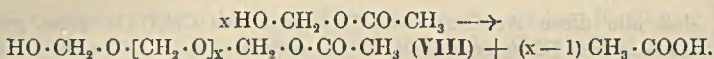
H. Staudinger und M. Lüthy, *Hochpolymere Verbindungen*. III. Über die Konstitution der *Polyoxymethylene*. (I. u. II. vgl. STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1073; C. 1920. III. 230 u. STAUDINGER u. RHEINER, Helv. chim. Acta 7. 23; C. 1924. I. 1780.) Von Polymerisationsprodd. des CH_2O sind bekannt: das Trioxymethylen von PRATESI (Gazz. chim. ital. 14. 139 [1884]), der durch Eindampfen wss. CH_2O -Lsgg. erhaltliche, ll. u. noch wasserhaltige Paraformaldehyd (besser als Polyoxymethylenhydrate bezeichnet), schließlich mehrere wasserarme oder wasserfreie, wl. oder unl. *Polyoxymethylene* (I), z. B. die 4 mit α , β , γ u. δ bezeichneten Formen von AUERBACH u. BARSCHALL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 27. 183 [1907]). Wenn die von STAUDINGER (l. c.) geäußerte Vermutung, daß in I viele CH_2O -Mol. zu einer langen Kette, $\dots \text{CH}_2\text{O}\cdot[\text{CH}_2\text{O}]_x\cdot\text{CH}_2\text{O}\dots$, verbunden seien, zutrifft, so mußten sich mit geeigneten Reagenzien Spaltstücke mit einer größeren Anzahl von CH_2O -Mol. gewinnen lassen. Dies ist auch der Fall.

Einw. von Acetanhydrid auf I. Zunächst wurden die Angaben von DESCUDÉ (Ann. Chim. et Phys. [7] 29. 502 [1903]) bestätigt, daß aus mol. Mengen I u. Acetanhydrid außer unverändertem letzteren *Methylen-diacetat* (Kp. 164—165°) u. *Dioxymethylen-diacetat* (Kp. 200—202°) entstehen, wenn man 24 Stdn. auf 125—130° erhitzt. H_2SO_4 oder ZnCl_2 beschleunigen die Rk. — Darauf wurden die Mengen Acetanhydrid systemat. verringert bis zu 1 Mol. auf 100 Mol. CH_2O . Zu den Vers. wurden getrockneter käuflicher Paraformaldehyd, der besonders reaktionsfähig ist, oder die verschiedenen Formen von I benutzt, von denen γ u. δ träger als α u. β reagieren. Man muß im Rohr erhitzen, u. zwar um so länger u. höher, je mehr I man verwendet, schließlich bis auf dessen F. (170°). Mit steigender Menge CH_2O wächst auch die Menge der gebildeten festen, wl. bis unl., also hochmol. *Polyoxymethylen-diacetate*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot[\text{CH}_2\text{O}]_x\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (II), bis bei 1 : 100 ca. $\frac{2}{3}$ des Rk.-Prod. unl. sind. Gleichzeitig nähert sich der F. der Prodd. immer mehr dem von I. Alle diese Prodd. enthalten jedoch chem. gebundene Essigsäure u. geben beim Erhitzen im Vakuum — zum Unterschied von I — *Tetraoxymethylen* (nächst. Ref.). — Besonders instruktiv verlief der Vers. in den Mengenverhältnissen 1 : 5 (160°, 30 Stdn.). Die Aufarbeitung, die sich der genauen Wiedergabe an dieser Stelle entzieht, erfolgte auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Ä., dann Essigester. Ganz unl. blieben 7,4% (mit mehr als 17 Mol. CH_2O); aus der Essigesterlsg. wurden 9,5% (mit 13—17 Mol. CH_2O), aus der Ä.-Lsg. durch Abkühlen 8,9% (mit 9—12 Mol. CH_2O) u. aus der Mutterlauge 74,5% (mit 1—8 Mol. CH_2O) gewonnen. Aus dem letzten Anteil können die Prodd. mit 1—5 Mol. CH_2O im Hochvakuum herausdest. werden. Rein erhalten wurden folgende Prodd.: *Trioxymethylen-diacetat*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_8$, Kp.₂ 113—115°. — *Tetraoxymethylen-diacetat*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_7$, Kp.₂ 132—134°. — *Pentaoxymethylen-diacetat*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6$, Kp._{0,4} 160—165°. Wird in Kältemischung fest. — Die Prodd. mit 1—6 Mol. CH_2O sind mit Ä. mischbar. — *Heptaoxymethylen-diacetat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, Kp._{0,3} 180—190°, F. ca. 15°. — *Octaoxymethylen-diacetat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, F. 27,5—28,5°. — *Nonaoxymethylen-diacetat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$, F. 50—51° bzw. 46—48°. — *Undekaoxymethylen-diacetat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$, F. 64—65°. — *Dodekaoxymethylen-diacetat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, F. 66—67°. — Die Prodd. mit 7—12 Mol. CH_2O sind in Ä. sl. bis wl., sonst ll. außer in PAe. — *Heptadekaoxymethylen-diacetat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$, F. 103—107° bzw. 105—107°, l. in h. Essigester, Chlf., unl. in Ä., PAe. — *Polyoxymethylen-diacetate* (II) bis $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_{23}$, F. 120° bzw. 125—128°, unl. — Es könnte angewendet

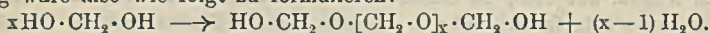
werden, daß alle diese Acetate durch Einlagern von CH_2O in prim. gebildetes Methylendiacetat oder Dioxymethylendiacetat entstanden seien, denn man erhält aus diesen durch Erhitzen mit 3—4 Mol. **I** ein gleichartiges Rk.-Prod. wie aus Acetanhydrid u. 5 Mol. **I**. Da die Umsetzung aber langsamer erfolgt, so ist es wahrscheinlicher, daß die niederen Acetate prim. in CH_2O u. Acetanhydrid zerfallen. — Die Existenz von **II** zeigt die Beständigkeit langer CH_2O -Ketten, die demnach auch in **I** selbst anzunehmen sind. **I** muß, wenn man es als Endglied der Diacetatreihe ansieht u. seinen hohen F. berücksichtigt, sehr hochmol. sein.

Einw. von Säurechloriden auf **I**. Die Erfahrungen früherer Bearbeiter werden bestätigt, daß CH_3COCl nur langsam, CH_3COBr aber lebhaft (auch ohne ZnCl_2) auf **I** einwirkt u. bei Verwendung mol. Mengen hauptsächlich *Brommethylacetat* (**III**) entsteht. Steigert man aber die Menge von **I**, z. B. im Verhältnis 1 : 4 u. erhitzt 3 Stdn. auf 150° , so erhält man CH_2O -reichere Prodd., u. zwar viel fl., in Ä. l. neben wenig festen, unl.; in ersteren wurden Deriv. mit ca. 5 Mol. CH_2O nachgewiesen, letztere sind wieder sehr CH_2O -reich. Auch hier können aus **III** u. **I** CH_2O -reichere Prodd. gewonnen werden. — Mol. Mengen **I** u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ reagieren in Ggw. von ZnCl_2 lebhaft miteinander, u. es bilden sich, wie schon DESCUDÉ (l. c.) gefunden hatte, Prodd. mit 1 Mol. CH_2O , nämlich *Chlormethyläther*, *Chlormethylbenzoat*, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (**IV**), Kp.₁₃ $112\text{—}114^\circ$, u. *Methylendibenzoat*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (**V**), aus A., F. 99° . Aufarbeitung des Rk.-Prod. — auch bei den folgenden Verss. — durch Dest. im Hochvakuum. — Auch ohne ZnCl_2 erfolgt Umsetzung, allerdings viel langsamer, da erst nach 2-tägigem Erhitzen (Wasserbad) Lsg. eintritt. Es entstehen außer Chlormethyläther nur Prodd. mit 2 Mol. CH_2O : 1. *Dioxymethylenchlorbenzoat*, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (**VI**). Krystalle aus PAe., F. 32° , ll. Zerfällt mit ZnCl_2 (Wasserbad) in CH_2O , **IV** u. **V**. Bildet sich nicht aus mol. Mengen **IV** u. **I** (140° , 6 Stdn.), muß also aus der Spaltung der CH_2O -Kette von **I** hervorgegangen sein. 2. *Dioxymethylendibenzoat*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (**VII**). Nadeln aus PAe., F. 46° , ll. Zerfällt mit ZnCl_2 quantitativ in CH_2O u. **V**. — Aus der Zers. von **VI** u. **VII** durch ZnCl_2 erklärt sich der Verlauf des obigen Descudéschen Verss. — Erhitzt man 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ mit 2 Mol. **I** auf $140\text{—}150^\circ$, so hat sich in ca. 1 Stde. alles gel. Man erhält außer Chlormethyläther wieder **VI** u. **VII**, hauptsächlich letzteres. CH_2O -reichere Prodd. können nicht isoliert werden, da sie offenbar zerfallen, wie die reichliche CH_2O -Abspaltung am Schluß der Dest. zeigt. Ebenso ist der Verlauf mit 3 Mol. **I**. In Ggw. von ZnCl_2 entstehen bei allen Verss. wieder die Prodd. mit 1 Mol. CH_2O . Schüttelt man 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ mit 2 Mol. **I** bei Zimmertemp., so ist auch nach 7 Tagen noch der größere Teil ungel. Als einziges Rk.-Prod. hat sich außer wenig Chlormethyläther **VII** gebildet. — Bemerkenswert ist noch, daß durch Einleiten von CH_2O -Gas in CH_3COCl oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ sofort Polymerisation zu **I** erfolgt, ohne daß sich Rk.-Prodd. bilden. — Das ständige Auftreten der Prodd. mit 2 Mol. CH_2O könnte als Stütze für die Auffassung von HANTZSCH u. OECHSLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4341 [1907]) dienen, daß **I** ein dimeres CH_2O zugrunde liege. Sie ist aber unhaltbar, da mit den Acetylhalogeniden u. Acetanhydrid ganz andere Prodd. entstehen u. o-Chlorbenzoylchlorid nur *Methylendichlorbenzoat* liefert.

Einw. organ. Säuren auf **I**. Die Angaben von GRASSI u. MASELLI (Gazz. chim. ital. 28. 477 [1898]) über die Einw. von Eg. auf **I** sind nicht ganz zutreffend. Erhitzt man 1 Mol. **I** mit 2 Mol. Eg., so tritt bald Lsg. ein, u. bei der Dest. geht die Hauptmenge bei $101\text{—}110^\circ$ über. Das Destillat zers. sich beim Abkühlen unter Ausscheidung einer weißen M., eines Gemisches von *Polyoxymethylenhydratacetat* (**VIII**), deren B. aus prim. *Oxymethylenacetat* vielleicht in folgender Weise zu erklären ist:



Das Prod. läßt sich durch Essigester weiter zerlegen. Der l. Anteil schm. bei 107–110°, hat die Zus. 21 CH₂O, C₂H₄O₂, 1/2 H₂O u. kann mit h. Chlf. in einen l. Teil von fast derselben Zus. u. einen unl. Teil mit mehr CH₂O u. weniger C₂H₄O₂ gespalten werden. Der unl. Anteil zers. sich bei 140–145° unter Verlust von CH₂O, hat die Zus. 65 CH₂O, C₂H₄O₂, H₂O u. liefert beim Erhitzen im Vakuum — zum Unterschied von den Diacetaten II — kein Tetraoxymethylen. — Mit H·CO₂H wurde ein Rk.-Prod. vom Kp. 89–110° erhalten, das nur wenig feste Verb. abscheidet. Die Prodd. mit Propion- u. Buttersäure sd. höher u. spalten dabei CH₂O ab. — Die Abscheidung von VIII aus Oxymethylenacetat erinnert an die B. von Paraformaldehyd (Polyoxymethylenhydrate) beim Eindampfen der wss. Lsg. Dieser Vorgang wäre also wie folgt zu formulieren:

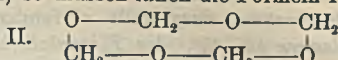
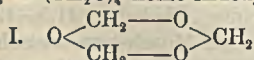


Über α -, β -, γ - u. δ -Polyoxymethylen. (Mitbearbeitet von **Johner**.) Von diesen 4 von AUERBACH u. BARSCHALL (l. c.) dargestellten Modifikationen von I ist — verglichen an den Rkk. mit Acetanhydrid bezw. Eg. — die α -Form die reaktionsfähigste, etwa wie Paraformaldehyd, die δ -Form die reaktionsträgste. Auch im Gaszustand zeigen sich Unterschiede; die α -Form dissoziiert völlig, die γ -Form gibt Mol.-Geww. zwischen 34 u. 40, die δ -Form 61,2; bei letzterer bleibt stets (selbst bei 250°) ein geringer nicht flüchtiger Rückstand, der den zu hohen Wert vor allem verschuldet. — Die α - u. β -Form sind fast reine CH₂O-Polymerisate mit ca. 99% CH₂O. Der für die Darst. der γ -Form notwendige CH₃OH wirkt nicht katalyt. (AUERBACH u. BARSCHALL), sondern beteiligt sich an der Rk., die γ -Form stellt sehr hochmol. *Polyoxymethylenmethyläther*, HO·CH₂·O·[CH₂·O]_x·CH₂·OCH₃ oder CH₃·O·CH₂·O·[CH₂·O]_x·CH₂·OCH₃, dar; der CH₃OH-Gehalt wurde einwandfrei nachgewiesen, in geringerer Menge auch in der δ -Form. — Bei der Darst. der δ -Form nach AUERBACH u. BARSCHALL erhielten Vf. aus der h. Na₂SO₃-Lsg. beim Erkalten einen flockigen Nd., in dem ein Gemisch von *Polyoxymethylen-dimethyläthern* vorliegt. Mit PAe. oder Lg. wurden daraus Verb. mit den FF. 51–52°, 72°, 78–80°, 87–88° gewonnen, die wahrscheinlich 5–15 Mol. CH₂O enthalten. Untersucht wurde bisher nur der *Dodekaoxymethylen-dimethyläther*, CH₃·O·[CH₂·O]₁₂·CH₃, aus Lg. oder W., F. 78–80°. In k. A. unverändert l. Nach dem Kochen mit A. oder verd. HCl ist abgespaltener CH₂O nachweisbar. Diese polymeren Prodd. können nur durch Abbau der CH₂O-Kette entstanden sein, denn beim Kochen einer CH₂O-Lsg. mit Na₂SO₃ bildet sich wohl CH₃OH, aber kein höhermol. Prod. (Helv. chim. Acta 8. 41–64.)

LINDENBAUM.

H. Staudinger und **M. Lüthy**, *Hochpolymere Verbindungen*. IV. Über *Tri- und Tetraoxymethylen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Das *Trioxymethylen* wird durch Erhitzen von Paraformaldehyd oder α -, β - oder γ -(CH₂O)_x u. Einleiten des gebildeten CH₂O-Gases in W. gewonnen. Aus δ -(CH₂O)_x kann es nicht erhalten werden, u. auch die Darst. aus den β - u. γ -Formen mißlingt häufig infolge unbekannter Einflüsse. Sicher ist jedoch, daß W. zu seiner B. notwendig ist. Kühlt man die aus feuchtem (CH₂O)_x gebildeten CH₂O-Dämpfe auf –80° ab, so entsteht nur so lange (CH₂O)₃, als noch Feuchtigkeit zugegen ist, andernfalls kondensiert sich nur (CH₂O)_x. Beim Einleiten des trockenen Gases in Eiswasser tritt sofort wieder (CH₂O)₃ auf, auch wenn man das Gas zuvor ein auf 200–250° erhitztes Rohr passieren läßt, so daß die Möglichkeit einer Vorbildung von (CH₂O)₃ völlig ausgeschlossen ist. — Vf. haben noch ein weiteres molekulardisperses Polymeres des CH₂O aufgefunden, das *Tetraoxymethylen*, (CH₂O)₄. Es sublimiert über, wenn man die hochmol. Polyoxymethylen-diacetate (vorst. Ref.) im Vakuum auf ca. 150° erhitzt, bildet sich aber weder aus den niedermol. Diacetaten noch aus Polyoxymethylenacetaten oder (CH₂O)_x. Die hochmol.

Diacetate müssen demnach einen der B. von $(\text{CH}_2\text{O})_4$ entsprechenden Bau besitzen. $(\text{CH}_2\text{O})_4$ sublimiert im Vakuum in langen Nadeln, schm. (aus CS_2) bei 112° , ist ll., auch in W., u. beständig bei 200° (DD.-Best. in p-Toluidindampf). Da $(\text{CH}_2\text{O})_3$ u. $(\text{CH}_2\text{O})_4$ keine Aldehydrkk. zeigen, so müssen ihnen die Formeln I. u. II.

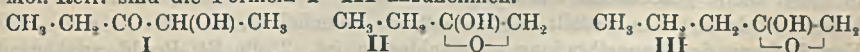


erteilt werden. In der Tat ist II. (Achttring) unbeständiger als I. (Sechtring), indem es in wss. Lsg. schon bei 60° merklich in CH_2O zerfällt, I. jedoch erst bei längerem Erhitzen auf 100° . Es ist wahrscheinlich, daß Paraldehyd u. Metaldehyd sich in analoger Weise unterscheiden. (Helv. chim. Acta 8. 65—67.) LINDENBAUM.

H. Staudinger, Hochpolymere Verbindungen. V. Über die Konstitution der Polyoxymethylene und anderer hochpolymerer Verbindungen. (IV. vgl. vorst. Ref.) Als Grundkörper der Verb. der $(\text{CH}_2\text{O})_x$ -Reihe kann das Polyoxymethylenhydrat oder besser Polyoxymethylenol, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{O}]_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, angesehen werden. Behält man für $(\text{CH}_2\text{O})_x$ die Kettenformel bei, $-\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{O}]_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$, so würden sich an den Enden freie Valenzen ergeben, aber man darf annehmen, daß diese bei der Größe des Mol. völlig in den Hintergrund treten. — Mit den Verhältnissen in der $(\text{CH}_2\text{O})_x$ -Reihe vergleichbar sind z. B. die bei S, As u. P, die in 2 Molekelarten auftreten. Krystallisierter S, gelbes As u. gelber P, die sich wie $(\text{CH}_2\text{O})_3$ u. $(\text{CH}_2\text{O})_4$ molekulardispers lösen, sind niedermol. Polymerisate des S_2 , As_2 u. P_2 , amorpher S, graues As u. roter P hochmol. Formen, die nicht unzers. l. u. flüchtig sind. Die verschiedenen Erscheinungsformen des $(\text{CH}_2\text{O})_x$ entsprechen wahrscheinlich wie beim roten P u. grauen As den verschiedenen Bildungsformen (KOHLSCHÜTTER). — Für die Moll. der hohen Polymerisate hat Vf. die Bezeichnung Makromolekel eingeführt. Bei solchen Moll. ist Krystallisation um so eher zu erwarten, je einfacher die einzelnen Bausteine sind, wie dies beim $(\text{CH}_2\text{O})_x$ der Fall ist. — Die Ergebnisse der Unterss. in der $(\text{CH}_2\text{O})_x$ -Reihe erlauben Rückschlüsse auf die Konst. anderer hochpolymerer organ. Substanzen. (Helv. chim. Acta 8. 67—70. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

André Dubosc, Synthetischer Acetaldehyd, Aceton und Pinakon. Kurzer Überblick über die vom Acetylen ausgehende Herst. dieser Stoffe, die aus 2,5 kg CaC_2 etwa 1 kg Pinakon zu gewinnen gestattet. (La Parfumerie moderne 18. 6—7.) HE.

Erich Schmidt und Alfons Ascherl, Synthese von α -Oxyketonen. I. Die $>\text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2)$ -Gruppe wird durch katalyt. Red. in die $>\text{CO}$ -Gruppe nach dem Schema $>\text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2) + 6\text{H} = >\text{CO} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ übergeführt, so daß diese Rk. zu einer Synthese von α -Oxyketonen (I—III) dienen kann. Auf Grund der Mol.-Refr. sind die Formeln I—III anzunehmen.



Verss.: Die Oxyketone werden aus der Chlornitroverb. in W. mit 5%ig. palladiiertem BaSO_4 u. H_2 dargestellt. — 3-Chlor-3-nitropentandiol-(2,4), F. 113 bis 114° . — Pentanol-(2)-on(3), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ (I) (bearbeitet von Hermann Lutze), Kp.₁₁ 45 bis 48° ; $n_D^{20} = 1,4218$; $D_4^{20} = 0,9692$; M_D (Oxo-Form: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{O} \cdot$) Ber. 26,82, Gef. 26,75. Osazon, F. 167° . — Butanol-(1)-on-(2) (II), Kp.₁₁ 43— 45° ; $n_D^{20} = 1,4189$; $D_4^{20} = 1,0272$; M_D (cyclo-Form: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{O} \cdot$) Ber. 21,64, Gef. 21,65. Osazon, sintert bei 115 — 116° . — Pentanol-(1)-on-(2) (III), Kp.₁₁ 54— 56° ; $n_D^{20} = 1,4234$; $D_4^{20} = 0,9860$; M_D (cyclo-Form: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{O} \cdot$) Ber. 26,26, Gef. 26,38. Osazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4$, aus A., F. 110— 111° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 356—58. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

Neil K. Adam und Joseph W. W. Dyer, Synthese der Arachinsäure und einiger Verbindungen mit langen Ketten. Die Angaben über die FF. des Methyl- u. Äthyl-

esters der Arachinsäure sowie des Eikosylalkohols sind in der Literatur teilweise höher festgelegt, als es Verbb. von dieser Kettenlänge auf Grund der beobachteten Regelmäßigkeiten zukommt. Vf. haben durch Malonestersynthese die *Arachinsäure* aus Stearinsäure dargestellt u. fanden für den F. des *Äthylesters* 41,5—42,5°, des *Methylesters* 46—47°, des *Eikosylalkohols* 65—65,5°, als Mittelwerte zwischen den Verbb. der Reihen mit 18 u. 22 C-Atomen, während die älteren Angaben oft höher waren als der Reihe mit 22 C-Atomen entspricht. Arachinsäure selbst schm. übereinstimmend bei 75°. Die Synthese vom Äthylester der Stearinsäure ausgehend war mit 41% Ausbeute die beste Methode, um zu Verbb. mit 20 C-Atomen zu gelangen. Es werden ferner beschrieben: eine für lange Ketten geeignete Reduktionsmethode u. die Darst. von Aminen, Estern u. Amiden der Reihen C₁₈ u. C₂₀.

Versuchsteil. Durch Red. mit Na u. A. werden erhalten aus *Stearinsäure-äthylester* (6 Stdn.) *n-Octadecylalkohol*, C₁₈H₃₈O, mit 68,5% Ausbeute, aus *Arachinsäureäthylester* in 70%_{ig}. Ausbeute *Eikosylalkohol*, C₂₀H₄₂O, F. 65—65,5° aus A. — *Essigsäureeicosylester*, aus Aceton F. 39,5—40,5°. — Aus den Alkoholen wurden die entsprechenden Jodide mit HJ in quantitativer Ausbeute erhalten, die mit Na u. Äthylmalonester kondensiert wurden. Die Ausbeuten an den entsprechenden Malonaten waren bis 70%. *Diocadecylmalonsäureäthylester* wurde erhalten aus dem Monoocadecylmalonester durch 6-std. Erhitzen mit Na u. Octadecyljodid (in absol. A.). Nach 48 Stdn. mit alkoh. KOH verseift (10 Stdn.); über das Ca-Salz wird die *Diocadecylmalonsäure*, (C₁₈H₃₇)₂C(CO₂H)₂, rein, aus Eg. F. 93,5—94° rein erhalten. — *Diocadecylelessigsäure*, (C₁₈H₃₇)₂CH·CO₂H, durch Erhitzen der vorigen Verb. auf 160°, F. 81—82° aus Eg. — *Arachinsäure* wurde aus Monoocadecylmalonsäure durch Erhitzen erhalten u. zeigt den Kp., 203—205°, krystallisiert in Blättchen vom F. 75 bis 75,5° aus PAe. — *Arachinsäureamid*, F. 109°, u. -nitril, F. 49,5°. Aus letzterem mit absol. A. u. Na *Eikosylaminhydrochlorid*, C₂₀H₄₃N, HCl. — *Eikosylcarbamid*, C₂₀H₄₁·NH·CONH₂, F. 111,5° (korr.) aus A. — *Essigsäureoctadecylamid*, C₁₈H₃₇·NH·CO·CH₃, aus dem Amid, das bei 79,5—80° schm. — *Essigsäurehexadecylamid*, C₁₆H₃₃·NH·CO·CH₃, auf analoge Weise gewonnen, zeigt die in der Literatur bekannten Konstanten. (Journ. Chem. Soc. London 127. 70—73. Sheffield, Univ.) HORST.

E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Über die Konstitution natürlicher ungesättigter Fettsäuren*. I. *Eine neue Methode, die Lage der Äthylenbindung in Säuren der Ölsäurereihe zu bestimmen*. Vf. suchen nach Methoden, mittels deren in ungesätt. Säuren mit beliebig vielen Doppelbindungen die Lage dieser einwandfrei bestimmt werden kann. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nur mit der *Ölsäure* aus Olivenöl. Von den bekannten Methoden, aus denen die Lage der Doppelbindung in dieser Säure geschlossen wurde, genügt keine den Bedingungen, die an eine befriedigende Methode gestellt werden müssen, nämlich 1. so milde zu sein, daß Verschiebung der Doppelbindung ausgeschlossen ist, 2. die Rk.-Prodd. annähernd in den berechneten Mengen zu liefern. Vf. fanden ein recht gutes Verf. in der Oxydation von Ölsäuremethyl- oder -äthylester mit KMnO₄ in Aceton oder Eg.

Die Ölsäure wird mit Pb-Acetat (ca. 35% der theoret. notwendigen Menge) in absol. A. von festen Fettsäuren befreit, weiter über das Li Salz (aus 80%_{ig}. A.) gereinigt, mit A. oder CH₃OH u. H₂SO₄ (3%) verestert u. die Ester unter 3—5 mm fraktioniert. — 1. Beispiel: 50 g Methylester in 500 ccm sd. Aceton wurden in 1½ Stdn. mit 200 g KMnO₄ versetzt, 16 Stdn. gekocht, Aceton abdest., 1 l W. zugefügt, MnO₂ mit NaHSO₃ u. verd. H₂SO₄ gel. Dann wurde ausgeäthert u. die äth. Lsg. mit 20%_{ig}. Sodalsg. ausgezogen. Erstere hinterließ 10,9 g neutrale Prodd. (Mol.-Gew. 279,6, Jodzahl 49,9). Letztere wurde (zur Verseifung des Azelainsäuremonomethylesters) mit 50 g NaOH gekocht, angesäuert u. ausgeäthert. Erhalten: 41 g rohe Säuren. Diese wurden durch 4-maliges Auskochen mit PAe. zerlegt in 18,7 g unl. u. 18 g l. Säuren. Erstere sind fast reine *Azelainsäure*, letztere ent-

halten hauptsächlich *Nonansäure* (identifiziert durch das Ba-Salz) neben niederen Säuren (*Essigsäure*) u. *Azelainsäure*. Gesamtausbeute (bei Abzug der neutralen Prodd.): ca. 83% *Azelainsäure*, 50% *Nonansäure*. — 2. Beispiel: 45 g *Äthylester*, 225 ccm Eg., 75 g KMnO_4 (Dampfbad, im ganzen $2\frac{1}{2}$ Stdn.). Zunächst weiter wie oben, dann den ganzen Ä.-Extrakt mit Dampf dest. Das Destillat lieferte 11,2 g rohe *Nonansäure*. Nicht flüchtiger Rückstand ausgeäthert u. mit Alkali zerlegt in 21,5 g rote *Azelainsäure* u. 7,8 g neutrale Prodd. (Mol.-Gew. 207,4, Jodzahl 4,1; die hier besonders niedrige Jodzahl läßt darauf schließen, daß sich primär O an die Doppelbindung addiert). Ausbeute: ca. 95% *Azelainsäure*, 59% *Nonansäure*. Diesem Verf. haftet jedoch der Nachteil an, daß sich die letzten Mengen Eg. schwer aus den Rk.-Prodd. entfernen lassen. — 3. Beispiel zunächst wie beim 2. Beispiel. Trennung nicht durch Dampfdest., sondern durch Dest. unter 3—5 mm aus einem Bad von höchstens 170°. Das Destillat enthält außer etwas Eg. hauptsächlich *Nonansäure*, der Rückstand *Azelainsäuremonoäthylester* u. neutrale Prodd. Letztere gleichen denen des 2. Beispiels. Ausbeute: ca. 89% *Azelainsäure*, 80% *Nonansäure*. Dies Trennungsverf. lieferte bei anderen Säureestern der Ölsäurereihe weniger gute Resultate. — Dem im 1. Beispiel beschriebenen Verf. geben Vf. den Vorzug. Bei Gemischen natürlicher Ölsäuren dürften sich betreffs der Erkennung der verschiedenen Oxydationsprodd. Schwierigkeiten ergeben. *Palmitin-* u. *Stearinsäureester* werden von obigen Oxydiergemischen nicht angegriffen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 43—47.)

LINDENBAUM.

Emile André und **M. Th. François**, *Über das Additionsvermögen des Jods gegenüber Äthylenverbindungen*. (Vgl. ANDRÉ, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1641; C. 1924. I. 434.) Vf. haben gefunden, daß die Ggw. von Cu die Addition von J an Äthylenbindungen katalysiert. Das Reagens wird folgendermaßen bereitet: 21 g fein gepulvertes J werden unter gelindem Erwärmen in 1 l Eg. gel. 500 ccm hiervon werden mit Cu-Acetat (4—5 g pro l) versetzt u. das Gemisch unter zeitweiligem Rühren 1—2 Tage stehen gelassen; dann wird dekantiert u. in 20 ccm der dekantierten Lsg. durch Eindampfen u. Glühen der Gehalt an CuO bestimmt. Von der nicht mit Cu-Acetat versetzten anderen Hälfte der Eg.-J-Lsg. wird dann so viel hinzugegeben, daß die Lsg. $\frac{1}{1000}$ CuO enthält. Mit dieser Lsg., sowie mit der Eg.-J-Lsg. u. einer nach HANUS dargestellten Lsg. wurde die Jodzahl verschiedener ungesätt. Pflanzen- u. Tierfette ermittelt. Ergebnisse tabellar. im Original. Hervorzuheben ist, daß die Best. der Jodzahl nach HANUS u. mit der Cu-haltigen Lsg. bei *Olivendöl*, *Mandelöl* u. *Erucaensäure* fast dieselben Werte lieferte, während die nur mittels der Eg.-J-Lsg. erhaltenen Zahlen erheblich niedriger waren. Bei Ölen, die (nach HANUS) eine niedrige Jodzahl haben, war mit dem neuen Reagens schon nach 15-std. Stehen dieselbe Jodmenge addiert wie nach 24 Stdn. Die Beschleunigung der Jodaddition in Ggw. von Cu ist im Original für *Olivendöl*, *Walrat* u. *Leinöl* graph. im Vergleich mit Cu-freiem Reagens dargestellt. Bei *Walrat* ist ersichtlich, daß sowohl in Ggw., als auch in Abwesenheit von Cu nach einiger Zeit ein Aufhören der Jodaddition eintritt, die erst später wieder weitergeht; in Ggw. von Cu ist das Maximum der Jodabsorption nach 6 Stdn., in Abwesenheit von Cu erst nach 12 Stdn. (60%) erreicht. Bei *Leinöl* wird in Ggw. von Cu das Maximum der Jodaddition (80%) nach 48 Stdn. erreicht, in Abwesenheit von Cu beobachtet man, daß nach 48 u. 72 Stdn. die Jodabsorption geringer ist als nach 24 Stdn.; das Maximum der Jodaddition beträgt in diesem letzten Falle nur 50%. — Die Beschleunigung der Jodaufnahme durch Cu scheint nur einzutreten bei Verb., die in einer langen !KW-stoffkette nur eine Äthylenbindung enthalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 167—76. Hôpital Beaujon.) HABERLAND.

Walter Qvist, *Beitrag zur Kenntnis der Oxalsäureddarstellung aus Sägespänen*. Bei Erhitzen von Sägespänen mit NaOH müssen auf 100 g Späne 235—280 g NaOH,

d. h. 6—7 Grammäquivalente, angewandt werden, da bei niederem NaOH-Gehalt Verkohlung nicht zu vermeiden. Erhitzen in zwei Operationen scheint vorteilhaft für die Oxalsäureausbeute. Die beste Temp. ist 230—240°, läßt sich aber durch Zusatz verschiedener Oxydationsmittel auf 190—200° herabsetzen. Zusatz indifferenten Stoffe wie Salz u. namentlich Sand erhöht die Oxalsäureausbeute bei gleicher Rk.-Temp.

Beim Erhitzen mit 200—250 g, d. h. 3,5—4,5 Grammäquivalenten KOH auf je 100 g trockne Späne auf 190—200° erhält man 80—100% vom Spänegewicht kristallisierte Oxalsäure; mit weniger KOH Verkohlung, mit mehr KOH sinkt die Ausbeute, falls nicht die Temp. erhöht wird. — Mit 4,0—4,24 Grammäquivalenten eines Gemisches von NaOH u. KOH auf 100 g Späne bei 190—200° erhält man ein Maximum von Oxalsäure, wenn die Grammäquivalente KOH u. NaOH sich etwa wie 7:3 verhalten. — Beim Erhitzen mit KOH + NaOH oder KOH allein betrug die an Oxalsäure gebundene Menge Alkali im Rk.-Prod. bestenfalls ca. 40% des Gesamtalkalis; mit NaOH allein (bei Zusatz von Sand) bestenfalls 20%. — Bei Erhitzen mit einem Gemisch von KOH u. Ba(OH)₂ oder MgO von konstantem Alkaligehalt von 4,24 Grammäquivalenten auf 100 g Späne sinkt die Oxalsäureausbeute mit sinkendem Gehalt der Mischung an KOH. — Bei 3—4std. Erhitzen von Sägespänen aus Birken-, Fichten-, Eichen-, Tannen- u. Espenholz mit Mischungen von KOH u. NaOH, von konstantem Alkaligehalt von 4,24 Grammäquivalenten, auf ca. 200° konnte in Bezug auf Oxalsäureausbeute kein Unterschied zwischen den verschiedenen Holzarten festgestellt werden. Auch aus Hydrocellulose wurde die gleiche Ausbeute erhalten. (Acta Acad. Aboensis Mathematica et Physica 3. 20 Seiten. 1924. Sep.)

ARNDT.

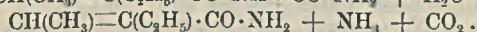
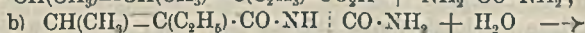
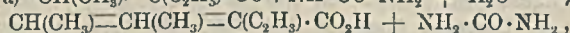
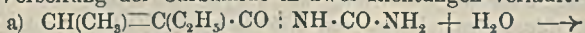
William Henry Perkin jun. und Herbert Sheppard Pink, α,γ -Dialdehydopropan- β,β -dicarbonsäure und α,γ -Dialdehydopropan- β -carbonsäure. (Vgl. PERKIN u. SPANKLING, Journ. Chem. Soc. London 75. 11 [1899].) Aus der Na-Verb. des Acetalmalonsäurediäthylesters wird mit Bromacetal Diacetalmalonsäureester u. durch Hydrolyse desselben *Diacetalmalonsäure*, (C₂H₅O)₂ · CH · CH₂ · C(CO₂H)₂ · CH₂ · CH(OC₂H₅)₂, erhalten. In der Kälte mit n. HCl behandelt, entsteht hieraus zunächst der Ester der α,γ -Dialdehydopropan- β,β -dicarbonsäure u. durch konz. HCl weiterhin die freie Säure. Durch Red. wird diese in *Bis-(γ -butyrolacton)- α,α -spiran (I)* oder durch Oxydation mit K₂Cr₂O₇ in *Propan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure*, CO₂H · CH₂ · C(CO₂H)₂ · CH₂ · CO₂H, F. 151°, übergeführt. Letztere spaltet am F. CO₂ ab u. bildet *Tricarballysäure*. Erhitzt man die α,γ -Dialdehydopropan- β,β -dicarbonsäure mit W. bei 180°, so entsteht unter Abspaltung von CO₂ die α,γ -Dialdehydopropan- β -carbonsäure, C₆H₈O₄ = CHO · CH₂ · CH(CO₂H) · CH₂ · CHO, Sirup. — *Di-p-nitrophenylhydr-*

I $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \end{array}$ *azon*, C₁₈H₁₆O₆N₆, F. 198°. — Die Umsetzung zwischen der Na-Verb. des Acetalmalonsäurediäthylesters und Bromacetal wird im Autoklaven bei einer Öbadtemp. von 200° während 6 Stunden vorgenommen; *Diacetalmalonsäurediäthylester*, C₁₀H₁₈O₈, wird als farblose Fl. vom Kp.₁₈ 192—196°, D.₂₂ 1,031, erhalten. — Die Hydrolyse mit Ba(OH)₂ in methylalkoh. Lsg. auf dem Wasserbad während 4 Stunden führt zu *Diacetalmalonsäure*, C₁₅H₂₈O₈, einem viscosen Sirup, der nicht erstarrt. — α,γ -Dialdehydopropan- β,β -dicarbonsäure, C₇H₈O₆, nach wochenlangem wiederholten Einengen in Vakuum farblose Prismen, F. 122° (Zers.). — *Di-p-nitrophenylhydrazon*, C₁₈H₁₆O₆N₆, gelbe Blättchen aus A. vom F. 156° (Zers.). — Der *Äthylester* sd. bei 18 mm zwischen 174 u. 178° u. dessen *Di-p-nitrophenylhydrazon*, C₂₃H₂₆O₈N₆, kristallisiert aus A. mit dem F. 170°. — Die Red. der Dialdehydsäure mit Na-Amalgam durch Rühren (3 Tage) in Eiskühlung ergibt I in Blättchen aus W. vom F. 109 bis 110°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 191—94. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

HORST.

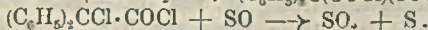
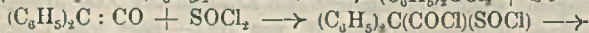
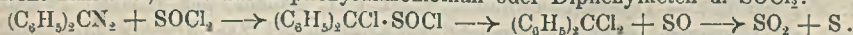
George Newbery, Die Einwirkung von Alkalilaugen auf α -Äthyl- α -brombutyryl-

carbamid. Bei der Einw. von 2-n. NaOH auf α -Äthyl- α -brombutyrylcarbamid wurden drei Hauptprodd. isoliert: ein Gemisch der Isomeren von α -Äthylcrotonsäure (Ol vom Kp.₇₆₀ 200—210°), eine Verb. vom F. 198° u. eine gesätt. Säure vom Kp.₇₆₀ 283 bis 286°. Hingegen wurde Diäthylhydantoin nicht beobachtet. Die bei 198° schm. Substanz wurde auf Grund ihres Verh. bei der Hydrolyse als α -Äthylcrotonylcarbamid, $C_7H_{13}O_2N_2$ (I), erkannt. Die Verseifung liefert α -Äthylcrotonamid (II) vom F. 118° u. ein Gemisch von zwei α -Äthylcrotonsäuren. Durch Rk. von Harnstoff mit α -Äthylcrotonylchlorid wird ein Isomeres von I mit dem F. 158° erhalten. Dieses nebst einer isomeren Form von II (F. 104°) wurden in geringer Menge auch bei obiger Rk. des α -Äthyl- α -brombutyrylcarbamids mit Alkali erhalten. Bei der Red. mit Na-Amalgam ergeben die beiden isomeren Amide II α -Äthylbutyramid (F. 112°), die beiden isomeren Carbamide I α -Äthylbutyrylcarbamid (F. 207°). Mit Br in CS_2 werden die beiden isomeren α, β -Dibrom- α -äthylbutyramide vom F. 128° u. F. 79° erhalten u. aus den entsprechenden Carbamiden die isomeren α, β -Dibrom- α -äthylbutyrylcarbamide, $CH(CH_3)Br \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, vom F. 143° u. 112°. — Die fette Säure vom Kp. 283—286° erstarrt im Eisschrank u. zeigt dann den F. 24°; es konnten zwar keine einheitlichen Analysenergebnisse erhalten werden, doch führte die Verseifung der vermutlich zweibas. Säure zu Diäthylglykolsäureamid, $OH \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$, vom F. 88°, u. Diäthylglykolsäure vom F. 79—80°. Man kann daher in der Verb. vom Kp. 283—286° Bis-(diäthylglykoly-carbamid), $[OH \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH]_2 \cdot CO$, annehmen. Aus dem Ag-Salz mit Äthyljodid Bis- α -äthoxy- α -äthylbutyrylcarbamid, $[O(C_2H_5)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH]_2 \cdot CO$, F. 240°, u. durch dessen Hydrolyse α -Äthoxy- α -äthylbutyrylamid vom F. 36°. — Unter gleichen Bedingungen werden die ungesätt. Amide nicht merklich hydrolysiert, während die Verseifung der Carbamide in zwei Richtungen verläuft:



Bis-(diäthylglykoly-carbamid) wird durch milde Alkalien zu dem stabilen Diäthylglykolsäureamid (F. 88°) u. weiterhin zu Diäthylglykolsäure (F. 81°) verseift. (Journ. Chem. Soc. London 127. 295—307. Wandsworth.) HORST.

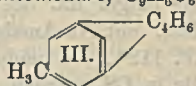
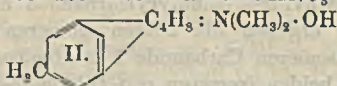
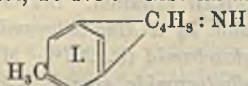
H. Staudinger und W. Kreis, Versuche mit einem heiß-kalten Quarzrohr. Vff. haben versucht, durch rasches Abkühlen von hohen auf tiefe Temp. einige Stoffe zu gewinnen, die nur bei höherer Temp. bekannt sind, während sie sich bei Abkühlung polymerisieren. Die Verss. wurden in einem elektr. geheizten Quarzrohr ausgeführt, das in einer durch fl. Luft gekühlten Vorlage endete, so daß die Gase auf einer Strecke von wenigen cm von +1000° auf -190° abgekühlt werden konnten. — Wird geschm. grünes Nitrosobenzol rasch auf -80° abgekühlt, so erhält man eine grüne feste M., die das Monomere darstellt u. sich bei -20° bis -30° zum farblosen Dimeren polymerisiert. — Nicht gelungen ist die Darst. von festem braunen NO_2 , von rotem metalloiden Tellur u. von blauem S_2 , das eine tiefblaue, bei -30° sd. Fl. sein müßte. Die Polymerisationsgeschwindigkeit dieser Stoffe ist zu groß. — Weiter wurden Verss. zur Darst. des unbekanntes Schwefelmonoxyds, SO , unternommen, das zwischen -100 u. -120° sd. sollte. Aus $SOCl_2$ u. $SOBr_2$ wurden im Quarzrohr jedoch nur Cl , S_2Cl , Br , S u. SO_2 erhalten; etwa gebildetes SO war in SO_2 u. S zerfallen. Auch unartige Methoden führten nicht zum Ziel, z. B. aus Diphenyldiazomethan oder Diphenylketen u. $SOCl_2$:



(Helv. chim. Acta 8. 71—74. Zürich, Techn. Hochsch.)

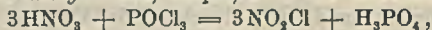
LINDENBAUM.

Julius v. Braun und Otto Engel, *Metaringschlüsse in der Benzobreihe*. III. Mitt. (II. vgl. v. BRAUN, KARPFF u. v. GARN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 98; C. 1920. I. 286.) Vff. führen an einem zweiten Beispiel den Nachweis, daß man durch eine Reihe einfach u. glatt verlaufender Rkk. von offenen Benzolderivv. zu Stoffen gelangen kann, die kaum eine andere Deutung als die von m-ständig an den Benzolkern angegliederten Ringen zulassen. — ω, ω' -Dibrommesitylen, aus Mesitylen durch Bromierung in 2 Stufen, gibt mit KCN (etwas mehr als 2 Mol.) in alkoh.-wss. Lsg. das Dinitril der 5-Methylphenylen-1,3-diessigsäure, $C_{11}H_{10}N_2$; Kp.₁₄ 224—225°, F. 73°. Gibt mit konz. HCl im Rohr 5-Methylphenylen-1,3-diessigsäure, $C_{11}H_{12}O_4$, zll. in h. W., F. 173°. Gibt im Rohr bei 160—170° mit konz. HNO₃ Trimesinsäure, $C_9H_6O_6$,



F. oberhalb 300° (Zers.). — Äthylester, $C_{15}H_{18}O_8$, F. 133°. — Monoamin, $C_{11}H_{12}N$ (I), aus dem Dinitril der Methylphenylenendiessigsäure mit Na u. A. neben wenig Diamin; Kp.₁₃ 110—111°, wl. in W., riecht bas., zieht CO₂ an; gibt eine Nitrosoverb., ein Benzolsulfoderiv. u. ein Jodmethylat, $C_{13}H_{20}NJ$; aus A., F. 253°. — $C_{20}H_{40}N_2Cl_6Pt$: zers. sich oberhalb 233°. — I. gibt mit HNO₃ Trimesinsäure. — Das quartäre Jodmethylat gibt mit Ag₂O die Ammoniumbase II. u. diese beim Erhitzen im Vakuum unter Abspaltung von $(CH_3)_2NH$ den *KW-stoff* $C_{11}H_{12}$ (III); Kp.₁₄ 71—72°; riecht an Terpene erinnernd; entfärbt Permanganat; D.²⁰ 0,9012; n_D²⁰ = 1,5371; Mol.-Ref. 49,96 (ber. für $C_{11}H_{12}$ mit 4 doppelten Bindungen 46,70). Gibt mit HNO₃ Trimesinsäure. Gibt das Dibromid $C_{11}H_{12}Br_2$, Nadeln, aus A.-PAe., F. 90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 281—85. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

N. Zuskinde, *Über die Darstellung von NO₂Cl und NO₂Br und ihre Einwirkung auf Grignardverbindungen*. Darst. von Nitrylbromid, NO₂Br, durch Überleiten von mit NO₂ gesätt. Br-Dämpfen über auf 200—250° erhitze calcinierte Knochen; in der ersten Vorlage kondensiert sich überschüssiges Br, in der zweiten (gekühlten) NO₂Br. — Darst. von Nitrylchlorid, NO₂Cl, nach der Gleichung:



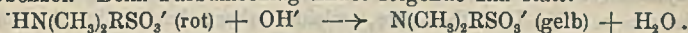
indem man zu 75 cem w. HNO₃ (Kolben mit Kühler) 70 cem POCl₃ zutropfen läßt; Kp. 4—6°. Einw. von NO₂Cl auf Phenyl-MgBr ergab Diphenyl u. Brom- oder Chlorbenzol. Ein Nitroderiv. bildete sich weder mit C_6H_5MgBr , noch mit C_6H_5MgBr . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 187. Kiew, Univ.) HABERLAND.

Erich Krause und Aristid v. Grosse, *Fluoride metallorganischer Verbindungen*. III. Alkyl- und Arylthalliumfluoride. (II. vgl. KRAUSE u. POHLAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1282; C. 1922. III. 138.) Die Fluoride sind im Gegensatz zu den übrigen Halogenverb. sl. in W. u. CH₃OH, die Phenylverb. etwas schwerer, swl. sind sie in Ä. u. Bzl. — Die Darst. erfolgte aus den Chloriden oder Bromiden in wss. Lsg. oder Suspension mit AgF, weniger als berechnet. — Dimethylthalliumfluorid, C_2H_6FTl , aus W. + 12H₂O, aus CH₃OH wasserfreie Prismen; schon bei gewöhnlicher Temp. spurenweis flüchtig, riecht etwas süßlich, vermutlich giftig; sublimiert oberhalb 200° fast unzers. unter B. von Nadeln; zers. sich bei langsamem Erhitzen oberhalb 230°, verpufft bei raschem Erhitzen bei ca. 260°; in 100 g CH₃OH 55 g l. bei 18°. — Diäthylthalliumfluorid, $C_4H_{10}FTl$, aus W. + 12H₂O, wasserfreie Prismen, doppelbrechend, aus CH₃OH, verliert bei langsamem Erhitzen von 170° an die organ. Bestandteile, verpufft bei schnellem Erhitzen bei 200—235°; in 100 g CH₃OH l. 95 g bei 23°. — Diphenylthalliumfluorid, $C_{12}H_{10}FTl$, Nadeln, aus W. oder Pyridin, frei von Lösungsm., schm. bei vorsichtigem Erhitzen bei 305—310° (Zers.), verpufft bei jähem Erhitzen; 1,5 g l. in 100 g W. von 16°. — Eine wss. Lsg. des Diphenylthalli-Ions gibt mit verd. 0,1—1%ig. Lsgg. von NO₃', NO₂', ClO₃', CO₃'', (COO)₂'',

CrO₄'', Cl', Br' u. J' weiße Fällungen der entsprechenden Salze, dagegen keine Ndd. mit Lsgg. von SO₄'', HPO₄'', ClO₄' u. CH₃COO'. — Aus nicht sehr verd. Lsgg. von freier Salpetersäure oder Nitraten fällt sofort ein mikrokristalliner Nd., aus verd. Lsgg. von 1:1000 bis 1:10000 nach 1 Sek. bis 2 Min. ein Regen von im Sonnenlicht in allen Farben schillernden Täfelchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 272—75. Berlin, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

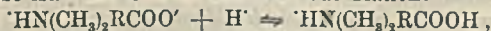
I. M. Kolthoff, *Über den Zustand von Methylorange in seinem Umschlagsintervall*. Aus Messungen anderer Autoren u. aus seinen eigenen berechnet Vf. den Durchschnittswert der Säuredissoziationskonstanten der freien Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure (als schwache Säure betrachtet) zu $k_s = 4,0 \cdot 10^{-4}$ (bei 25°). — Nach der neueren Anschauung besteht die wss. Lsg. der Methylorangensäure jedoch hauptsächlich aus dem Zwitterion 'HN(CH₃)₂RSO₃'; dieses hat chinoide Struktur u. ist rot gefärbt. Durch Zusatz von OH-Ionen bildet sich die ungespaltene gelbe Base N(CH₃)₂RSO₃'. Methylorange verhält sich demnach als Indicator (genau wie seine Muttersubstanz, das Dimethylaminoazobenzol) wie eine schwache Base. Seine Basendissoziationskonstante ist von derselben Größenordnung wie beim Dimethylaminoazobenzol. Beim Farbumschlag findet folgende Rk. statt:



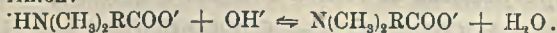
Der isoelekt. Punkt der Methylorangensäure ergibt sich aus den Löslichkeitsbest. in W., Essigsäure, HCl u. gesätt. Salicylsäurelsg. bei 18° in der Nähe von [H'] = 0,005. — Die Sulfosäuregruppe verhält sich wie eine sehr starke Säure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 68—74. Utrecht, Univ.)

ZANDER.

I. M. Kolthoff, *Über den Zustand von Methylrot in seinem Umwandlungsintervall*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus kataphoret. Verss. ergibt sich der isoelekt. Punkt der Dimethylaminoazobenzol-o-carbonsäure (o-Methylrot) bei 15° zwischen p_H 3,7 u. 4,1 (also etwa 3,9), entsprechend einer [H'] von 1,2 · 10⁻⁴. Damit übereinstimmend ergab sich die geringste Löslichkeit bei p_H 4,0 zu 1:75000 = 13 mg/l = 5 · 10⁻⁵ mol. Nach der Verteilungsmethode wurde die Basendissoziationskonstante des Methylrots bei 15° zu 2,5 · 10⁻¹² bestimmt. Die Säuredissoziationskonstante ergab sich nach colorimetr. Messungen bei 15° zu 9 · 10⁻⁶. Nach diesen Annahmen, nämlich, daß das o-Methylrot beim isoelekt. Punkt in der neutralen Form vorliegt, würde es sich im Intervall p_H 4—6 wie ein saurer Indicator verhalten, es würde Salzbildung der Carboxylgruppe stattfinden. Aus der Empfindlichkeit des Indicators gegenüber H-Ionen ergibt sich jedoch, daß er sich zwischen p_H 4 u. 6 wie eine Base verhält. Im isoelekt. Punkt liegt Methylrot nach BJERRUM als Zwitterion 'HN(CH₃)₂R'COO' vor, das rot gefärbt ist. Mit Säuren bildet es das Kation:



mit Basen das Anion:



Bei seinem Umschlag zwischen p_H 4 u. 6 wirkt also die Aminogruppe salzbildend, der Indicator ist also als Base zu betrachten. Die Dissoziationskonstante der bas. Gruppe ist $K_B = 7 \cdot 10^{-10}$, während $K_S = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ist. — Vom p-Methylrot ist K_B etwa 10^{-10,5} u. $K_S = 10^{-3,3}$. Zur Erklärung des Verh. dieser Substanz als Indicator ist die Anschauung von BJERRUM auch hier wieder am meisten befriedigend. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 75—81. Utrecht, Univ.)

ZANDER.

Fr. Fichter und Jacques Meyer, *Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. I. m-Xylol*. (Vgl. FICHTER, Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 107; C. 1924. II. 2832.) Zu allen Verss. diente ein elektrolyt. voroxydierter Bleitopf als Anode u. ein Zinnstab als Kathode, entweder mit einer Tonzelle fest zu einem Rührwerk verbunden oder ohne solche. — 1. 43 g m-Xylol, emulgiert in 450 ccm n. H₂SO₄, mit 0,0066 Amp./qcm u. 3 Farad/Mol., bei 94°, mit Diaphragma (beschickt mit 5-n. H₂SO₄). Es entweicht CO₂. Zurückgewonnen: 23 g m-Xylol. Erhalten: Aus der

folgenden Vers. bestätigt: 1 g reinstes a. m.-Xylenol, 400 ccm n. H_2SO_4 mit 0,006 Amp./qcm u. 90 Amp./Min., bei 90° , mit Diaphragma. Nach Zus. von 10 g $FeCl_3$ wurde mit Dampf dest. Erhalten: 0,28 g = 25,1% p-Xylochinon. — Die Gesamtergebnisse können — von harzigen Prodd. abgesehen — durch umstehendes Schema wiedergegeben werden. (Helv. chim. Acta 8. 74—83. Basel, Anst. f. anorg. Chemie.)

LINDENBAUM.

Edward Russell Trotman, *Darstellung quaternärer Kohlenwasserstoffe*. Quaternäre Verb. des Typus $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CR_1R_2$ sind nur in geringer Zahl bekannt. Zweck der Unters. war die Darst. solcher Verb. Doch erwies sich, daß die Grignardsche Rk. mit tert. Halogenverb. oft einen recht unerwarteten Verlauf nimmt. β -Methyl- α -phenyl- β -brombutan reagiert mit C_2H_5MgBr unter Entw. von Äthan u. Äthylen. Die Reaktionsprodd. waren $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_2H_5$ u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)C_2H_5$. Der Nachweis einer quaternären Verb. gelang nicht. α -Phenyl- β -benzyl- α -brompropan reagiert mit MgC_2H_5Br unter B. von α, δ -Diphenyl- β, γ -dibenzyl- β, γ -dimethylbutan in sehr geringer Menge, während die Hauptprodd. der Rk. ein Gemisch von α, γ -Diphenyl- β -methylpropan u. α, γ -Diphenyl- β -methyl- Δ^a -propen (?) sind. Der quaternäre KW-stoff α -Phenyl- β, β -dibenzylpropan bildet sich, allerdings in sehr geringer Menge, aus α -Phenyl- β -benzyl- β -brompropan neben Olefinen. Aus Tribenzylmethylbromid u. C_2H_5MgBr wird in geringer Ausbeute Hexabenzyläthan erhalten neben den olefin. Hauptprodd. Aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ u. β -Methyl- α -phenyl- β -brompropan entsteht in besserer Ausbeute der quaternäre KW-stoff (50%) α -Phenyl- β -benzyl- β -methylpropan vermisch mit α -Phenyl- β -methyl- Δ^a -propen. Verss., durch Red. von Diketonen des Typs $C_6H_5 \cdot CO \cdot CR(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ zu quaternären KW-stoffen zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Es entstand ω -Benzylacetophenon, indem eine Acetylgruppe eliminiert wird.

Versuchsteil: β -Methyl- α -phenyl- β -brombutan (I), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot Br$, stark riechendes Öl mit Wrkg. auf die Augen, erhalten durch Sättigen von Benzylmethyläthylcarbinol mit HBr. Zers. sich beim Destillieren. — Einw. von C_2H_5MgBr auf I führte zu einem zwischen 195° u. 205° sd. Öl, wahrscheinlich ein Gemisch von β -Methyl- α -phenyl- Δ^a -buten u. β -Methyl- α -phenylbutan. Die erwartete Verb. mit quaternärem C dürfte sich kaum gebildet haben. — Methylidibenzylcarbinol, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C \cdot CH_3 \cdot OH$, aus $C_6H_5 \cdot CH_2MgBr$ u. Äthylacetat, farblose, süß schmeckende Fl., Kp.₁₄ 195 — 200° (Zers.). — α -Phenyl- β -benzyl- β -brompropan, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot C \cdot CH_3 \cdot Br$, Prismen aus PAe. u. A., F. $78,5^\circ$, spaltet leicht HBr ab beim Destillieren unter $0,2$ mm. — Durch Einw. von C_2H_5MgBr auf α -Phenyl- β -benzyl- β -brompropan wurde erhalten β, γ -Dimethyl- α, δ -diphenyl- β, γ -dibenzylbutan, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot C \cdot CH_3 \cdot C \cdot CH_3(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, Blättchen aus PAe., F. 171° . Aus der alkoh. Mutterlauge wurde nach Abtrennung von α, γ -Diphenyl- β -methyl- Δ^a -propen (II) das bei 290 — 294° sd. β -Methyl- α, γ -diphenylpropan, $C_{18}H_{18}$, erhalten. Der quaternäre KW-stoff, β -Methyl- α -phenyl- β -benzylbutan, war nicht unter den Reaktionsprodd. — Das Olefin II, $C_{10}H_{16}$, farbloses Öl vom Kp. 294 — 296° , konnte nicht rein gewonnen werden. — Die Einw. von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ auf α -Phenyl- β -benzyl- β -propan führte zu α -Phenyl- β, β -dibenzylpropan, Prismen vom F. 113° . — Durch die Rk. von C_2H_5MgBr mit Tribenzylmethylbromid wurde gewonnen α, γ -Diphenyl- β -benzyl- Δ^a -propen (F. 42 — 43°) u. aus der alkoh. Mutterlauge der KW-stoff $C_{14}H_{12}$, Hexabenzyläthan, vom F. 82 — 83° . — Aus Tribenzylmethylbromid u. $C_6H_5 \cdot CH_2MgBr$ entstand Tetrabenzylmethan, $C_{22}H_{22}$, kub. Krystalle vom F. 164° ; das Hauptprod. war α, γ -Diphenyl- β -benzyl- Δ^a -propen. — β -Methyl- α -phenyl- β -brompropan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot Br$, aus Dimethylbenzylcarbinol durch Sättigen mit HBr. — β -Methyl- α -phenyl- β -benzylpropan, $C_{17}H_{20}$, aus der vorigen Verb. u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$, Prismen aus A. vom F. 63 — 69° (Kp. 293 bis 294°) neben β -Methyl- α -phenyl- Δ^a -propen (Kp. 181°). — Wenn Benzoylacetone

mit Benzylchlorid im Überschuß gekocht wird, entsteht *Benzylbenzoylacetone*, $C_{17}H_{16}O_2$, Nadeln, F. 60—61°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 88—95. Nottingham, Univ.) Horst.

Gilbert T. Morgan, Harry Dugald Keith Drew und Charles Raymond Porter, Beobachtungen über die Claisen-Kondensation. Diketone $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R'$ geben blaue oder grüne Cu-Salze u. mit $FeCl_3$ rote Färbungen; Diketone $R \cdot CO \cdot CH(R'') \cdot CO \cdot R'$ geben neutrale graue Cu-Salze u. färben sich mit $FeCl_3$ purpurn oder violett. — *Diäthylketone* gibt mit 3 Mol. *Essigester* u. Na bei 0° *3-Methylpropionylacetone*; Kp.₇₃₆ 180°; Cu-Salz: graue Nadeln, F. 176—178° (Zers.). — Die 3-alkylierten β -Diketone haben, frisch aus ihren Cu-Verbb. in Freiheit gesetzt, intensiven Anisgeruch, der bald schärfer u. etwas fruchtig wird (infolge Ketsisierung des zunächst vorhandenen Enols). — Wird die Claisenkondensation durch Erwärmen zu Ende geführt, so entsteht *Propionylacetone* (vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. 277. 170; C. 93. II. 1052); Kp.₇₃₆ 155—157°; Cu-Salz, blaue Nadeln, aus CH_3OH , F. 196 bis 198°. — Die normale Claisenkondensation geht also bereits in der Kälte vor sich; an diese schließt sich aber beim Erwärmen sogleich eine Alkohololyse an. — *Diäthylketone* u. *Propionsäureäthylester* geben mit Na bei 0° *4-Methyldipropionylmethan*, Kp.₇₃₆ 187°; Cu-Salz: graue Nadeln, aus Lg., F. 171—173° (Zers.). Gibt mit sd. A. oder CH_3OH lichtblaue Nadeln der Alkyloxyverbb. $C_3H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(O \cdot Cu \cdot OR) \cdot C_3H_5$. — Die Kondensation unter Erwärmen ergibt Äthylpropionat, Propionsäure u. Autokondensationsprodd. des Diäthylketons. — *Äthyl-n-propylketone*, aus Äthylzinkjodid u. n-Butyrylchlorid bei 0° in Bzl. gibt mit Äthylacetat u. Na beim Erwärmen *Propionylacetone*, Kp. 158°, *n-Butyrylacetone*, Kp. 175° u. ein Gemisch von Äthylestern der Essig-, Propion- u. n-Buttersäure. — *Di-n-propylketone* u. *Essigsäureäthylester* geben mit Na beim Erwärmen n-Butyrylacetone u. *Äthyl-n-butyrate*. Bei der Kondensation in der Kälte entsteht *3-Äthyl-n-butyrylacetone*. — *Äthylphenylketone* gibt mit Essigsäureäthylester u. Na in der Kälte Äthylbenzoat, Propionylacetone u. *3-Methylbenzoylacetone*, Kp.₁₃ 145—147°; Cu-Salz: bei 225—228° Zers. — Bei der Kondensation unter Erwärmen entsteht Äthylbenzoat, Benzoesäure, Propionylacetone u. *Propionylbenzoylmethan*, Kp.₇ 137—139°; entsteht auch aus Methyläthylketone u. Äthylbenzoat mit Na; $C_{22}H_{22}O_4Cu$: bläulich grün, aus CH_3OH , F. 153—154°. — *Phenylbenzylketone* u. Äthylacetat erleiden weder in der Kälte noch in der Wärme eine Kondensation. — *Äthylbenzylketone*, aus Phenylacetylchlorid mit Äthylzinkjodid in Toluol u. Essigester, Kp. 223—225°, *Semicarbazone* 154—155°, gibt mit Äthylacetat u. Na beim Erwärmen *3-Phenylpropionylacetone*, ω -*Phenylacetylacetone*, Cu-Salz: blaßblaue Nadelchen, F. 223—224°, *Selenderiv.*, F. 164—165°, ω, ω' -*Diphenylacetylacetone* (?), Cu-Salz: F. 238° (Zers.) u. ω, ω' -*Diphenylacetylmethan*. Die Kondensation in der Kälte ergab nur *3-Phenylpropionylacetone*, $C_{12}H_{14}O_2$, Kp.₁₅ 136 bis 137°; F. 24—26°; Cu-Salz $C_{24}H_{28}O_4Cu$: Tafeln, aus A., F. 162—163°. Gibt mit 20%ig. KOH *Methylbenzylketone*. — *Semicarbazone*, F. 187—188° u. *Äthylbenzylketone*, *Semicarbazone*, F. 154—155°. — ω -*Phenylacetylpropionylmethan*, $C_{13}H_{14}O_2$, aus Methyläthylketone, Phenyllessigsäureäthylester u. Na, Kp.₁₃ 153—154°; Cu-Salz: Nadeln, aus A., F. 185°. — *Methylbenzylketone*, aus Phenylacetylchlorid u. Methylzinkjodid in Toluol u. Essigester, u. Essigsäureäthylester geben mit Na in der Kälte 13 bzw. 8% *3-Phenylacetylacetone*, $C_{11}H_{12}O_2$, F. 58—60°, Kp.₁₅ 127—128°, Cu-Salz, dunkelgrüne Nadeln, sintert bei 210°, bei 222—224° Zers. u. ω -*Phenylacetylacetone*. Beim Erwärmen geht die Kondensation weiter unter B. von 10% *3-Phenylacetylacetone* u. 30% ω -*Phenylacetylacetone*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 333—41. Univ. Birmingham, Edgbaston.)

BUSCH.

H. Gelissen und P. H. Hermans, Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde. I. Mitt. *Die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds und einiger seiner Derivate auf siedendes Benzol.* Die Rk. des Dibenzoylperoxyds mit aromat. KW-stoffen verläuft in der Weise, daß sich das Peroxydmol. unter Abgabe von 1 Mol. CO_2 in

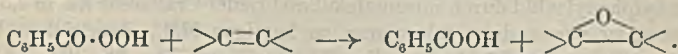
im entgegengesetzten Sinne wie die Phenylaminoessigsäuren als Ausgangssubstanzen. Dargestellt wurden der *d*- u. *l*-Phenylaminoessigsäureäthylester (Hydrochloride), die durch Einw. von $C_6H_5 \cdot MgBr$ in *d*- β -Amino- α, α, β -triphenyläthylalkohol, $C_{20}H_{19}ON$, Nadeln vom F. 129,5—130°, u. in *l*- β -Amino- α, α, β -triphenyläthylalkohol vom F. 129,5 bis 130° umgewandelt wurden. Durch HNO_2 wird opt.-inakt. Phenyldeoxybenzoin vom F. 134—135° gebildet. — *l, \beta*-Amino- α, α, β -triphenyläthanol-*d*-camphersulfonat, $C_{16}H_{18}O_4S$, Nadeln vom F. 200—201° (Zers.); die entsprechende enantiomorphe Verb. F. 200—201°. — *l, \beta*-Amino- α, α, β -triphenyläthanol-*l*-camphersulfonat, Nadeln vom F. 213,5—215,5° (Zers.); ebenso die entsprechende enantiomorphe Verb. — Durch Einw. von $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf α -Aminohydratropasäure entsteht β -Methyl- α, α, β -triphenyl- β -aminoäthylalkohol, $C_{21}H_{21}ON$, Blättchen vom F. 113—114°. — Aus *d*-Phenylalanin u. $C_6H_5 \cdot MgBr$ erhält man *d*- α, α -Diphenyl- β -benzyl- β -aminoäthylalkohol, Nadeln vom F. 143—144°. — Vff. haben die Verss. von FISCHER u. WEICHHOLD (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1286; C. 1908. I. 2038) u. von MARVEL u. NOYES (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2259; C. 1921. I. 324) über den bei der Einw. von HNO_2 auf *d*- u. *l*-Phenylaminoessigsäureester beobachteten Wechsel des Vorzeichens der opt. Drehung der erhaltenen Mandelsäuren erneut nachgeprüft u. die Formulierung von FISCHER u. WEICHHOLD: $d\text{-CH}\cdot C_6H_5(NH_2)\cdot CO_2C_2H_5 \rightarrow l\text{-CH}\cdot C_6H_5(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bestätigen können. (Journ. Chem. Soc. London 127. 283—95. Dundee, Univ. Coll. St. Andrews Univ.) HORST.

Erich Krause und Otto Schlöttig, Darstellung einer krystallisierbaren organischen Bleiverbindung mit vier verschiedenen Liganden. (Vgl. KRAUSE u. SCHMITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2150; C. 1920. I. 332). Eine vergleichende Unters. der Haftfestigkeit verschiedener aromatischer Gruppen unter sich, gegenüber der Cyclohexylgruppe u. gegenüber aliphatischen Gruppen ergab: bei Ggw. von nur aromatischen Radikalen wird umgekehrt wie in der aliphatischen Reihe die schwerste Gruppe zuerst abgespalten; aliphatische haften fester als aromatische, am festesten haftet die Cyclohexylgruppe. Die erkannten Gesetzmäßigkeiten ermöglichten die Darst. von Phenylcyclohexylmethylbleibromid.

Verss.: Es wird auf die Giftigkeit der Organobleiverb. hingewiesen. Eine Verwendung von mit Bleialkylen versetztem Bzn., wie es die Standard Oil Co. herstellt, ist bedenklich (vgl. BEHRLE S. 878). — Tetraphenylblei, aus $PbCl_2$ u. C_6H_5MgBr bei Siedetemp., nur bei Überschuß der Mg-Verb., sonst entsteht hauptsächlich Bleitriphenyl. Bei geringem Überschuß an $PbCl_2$ entsteht Triphenylbleichlorid. Das mit KOH gewonnene Triphenylbleihydroxyd gibt mit 15%ig. HBr Triphenylbleibromid. Letzteres entsteht auch durch gemäßigte Bromierung von Tetraphenyl- oder Triphenylblei mit Hilfe des Br-Additionsprod. von Pyridin. Diese Methode diente auch zur Bromierung gemischter Bleiaryle, bei -15° u. Anwendung von reinem Pyridin. — Triphenylbleichlorid entsteht auch aus Bleitetraphenyl mit NH_4Cl bei 170—180°. — Triphenylmethylblei, $C_{18}H_{18}Pb$, aus $(C_6H_5)_3Pb\cdot Br$ u. überschüssigem $CH_3\cdot MgBr$ oder $CH_3\cdot MgCl$; aus Bzn. rhomboedrische Krystalle, F. 60° (unkorr.), bei 220° Trübung, bei 260° Zers.; wl. in k. 94%ig. A. Alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. fällt aus der alkoh. Lsg. Silberphenyl-Silbernitrat. — Triphenyl-*p*-phenoxyphenylblei, $C_{30}H_{24}OPb$, aus $(C_6H_5)_3Pb\cdot Br$ u. der Mg-Verb. des *p*-Bromdiphenyläthers; F. 127° (unkorr.); bräunt sich bei 220°; Zers. bei 260°; zwl. in h. A. — Diphenyl-*di-p*-xylylblei, $C_{28}H_{24}Pb$, aus Diphenylbleidibromid u. *p*-Xylyl-MgBr; Stäbchen aus absol. A., F. 94° (unkorr.), bei ca. 250° Zers. — Triphenyl-*p*-tolyl-, Triphenyl-*p*-xylyl-, Triphenyl- α -naphthyl- u. Triphenyl-*p*-phenoxyphenylblei geben bei der Bromierung Triphenylbleibromid. — Diphenyl-*di-p*-xylylblei gibt bei der Bromierung Diphenyl-*p*-xylylbleibromid, $C_{20}H_{16}PbBr$; aus 80%ig. A., F. 90° (unkorr.), von 200° an Zers. Gibt mit überschüssigem C_6H_5MgBr Triphenyl-*p*-xylylblei. — Triphenylcyclohexylblei gibt bei der Bromierung Diphenylcyclohexylbleibromid, $C_{18}H_{24}PbBr$; Nadeln, aus Bzn.,

F. 135° (unkorr.), bei 160° Zers. Gibt mit C_6H_5MgBr Triphenylcyclohexylblei; F. 119—120° (unkorr.), bei 215° Zers. — *Triphenylmethylblei* gibt beim Bromieren *Diphenylmethylbleibromid*, $C_{13}H_{13}PbBr$; Nadeln aus Bzn. + absol. A., F. 118° (unkorr.), bei 124° Zers. Gibt mit C_6H_5MgBr Triphenylmethylblei zurück. — *Triphenyläthylblei* gibt beim Bromieren *Diphenyläthylbleibromid*, $C_{14}H_{15}PbBr$; Nadeln, F. 119° (unkorr.), bei 130—135° Zers.; l. in h., swl. in w. Bzn. Gibt mit C_6H_5MgBr Triphenyläthylblei zurück, Prismen aus A., F. 45°, trübt sich von 215° ab, bei 240° Zers. — *Diphenylcyclohexylbleibromid* gibt mit überschüssigem CH_3MgBr *Diphenylcyclohexylmethylblei*, $C_{19}H_{24}Pb$; farbloses Öl, aus A.; mischbar mit organ. Lösungsmm. — *Diphenylcyclohexylblei* gibt bei der Bromierung *Phenylcyclohexylmethylbleibromid*, $C_{13}H_{13}PbBr$; sehr empfindlich gegen Licht u. Temp.; doppelbrechende u. farbenzerstreuende Prismen, aus Bzn., F. 93—94° (unkorr., Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 427—32. Berlin, Techn. Hochsch.) BUSCH.

J. Böeseken und J. S. Petrus Blumberger, Beobachtungen über die Oxydationsgeschwindigkeit einiger aromatischer Äthylenderivate durch das Reagens von Prileschajew. Um Beziehungen zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit von arom. Äthylenderiv. mittels *Benzopersäure* u. der Lage der doppelten Bindungen festzustellen, werden die Oxydationsgeschwindigkeiten bei einer Reihe von ungesätt. Verb. gemessen. Die erhaltenen Werte schwanken zum Teil stark, was von der wechselnden Reaktionsfähigkeit der Benzopersäure abhängt; trotz sorgfältigster Herst. der Persäure sind oft Spuren von Verunreinigungen vorhanden, welche die Aktivität stark beeinflussen. Eine frisch hergestellte Lsg. ist weniger wirksam als eine 24 Stdn. bei 15° aufbewahrte, diese wieder ist wirksamer als eine bei 0° aufbewahrte Lsg. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in Chlf. u. Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Das Schema ist:



$K \times 10^4$ ergab sich für *Stilben*: 14—20 (0—1°) (a), 40—45 (15—16°) (b), 180 (30°) (c); *i-Stilben*: a) 20, b) 90; *Styrol*: a) 20, 36, b) 220, 250, 78, c) 350; *Allylbenzol*: a) Durchschnitt von 7 Messungen 11, b) 63, 170, c) 60, 80, 100, 150; *Propenylbenzol*: a) 34, 60, 111, 147, b) 230, 350, 539, c) 1100—1900; *Phenylbutylen-A^{1,2}*: a) 200, b) 800; *Phenylbutylen-A^{2,3}*: a) 20—30, b) 100; *Phenylbutylen-A^{3,4}*: a) 20—30, b) 80—90. — Trotz der großen Schwankungen der Zahlenwerte ergeben sich daraus folgende Regeln: Die Oxydationsgeschwindigkeit steigt mit Annäherung der ungesätt. Bindung an den Kern; Substitution eines ω -H-Atoms durch Alkyl erhöht, durch Aryl vermindert die Oxydationsgeschwindigkeit. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 90—95. Delft, Techn. Hochsch.) ZANDER.

Hans Lecher, Fritz Holschneider, Karl Köberle, Walter Speer und Paul Stöcklin, Phenylschwefelchlorid. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 755; C. 1924. II. 182.) Vff. haben die Darst. des Phenylschwefelchlorids u. einiger analoger Verb. u. Umsetzungen des Phenyl- u. p-Tolylschwefelchlorids untersucht. — *Phenylschwefelchlorid*, aus Diphenyldisulfid in CCl_4 mit Cl; Kp.₃ 58—60° (korr.). — *p-Tolylschwefelchlorid*, C_7H_7ClS , aus Thio-p-kresol u. Cl; das Chlorierungsgefäß ist vor Licht zu schützen. Rote, wie SCl_2 riechende Fl., Kp._{2,5} 77,5—78,5° (korr.). — *Thio- β -naphthol* gibt in CCl_4 mit Cl hauptsächlich unreines *Chlor-1-naphthyl-2-schwefelchlorid*, $C_{10}H_7ClS$; orangegelbe Krystalle, aus Hexan, F. unscharf 60—65°, erweicht schon ca. 10° tiefer. — Aus Diäthylamid der Benzolsulfensäure u. HBr oder aus Thiophenol u. Br entsteht *Phenylschwefelbromid*, das aber wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isoliert wurde. Auch das Phenylschwefelchlorid zers. sich beim Aufbewahren. — Bei der alkal. Hydrolyse des Phenylschwefelchlorids entsteht *Diphenylsulfid* u. *Benzolsulfinsäure*. — *Methylester der Benzolsulfensäure*, C_6H_5OS , aus Phenylschwefelchlorid u. Na-Methylat; farblose Fl., Kp.₄ 88—89° (korr.);

Geruch erinnert an Thiophenol. — Phenylschwefelchlorid gibt mit Phenol in Ä. bei Wasserbadtemp. Diphenyldisulfid u. *p*-Oxydiphenylsulfid. Methyläther, $C_{13}H_{12}OS$, Kp.₁₁ 178—180°. — Benzolsulfinsaures Ag gibt mit Phenylschwefelchlorid Diphenyldisulfoxyd, F. 43,5—45°. — Phenylschwefelchlorid gibt mit C_6H_5MgBr Diphenylsulfid, Kp.₁₂ 148,5—149,5° (unkorr.). — *p*-Tolylschwefelchlorid gibt ebenso Phenyl-*p*-tolylsulfid, Kp.₁₁ 163—163,5° (unkorr.). — Phenylschwefelchlorid gibt in CCl_4 unter Feuchtigkeitsausschluß mit Äthylen ω -Chloräthylphenylsulfid, C_8H_9ClS ; Kp.₁₃ 122°. — *p*-Tolylschwefelchlorid gibt ebenso ω -Chloräthyl-*p*-tolylsulfid, $C_9H_{11}ClS$, Kp.₁₇ 139,5—140,5°. — *o*-Nitrophenylschwefelchlorid gibt in Äthylenbromid bei 100° mit Äthylen ω -Chloräthyl-*o*-nitrophenylsulfid, $C_8H_8O_2NCIS$; gelbe Krystalle, aus Ä., F. 50—52°. — Die ω -Chloräthylsulfide haben ähnliche Giftwrg. wie der Gaskampfstoff Bis- ω -chloräthylsulfid; man vermeide, sie auf die Hand zu bringen, eventuell wasche man sofort mit Chlorkalkbrei. — Dimethylamid der Benzolsulfensäure, $C_8H_{11}NS$, aus Phenylschwefelchlorid in absol. Ä. mit Dimethylamin; Kp.₃ 63,5—64° (korr.). — Anilid der Benzolsulfensäure, $C_{12}H_{11}NS$, aus Phenylschwefelchlorid in Ä. mit Anilin; farblose Krystalle, F. 53—55°; sil. — Anilid der *p*-Toluolsulfensäure, $C_{13}H_{13}NS$, aus Anilin u. *p*-Tolylschwefelchlorid in Ä.; Nadeln, aus Gasolin, F. 80 bis 81°; meist ll. Gibt mit HNO_2 in Eg. (blauviolette Lsg.) *p,p'*-Ditolyldisulfoxyd; F., aus Ä., 75,5—77° u. Diazoniumsalz. — Imid der Benzolsulfensäure, $C_{12}H_{11}NS_2$, aus Phenylschwefelchlorid mit NH_3 in Ä.; zuerst intensive Violettfärbung, dann gelb; farb- u. geruchlose Krystalle, durch Ausfrieren aus Ä. oder Toluol; sintert von 120° ab; F. 126,5—128° (korr.) unter NH_3 -Entw. zu einer violetten Fl. — Die Rk. mit *p*-Tolylschwefelchlorid u. NH_3 verläuft ganz analog; zuerst Violettfärbung, dann orange; ein noch leicht rot gefärbtes Prod. schm. bei 103° unter Zers. — Ein Vers., ω -Chloräthylphenylsulfid durch intramolekulare Friedel-Craftssche Rk. in 2,3-Dihydrothionaphthen zu verwandeln, führte nur zu harzigen MM., desgleichen Vers. mit Phenyl- u. *p*-Tolylschwefelchlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 409—16.) BUSCH.

Hans Lecher, Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels. VIII. (VII. vgl. LECHER u. SIMON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2423; C. 1922. III. 1125.) Vf. hat die gleiche Ansicht über den Reaktionsverlauf der Disulfidspaltungen wie STEINKOPF u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1926; C. 1923. III. 1310) schon früher (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 577; C. 1920. III. 45) geäußert.

Über Diphenyltrisulfid und Diphenyltetrasulfid. (Gemeinsam mit Fritz Holschneider). Wenn man in Radikalen, wie Triphenylmethyl, einen am radikalbildenden Element befindlichen Arylrest durch die Radikalgruppe ersetzt, also im Triphenylmethyl eine Phenylgruppe durch Triphenylmethyl, wobei das nur monomer bekannte Pentaphenyläthyl entsteht, so wird die Neigung zur Radikalbildung sehr stark erhöht. Vf. nennt dies Prinzip das Goldschmidt-Schlenksche Prinzip (vgl. SCHLENK u. MARK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2285; C. 1922. III. 1340; GOLDSCHMIDT, LIEBIGS Ann. 437. 208; C. 1924. II. 950). Dies Prinzip wird auch in der Schwefelreihe erprobt: bei Ersatz der Phenylgruppe im Phenylschwefelrest C_6H_5S- durch die Phenylschwefelgruppe kommt man zur Gruppierung $C_6H_5\cdot S\cdot S-$, deren Dimeres das Diphenyltetrasulfid darstellt. Vers., bei dieser Verb. Dissoziationserscheinungen zu beobachten, führten zu dem Ergebnis, daß Konstellationen, die bei anderen Elementen zur Radikalbildung führten, beim S diesen Effekt nicht hatten; vermutlich wegen des negativen Charakters der Atomgruppen mit einwertigem S. Atomgruppen $Ar\cdot S-$ oder $Ar\cdot S\cdot S-$ besitzen eine deutliche Elektronenaffinität, da sie leicht in Anionen übergehen, da die entsprechenden H-Verbb. $Ar\cdot S\cdot H$ Säuren sind; daher treten diese Radikale nicht monomer auf. — Diphenyltrisulfid, $C_{12}H_{10}S_3$, aus Thiophenol u. SCl_2 in Ä.; farblose Krystalle, F. gegen -5° (unscharf); F. des reinen Stoffes wohl 2—3° höher; riecht schwach; mischbar mit organ. Lösungsm.; bei 186—190° u. 1 mm Druck dest. hauptsächlich Diphenyldisulfid als Zers.-Prod.

ab. Das Trisulfid entsteht auch, aber unreiner, aus *Bisdiäthylamid der Sulfoxyssäure*, das durch HCl in SCl_2 u. Diäthylaminhydrochlorid zerlegt wird, u. Thiophenol oder aus *Phenylschwefelrhodanid* oder *Phenylschwefelchlorid* u. H_2S . — Mit Hg gibt das Trisulfid HgS u. *Diphenyldisulfid*. — *Diphenyltetrasulfid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_4$, aus Thiophenol u. Schwefelchlorür in Ä.; schwach gelbe Krystalle, F. 34 bis 35°; sl. Die Lsgg. zeigen starke Thermochromie; eine bei Zimmertemp. schwach gelbgrüne Xylollsg. ist bei 140° intensiv gelb gefärbt. Sehr zersetzlich; bei der Dest. im Hochvakuum (170—190°) B. von Diphenyldisulfid. Gibt mit Hg schon bei Zimmertemp. HgS + Disulfid, daneben freien S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 417—22.)

BUSCH.

Hans Lecher, Karl Köberle und Paul Stöcklin, *Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels*. IX. Über eine neue Klasse organischer Radikale (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Einfluß der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}$ — auf die Tendenz des N zur Radikalbildung. — Werden im Hydrazin die 4 H-Atome durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -Reste ersetzt: $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_2\text{N} + \text{N}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, so entsteht ein Hydrazinderiv., das sich bei der Dehydrierung des *Imids der Benzolsulfensäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_2\text{NH}$ (vgl. vorletztes Ref.) bilden muß. — Das Imid gibt beim Schütteln einer 1%ig. Lsg. in absol. Ä. oder Bzl. mit PbO_2 u. trockenem K_2CO_3 eine intensiv violette Lsg., deren Farbe bei axialer Durchsicht eines langen Rohres durch Verdünnen viel tiefer violett wird. Es liegt also ein Dissoziationsgleichgewicht vor, dessen kleinerer Partner violett gefärbt ist. Aus der violetten äth. Lsg. erhält man nach Absaugen bei tiefer Temp. farblose Krystalle, die sich in organ. Lösungsm. wieder violett lösen u. das in Lsg. weitgehend in *Radikale* $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_2\text{N}$. . . mit zweiwertigem N gespaltene Hydrazin enthalten. Beim Schütteln mit PbO_2 , zu lange oder mit zu viel, wird das Radikal verändert, Ag_2O zerstört es momentan. — Das *Imid der o-Nitrobenzolsulfensäure* zeigt ein analoges Verh.; es ist l. in Nitrobenzol bei 25° 0,5%, in Chlf. 0,2%. — Lsgg. des *Anilids der p-Toluolsulfensäure*, in Ä. oder Bzl. werden beim Schütteln mit PbO_2 rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 423—24. Freiburg i. B. Univ.)

BUSCH.

A. Roux und Jh. Martinet, *Perylen*. Angaben über verschiedene Herstellungsweisen des Perylens, über Oxy-, Nitro- u. Aminoderiv., über Perylendinitril, Perylendicarbonsäure, Dibenzoylperlylen u. Farbstoffe aus Perylentetra-carbonsäure-diimid. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1924. 306—8. 340—42.) SÜVERN.

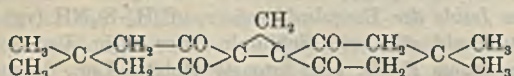
Kurt Brass und Grete Nickel, *Phenanthrenchinon-3-azid und seine saure Zersetzung*. (Vgl. S. 1207.) *Phenanthrenchinon-3-azid* zeigt bei der Zers. mit H_2SO_4 ein Verh., das durchaus verschieden ist von dem des 2- u. 4-Azids u. dadurch bedingt ist, daß die 3-Stellung einer Ketogruppe in *p* gegenübersteht.

Versuche. *3-Nitrophenanthrenchinon*, aus Acetylsalpetersäure u. 9,10-Diaminophenanthren nach SCHMIDT u. SÖLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3679; C. 1908. II. 1868); aus Eg., F. 260°; aus Nitrobenzol, F. 275°. — *3-Aminophenanthrenchinon*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, aus der NO_2 -Verb. mit Hydrosulfit in NaOH; aus A. (l. mit dunkelroter Farbe), F. 256°; braune Nadeln, aus Eg. In Bzl. u. Xylol gelb l., in konz. H_2SO_4 rotbraun. — *Monoxim*, braunrote Blättchen, aus A., F. 247°. — Färbt ungebeizte u. gebeizte Schafwolle rot. — *Phenanthrenchinon-3-diazoniumperbromid*, aus der 3-Aminoverb. durch Diazotieren mit Nitrosylschwefelsäure u. Behandeln mit Br in KBr-Lsg. — *Phenanthrenchinon-3-azid*, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, aus dem Perbromid mit 10%ig. wss. NH_3 -Lsg.; swl. in A. mit rotbrauner Farbe; braune Nadeln, F. 186°. Verpufft im h. Reagenzrohr unter Entw. von rotem Dampf, der sich als braunvioletter Anflug absetzt; dieser ist l. in konz. H_2SO_4 , violettbraun. — *Phenanthrophenazin-3-azid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_5$, gelbe Nadeln, aus Pyridin, F. 183°; l. in konz. H_2SO_4 rotviolett, in A. mit gelber Farbe. — *Phenanthrenchinon-3-azid* gibt bei der Zers. mit H_2SO_4 2:1 ein schwarzes Prod., darin große Mengen von *3-Aminophenanthrenchinon*. —

Acetylverb. des 3-Oxyphenanthrenchinsons, $C_{16}H_{10}O_4$, Nadeln, aus Essigsäureanhydrid, F. 200°. — Verd. H_2SO_4 1 : 3 läßt das 3-Azid zum größten Teil, 17%ig. H_2SO_4 auch bei längerem Kochen ganz unzersetzt; bei stundenlanger Einw. von k., konz. H_2SO_4 werden 70% 3-Amin zurückerhalten. — Die gasförmigen Prodd. der Zers. des 3-Azids mit konz. H_2SO_4 enthielten kein Stickoxydul. Bei der volumetr. Best. der Azide ist die Methode von MEHNER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 304; C. 1901. I. 1374) der von DUMAS vorzuziehen. (LIEBIGS Ann. 441. 217—27. Stuttgart-Verl.ingen, Dtsch. Forsch.-Inst. f. Textilind.)

BUSCH.

Dan. Radulescu und Victor Georgescu, *Über eine allgemeine Methode zur Synthese von Polyspiranen*. (Vorläufige Mitt.) (Vgl. RADULESCU, Bulet. Societatei de Stiintje din Cluj 1. 628; C. 1924. I. 2250.) Die Dinatriumverb. der aus Aldehyden u. cycl. β -Diketonen erhaltenen Kondensationsprodd. geben beim Umsetzen mit J_2 in äth. Lsg. Dispirane. — Dinatriumsalz des Methylenebisdimethyldihydroresorcins, $C_{17}H_{22}O_4Na_2$, aus der nach VORLÄNDER (LIEBIGS Ann. 294. 316) dargestellten Natriumfreien Verb. in A. durch Zugabe von C_2H_5ONa ; prismat. Krystalle. Hieraus durch

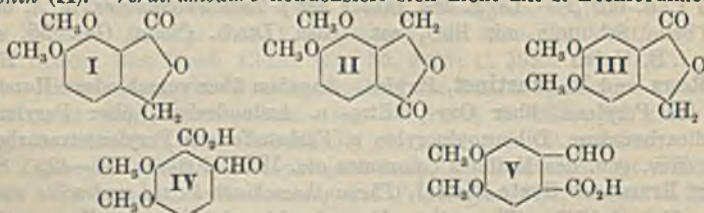


Schütteln mit äth. Jodlsg.: *cyclo-Propanbisdimethyldihydroresorcindispiran* (nebenst.), aus A. monokline Nadeln, F. 211—212°.

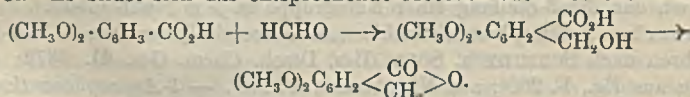
— Dinatriumsalz des Methylenebisphenyldihydroresorcins, $C_{25}H_{32}O_4Na_2$, (vgl. VORLÄNDER, LIEBIGS Ann. 309. 380). Hieraus *cyclo-Propanbisphenyldihydroresorcindispiran*, $C_{25}H_{32}O_4$, aus A. weiße Nadeln, F. 218—219°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 187—89.)

HABERLAND.

George Alfred Edwards, William Henry Perkin jun. und Francis Wilbert Stoye, *Neue Synthesen der Meconine*. Vff. beschreiben eine neue u. direkte Methode zur Synthese von Meconin (I) u. *m*-Meconin (III), ferner eine indirekte Methode für *ps*-Meconin (II). *Veratrum*säure kondensiert sich nicht mit s. Dichlordimethyläther



oder k. Formaldehyd, wohl aber beim Kochen mit überschüssigem Formaldehyd u. konz. HCl. Es bildet sich das entsprechende Meconin nach der Gleichung:

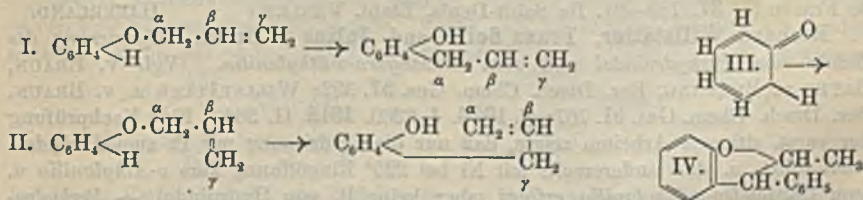


Die Ausbeuten betragen bis zu 30%. Der Formaldehyd hat in *o*-Stellung zum Carboxyl angegriffen, wie durch die Identität mit dem aus *Opiansäure* (IV) erhaltenen Prod. erwiesen wurde. Durch Oxydation mit MnO_2 wird I in IV übergeführt u. dadurch eine neue Synthese für *Opiansäure* geschaffen. Durch Oxydation von IV wird die *Hemipinsäure*, F. 177°, erhalten. Vom *Anhydrid der Hemipinsäure*, Nadeln, F. 179°, ausgehend ist durch Red. mit Zn-Staub u. Eg. die indirekte Synthese von II möglich. Von II durch Oxydation zur *ps*-*Opiansäure* zu gelangen scheidete. Das *m*-Meconin (III) wird aus *m*-*Veratrum*säure u. Formaldehyd gewonnen. Der Lactoning von III wird durch Eg. leicht wieder geöffnet u. führt so zu *4,5-Dimethoxy-2-carboxybenzylalkohol*, Nadeln, F. 146—149°, der durch konz. Alkalien wieder in III zurückgeht. *m*-*Opiansäure* (V) wurde zwar in geringer Menge durch

Oxydation von *m*-Meconin mit MnO_2 erhalten u. über das Phenylhydrazon, Nadeln, F. 155—157°, gereinigt, doch ist dies keine Methode zur Darst. größerer Mengen. Aus III wird mit alkal. $KMnO_4$ in guter Ausbeute die *m*-Hemipinsäure, gelb, F. 203° (Zers.) erhalten. Der Methylenäther von 4,5-Dioxyphthalid konnte nicht durch Kondensation von Piperonylsäure mit Formaldehyd erhalten werden. — *o*-Veratrum-säure, F. 120—122°, wird aus *o*-Veratrumaldehyd durch Oxydation mit $KMnO_4$ gewonnen, das langsam zu der sd. alkal. Lsg. der Säure gegeben wird. — Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$ (I), Prismen aus W. (vom F. 102°. — Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$ (V), aus I durch 3-std. Kochen mit $KMnO_4$ in H_2SO_4 -saurer Lsg.; Prismen aus h. W. vom F. 146°. — *m*-Veratrum-säure, F. 179°, in halbgelatinösem Zustand aus dem Aldehyd durch Oxydation mit $KMnO_4$. — *m*-Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$ (III). (Journ. Chem. Soc. London 127. 195—99. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

HORST.

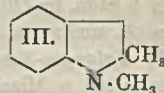
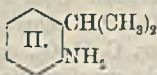
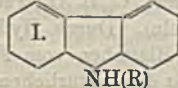
L. Claisen und E. Tietze, *Über den Mechanismus der Umlagerung der Phenolallyläther*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 478; C. 1924. I. 178.) Sicher in einigen, wahrscheinlich aber in sämtlichen Fällen ist der Mechanismus der Allylätherumlagerung so, daß bei den Phenolallyläthern $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ das Allyl nicht mit demjenigen C-Atom α , mit dem es sich von dem O ablöst, in den Benzolkern eintritt (Schema I), sondern daß dies unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung von β , γ nach α , β mit dem End-C-Atom γ geschieht entsprechend Schema II. — Von der direkten Alkylierung durch Umsatz von $Br \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot R$ mit Na-Phenolaten in Bzl. ist festgestellt, daß sie das Alkyl mit demselben C-Atom, mit dem es an das Halogen gebunden war, in den Benzolkern eintreten läßt, so daß ein Vergleich von auf den zwei verschiedenen Wegen hergestellten Alkylderiv. die Frage entscheidet. — In dem Maße, wie (vgl. Schema II.) durch die sich erhöhende Temp. der Zusammenhang zwischen dem Allyl u. dem O gelockert u. schließlich ganz aufgehoben wird, tritt durch gleichzeitig erfolgenden Bindungswechsel im Kern eine neue Valenz am *o*-C-Atom hervor (vgl. III.), von der das Allyl im selben Augenblick, wo es sich von dem O völlig ablöst, an dem räumlich zunächst liegenden γ -C-Atom erfaßt wird; nach erfolgtem Eintritt des Allyls in den Kern schnell dann das System aus der ketoniden wieder in die phenolide Form zurück; keinesfalls verbindet sich das Allyl schon vor der Ablösung vom O mit dem *o*-C-Atom.



Versuche. Cinnamylbromid, aus Zimtalkohol in 48% ig. HBr; F. 28,2°; E. 28,1°; Kp.₁₅ 130—131°; nicht haltbar. — Gibt mit methylalkoh. Na-Phenolat Phenolcinnamyläther, Nadeln, aus h. Bzn., F. 66—66,5°; Kp.₁₃ 189—191°. — *p*-Kresol-deriv., F. 78—79°. — Der Äther gibt bei der Hydrierung den Phenoldihydrocinnamyläther. — Phenolcinnamyläther gibt in sd. N-Diäthylanilin *o*- α -Phenylallylphenol, $C_{15}H_{14}O$; Kp.₁₃ 183—185°; erstarrt nicht bei -20°; geruchloses Öl, $FeCl_3$ nicht färbend. — Phenylcarbaminat, $C_{23}H_{19}O_3N$, Nadelchen, aus Bzl.-Bzn., F. 91—91,5°. — Das Phenol gibt in Eg. mit HBr 2-Methyl-3-phenylcumaran, $C_{15}H_{14}O$ (IV.); farbloses Öl, angenehmer Blumengeruch; Kp.₁₃ 167—163°; Kp.₇₆₀ 306°. — Das wahre Cinnamylphenol hat F. 56°, Kp.₁₁ 208—209°. — *p*-Kresolcinnamyläther gibt bei der Umlagerung *o*- α -Phenylallylkresol, Kp._{13,5} 191°. — Phenylcarbaminat, $C_{23}H_{21}O_2N$,

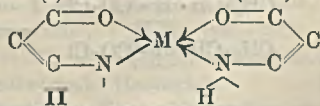
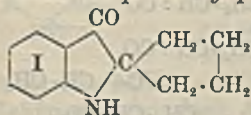
mehr er mit Alkylresten beladen ist u. je näher diese zum N stehen. — Bzgl. der Frage der *Hydrierung des Carbazolkomplexes* (vgl. v. BRAUN u. RITTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3792; C. 1923. I. 598) sind Vff. der Ansicht, daß die Verb. von PERKIN u. PLANT (Journ. Chem. Soc. London 125. 1903; C. 1924. II. 1347) keine Pyrrolderiv. sein können u. der Formel I. entsprechen.

Versuche. α -Methylketol gibt bei der Hydrierung bei 200° *o*-Propylanilin, 2-Methyl-4,5-tetramethylenpyrrol u. α -Methyloktahydroindol, $C_9H_{17}N$; Kp.₁₈ 76°; Kp.₇₅₁ 188°, D.¹⁹₄ 0,9150. — Quatern. Jodmethylat, F. 197°; Benzolsulfoverb., aus A., F. 120—121°. — Bei einer Hydrierungstemp. von 240—250° oder einer Nachhydrierung des Oktahydromethylindols entsteht *o*-Propylhexahydroanilin, $C_9H_{19}N$; D.¹⁹₄ 0,8752; Kp.₁₄ 60°; Benzolsulfoverb., unl. in Alkali, F. 131—132°; quart. Jodmethylat $C_{12}H_{20}NJ$, F. 208—210°. — Skatol gibt bei der Hydrierung bei 205° Oktahydroskatol, $C_9H_{17}N$, Kp.₁₅ 75°; D.¹⁷₄ 0,9080; Pikrat, F. 150°; Jodmethylat $C_{11}H_{22}NJ$, F. 197°, bei 250° die Base $C_9H_{10}N$ (II.); Kp.₁₅ 68°; D.¹⁷₄ 0,8790; Benzolsulfonylderiv., F. 132°; Pikrat, F. 194—195°. — 1,2-Dimethylindol gibt bei 200° neben dem Tetramethylenpyrrolkörper ganz reines Dimethylperhydroindol (III.) u. bei 240° daneben nur zu



20% *o*-Propyl-*N*-methylhexahydroanilin. — 3-Äthylindol, Kp.₁₄ 150°, F. 43°; Pikrat, blutrote Nadeln, F. 121°; B. nach ARBUSSOW aus Butyraldehydphenylhydrazon mit CuCl bei 200°. Die von PICTET u. DUPARC (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3415) erhaltene Verb. dürfte kaum 3-Äthylindol gewesen sein. Es gibt bei der Hydrierung bei 235° *o*-*i*-Butylhexahydroanilin, $C_{10}H_{21}N$, Kp.₁₈ 92°; D.¹⁷₄ 0,8900; riecht nach Schierling; Chlorhydrat, ll. in W., F. 212—214°; Pt-Salz, aus W., F. 217° (Zers.); quart. Jodid $C_{13}H_{23}NJ$, F. 236—237°. Gibt mit HNO_3 *o*-*i*-Butylcyclohexanol, Kp. etwas über 220°. — 1-*n*-Butylindol, $C_{12}H_{15}N$, aus Indol mit K u. *n*-Butylbromid; Kp. 145°; erstarrt nicht bis -60°, besitzt nicht unangenehmen Geruch, färbt den Fichtenspan rot, D.¹⁸₄ 1,002. Gibt bei der Hydrierung bei 235° im wesentlichen *N*-*n*-Butylperhydroindol, $C_{12}H_{23}N$; Kp.₁₆ 102—103°; riecht schierlingartig; D.¹⁶₄ 0,8873; Pikrat, aus A., F. 135°. — Daneben entsteht *o*-Äthylhexahydroanilin, Benzolsulfoverb., aus A., F. 122° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 387—93. Frankfurt a. M., Univ.) Bt.

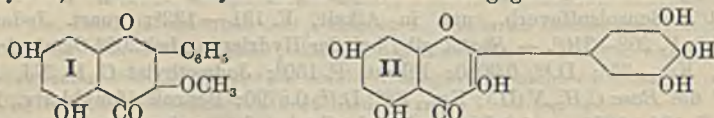
Nevil Vincent Sidgwick und Sidney Glenn Preston Plant, *Einige koordinierte Verbindungen der Alkalimetalle*. Verb. mit kovalentem Alkalimetall werden erhalten, wenn auf *ps*-Indoxylspirocyclopentan (I) konz. Alkalien (1 : 4) einwirken.



In diesen Verb. ersetzt ein Metallatom ein H-Atom in 2 Moll. Beim Erhitzen wird ein Mol. abgespalten, wobei das einfache Salz $C_{12}H_{12}ONNa$ zurückbleibt. Die Koordination, die der Indoxylring zwischen N u. O hervorruft, kann durch das chelate Ringschema von 6 Atomen mit zwei konjugierten Doppelbindungen wie II gedeutet werden. Die Wrkg. der starken Alkalien besteht darin, die Ionisation dieser koordinierten Verb. zu verhindern. Mit der kovalenten Eigenschaft des Metallatoms in dem Doppelmol. hängt wohl auch die große Löslichkeit in Toluol zusammen. Es wurden dargestellt das *Na*-Deriv., $C_{12}H_{12}ONNa$, $C_{12}H_{13}ON$, farblose Prismen vom F. 204°, das *K*-Deriv., farblose Blättchen vom F. 80—90°, das *Li*-Deriv. vom F. 170°; doch konnte diese Verb. mit Li nicht gereinigt werden, da sie wenig stabil ist. (Journ. Chem. Soc. London 127. 209—11. Oxford, DYSON PERRINS Laborat.)

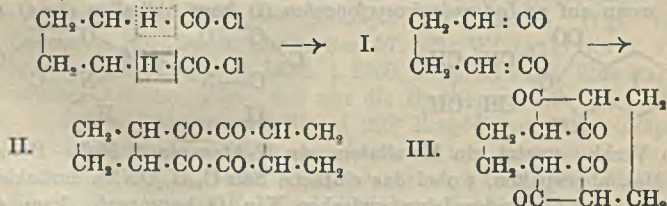
HORST.

Jan Kalf und Robert Robinson, *Eine Synthese von Myricetin und eines Galanginmonomethylesters, der in der Galangawurzel vorkommt.* Vff. haben nach der Methode von ALLAN u. ROBINSON (vgl. S. 84) 5,7-Dioxy-3-methoxyflavon (I) erhalten können, welches mit dem Galanginmonomethylester aus *Alpinia officinarum* ident. ist. Durch die Synthese wurde die Stellung der Methylgruppe in 3 bestätigt. Galangin selbst wird durch Entmethylierung dargestellt. — Myricetin (II), 3,5,7,3',4',5'-Hexaoxyflavon, wird gewonnen durch Erhitzen von ω -Methoxyphloracetophenon mit Gallussäuretrimethylätheranhydrid u. dem Na-Salz der Trimethyläthergallussäure u. nachfolgender Hydrolyse. Wird das erhaltene 5,7-Dioxy-3,3',4',5'-tetramethoxyflavon entmethyliert, so entsteht Myricetin in verhältnismäßig guter Ausbeute.



Versuchszeit: ω -Methoxyphloracetophenon, Na-Benzolat u. Benzoesäureanhydrid werden 8 Stdn. im Ölbad bei 180° erhitzt. Über die Diacetylverb., $C_{20}H_{16}O_7$, reinigen, die aus A. umkrystallisiert bei 175—176° schm. (gelbe Nadeln). Durch Hydrolyse entsteht Galangin-3-monomethylester, $C_{16}H_{12}O_6$, aus A. gelbe Blättchen vom F. 299°. Eigenschaften u. Mischschmelzpunkt erweisen die Identität mit dem natürlichen Prod. Mit HJ u. Eg.-Anhydrid tritt Entmethylierung u. B. von Galangin (F. 214—215°) ein. — Myricetin-3,3',4',5'-tetramethyläther, $C_{19}H_{18}O_8$, gelbe Blättchen vom F. 276 bis 277,5° aus A. — Diacetat, $C_{23}H_{22}O_{10}$, gelbe Nadeln aus A. vom F. 159°. — Die Entmethylierung erfolgt durch 2-std. Erhitzen mit HJ u. Essigsäureanhydrid. Myricetin, $C_{15}H_{10}O_8$, gelbe Nadeln aus wss. A., schm. etwa bei 360°. — Hexaacetat, $C_{27}H_{22}O_{14}$, aus A. farblose Nadeln, F. 214—215°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 181—84. Manchester, Univ.) HORST.

E. Wedekind, M. Miller und Cl. Weinand, *Über die Einwirkung von Triäthylamin auf die Chloride der Adipinsäure und β -Methyladipinsäure.* Nach vergleichlichen Vers., die Chloride der einfachsten Dicarbonsäuren mit tertiären Basen zu kondensieren, prüften Vff. die Chloride der Adipinsäure u. der β -Methyladipinsäure auf ihr Verh. gegen Triäthylamin u. Pyridin. — Adipinsäurechlorid reagierte mit Triäthylamin heftig unter B. eines Kondensationsprod. $C_8H_{16}O_4$, dem nach den Bestst. der Vff. das doppelte Mol.-Gew. zukommt. Wahrscheinlich entsteht zunächst ein Diketen (I), das sich dimerisiert zu II oder III:



Gegen Formel II sprechen die Farblosigkeit der Verb. u. das Ausbleiben der für 1,2-Diketone charakterist. Rkk. Vff. entscheiden sich daher vorläufig für Formel III, die einem *cyclo*-Dekan-bis-*cyclo*-butandion entspricht. Die Verb. liefert allerdings nicht das zu erwartende Tetraphenylhydrazon, sondern nur ein Diphenylhydrazon, vielleicht infolge ster. Hinderung der beiden inneren CO-Gruppen. Oxidation mit Perhydrol oder Na_2O_2 führte zu zwei den Formeln $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ u. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ entsprechenden Säuren von unbekannter Konst. Red. des Kondensationsprod. führte zu Adipinsäure.

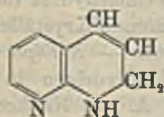
Pyridin ergab kein Kondensationsprod., sondern Adipinsäure. Ähnlich lieferten

β -Methyladipinsäurechlorid u. Triäthylamin das Anhydrid der β -Methyladipinsäure. Daß auch hier vorübergehend ein Diketen gebildet wurde, ließ sich durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit absol. A. nachweisen, mit dem der zu erwartende β -Methyladipinsäureäthylester entstand. — Adipinsäurechlorid setzt sich bei Ggw. von Zn Spänen mit Ä. zu Adipinsäurediäthylester um. — *cyclo-Dekan-bis-cyclo-butan-dion* (?), $C_{12}H_{18}O_4$ (III.), unter Luftabschluß (ein besonderer App. wird beschrieben) aus Adipylchlorid u. Triäthylamin, F. 141—142°, unl. in W., Lg., Ä. u. Alkalien, l. in Bzl., Eg., A. u. starker HCl. — *Diphenylhydrazon*, $C_{24}H_{24}O_2N_4$, F. 182—184°. — *Zweibas. Säure* $C_{10}H_{14}O_4$, F. 170—171°, unl. in Bzl., Ä., Lg., Chlf. u. CCl_4 , ll. in h. W., A. u. Aceton. — *Pb-Salz*, $Pb(C_{10}H_{14}O_4)$ (Druckfehler im Original). — *Säure* $C_8H_{10}O_3$, F. 81—82°, l. in Ä., A. u. Bzl. — *Adipinsäurediäthylester*, $C_{10}H_{18}O_4$, Kp.₂₀ 240—245°. — β -Methyladipinsäureanhydrid, $C_7H_{10}O_3$, Kp.₂₀ 225—227°. (Journ. f. prakt. Ch. 109. 161—74. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) GOTTSCHALDT.

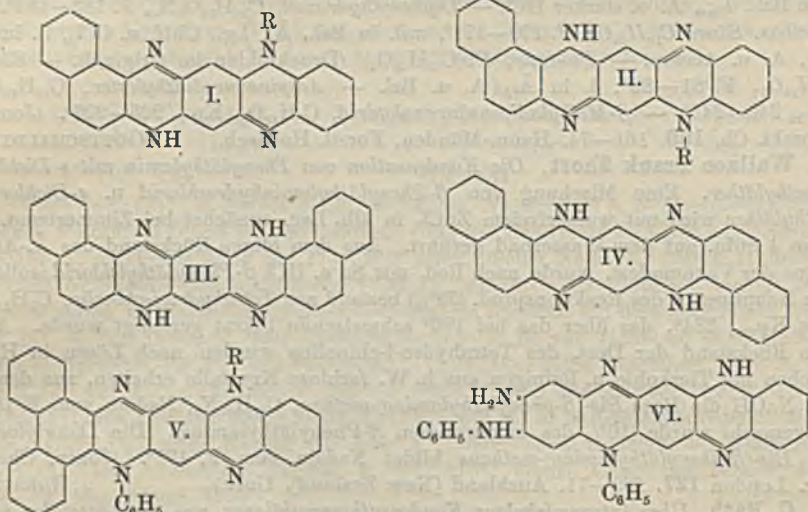
Wallace Frank Short, *Die Kondensation von Phenyläthylamin mit s-Dichlordimethyläther*. Eine Mischung von β -Phenyläthylaminhydrochlorid u. *s-Dichlordimethyläther* wird mit wasserfreiem $ZnCl_2$ in äth. Lsg. zunächst bei Zimmertemp. u. dann 4 Stdn. auf dem Wasserbad gerührt. Aus dem öligen Rückstand des Ä.-Auszuges der Vakuumdest. wurde nach Red. mit Sn u. HCl β -Phenyläthylchlorid isoliert. Die Hauptmenge des Reaktionsprod. (59%) bestand aus *Tetrahydro-i-chinolin*, $C_8H_{11}N$, vom Kp.₇₆₅ 234°, das über das bei 196° schmelzende Pikrat gereinigt wurde. Aus dem Rückstand der Dest. des Tetrahydro-i-chinolins wurden nach Lösen in HCl, Kochen mit Tierkohle u. Reinigen aus h. W. farblose Krystalle erhalten, aus denen mit NaOH die Base *Bis-(β -phenyläthylamino)-methan*, $C_{17}H_{22}N_2$, Nadeln vom F. 153° freigemacht wurde (10% des angewandten β -Phenyläthylamins). Die *Diacetylverb. des Bis-(β -phenyläthylamino)-methans* bildet Nadeln vom F. 191°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 269—71. Auckland [New Zealand], Univ.) HORST.

C. Räth, *Über intramolekulare Kondensationsreaktionen von Aminoacetalen und Aminoaldehyden*. III. *Über das 2-Amino-3-methylpyridin und das 1,2-Dihydronaphthyridin*. (H. vgl. RATH u. PRANGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 550; C. 1924. I. 2516.) Das von SEIDE (S. 86) beschriebene *2-Amino-3-methylpyridin* ist schon früher (vgl. G. PRANGE, Dissert. Berlin 1923) dargestellt worden. — *3-Methylpyridin* gibt mit Natriumamid in Toluol bei 120—130° *2-Amino-3-methylpyridin*, $C_6H_8N_2$; Kp.₁₁ 113—116°; aus Bzl. + PAe., F. 103 bis 104°. — $C_6H_8N_2$, HCl: F. 177—178°. — Pikrat: wl., gelbe Nadeln, aus Aceton, F. 229°; ist explosiv. — 2 Mol. geben mit 1 Mol. Bromacetal im Rohr bei 250° *1,2-Dihydronaphthyridin*, $C_8H_8N_2$ (nebenst.); hellgelbe Fl., Kp.₁₃ 112—117°. — $C_8H_8N_2$, HCl: ll. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 346—48. Berlin, Landwirtsch. Hochsch.) BUSCH.

F. Kehrman und Jack Arnold Schedler, *Über Fluorindine und Fluorindinumsalze*. VIII. Mitt. *über Fluorindine*. (VII. vgl. KEHRMAN u. LEUZINGER, Helv. chim. Acta 6. 239; C. 1923. I. 1327.) Die *Fluorindine* werden aus den Komponenten mit sd. Benzoesäure (einige Min.) dargestellt. — *2,3-Dioxy-naphthophenazin*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$. Aus Dioxychinon u. 1,2-Naphthylendiaminchlorhydrat in W. (Wasserbad, $\frac{1}{2}$ Stde.), dann 10%ig. HCl zugeben. Reinigung über das hellgelbe Chlorhydrat. Orange gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, meist wl. Lsg. in Alkali gelb, in konz. H_2SO_4 carminrot. *Diacetylverb.*, hellgelbe Nadelchen aus Bzl., F. 217—218°. — *Naphthophenofluorindin*, $C_{22}H_{14}N_4$ (I. oder II., R = H). Aus dem vorigen u. o-Phenylendiaminchlorhydrat. Fälln der h. alkoh. Lsg. mit NH_3 . Mkr. grünlich metallglänzende Kryställchen aus Nitrobenzol, swl. mit starker roter Fluorescenz. H_2SO_4 -Lsg. trübe blau, mit W. rein blau. — *Monophenylderiv.*, $C_{28}H_{18}N_4$ (I. u. II., R = C_6H_5). Mit o-Aminodiphenylaminchlorhydrat. Aus Nitrobenzol kristallisiert



das eine Isomere in mkr. roten Nadelchen mit denselben Eigenschaften wie die Muttersubstanz aus. Die Nitrobenzolmutterlauge gibt mit konz. HCl das violette Chlorhydrat des anderen Isomeren, das, mit NH_3 abgeschieden, aus A. + Bzl. krystallisiert. Die dunkelroten Lsgg. fluorescieren nicht. H_2SO_4 -Lsg. blau. — *Dinaphthofluorindin* (III. oder IV.). Mit 1,2-Naphthylendiaminchlorhydrat. Die mit Na-Acetat abgeschiedene Base ist äußerst oxydabel. Das Chlorhydrat fällt aus der alkoh. Lsg. der Schmelze mit konz. HCl aus u. bildet mkr. bläulich metallglänzende

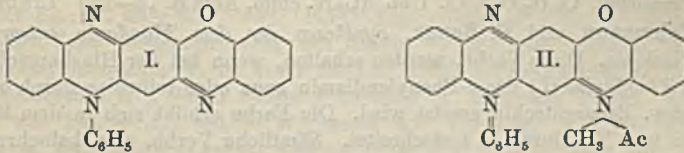


Kryställchen aus 90%ig. Essigsäure. — *N-Phenylphenanthrophenofluorindin*, $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (V., R = H). Aus 2-Amino-3-anilino-flavindulin (vgl. KEHRMANN u. STOFFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 395 [1900]) u. o-Phenylendiaminchlorhydrat. Kupferglänzende Nadelchen aus Nitrobenzol, swl. mit violettblauer Farbe ohne Fluorescenz. Lsg. des Chlorhydrats (l. c.) in Eg. u. H_2SO_4 -Lsg. blaugrün. — *N-Phenylderiv.*, $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (V., R = C_6H_5). Mit o-Aminodiphenylaminchlorhydrat über das Chlorhydrat (blaugrüne, kupferglänzende Kryställchen). Dunkelviolette, kupferglänzende Kryställchen aus Bzl., swl. in A. Fluoresciert nicht. H_2SO_4 -Lsg. schmutzigrün. — *N-Diphenylmethylphenanthrophenofluorindiniumchlorid*, $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{Cl}$. Aus dem vorigen in w. Nitrobenzol mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, Fälln mit Ä., Zers. in sd. 90%ig. A. mit Na-Acetat, Verd. mit W., Ausäthern u. Fälln mit HCl. Dunkelgrüne, kupferglänzende Kryställchen aus A., wl. in W., Ä., zl. in Eg. (blaugrün). Färbt tannierte Baumwolle aus essigsaurer Lsg. blaugrün, seifenecht u. ziemlich lichteht. H_2SO_4 -Lsg. trübgrün, mit W. klar u. blau. — *2-Amino-3-anilino-7-oxypsafranon*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$. Aus Diphenyltetraminobenzoldichlorhydrat u. Dioxychinon in sd. A. über das Chlorhydrat ($\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$, grünmetallglänzende Nadeln) durch Zers. mit Na-Acetat in A. Braune, grünschimmernde Krystalle aus A., unl. in W., sonst l. (rot). H_2SO_4 -Lsg. schmutzig braun, mit W. blau, dann violett. — *2-Amino-3-anilino-5-phenylfluorindin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_6$ (VI.). Aus dem vorigen Chlorhydrat u. o-Phenylendiamin. Braunviolette, schwach metallglänzende Kryställchen aus Bzl. + A. H_2SO_4 -Lsg. blaugrün, mit W. blau, dann violett. Nitrat, aus der alkoh. Lsg. der Schmelze mit 30%ig. HNO_3 , fast schwarze, schwach messingglänzende Nadelchen, unl. in W. (Helv. chim. Acta 8. 3—8.)

LINDENBAUM.

F. Kehrman und Jack Arnold Schedler, *Über Derivate des Triphenazin-oxazins und des Triphendioxazins*. *N-Phenyltriphenazin-oxazin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (I.). Aus

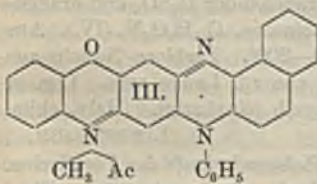
2-Oxyaposafranon u. o-Aminophenolchlorhydrat mittels Benzoesäure. Trennung von Triphendioxazin (aus o-Aminophenol) durch Ausäthern der verd. HCl-Lsg. Grünlich metallschimmernde Nadelchen, Zers. gegen 314° , unl. in W., wl. in A., zl. in Bzl. mit violettroter Farbe u. feuerroter Fluorescenz. H_2SO_4 -Lsg. grünlichblau, mit W. violettblau. Aus verd. HCl krystallisiert das *Chlorhydrat* in dunklen, messingglänzenden Nadelchen. Seine Lsg. gibt mit $HClO_4$ das *Perchlorat*, $C_{24}H_{10}O_5N_3Cl$, metallglänzende Nadeln, mit HNO_3 das ähnliche *Nitrat*. — Methylammoniumsalze (II): Aus I. mit $(CH_3)_2SO_4$ in Nitrobenzol (vorst. Ref.) u. Fällung



mit der betreffenden Säure. *Perchlorat*, $C_{25}H_{18}O_5N_3Cl$, metall. grüne Nadeln aus 70% ig. A. *Nitrat*, goldglänzende Blätter, l. in sd. W. (violettblau). *Chloroplatinat*, $(C_{25}H_{18}ON_3)_2PtCl_6$, mkr. dunkelviolette, kupferglänzende Kryställchen, unl. Diese Salze sind mit den von DIEPOLDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3514 [1899]) beschriebenen, aber anders formulierten Salzen ident. — 2-Oxy-6-chloraposafranon, $C_{18}H_{11}O_2N_2Cl$. Aus Dioxychinon u. 5-Chlor-2-aminodiphenylamin. Braunrote Nadeln aus A. Fluoresciert sehr schwach. — *Chlor-N-phenyltriphenazinoxazin*, $C_{24}H_{14}ON_3Cl$ (nach I.). Aus dem vorigen wie I. Mkr. braunrote, grünlich-schimmernde Kryställchen aus Bzl., l. in A., Bzl. (rot mit roter Fluorescenz). Salze violettblau. H_2SO_4 -Lsg. wie bei I. — Methylammoniumsalze (nach II.): *Nitrat*. *Chloroplatinat*, $(C_{26}H_{17}ON_3Cl)_2PtCl_6$. Wie bei I. — Aus *Triphendioxazin* u. $(CH_3)_2SO_4$ konnten bisher nur Spuren der *Methylammoniumverb.* (als *Perchlorat*) gewonnen werden, ident. mit dem auf anderem Wege erhaltenen Prod. (nachst. Ref.). (Helv. chim. Acta **8**. 9—12.)

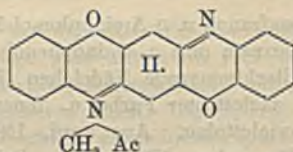
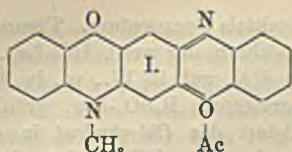
LINDENBAUM.

F. Kehrman und Georges Wild, *Über die Kondensation von Methylphenoxazin-o-chinon mit o-Aminophenol und alkylierten o-Diaminen*. Aus Methylphenoxazin-o-chinon u. o-Aminophenol hatte DIEPOLDER (Zitat vgl. vorst. Ref.) nur Triphendioxazin erhalten. Läßt man jedoch das Chinon mit 2 Mol. o-Aminophenolchlorhydrat in Eg. (+ einige Tropfen HCl) 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, verd. mit W., beseitigt das Triphendioxazin durch Filtrieren u. Ausäthern, so lassen sich aus der Lsg. Salze gewinnen, die mit denen des *methylierten Triphendioxazins* (vorst. Ref.) ident. sind. Das CH_3 befindet sich also am N, u. da ferner die p-chinoide Formulierung einem höheren Gleichgewichtsgrad entspricht, so wird man den Salzen nicht Formel I., sondern II. erteilen. — *Nitrat*. Mit HNO_3 + $NaNO_3$ aus obiger Lsg. u. Umfällen aus W. + HNO_3 . Mkr. metall. grüne Kryställchen, l. in W., A. (blauviolett). H_2SO_4 -Lsg. blau. Färbt tannierte Baumwolle u. Filtrierpapier dunkelviolet. — *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{13}O_2N_2)_2PtCl_6$. Aus dem Nitrat.



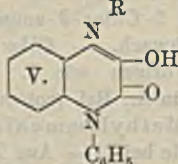
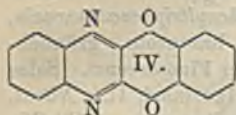
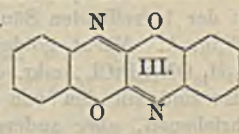
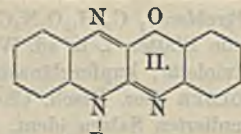
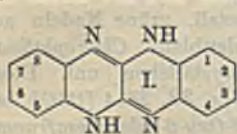
Krystallin. Pulver, unl. — Über die Identität der nach DIEPOLDER aus obigem Chinon u. o-Aminodiphenylamin erhaltenen Verb. mit dem methylierten N-Phenyltriphenazinoxazin vgl. vorst. Ref. — Die Kondensation des Chinons mit Phenyl-o-naphthylendiamin gelingt nur mit sd. Benzoesäure. Die mit NH_3 isolierte Base wird in A. mit HCl gel., Bzl. u. W. zugesetzt u. geschüttelt.

In das Bzl. geht der Teil, der das CH_3 verloren hat. Aus der blauen wss.-alkoh. Lsg. fällt $NaNO_3$ das *Nitrat* der neuen Base (nach III.), aus verd. A. + HNO_3 metall. grüne Nadeln, wl. in W., l. in A. H_2SO_4 -Lsg. grünlichblau. Färbt tannierte



Baumwolle u. Filtrierpapier waschecht dunkelblau. Mit sd. verd. NaOH wird das CH_3 abgespalten. — *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{ON}_2)_2\text{PtCl}_6$. Dunkelblaues Pulver, in W. unl. — *Perchlorat*, $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$. Unl. (Helv. chim. Acta 8. 13—15.) LINDENBAUM.

F. Kehrman und C. Bener, *Synthesen der dem Fluo-flavin entsprechenden Sauerstoffisologen*. Diese Verbb. werden erhalten, wenn bei der Hinsbergschen Synthese des *Fluo-flavins* (I.) das o-Phenylendiamin ganz oder teilweise durch o-Aminophenol bezw. Brenzcatechin ersetzt wird. Die Farbe erhöht sich in dem Maße, als der Ersatz von NH durch O fortschreitet. Sämtliche Verbb. sind halochrom.



Diphenazinoxazin, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2$ (II., R = H). 1. Aus 2,3-Dioxy-chinoxalin u. 2 Mol. o-Aminophenolchlorhydrat in sd. Benzoesäure (10—15 Min.), Verd. mit A. 2. Aus 1 Mol. 2,3-Dichlorchinoxalin u.

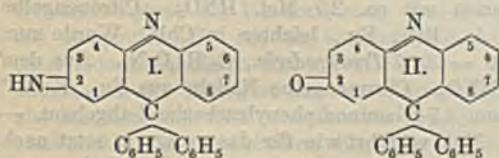
2 Mol. o-Aminophenol bei 160° (weniger vorteilhaft). Kanariengelbe Nadeln aus A. + Bzl., F. 311—312,5°, unl. in W., wl. in A., Bzl., zl. in der Mischung beider mit hellblaugrüner Fluorescenz. H_2SO_4 -Lsg. orangegelb (zweisäuriges Salz), mit W. erst grünlichgelb (einsäurig), dann farblos. Lsg. in konz. HCl grüngelb (einsäurig). Wird von sd. Lauge zers., von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 in Eg. zu einem braunroten Prod. oxydiert. — *Chlorderiv.*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}$. Aus 6-Chlor-2,3-dioxychinoxalin (nachsteh. Ref.). Schwefelgelbe Krystalle aus Bzl. + A., F. 298—299°. Lsg. in H_2SO_4 orangegelb (zweisäurig), in HCl citronengelb (einsäurig). Das Cl ließ sich nicht gegen Aminreste austauschen. — *N-Phenylchinoxalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (V.). (Dargestellt von P. Leuzinger.) Aus o-Aminodiphenylaminchlorhydrat u. wasserfreier Oxalsäure (160 — 180° , 1 Stde.). Nadeln aus W., Zers. bei 302 — 303° , fast unl. in k. W. — *N-Phenyl-diphenazinoxazin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ (II., R = C_6H_5). Aus dem vorigen wie die Muttersubstanz. Gelbe Blättchen aus Bzl. + A., F. 207,5—208,5°, sonst wie die Muttersubstanz. — *Diphendioxazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (III.). Aus Oxalsäure u. 2 Mol. Aminophenolchlorhydrat mit Benzoesäure (höchstens 200° , 10 Min.). Farblose Blätter aus A., dann Bzl., F. 259—260°, unl. in W., wl. in A., Bzl. Wird von sd. Lauge zers. Lsg. in konz. H_2SO_4 grünlichgelb (einsäurig), in rauchender H_2SO_4 erst orangefarben (zweisäurig), dann gelb (Sulferung). — *Diphenazinoxin*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.). Aus 2,3-Dichlorchinoxalin u. 2 Mol. Brenzcatechin bei 190 — 200° . Farblose Nadeln aus A., F. 264—265°, unl. in W., wl. in A., Bzl. Wird von sd. Lauge zers. Lsg. in konz. H_2SO_4 orangegelb (zweisäurig), mit W. grünlichgelb (einsäurig). (Helv. chim. Acta 8. 16—20.) LINDENBAUM.

F. Kehrman und C. Bener, *Über Phenyl- und Halogenderivate des Fluo-flavins*. Vff. beabsichtigten, einerseits über halogenierte Fluo-flavine Aminreste in das *Fluo-flavin* (I. im vorst. Ref.) einzuführen, andererseits an N-phenylierte Fluo-flavine $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ anzulagern, Rkk., die in der Fluorindinreihe leicht ausführbar sind, in der Fluo-flavinreihe aber bisher nicht verwirklicht werden konnten. — 6-Chlor-2,3-

dioxychinoxalin, $C_8H_5O_2N_2Cl$. Aus 4-Chlor-1,2-phenyldiaminchlorhydrat u. 2 Mol. wasserfreier Oxalsäure bei 220°. Nadeln aus A., F. über 350°, wl. H_2SO_4 -Lsg. gelblich. — *2,3,6-Trichlorchinoxalin*, $C_8H_3N_2Cl_3$. Aus dem vorigen mit PCl_5 bei 160°. Krystalle aus A., F. 143—144°, unl. in W., wl. in A. H_2SO_4 -Lsg. gelb. — *3-Chlorfluosflavin*, $C_{14}H_9N_4Cl$. Aus Chlordioxychinoxalin u. 2 Mol. o-Phenyldiaminchlorhydrat in sd. Benzoesäure (20 Min.). Goldgelbe Nadeln aus Eg., dann A. + Bzl., F. über 350°, der Muttersubstanz sehr ähnlich. — *3,6-Dichlorfluosflavin*, $C_{14}H_7N_4Cl_2$. Ebenso mit 4-Chlor-1,2-phenyldiaminchlorhydrat. Goldgelbe Nadeln aus Eg., F. über 350°, swl. H_2SO_4 -Lsg. orange gelb, mit W. gelb. Diese u. die vorige Verb. reagieren nicht mit Anilin. — *N-Phenylfluosflavin*, $C_{20}H_{14}N_4$. Aus Phenylchinoxalin (V. im vorst. Ref.) u. 2 Mol. o-Phenyldiaminchlorhydrat in sd. Benzoesäure ($1\frac{1}{2}$ Stdn.) neben Fluorindin u. farblosen Prodd. Goldgelbe Krystalle aus Bzl. + A., unl. in W., sonst wl. Die Lsgg. wie die H_2SO_4 -Lsg. sind gelb u. fluorescieren grün. Addiert nicht $(CH_3)_2SO_4$. (Helv. chim. Acta 8. 20—22.)

LINDENBAUM.

F. Kehrmann und Jean Tschui, Über Carbazone. IV. Mitt. über farbige Derivate des Tetraphenylmethans. (III. vgl. KEHRMANN, RAMM u. SCHMAJEWSKI, Helv. chim. Acta 4. 538; C. 1921. III. 650.) Entsprechend der Umwandlung der Safranine, Oxazine u. Thiazime in Safranone bezw. Safranole, Oxazone u. Thiazone, lassen sich auch die Carbazime (I.) in Carbazone (II.), Amino- u. Oxy-carbazone überführen. II. selbst konnte übrigens bisher nicht erhalten werden. — *7-Aminocarbazon-2**) Wurde bisher nur in zur Analyse unzureichenden Mengen als Zwischenprod. zur



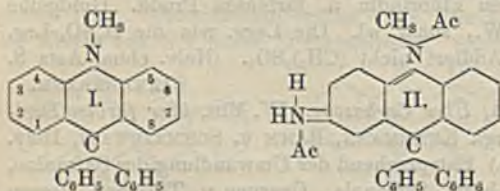
folgenden Verb. erhalten. Eine Lsg. von 7-Aminocarbazim-2-chlorhydrat*) (II. Mitt.) in 80%ig. A. wird mit 10%ig. NaOH bis zum Umschlag in rot versetzt u. bis zur Blaufärbung gekocht. Fällt mit W. nichts aus, so

wird ausgeäthert u. die äth. Lsg. mit sehr verd. NaOH, Essigsäure, W. gewaschen. Messingglänzende Nadelchen aus A. + W., F. 248—249°. Die Lösungsfarbe ist von der Natur des Lösungsm. abhängig: in A. kirschrot mit ziegelroter Fluorescenz, in Chlf. u. Bzl. orange gelb u. -rot mit gelber Fluorescenz, in k. A. blau, in sd. A. rotviolett. — *7-Oxycarbazon-2**) $C_{22}H_{17}O_3N$. Man verfährt wie für die vorige Verb., kocht aber bis zur bleibend grünblauen Färbung, läßt den A. verdunsten u. fällt das Filtrat mit Essigsäure. Dunkelbraune, grünlich metallglänzende Tafeln aus Bzl., dann A., F. 232—233°, unl. in W., sonst l. (gelb bis orange gelb). Lsgg. in Alkali u. konz. H_2SO_4 methylenblau. Die Alkalisalze haben also — analog den Deriv. in der Safranin-, Oxazin- u. Thiazinreihe — dieselbe Farbe wie die einsäurigen Salze des Aminocarbazims. — *Acetylverb.*, $C_{27}H_{19}O_3N$. Bräunlichgelbe Prismen aus Bzl. + PAe., dann Bzl., die an der Luft unter Verlust von Krystallbenzol hell orange gelb werden. F. 203—209°. Die Lsgg. sind gelb. H_2SO_4 -Lsg. grünblau. — *5,7-Diaminocarbazon-2**) $C_{25}H_{19}ON_3$. Aus dem entsprechenden Carbazimchlorhydrat mit NaOH in sd. verd. A. (1:1) (3 Stdn.), Fallen mit W. Schwarze, grünlich schimmernde Blättchen aus A., F. 277—278°. Lsgg. in A. rotviolett, Ä. bräunlichrot, Bzl. orange gelb. H_2SO_4 -Lsg. trübe blau, mit W. bräunlichviolett. — *Monoacetylverb.*, $C_{27}H_{21}O_3N_3$. Mit k. Acetanhydrid. Braune, grün glänzende Blättchen aus Bzl. + A., F. 236—237°. — Setzt man das Kochen im vorigen Vers. bis zur bleibenden Violettfärbung fort, so erhält man ein *Aminoxy-carbazon**), das eine orange gelbe Acetylverb. liefert. (Helv. chim. Acta 8. 23—27.)

LINDENBAUM.

*) Bei diesen Verb. ist —C(9,9)-diphenyl- zu ergänzen. Die Redaktion.

F. Kehrman und Jean Tschui, *Über Methyl-diphenylcarbazin und einige Nitro-derivate desselben*. V. Mitt. über farbige Derivate des Tetraphenylmethans. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. haben Diphenylcarbazin zu I. methyliert u. beabsichtigen, Farbstoffe vom Typus II. zu gewinnen. Die unten beschriebenen NO_2 -Deriv. von I. lassen sich zwar mit SnCl_2 u. HCl reduzieren u. die Red.-Prodd. mit FeCl_3 zu farbigen Prodd. oxydieren, die aber unbeständig sind u. noch nicht kristallisiert erhalten werden konnten. Die NO_2 -Deriv. sind im allgemeinen heller gefärbt als die des Diphenylcarbamins selbst u. reagieren nicht mit alkoh. Lauge. Die NO_2 -Gruppen treten auch hier in o- u. p zum Ring-N. Die Konst. wurde bestimmt durch Red. mit Sn u. HCl , Entmethylierung mit sd. HBr u. Oxydation mit FeCl_3 , wobei das betreffende Carbazin (II. Mitt.) erhalten wurde.



N-Methyl-*C*-diphenylcarbazin, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}$ (I.). Aus Diphenylcarbazin u. CH_3J in CH_3OH (Rohr, 130° , 7–8 Stdn.). Krystalle aus Bzl. + A., F. 162 bis 163° , unl. in W., zl. in A., Eg., ll. in Bzl. — *2*-Nitroderiv., $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. I. wird in

möglichst wenig sd. Eg. gel., abgekühlt u. mit ca. 1,5 Mol. HNO_3 in Eg. versetzt (12 Stdn.) Citronengelbe Kryställchen aus Eg. (die 1. Fraktion ist Dinitroderiv.), dann A. + Bzl., zl. in A., Bzl., Eg. Wurde zum Diphenylcarbazin-2 abgebaut. — *2,7*-Dinitroderiv., $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$. Ebenso mit ca. 2,7 Mol. HNO_3 . Citronengelbe Prismen aus Eg., F. 279° , zwl. in A., Bzl., Eg., leichter in Chlf. Wurde zum *7*-Aminodiphenylcarbazin-2 abgebaut. — *2,4,7*-Trinitroderiv., $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3$. Aus dem vorigen ebenso mit überschüssiger HNO_3 . Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 305° (Zers.), swl. in A., Bzl. Wurde zum *4,7*-Diaminodiphenylcarbazin-2 abgebaut. — *2,4,5,7*-Tetranitroderiv., $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_4$. Man verfährt wie für das vorige u. setzt nach Abscheidung desselben HNO_3 bis zur Lsg. der Krystalle u. nach 6 Stdn. noch etwas HNO_3 zu, gießt dann in W. Gelbe Kryställchen aus Eg., die sich zers., ohne zu schm., swl. Wurde zum *4,5,7*-Triaminodiphenylcarbazin-2 abgebaut. (Helv. chim. Acta 8. 27–31.)

LINDENBAUM.

F. Kehrman, *Konstitution und Farbe*. XI. *Über gesetzmäßige Veränderungen der Farbe, welche organische Substanzen saurer Natur bei der Salzbildung mit Basen erleiden*. (X. vgl. S. 500.) In ähnlicher Weise wie für die Salzbildung organ. Basen mit Säuren (VIII. Mitt.) sucht Vf. die Farbänderungen, welche bei der Salzbildung saurer organ. Substanzen mit starken Basen auftreten, gesetzmäßig darzustellen. Obwohl die Atomgruppierungen sauren Charakters zahlreich u. verschiedenartig sind, liegt ausreichendes Beobachtungsmaterial nur für die Gruppierungen $\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, $\equiv\text{C}\cdot\text{OH}$ u. $\equiv\text{C}=\text{N}\cdot\text{OH}$ vor. — I. Die Salzbildung von Carbonsäuren hat in allgemeinen merkliche Farberhöhung zur Folge. Vf. verweist auf das Werk von LEY, Farbe u. Konst. bei organ. Verb. — II. Die Salzbildung des Phenol-OH (vgl. Chem.-Ztg. 14. Nr. 31 ff. [1890]) wirkt ausgesprochen farbvertiefend; Phenol- u. Naphtholsalze zeigen positive Verschiebung im Ultraviolett; die Salze der Nitrophenole, Azophenole, Oxyketone, Oxychinone sind tiefer farbig wie die Verb. selbst. Folgende interessante Beziehungen werden angeführt u. durch Beispiele belegt: 1. Die Alkalisalze farbiger Phenole u. die entsprechend konstituierten freien Amine einerseits, dieselben Phenole u. die Säuresalze der entsprechenden Amine andererseits sind vielfach gleich gefärbt. Ausnahme: Oxyazobenzol (orange gelb) u. Aminoazobenzolchlorhydrat (blauschichtig rot); bei letzterem ist die Säure entweder am Azo-N fixiert oder an einer NH-Gruppe, die sich infolge chinoider Umlagerung gebildet hat. 2. Die Alkalisalze der chinoiden Verb. Benzaurin, Safranin, Oxy-

oxazon, Thionol u. Oxycarbazon mit den Gruppen CO u. OH sind gefärbt wie die Säuresalze der entsprechenden Verbb. mit den Gruppen C=NH u. NH₂, nämlich des Doebnerschen Violetts, Phenosafranins, Aminooxazims, Thionins u. Aminocarbazims, u. zwar rotviolett, rot, violettrot, violett, grünblau. Die freien Verbb. sind sämtlich orangefarben. Die Farbvertiefung bei der Salzbildung ist demnach am geringsten in der Safranin-, am stärksten in der Carbazininreihe. Diese Tatsachen sind durchaus verständlich, denn CO wirkt stärker farbvertiefend als C=NH, Salzbildung am C=NH wirkt farbvertiefend, u. ONa(K) ist von etwa der gleichen opt. Wrkg. wie NH₂ (vgl. oben unter 1.). Das in der Carbazininreihe noch unbekanntes Carbazon wird zweifellos gelb sein, nämlich etwas tiefer gefärbt als das hellgelbe Carbazim. — III. Betreffs der Salzbildung der Oxime verweist Vf. auf die von HANTZSCH studierten Erscheinungen der „Pantochromie“ der Violarate u. ähnlicher Verbb. (Helv. chim. Acta 8. 31—35. Lausanne, Univ.) LINDENBAUM.

Hsien Wu und Daisy Yen, *Neue Beobachtungen über die Wirkungen verdünnter Säuren und Alkalien auf Proteine*. Die Färbung mit dem Phenolreagens von FOLIN u. DENIS (vgl. WU, Journ. Biol. Chem. 51. 33; C. 1922. IV. 14) ist intensiver bei in NaOH gel. Proteinen als bei ohne NaOH gel., was in Beziehung zur Denaturierung steht. Alle untersuchten Globuline u. Albumine zeigten in 0,05-n. Säure oder Alkali Veränderung der Löslichkeit, Gelatine, Proteosen u. Peptone nicht. Die Geschwindigkeit dieser Denaturierung ist für die einzelnen Proteine charakteristisch verschieden. In saurer Lsg. nimmt dabei die [H⁺], in alkal. Lsg. die [OH⁻] ab, wahrscheinlich infolge Zunahme des Säure- bzw. Basenbindungsvermögens. Die Geschwindigkeit der Denaturierung nimmt meist (Ausnahme Pferdeserumalbumin) mit steigender [H⁺] zu, die Geschwindigkeitskonstante nimmt bei Voraussetzung einer monomolekularen Rk. mit der Zeit ab. In gleicher Weise wie die Löslichkeit ändert sich der Farbwert mit dem Phenolreagens, aber anders bei dem mit NaOH als bei dem mit HCl denaturierten Eiweiß, auch die Prodd. beider Prozesse sind verschieden. Wahrscheinlich liegt der Änderung sowohl der Löslichkeit als des Farbwertes derselbe Vorgang (Hydrolyse labiler Bindungen) zugrunde. Die beobachtete Abspaltung von H₂S u. NH₃ ist für den Denaturierungsvorgang nicht wesentlich. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 573—77. 1924. Peking, Union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 29. 180. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

A. J. Kiewiet de Jonge, *Das Atommodell von Rutherford-Bohr bei der Frage von der Art und dem Zusammenhang geistiger und körperlicher Prozesse*. Vf. sucht psychophys. Probleme auf Grund der neuesten physikal. Theorien zu deuten. (Psychiatr. en neurol. bladen 1924. 60—66. 76—77; Ber. ges. Physiol. 29. 285. Ref. RÜMKE.) SPIEGEL.

S. C. Brooks, *Die elektrische Leitfähigkeit reinen Protoplasmas*. Das Plasmodium von *Brefeldia maxima* (Fr.) Rost., das fast reines Protoplasma darstellt, hatte eine Leitfähigkeit, die unter n. Bedingungen etwa derjenigen einer 0,00145-n. NaCl-Lsg. gleichkommt, ca. 2,8-mal so stark wie die Fl., in der es sich entwickelte. Bei Behandlung des Plasmodiums mit 1%ig. Meerwasser stieg die Leitfähigkeit erheblich, noch über die dieses W. hinaus. (Journ. Gen. Physiol. 7. 327—30. Washington [D. C.], U. S. Public Health serv.) SPIEGEL.

Stuart Mudd, *Elektroendosmose durch seröse Säugetiermembranen*. I. *Der Wasserstoffionenumkehrungspunkt mit polyvalente Anionen enthaltenden Puffern*. Wenn ein elektr. Strom durch eine solche in verd. Pufferlsg. befindliche Membran geht, strömt durch diese Fl. zur Kathode, wenn pH des Puffers auf der alkal. Seite eines gewissen krit. Punktes liegt, zur Anode, wenn der Wert auf der sauren Seite dieses Umkehrungspunktes liegt. Die Mittelwerte für diesen Punkt wurden

in allen untersuchten Fällen zwischen $p_H = 4,3$ u. $5,3$ gefunden. Für die Mesenterien lebender Tiere lagen sie niedriger als post mortem, was durch die Beimischung von Puffersalzen aus dem Blute zu den äußeren Puffern im ersten Falle erklärt wird. — Bei Puffern mit nur einwertigen Anionen liegen die Umkehrungspunkte etwas höher. (Journ. Gen. Physiol. 7. 389—413. 2 Tafeln. ROCKEFELLER-Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

E. Newton Harvey, *Untersuchungen über Bioluminescenz. XVII. Fluorescenz und Verhinderung von Luminescenz bei Ctenophoren durch ultraviolettes Licht.* (Vgl. Naturwissenschaften 12. 165; C. 1924. I. 1746.) Es werden zunächst Beobachtungen angeführt, die Luminescenz unter mechan. Reizung als durch einen Nervenmechanismus vermittelt erscheinen lassen. Bei kleinen Haufen von Leuchtzellen von Mnemiopsis wurde diese Wrkg. nicht mehr beobachtet, obwohl sie bei Behandlung mit Saponinlg. zum Leuchten kamen, wohl aber bei größeren, mit 2 „paddle-plates“ verbundenen. Die kleinsten Stückchen von Leuchtgewebe, sogar solche, die durch Filtrierpapier hindurchgehen, können im Tageslicht ihr Leuchtvermögen verlieren, es dann im Dunkeln wieder teilweise zurückgewinnen. Die Luminescenz sowohl des ganzen Tieres als auch einzelner Zellen wird durch nahes ultraviolettes Licht aufgehoben, was nicht auf Erschöpfung des photogenen Materials durch eine Reizwrkg. beruht. Bei Tieren, die nach mehrmaliger mechan. Reizung in ultraviolettes Licht gebracht werden, zeigt sich eine Luminescenz längs der Meridiane in denselben Stellungen, wie die bei Reizung auftretende. Diese „ton. Luminescenz“ tritt nicht bei an Licht gewöhnten Ctenophoren auf; sie wird als Fluorescenz des Oxydationsprod. aus dem photogenen Material gedeutet. An dem Leuchtorgan von Photuris u. dem Leuchtschleim von Chaetopterus läßt sich ausgesprochene Fluorescenz im Ultraviolett beobachten, nicht aber an den Leuchtsubstanzen von Cypridina. Es scheint eine enge Beziehung zwischen fluorescierenden u. chemilumineszenten Substanzen bei Tieren zu bestehen, ähnlich wie bei ungesätt. Si-Verbb. u. bei Grignardverbb. (Journ. Gen. Physiol. 7. 331—39. Princeton, Princeton Univ. Cleveland, The Nela Res. Labb. Woods Hole, Marine Biol. Lab.)

SPIEGEL.

C. Heymans und A. R. Moore, *Mitteilung über die Erregung und Verhinderung der Luminescenz bei Beroe.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 6. 273; C. 1924. I. 1954.) Die Ctenophore *Beroe ovata* verhält sich bzgl. des Leuchtens ähnlich wie *Pelagia noctiluca*. *Ca* u. *K* sind für die Leitung des Impulses notwendig. In van't Hoff'scher Lsg. ohne *Mg* zeigt das Tier Übererregbarkeit für den Leuchtprozeß, da hier der antagonist. Einfluß gegen die oben genannten Ionen fehlt. Leuchtmaterial, auf Filtrierpapier gebracht, zeigt keine Luminescenz in Seewasser oder mit diesem isoton. Lsgg. von $NaCl$, $MgCl_2$ u. *Saccharose*, wohl aber in solchen von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, KCl u. K_2SO_4 . Beim dunkelgewöhnten Tiere wird die Luminescenz durch eine gewisse Menge Licht gehemmt, deren Betrag durchschnittlich bei 57,285 Meterkerzen pro Min. liegt. (Journ. Gen. Physiol. 7. 345—48. Gent, Univ. New Brunswick, RUTGER Univ.)

SPIEGEL.

E₁. Enzymchemie.

James B. Sumner, Vi A. Graham und Charles V. Noback, *Die Reinigung von Jackbohnenurease.* Im 30%ig. alkoh. Auszug des Jackbohnenmehles finden sich neben Urease n. Amylase Canavalin, die Concanavaline A u. B, ein Albumin, eine Albumose, eine Pentose, Hexose u. ein Chromogen. Durch Abkühlen auf -5° wird die Urease ausgefällt, nur noch vergesellschaftet mit den Globulinen, die zum Teil auch noch durch Krystallisation entfernt werden können. So kann man eine unl. Urease herstellen, die durch starke Trypsinlgg. unter Zunahme der Wrkg. gel. wird. Die Urease ist wahrscheinlich ein Eiweißkörper. (Proc. of the soc. f.

exp. biol. and med. 21. 551—52. 1924. Ithaca, CORNELL Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. 29. 295. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Ken Harada, *Über die Spaltung der Stärke durch Amylase*. II. (I. vgl. Journ. Biochemistry 3. 149; C. 1924. I. 2104.) Die Spaltung von *Amylose* durch *Malz-amylose* verläuft nach der Gleichung der monomolekularen Rk. — Die Spaltung des *Amylopektins* verläuft so, daß Vf. auf 3 verschiedene Bestandteile des *Amylopektins* schließt, welche zu 35%, 25% u. 40% vorhanden sind. Diese Bestandteile werden verschieden schnell von Amylase abgebaut u. zwar einer schneller als Amylose, ein anderer aber sehr langsam. — *Amydulin* u. *Stärkekleister* verhalten sich auch beim diastat. Abbau als Gemische von Amylose u. *Amylopektin*. — Erhitzen der Amylase auf 60° bezw. 70° schädigt das Enzym stark. — Die Amylase wirkt auf Amylose am besten auf 38°. — Die Spaltung von *Amydulin* (MERCK) wird durch geringe Mengen $Al_2(SO_4)_3$ u. Na_2HPO_4 stark gehemmt; $CaCl_2$, Na_2SO_4 u. Na -Citrat fördern in geringen Konz., hemmen aber in höheren Konz.; $NaCl$ u. KCl hemmen in 2,0-mol. Lsg. (Es ist nicht angegeben, ob hierbei in Ggw. von Puffern gearbeitet wurde.) (Journ. Biochemistry 4. 123—37. 1924. Tokyo, Kaiserl. Univ.) HESSE.

A. Smirnow, *Zur Frage der Rolle der Aschenbestandteile in den Pflanzen*. II. Mitt. *Das Einwirken von Neutralsalzen auf die Peroxydase*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 149. 63; C. 1924. II. 1210.) Die Wrkg. der Peroxydase wurde gemessen an der Menge $KMnO_4$, die zur Oxydation des *Purpurogallins* (aus *Pyrogallol* + H_2O_2 unter Einfluß des Fermentes gebildet) in saurer Lsg. verbraucht wurde; zur Best. wurde das *Purpurogallin* zunächst isoliert u. dann in H_2SO_4 gel. — Die Peroxydase des Weizensamens wirkt am besten bei $pH = 8,8$; im Gebiet, das saurer als $pH = 3,5$ ist, ist die Peroxydase wirkungslos. — Bei Unters. der Einw. von Chloriden auf Peroxydase wurde gefunden, daß die Salzwrkg. bei fast gleichbleibendem pH durch die Natur der Kationen bestimmt ist. — Erdalkalisalze fördern die Wrkg. der Peroxydase; die Größe der Wrkg. wächst mit steigendem At.-Gew. — $MgCl_2$ wirkt in größeren Konz. fördernd, in kleinen dagegen hemmend. — Ca -, Sr -, Ba -Chlorid wirken fördernd, die Wrkg. steigt mit steigendem At.-Gew. u. ist auch noch in großen Verdd. ($1/40000$ -n. u. $1/200000$ -n.), die den Salzkonz. in der lebenden Zelle ähnlich sind, stark sichtbar. Die Wrkg. der angegebenen Salze scheint auf einem Einfluß auf die Peroxydase selbst zu beruhen. Aus Verss. mit $Fe^{++} + H_2O_2$ geht hervor, daß die Salze weder auf das Substrat, noch auf das H_2O_2 wirken. — $ZnCl_2$ hemmt die Peroxydasewrkg. sehr stark. Das System $Fe^{++} + H_2O_2$ wird von $ZnCl_2$ nicht beeinflußt. — $HgCl_2$ bewirkt in Konz., in denen $ZnCl_2$ schon die Wrkg. der Peroxydase auf 30% herabsetzt, eine kaum merkliche Hemmung der Peroxydase; in großer Verd. hat $HgCl_2$ eine geringe fördernde Wrkg. — $LiCl$ wirkt bei höheren Konz. ($1/20$ -n.) aktivierend, verliert aber diese Eigenschaft in verd. Lsgg. ($1/100$ -n.) — NH_4Cl hat eine kaum merkliche Wrk. — $NaCl$, KCl , $RbCl$ hemmen die Peroxydase; die hemmende Wrkg. ist dem At.-Gew. der Kationen umgekehrt proportional. Der Einfluß der Alkalichloride ist viel geringer, als der entgegengesetzte der Erdalkalichloride. — Die aktivierende Wrkg. der Erdalkalichloride ist eine additive Eigenschaft. — $MnCl_2$ hemmt die Peroxydase; die Größe der Hemmung nimmt mit abnehmender Menge $MnCl_2$ zu. — Fe^{++} -Tartrat fördert die Wrkg. der Peroxydase; die Aktivierung ist aber geringer als die durch Erdalkalisalze bewirkte. Eisensalze können nicht als für Peroxydasen spezifische Aktivatoren angesehen werden. — Anionen wirken nur in ziemlich hohen Konz. ($1/20$ -n. u. $1/200$ -n.) auf die Peroxydase. Chloride wirken schwach hemmend (Maximum bei $1/2000$ -n. Lsg. etwa 10%); Phosphate wirken etwas stärker aktivierend als Nitrate, beide wirken stärker als Sulfate. Alle Verss. wurden bei gleichen pH vorgenommen. — Vf. schließt, daß die als Aschenbestandteile der Peroxydase

geltenden Elemente eine Aktivierung des Enzyms bewirken. (Biochem. Ztschr. 155. 1—34. Moskau, Landwirtschaft. Akad.) HESSE.

Ross Aiken Gortner, *Beobachtungen über den Mechanismus der Tyrosin-Tyrosinasereaktion*. Die von RAPER u. WORMALL (Biochemical Journ. 17. 454; C. 1923. III. 1623) für die Wrkg. der Kartoffeltyrosinase gegebene Deutung gilt nicht für die vom Vf. in *Tenebrio molitor* gefundene. Diese ist unl. u. kann so in jedem Stadium der Rk. entfernt werden. Nach Stehen von Tyrosin mit diesem Ferment bis zu Dunkelrosafärbung geht nur unfiltrierte, also fermenthaltige Lsg. im Dunkeln bei Zutritt von O₂ über Violett in Dunkel über u. setzt Melanin ab, filtrierte nicht. Für die erste Rotfärbung ist die OH-Gruppe maßgebend (sie tritt auch mit *Tyrosol* auf), für die B. von Melanin die NH₂-Gruppe (mit *Tyrosol* nicht). (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 543—45. 1924. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 29. 292. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

John H. Northrop, *Die Kinetik der Zersetzung von Peroxyd durch Katalase*. Ergebnisse von MORGULIS (Journ. Biol. Chem. 47. 341 [1921]) zeigten teilweise Verhältnisse ähnlich denen, die Vf. (Journ. Gen. Physiol. 6. 439; C. 1924. II. 698) bei Unterss. über die Kinetik der Trypsinwrkg. gefunden hat. Die Verss. von MORGULIS werden ausführlich wiedergegeben u. neu berechnet. Es ergibt sich, daß die bei Zers. von H₂O₂ durch Leberkatalase bei 20° in Ggw. eines relativ hohen Peroxydüberschusses erhaltenen sich durch folgenden Mechanismus quantitativ erklären lassen: 1. Die Geschwindigkeit der B. von O₂ ist unabhängig von der Konz. an H₂O₂, falls diese größer als 0,10 M. ist. — 2. Die Geschwindigkeit der Zers. von H₂O₂ ist jederzeit der jeweiligen Konz. an Katalase proportional. — 3. Während der Rk. erleidet die Katalase spontan monomolekulare Zers., unabhängig von ihrer Konz. u. umgekehrt proportional der ursprünglichen Konz. an H₂O₂ bis zu 0,4 M. aufwärts, bei sehr hohen Konz. schneller. — 4. Die danach sich ergebende Gleichung $K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$, in der x der in der Zeit t ent-

bundene O₂, A die Gesamtmenge des entbundenen O₂ u. K die Inaktivierungskonstante des Enzyms ist, paßt sich den Versuchsergebnissen genau an. (Journ. Gen. Physiol. 7. 373—87. ROCKEFELLER-Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

H. Vollmer, W. Schmidt und J. Serebrijski, *Über die Hemmung der Serum- und Organlipase durch Jod*. Die stalagmometr. gemessene Tributyrinhydrolyse durch Lipase wird durch Zusatz von alkoh. Jodtinktur gehemmt. Bei kleinen Konz. an J ist die Hemmung verhältnismäßig am größten. Faßt man die Jodwrkg. als eine Adsorptionswrkg. auf, so ist also bei kleinen Konz. die Lipaseadsorption an J verhältnismäßig größer als bei hohen Jodkonz. Dieser Vorgang entspricht den Adsorptionsgesetzen. — Die gleiche Wrkg. haben J-KJ-Lsgg.; es wird gezeigt, daß KJ oder A. ohne nennenswerten Einfluß sind. — Ein Unterschied in der Hemmungswirkung war zwischen Blut-, Niere-, Leber-, Milz-, Lunge- u. Pankreaslipase nicht zu beobachten. Man muß bei dem Vergleich der verschiedenen Organe aber die verschiedene Konz. des Fermentes in den Organen berücksichtigen. (Biochem. Ztschr. 154. 476—82. 1924. Berlin, Kaiserin AUGUSTA VIKTORIA-Haus.) HESSE.

Shuzo Kimura, *Beiträge zur Kenntnis der Serumprotease*. III. *Über die Abbauprodukte durch Serumprotease*. Vf. folgert aus seinen Versuchsergebnissen, daß in enteweißten Verdauungsgemischen bei Anwendung von Serumprotease auf Casein oder Kuhmilch der Gesamt-N (besonders Monoaminosäure- u. Albumosen-N) viel größer ist als mit anderen Fermenten u. auch der P-Gehalt der eiweißfreien Verdauungsprodd. bedeutend vermehrt ist. (Tōhoku Journ. of exp. med. 4. 671—75. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 444. 1924. Ref. KOMM.) SPIEGEL.

Werner Gottstein, *Fermentwirkung im Säuglingsmagen*. Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. 4. 269—72. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

G. Klein, *Zwischenprodukte im Stoffwechsel der höheren Pflanze*. Vf. u. seinen Mitarbeitern Kisser, Pirschle u. Werner ist es gelungen, bei den 3 Fundamentalprozessen der grünen Pflanze, der CO₂-Assimilation, der Atmung u. der N₂-Assimilation, zum ersten Mal die Zwischenprodd. in eindeutiger Weise zu fassen. Bei der CO₂-Assimilation wurde mit Hilfe der Neubergschen Methode, die Zwischenprodd. im Organismus anzureichern, *Formaldehyd* durch das Narkoticum *Dimedon* abgefangen u. es gelang, bei voller Intensität der Assimilation relativ geringe Mengen des Formaldimedonprod. zu fassen, u. zwar betragen die gefundenen Mengen $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ der theoret. berechneten. Aus 10 g *Elodea* als Assimilationsmaterial wurden 0,1—3 g Formaldimedon erhalten, das mit mkr. Schmelzpunktsapp. charakterisiert werden konnte. Gleichzeitig wurde gezeigt, daß die intakte Pflanze im Dunkeln u. bei Belichtung im CO₂-freien Raum kein CH₂O abspaltet. — Als Versuchsmaterial für die Unters. der Atmung der Pflanzen kamen nur Knospen, Blüten u. Keimlingsgewebe in Betracht. Diese Organe liefern intakt wie im sterilen Autolysat *Acetaldehyd* als Zwischenprod. bei der Atmung u. zwar in ebenso großer Ausbeute wie von NEUBERG am tier. Gewebe gefunden wurde. Schon bei Abbaupröb. von Stärke durch Insulin wurde Acetaldehyd gefunden. Ferner konnte festgestellt werden, daß sowohl tier. wie pflanzliches Insulin verschiedener Herkunft die Atmung u. damit die B. von Acetaldehyd um das Zwei- bis Dreifache steigert. Bohnenkeimlinge, aus denen ein Insulinpräparat hergestellt werden kann, liefern auch ohne Insulinzugabe doppelstoviel Acetaldehyd wie andere Keimlinge. — Die N₂-Assimilation wurde in der Wurzel der Pflanze untersucht unter Ausschluß von Bakterien u. Pilzen. Auch hier wurde eine Anreicherung versucht, entweder indem die Pflanzen anfangs im Nitrathunger gehalten wurden, wobei dann die Umsetzungsgeschwindigkeit der nachher zugeführten Nitrate stark gesteigert wurde, oder die Pflanze wurde mit N-Verbb. gesätt., so daß die Umsetzung verlangsamt u. die Zwischenprodd. angereichert wurden. In allen Fällen wurde NO₂ u. NH₃ nur in der Kulturfl. nicht in der Wurzel nachgewiesen. Bei Kultur ohne Zucker tritt im Licht hauptsächlich NO₂ auf, im Dunkeln weniger, NH₃ tritt im Dunkeln nur sehr wenig auf. Bei Zuckerdarreichung wird viel NH₃ u. nur anfangs auch noch wenig NO₂ gefunden. Bei gleichzeitiger Abfangung eines Teils des bei der Atmung entstehenden Acetaldehyds wird das unverbrauchte NH₃ auf das Doppelte angereichert. (Naturwissenschaften 13. 21—24.)

JOSEPHY.

Wilhelm Sigmund, *Über die Einwirkung von Stoffwechselendprodukten auf die Pflanzen*. IV. Mitteilung. *Einwirkung N-freier pflanzlicher Stoffwechselendprodukte auf die Keimung von Samen: Harze, Farbstoffe*. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 146. 389; C. 1924. II. 349.) Die Versuchsanordnung war die der früheren Mitteilungen. — Harze: *Benzoë* ist in größerer Menge schädlich, in geringerer weniger nachteilig. *Canadabalsam*, *Terpentine* u. *Copaivabalsam* wirken bei Zusatz zum Keimbett stark schädlich, als Dämpfe sind sie minder nachteilig. — *Guajakharz* ist verhältnismäßig wenig schädlich. — Größere Mengen von *Gummigutt* schädigen die Keimung, geringere Mengen benachteiligen nur die B. der Wurzeln. — *Mastix* ist nur in größeren Mengen schädlich. — *Myrrhe* schädigt auch in kleinen Mengen noch. — *Perubalsam* verhindert im Keimbett jede Keimung; seine Dämpfe sind von geringem Einfluß. — *Storax* schädigt auch in geringen Mengen stark. — *Tolubalsam* wirkt tödlich auf fast alle Keimlinge. — *Weihrauch* ist nur in größerer Menge nachteilig. — Farbstoffe. *Alkanna* wurzelspäne schädigen nur in großer Menge, *Alkanna*extrakt wirkt schon in kleiner Menge stark toxisch. — *Blauholz* ist in jeder Form schädlicher als *Alkanna*. — *Curcuma* u. *Gelbbeeren* schädigen in geringer Konz. die Keimung u. die B. von Wurzeln. — *Gelbholz* schädigt sehr stark. — *Indigotin* ist nahezu ohne Nachteil. — *Krappwurzel* schädigt nur in großen Mengen.

— Unreines käufliches *Lackmus* schädigt stark, während gereinigte Präparate in derselben Konz. eine geringe Giftwrkg. haben. — *Orseille*, *Quercitron* haben nur geringe Wrkg. — *Rotholz*, *Saffor*, *rotes Sandelholz* schädigen stark. — *Waid* u. *Wau* schädigen wenig. — Bei fast allen Farbstoffen wurde besonders die Entw. der Wurzeln benachteiligt. (Biochem. Ztschr. 154. 399—422. 1924. Prag, Deutsche techn. Hochsch.) HESSE.

Hermann Ullrich, *Die Rolle der Chloroplasten bei der Eiweißbildung in den grünen Pflanzen*. Aus Beobachtungen bei eingehend geschilderten Verss. wird auf einen erheblichen Anteil der Chloroplasten an der B. von Eiweiß in den grünen Pflanzen geschlossen. (Ztschr. f. Botanik 16. 513—62. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 229—30. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

A. Richter, *Das farbige Licht und die Assimilation*. II. (I. vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1912. 727; C. 1912. II. 619.) Nach der l. c. beschriebenen Methode wurde die CO₂-Assimilation verschieden gefärbter Algen im Lichte verschiedener Farbe untersucht; die Verss. wurden in Roscoff (Bretagne) ausgeführt. Wie seinerzeit die Beobachtungen in Neapel, ergaben diese Verss., daß die Lichtstärke u. nicht Farbton der maßgebende Faktor ist; der Unterschied zwischen den schatten- bzw. lichtliebenden Algen ist wichtiger, als der zwischen roten, braunen u. grünen Arten. Die Assimilation von *Chondrus crispus* ist bei grünen u. roten Exemplaren dieselbe. Nur bei wenigen roten Algen deutet die Farbempfindlichkeit der Assimilation auf eine chem. Rolle des Phykoerythrins. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg. [6] 1914. 935—50.) BIKERMAN.

A. Richter, *Der Mechanismus der Photosynthese*. I. Grüne Blätter von *Plectogyne* (*Aspidistra*) u. von *Bambusa verticillata* wurden der Einw. des Bogenlichtes ausgesetzt: 1. ununterbrochen, im Abstände x (20—60 cm); 2. indem zwischen der Bogenlampe u. dem Blatt eine gelochte Scheibe rotierte, die die Belichtungsdauer auf $1/n$ -tel reduzierte; Abstand = x ; 3. ununterbrochen, im Abstände $x \cdot \sqrt{n}$. Die in der 2. u. der 3. Versuchsreihe vom Blatt empfangene Energie war also die nämliche. Die Menge der verbrauchten CO₂ war in der 3. Reihe kaum größer, als die in der 2.; in diesen beiden Fällen überstieg sie ganz beträchtlich (bis um 300%) das $1/n$ -te Teil der in der 1. Reihe verbrauchten CO₂-Menge. Eine zu starke ununterbrochene Belichtung setzt somit die Ausbeute herab; als Ursachen dieser Hemmung nennt Vf. die Überhitzung, die Anhäufung der Assimilationsprodd. u. die Verarmung an CO₂. Die Nachwirkung spielt keine Rolle. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1914. 857—74.) BIKERMAN.

A. Richter und **E. Kollegorskaja**, *Der Mechanismus der Photosynthese*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Ein CO₂-Strom wird durch einen Glasbehälter mit einem grünen Blatt u. darauf durch ein Glasröhrchen mit Leuchtbakterien durchgeleitet. Man wartet das Erlöschen der (aeroben) Bakterien ab, schaltet eine das Blatt beleuchtende Lampe ein u. notiert die Zeit des Aufleuchtens der Bakterien, das somit als Reagens auf O₂ dient. Indem man zwischen die Lampe u. das Blatt Papierschirme einsetzt, kann man die Lichtstärke verändern. Es wurden Blätter der schattenliebenden *Aspidistra elatior* u. der lichtliebenden *Bambusa verticillata* verglichen. Es ergab sich: 1. Die Zeit des Aufleuchtens ist im wesentlichen durch die Geschwindigkeit des Gasstromes bedingt, so daß man annehmen muß, daß die Zeit der Entstehung des ersten O₂ am Blatt von der Lichtstärke unabhängig ist. 2. Bei zu geringen Lichtstärken leuchten die Bakterien überhaupt nicht auf. 3. Der Schwellenwert der Lichtintensität ist für *Aspidistra* u. *Bambusa* annähernd gleich (ca. 20 Meterkerzen). 4. Dieser Schwellenwert ist beträchtlich geringer für Blätter, die mit besonderen Einrichtungen zum Lichtauffangen versehen sind, wie *Viola odorata*, *Begonia imperialis*, *Fittonia Verschafeltii*, *Anthurium Waroquanum*,

Brassica Robertiana, *Fittonia gigantea*. (Bull. Acad. St. Péterbourg [6] 1915. 457 bis 467.)
BIKERMAN.

L. Panisset, J. Verge und V. Carneiro, *Vergleich der Wirkung von destilliertem Wasser und physiologischem Serum auf die Lebensfähigkeit einiger Mikroben*. Entgegen der bisher geltenden Meinung fand Vf. bei einigen Mikroben längere Lebensfähigkeit in dest. W. als in 0,8%ig. NaCl-Lsg. unter sonst gleichen Bedingungen. (Ann. Inst. Pasteur 39. 80—85. Alfort, Ecole vétérin.) SPIEGEL.

R. Sazerac und R. Vaurs, *Über die Rolle der Phagozytose bei der Wirkung von Wismut auf Trypanosomen und Spirochäten*. Intraperitoneal injiziertes gefälltes Bi wird von den Phagozyten aufgenommen u. transportiert. Die Wrkg. gegen Naganainfektion u. Spontanspirochätose des Kaninchens ist bei dieser Behandlung ebensogut wie bei Injektion in die Gewebe. (Ann. Inst. Pasteur 39. 86 bis 100.) SPIEGEL.

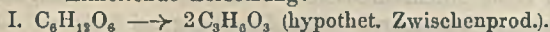
Alexander von Lingelsheim, *Über Zoogloen des Bacterium xylinum A. J. Brown*. Beschreibung einiger vom Vf. untersuchten Zoogloen des Bact. xylinum, sowie Hinweis auf einige in der Literatur beschriebener Zoogloen. Die sogenannten „Leichenfinger“ erweisen sich als Zoogloen. — Vf. bespricht dann Verss. zur Verwendung der typ. Hautdecken des Bact. xylinum als Kunstleder u. für gasdichte Ballonstoffe. (Dtsch. Essigind. 29. 12—13. 19—20. Breslau.) HESSE.

R. C. Robertson, *Accessorische Nährstoffe (Vitaminen) beim Bakterienwachstum*. VIII. *Beziehung der von Colibacillen gebildeten Stoffe zum Hefewachstum*. (VII. vgl. ROBERTSON u. DAVIS, Journ. of infect. dis. 32. 153; C. 1924. II. 2174.) In vitaminfreiem synthet. Nährboden aus Asparagin (3,4 g), CaCl₂ (0,1 g), Dextrose (20 g), MgSO₄ (0,2 g), K₂HPO₄ (1 g), NaCl (5 g) in 1000 cem dest. W. wuchs B. coli kontinuierlich, Hefe nicht, diese aber auch nach Zusatz von wss. Auszug aus Hefeaufautlysat oder Karotten. Ebenso gut ergänzend wie diese Auszüge wirkte das Filtrat jenes Nährbodens, in dem Colibakterien noch in 68. Generation gewachsen waren. B. coli vermag also Ergänzungsstoffe zu bilden. (Journ. of infect. dis. 34. 395—99. 1924. Chicago, Univ. of Illinois coll. of med.; Ber. ges. Physiol. 29. 297. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

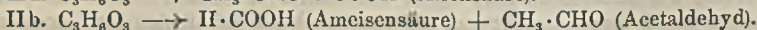
Th. Bokorny, *Einiges über Hefenfett*. (Vgl. S. 977.) Vf. beschreibt einige Verss., in dem es ihm nicht gelang, beim Züchten von Hefe einen erheblichen Prozentsatz an Fett in den Hefezellen zu erzielen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 65. 140—41.) HESSE.

A. J. Kluyver und H. J. L. Donker, *Die Einheit im Chemismus des fermentativen Zuckerdissimilationsprozesses der Mikroben*. Im Anschlusse an die Neubergschen Ansichten u. Befunde stellen Vff. folgendes Schema für die B. der verschiedenen Prodd. bei der Zers. von Zucker durch Mikroben auf einheitlicher Grundlage auf:

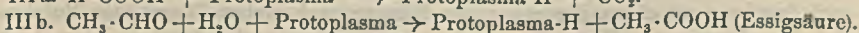
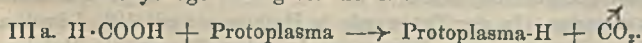
Einleitende Zersetzung:



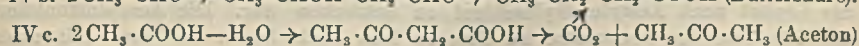
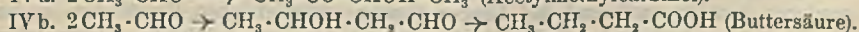
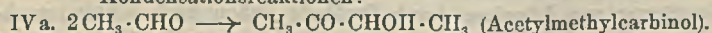
Umlagerungen des hypothetischen Zwischenproduktes:



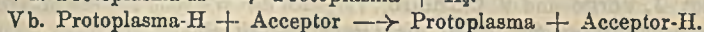
Dehydrogenierungsreaktionen:



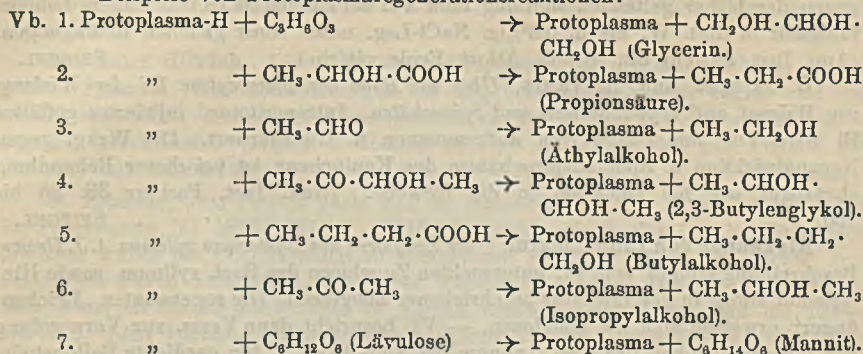
Kondensationsreaktionen:



Protoplasmaregenerationsreaktionen:



Beispiele von Protoplasmaregenerationsreaktionen:



Die Übereinstimmungen u. Verschiedenheiten einzelner Mikrobenarten bzgl. der in obigem Schema enthaltenen Rkk. werden tabellar. zusammengestellt u. besprochen. Dabei spricht sich auch die Verwandtschaft der Arten untereinander aus. Unter diesen werden so 7 Gruppen gebildet. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 895—914. Delft.) SPIEGEL.

A. J. Kluyver und H. J. L. Donker, *Die Bildung von Acetylmethylcarbinol und 2,3-Butylenglykol durch die fermentative Zerlegung von Zuckern durch Alkoholhefen und echte Milchsäurebakterien*. Durch NEUBERG u. REINFURTH (Biochem. Ztschr. **143**. 553; C. 1924. I. 1396) ist festgestellt, daß Acetaldehyd, der zu einer mit Bier- oder Preßhefe gärenden Zuckerlsg. gefügt wird, in Acetylmethylcarbinol übergeht. Wenn dieser Vorgang gewöhnlich bei der alkoh. Gärung nicht eintritt, muß dies durch schnelle anderweitige Umsetzung des hier intermediär gebildeten Acetaldehyds bedingt sein, u. aus dem von Vff. (vgl. vorst. Ref.) aufgestellten Schema geht hervor, daß es die Protoplasma-H-Verb. ist, die sich seiner bemächtigt. Dann sollte ein Eingriff in den Stoffwechsel, der das wenigstens teilweise Eintreten einer anderen Protoplasmaregenerationsrk. zur Folge hat, in erster Linie eine Zunahme des Acetaldehyds, demgemäß auch die B. von Acetylmethylcarbinol u. seinem Reduktionsprod. 2,3-Butylenglykol erwarten lassen. Dies erwies sich in der Tat als zutreffend bei Vergärung von 10%ig. Glucoselsg., mit 1/10% Methyleneblau u. einigen % S versetzt, mittels 10% Preßhefe unter Luftabschluß bei 30°. Es ist danach wahrscheinlich, daß das Ausbleiben der B. jener beiden Prodd. bei n. Vergärung von Glucose durch echte Milchsäurebacillen ebenfalls nur der mangelnden Gelegenheit zur B. des Carbinols zuzuschreiben ist. Es gelang bei 2 Arten, *Lactobacillus fermentum* BEIJERINCK u. *Betabacterium breve* ORLA-JENSEN, diese B. in der gleichen Weise wie bei Hefe zu erzwingen. Da nach dem Schema der Vff. Lävulose für Bakterien dieser Gruppe nicht nur ein vorzüglicher Dissimilationsstoff, sondern überdies als H-Acceptor geeignet ist, ließ sich mit ihr die B. der fraglichen Stoffe ohne weiteren Zusatz erwarten. In der Tat wurde in Hefewasser mit 10% Lävulose nach Impfung mit einem der genannten Stämme nach einigen Tagen das Butylenglykol nachgewiesen. Dieses konnte dann auch neben noch unverbrauchtem Acetaldehyd bei Vergärung von Lävulose durch Preßhefe (schon nach 3 Stdn.) nachgewiesen werden, während bei Glucosegärung unter gleichen Umständen weder das Glykol noch Acetylmethylcarbinol zu entdecken war. Die Acceptorfunktion der Lävulose im Gegensatz zu Glucose kam noch besser in Verss. mit nach

LEBEDEW aus der Hefe hergestelltem Macerationssaft zur Geltung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 915—19. Delft.) SPIEGEL.

P. Boysen Jensen, *Studien über die Kinetik der Zymasegärung*. Untersucht wurde der Einfluß von Zymase, Co-Enzym, Phosphat, Zucker, Zymosephosphat u. CH_3CHO auf die Gärung bei konstanter Temp. u. konstantem pH . — Die Zeit von Beginn des Vers. bis zur Erreichung des Maximums der CO_2 -Entw. (also einschließlich Induktionszeit) nennt der Vf. „Aktivierungszeit“. Die Kurve $\text{mg CO}_2/\text{Zeit}$ hat für die Aktivierungszeit die Form der Kurven autokatalyt. Rkk. Diese Form der Kurven ist nach MEYERHOF (Ztschr. f. physiol. Ch. **102**. 185; C. **1918**. II. 838) durch den anfänglichen Mangel an Hexosephosphat bedingt. Dies kann Vf. bestätigen: die Aktivierungszeit wird (wie die Induktionszeit) durch Zugabe von Hexosephosphat wesentlich verkürzt. Hexosephosphat ist auch für die Bindung des Phosphates an den Zucker notwendig: in Lsgg., in denen alles Hexosephosphat bei längerem Stehen des Macerationssaftes vergoren ist, findet erst dann wieder eine Gärung statt, wenn gleichzeitig mit dem Zucker auch Hexosephosphat zugesetzt wird. — Die auch bei Ggw. von Hexosephosphat noch ziemlich lange Aktivierungszeit läßt sich durch Zugabe von CH_3CHO oder Methylenblau als Wasserstoffacceptoren noch weiter verkürzen. Die Aktivierungszeit wird dabei von 3 Stdn. auf 140 Min. (durch Hexosephosphat allein) bzw. auf 60 Min. (durch Hexosephosphat + CH_3CHO) verkürzt. Hexosephosphat u. CH_3CHO können sich gegenseitig nicht ersetzen, man kann also auch nicht durch Vermehrung des Hexosephosphates die stärkere Verkürzung der Aktivierungszeit erreichen. Bei der aus dem Macerationssaft ausgefüllten Zymase, die also weder Hexosephosphat noch H_2 -Acceptoren enthält, findet man stets eine sehr lange Aktivierungszeit, die durch Zugabe der genannten Stoffe verkürzt wird. — Es wurde unter Konstanthaltung aller übrigen Faktoren nacheinander die Wrkg. der einzelnen am Anfang genannten Gärungsfaktoren untersucht. Die gewählten Mengen waren so groß, daß die Aktivierungszeit möglichst kurz war. Es wurde gefunden, daß die Gärgeschwindigkeit wahrscheinlich immer der Zymasekonz. proportional ist. Für alle übrigen Gärungskomponenten gilt wahrscheinlich folgendes Gesetz: Bei kleinen Konz. steigt die Gärgeschwindigkeit ungefähr proportional der Konz.; die Gärgeschwindigkeit ist bei höheren Konz. der betreffenden Gärungskomponenten unabhängig von der Konz. Die Kurve Konz. (als Abszisse) / Gärgeschwindigkeit (als Ordinate) steigt anfänglich gerade, biegt dann um u. verläuft am Schluß ungefähr parallel zur Abszisse. — Die Gärgeschwindigkeit ist also durch die Zymasekonz. u. die Konz. einer der anderen Gärungskomponenten bestimmt, u. zwar durch diejenige, die in der verhältnismäßig kleinsten Menge vorhanden ist (der „begrenzende Faktor“); in gewissen Fällen scheinen auch mehrere der Gärungskomponenten als begrenzende Faktoren wirken zu können. (Biochem. Ztschr. **154**. 235—62. 1924. Kopenhagen, Univ.) HESSE.

C. Neuberg und A. Gottschalk, *Erfahrungen über die Vergärung des Dioxyacetons*. (Vgl. S. 1217.) Während FISCHER u. TAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1502; C. **1924**. II. 2242) bei einer Hefe eine weitgehende Vergärung von Dioxyaceton fanden, haben Vf. bei einer großen Anzahl von Hefen nie eine Vergärung von Dioxyaceton beobachtet, die den gleichzeitig mit Zucker angestellten Gärungen auch nur annähernd entsprach. — Die Gärung von Hexosen wird durch die Triose nicht beeinflusst. — *Mucor stolonifer*, der selbst auf Fructose- oder Brenztraubensäurelsgg. gut gedeiht, wächst unter den gleichen Bedingungen auf Dioxyaceton nur spurenhaf. Auch dies ist ein Beweis für die biolog. Ungleichwertigkeit von Dioxyaceton u. Hexosen. (Biochem. Ztschr. **154**. 487—91. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Ther. u. Biochemie.) HESSE.

E₃. Tierphysiologie.

Robert Mc Carrison, *Pathogenese von Mangelkrankungen. XIII. Einfluß von Hitze, Kälte, Serum und Sonnenlicht auf die Wirkung von Epinephrin- und Adrenalinhydrochlorid.* (XII. vgl. Indian Journ. of med. res. 10. 861; C. 1925. I. 112.) Die Beeinflussung der Adrenalinempfindlichkeit durch Änderung der Temp. ist wahrscheinlich nur der Ausdruck einer Abhängigkeit von der Intensität oxydativer Stoffwechselforgänge. Hemmung durch Serum beruht auf Zerstörung des Adrenalins durch die alkal. Rk. 2-std. Einw. der Tropensonne auf adrenalinhaltiges Serum vermindert dessen Wrkg. nicht merklich. Auch im Körper ist die sympathicus-sensibilisierende Wrkg. des Epinephrins in Abhängigkeit von den oxydativen Prozessen u. der Gewebsrk. anzunehmen, denen die Nebennieren vermutlich den Grad der Adrenalinabgabe anpassen. (Indian Journ. of med. res. 10. 900—907. 1923. Coonoor, PASTEUR Inst. of Southern India; Ber. ges. Physiol. 29. 240. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

H. Fischer, *Untersuchungen über Reststickstoffgehalt des Blutes und seine Beziehung zur Urämie.* Bei n. u. an nicht uräm. Nephritiden leidenden Personen wurden Werte bis 100 mg in 100 ccm Gesamtblut, bis 120 mg in 100 ccm Serum u. bis 100 mg in 100 ccm Plasma gefunden. Höhere Werte bezeichnen fast stets klin. sichere Urämiefälle. Doch fanden sich Werte innerhalb der n. Grenzen auch bei tödlich verlaufenden, klin. sicheren Urämiefällen, die Best. des Rest-N leistet also für die Diagnose der Urämie keine eindeutige Hilfe. Seine Verteilung auf Blutkörperchen, Serum u. Plasma ist bei n. wie bei pathol. Fällen durchaus unregelmäßig. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 146. 233—45. Stuttgart, Katharinenhospital.) SP.

Irene Koechig, *Der Calciumgehalt des Blutes unter pathologischen Bedingungen.* Leichtere Verringerungen des n. Gehaltes (9,5—11 mg/%) wurden gefunden bei Nephritis, Colitis, Pellagra, Gelbsucht, Osteomalacie u. Tetanie. Der Minderbefund bei Gelbsucht erklärt sich durch Fällung von Gallenfarbstoff-Ca bei der Eiweiß-fällung. Bei Carcinomen beobachtete Verringerungen beziehen sich offenbar auf solche Fälle mit Ikterus. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 679—85. 1924. St. Louis, WASHINGTON Univ. med. school; Ber. ges. Physiol. 29. 257. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

Friedr. Valentin, *Über den Milchsäuregehalt des Blutes.* Eingehende Unterss. an Menschen u. Kaninchen in physiolog. u. patholog. Fällen. Im n. Menschenblut weist der Milchsäurewert keine großen Schwankungen auf. Der Mittelwert beträgt 11,06 mg/%. Im Kaninchenblut waren große Schwankungen zu beobachten, sowohl bei verschiedenen als auch bei denselben Tieren. Der Gehalt an Milchsäure schwankte zwischen 75—128 mg/%. Die ausschließliche Kohlenhydratfütterung der Tiere u. die damit verbundenen Gärungsprozesse im Darm üben einen Einfluß auf die Milchsäurekonz. aus. Bei akt. kontrahierter Armmuskulatur an 2 Menschen wurde eine Erhöhung von 40 bezw. 36% der Milchsäure im Blute gegenüber den Befunden bei schlaffer Armmuskulatur gefunden. Im spast. kontrahierten Arm fand sich bei 3 Personen eine durchschnittlich 63%ig. Erhöhung gegenüber dem gesunden Arm. Epileptiker zeigten keine Erhöhung des Milchsäuregehaltes im Blute, wohl aber war solcher fast stets bei mit Dyspnoe einhergehenden patholog. Zuständen nachweisbar. In Fällen von Arteriosklerose konnte Vf. keine Erhöhung der Milchsäurewerte im Blute beobachten, fast stets aber bei Carcinomen. Verss. an n. Menschen unter Wrkg. von Insulin ließen keinen definitiven Schluß auf den Milchsäuregehalt zu, beim Diabetiker blieb letzterer trotz der ausgesprochenen Wrkg. des Insulins auf den Blutzucker unverändert. (Münch. med. Wechr. 72. 86—90. München, Schwabing.) FRANK.

A. V. Hill, *Ein Vortrag über die Funktion des Hämoglobins im Körper.* Zusammenstellung der herrschenden Ansichten über Hämoglobin u. seine physiol. Be-

deutung. (Lancet 206. 994—98. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 255—56. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

G. L. King und F. H. Scott, *Die Verteilung des dem Blute zugesetzten Wassers zwischen Körperchen und Serum*. Defibriniertem Ochsenblut in Mengen, die noch kein sichtbares Lackfarbigwerden bedingen, zugesetztes dest. W. wird fast vollständig von den Erythrocyten aufgenommen, stets in höherem Grade, als nach den osmot. Verhältnissen zu erwarten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 545—46. 1924. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 29. 256. Ref. BIEHLER.) SPIEGEL.

Sebastiano Zisa, *Die Immunität gegen pflanzliche Giftstoffe, studiert am Beispiel des Pyrodins*. Durch chron. Verabfolgung des Pyrodins (*Acetylphenylhydrazins*, also keines pflanzlichen Giftstoffes) in kleinen, allmählich steigenden Dosen gelingt es, Kaninchen u. Hunde an dieses Blutgift zu gewöhnen. Es handelt sich dabei um Resistentwerden der Blutzellen, nicht um B. von Antikörpern. Das Serum der vorbehandelten Tiere schützt n. Blutkörperchen weder in vitro noch in vivo vor der Wrkg. des Pyrodins, verstärkt sogar seine Wrkg. auf n. Tiere. (Arch. di patol. e clin. med. 3. 290—304. 1924. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 314—15. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Walter Goldstein, *Schwere Nierenschädigung und Urämie nach Anwendung von „Chloramin-Heyden“*. Bericht über schwere Nierenschädigung u. Urämie bei Anwendung einer bisher als unschädlich geltenden 0,05%ig. Chloraminlg. auf eine nur handgroße Resorptionsfläche. Vf. nimmt eine temporäre Halogenüberempfindlichkeit unbekannter Ursache an. (Dtsch. med. Wchscr. 51. 153. Berlin-Lichtenberg, Städt. Krankenh.) FRANK.

Hattie L. Heft, Max Kahn und William J. Gies, *Untersuchungen über das physiologische Verhalten von Glycerintrimargarat [Intarvin]. I. Versuche über die Wirkung des Intarvins bei mehreren Generationen von weißen Ratten als Zusatz zu ausgeglichenem natürlichem Futter*. In bisher 4 Generationen war unter besagten Umständen kein Unterschied zwischen Intarvin u. natürlichem Fett festzustellen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 479—80. 1924. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 242. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

E. M. Benedict, W. S. Ladd, M. L. Strauss und Randolph West, *Der Nährwert des Intarvins*. (Vgl. vorst. Ref.). Bei Diabetikern u. Normalen zeigte sich, daß Intarvin Eiweiß spart, die Ketonkörperausscheidung herabsetzt u. den respirator. Quotienten erniedrigt. Es wird zu 92—98% resorbiert. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 485—87. 1924. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 242. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

S. Lauter und M. Jenke, *Über die biologische Wertigkeit von Fleisch, Kartoffeln und Weizenmehl*. Der Begriff der „biolog. Wertigkeit“ ist relativ. Der Wert eines Nahrungsmittels ist nicht nur von seinem Gehalt an hochwertigen Aminosäuren abhängig, sondern auch von der momentanen Eiweißavidität des Körpers. Deshalb gibt die Prüfung der biolog. Wertigkeit nur dann gut vergleichbare Ergebnisse, wenn bei den Versuchspersonen ungefähr der gleiche Eiweißzustand des Körpers hergestellt wird. Vff. wählten als Ausgangspunkt ihrer Unterss. das sogenannte N-Minimum wegen der Konstanz der N-Ausscheidung. So ergab sich, daß die in den verschiedenen Formen zur Erreichung des niedersten Gleichgewichts nötige N-Menge bei Fleisch 115 bzw. 120%, bei Kartoffel 120 bzw. 135%, bei Weizenmehl 160 bzw. 175% der minimalen N-Ausscheidung betrug. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 146. 173—86. München, Univ.) SPIEGEL.

Kanzaburo Hizume, *Über Fermentuntersuchungen bei Ernährungsstörungen im Kindesalter*. (Jahrb. f. Kinderheilk. 106. 227—44. 1924. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.; Ber. ges. Physiol. 29. 295. Ref. BLOCH.) SPIEGEL.

Harry E. Dubin und Casimir Funk, *Untersuchungen über die Chemie des Dorschlebertrans*. II. Ein Lebertrankonzentrat mit antirachitischen und antiophthalmischen Eigenschaften. (I. vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 139; C. 1924. II. 1108.) Durch ein besonderes Verf., dessen Natur nicht angegeben ist, läßt sich aus Lebertran eine Fraktion gewinnen, die den gesamten Vitamingehalt, sowohl antirachit. als auch antixerophthalm., enthält. Das Prod. ist frei von P u. N, enthält S u. gibt die H_2SO_4 -Rk. des Lebertrans. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 458—60. 1924. New York, Lab. von H. A. METZ; Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 239—40. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Alfred F. Hess und Mildred Weinstock, *Weitere Versuche über die antirachitische Wirkung des Eidotters*. (Vgl. HESS, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 369; C. 1924. I. 1559.) Zum Schutze von Ratten bei P-armer Kost vor Auftreten von Rachitis genügen 0,05 cem Eidotter täglich, bei Ca-armer Kost ist die Wrkg. weniger günstig. Subcutan wirken erst 0,15 cem. Das Unverseifbare des Dotters wirkt entsprechend dem Ausgangsmaterial, doch ist die Wirksamkeit möglicherweise nicht auf diese Fraktion beschränkt. Durch 20 Min. langes Kochen des Eies leidet die antirachit. Wrkg. des Dotters nicht merklich, wohl aber durch Trocknen u. Aufbewahrung in trockenem Zustande. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 441—42. 1924. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 240. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Franz Zernik, *Die angebliche Zerstörung der Vitamine in Lebertranemulsionen*. Nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft sind im Lebertran zwei Lipovitamine enthalten, nämlich Vitamin A u. Vitamin E. Das antixerophthalm. Vitamin A wirkt im wesentlichen fördernd auf das Wachstum u. ist gegen Hitze u. Alkali beständig, aber gegen Oxydation empfindlich. Das antirachit. Vitamin E wirkt heilend u. schützend bei Rhachitis u. ist sehr widerstandsfähig gegen äußere Einflüsse. Weder aus der Literatur noch aus der Praxis ergeben sich irgendwelche Anhaltspunkte oder Beweise dafür, daß die Wirksamkeit dieser Vitamine in Lebertranemulsionen zerstört werde. (Pharm. Ztg. 70. 156.) DIETZE.

Harry J. Deuel jr. und Robert Weiss, *Der Grundumsatz bei Mangel an Vitamin B*. Vitamin B hat keinen Einfluß auf die Wärmeproduktion. Die Abnahme bei B-freier Fütterung entspricht nur der Körpergewichtsabnahme infolge verminderter Nahrungsaufnahme. Umsatzsteigerung auf der Höhe der Polyneuritis ist durch den gesteigerten Tonus der Muskulatur zu erklären. Mit dem Hungerzustande hat der hohe N-Umsatz in diesem Stadium nichts zu tun. Es scheinen aber Zusammenhänge zwischen dem Grade des Vitaminhungers u. dem Grund-N-Umsatz zu bestehen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 456—58. New York, CORNELL-Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. 29. 238. Ref. WIELAND.) SP.

Siegfried Gräff, *Zur Avitaminose der Taube*. Auf Grund der Best. der [H] im Gewebe u. der Nadirk. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Bei ausschließlich mit geschältem Reis gefütterten Tauben löst eine Säuerung bestimmter Hirnteile einerseits eine Verminderung ihres Oxydationsvermögens, andererseits nervöse Reizerscheinungen aus, welche sich als Speiseretention oder Opisthonus zu erkennen geben. Bleibt bei Reistauben die Säuerung des Gehirns aus, dann treten auch keine Reizerscheinungen auf, der Tod erfolgt aus anderer unbekannter Ursache, möglicherweise als allgemeiner Hungertod. Vf. betrachtet obige Thesen noch nicht als definitiv erwiesen, sie sollen vielmehr als ein Arbeitsplan für weitere Forschungen aufgefaßt werden. Ein Vergleich des Wesens der Reiskrankheit der Tauben mit Vergiftungen durch KCN ergab, daß bei Reistauben die H-Zahl aller Organe u. die Geschwindigkeit der Indophenolblaubildung gesetzmäßig gleichlaufen, während KCN-vergiftete Tauben keine Bindung an den Parallelismus zeigen. Das

in beiden Fällen herabgesetzte Oxydationsvermögen bestimmter Teile des Gehirns beruht auf durchaus verschiedenen Zustandsänderungen der Zellen. (Münch. med. Wehschr. 72. 122—25. Heidelberg.) FRANK.

Pankraz Heilmann, *Stoffwechseluntersuchungen nach totaler Magenresektion*. Von 4 Totalresezierten leben 2 beschwerdefrei. Die Stoffwechselunters. ergab bei beiden n. Eiweißverdauung, dagegen schlechte Ausnützung des Fettes. Die Röntgenbeobachtung ergab eine Hyperperistaltik im ganzen Darmtraktus. Infolge mangelhafter Aufschließung der Speisen besteht erhöhte Indikanurie. Die Harnacidität sank nicht nach der Hauptmahlzeit, dagegen die Alkaleszenz des Blutes. Die NaCl-Ausscheidung in Harn u. Kot ist vermindert, nicht jedoch unmittelbar nach der Operation. (Münch. med. Wehschr. 72. 178—82. Bamberg, Allgem. Krankenh.) FK.

K. Felix und Kj. v. Oettingen, *Beitrag zum Kohlenhydratstoffwechsel der normalen menschlichen Placenta*. Wird der Durchblutungsfl. für überlebende menschliche Placenta Traubenzucker zugesetzt, so verschwinden davon 18—33%, bei gleichzeitigem Insulinzusatz nimmt der Zuckergehalt nicht ab. (Monatsschr. f. Geburtsh. u. Gynäkol. 67. 41—46. 1924. Heidelberg, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 244. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

W. Berg und V. Falk, *Mikroskopische Untersuchungen über den Zusammenhang von Eiweißabbau und Fettgehalt in den quergestreiften Muskelfasern des Frosches im Winter*. Fett wurde nur in solchen Muskelfasern gefunden, in denen die Ninhydrinreaktion positiv war, während diese auch in Abwesenheit von färbbarem Fett auftrat. Der Eiweißabbau erscheint danach als der primäre Vorgang, der das vorher larvierte Fett mkr. darstellbar macht. Dieses verschwand aus den Muskelfasern Ende April, während sich Eiweißabbau bis zum Schluß der Beobachtungszeit (Mitte Mai) feststellen ließ. (Jahrb. f. Morphol. u. mkr. Anat. 2. Abt. 1. 297 bis 309. 1924. Königsberg, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 247—48. Ref. ARNDT.) SP.

H. Beumer, *Gibt es einen intermediären Cholesterinabbau?* Wird der Totalcholesteringehalt von Tieren vor u. nach längerem Hungern miteinander verglichen, so läßt sich entscheiden, ob ein Verbrauch von Cholesterin in dieser Zeit eingetreten ist, vorausgesetzt, daß die zu vergleichenden Tiere in ihrem Cholesteringehalt einigermaßen übereinstimmen. Dies trifft bei jungen Hunden gleichen Wurfs u. gleichen Gewichts, die 7—10 Tage gesäugt waren, tatsächlich zu. 3 Hunde wurden 15—20 Tage lang nur mit Ringerlös. getränkt, während bei 3 anderen sofort das Gesamtcholesterin bestimmt wurde. Obwohl die Hungerhunde zum Teil bis zu $\frac{1}{3}$ ihres Körpergewichts u. ihr ganzes Fett verloren hatten, stimmte ihr Gesamtcholesteringehalt (einschließlich Kost) fast genau mit dem der Kontrollhunde überein. Es findet demnach im Hunger bei umfangreichster Einschmelzung anderer Körpergewebe ein Abbau von Cholesterin nicht statt. Auch unter n. Verhältnissen muß ein oxydativer Abbau des Cholesterins als sehr fraglich angesehen werden, von einer Zerstörung in größerem Umfange kann nicht die Rede sein. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 230. Königsberg, Univ.) FRANK.

E. Fournéau, *Gegenwärtiger Stand der Chemotherapie*. Vortrag mit ausführlichen Literaturangaben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1—30. Inst. PASTEUR.) HA.

H. H. Dale, *Fortschritte und Aussichten der Chemotherapie*. (Lancet 207. 257—61. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 319—20. Ref. SCHNITZER. — C. 1924. II. 2349.) SPIEGEL.

J. Meßner, *Ein Irrtum in der pharmakologischen Wismutliteratur*. In unseren Handbüchern werden dem Bi Vergiftungserscheinungen zur Last gelegt, die durch die Irrungen des Kernerschen Falles entstanden sind. Dieser Arzt hatte eine Vergiftung durch angebliches Bi-Subnitrat beschrieben, das in Wirklichkeit aus Hydrarg. praecipit. alb. bestand, was aber erst 6 Jahre später bekannt wurde. (Pharm. Zentralhalle 66. 97—99. Darmstadt.) DIETZE.

E. Meneghetti, *Pharmakologische Wirkung des kolloidalen Antimonulfids*. Minimale tox. Dosis des Präparates ist für Kaninchen intravenös 0,006—0,007 g pro kg, sicher letale 0,01 g. Die tox. Wrkg. kennzeichnet sich durch Depressionszustand, Parese der Hinterbeine, schlechten Puls, oberflächliche u. seltene Atemzüge, Albuminurie u. beruht auf Ausfallen des sehr zur B. von Ndd. neigenden Präparates. Die in den großen Kreislauf gelangten Teilchen werden in der Leber zurückgehalten u. verschwinden, wenn die Tiere am Leben bleiben, allmählich durch Lsg. oder chem. Veränderung. Dann erst wird pharmakolog. Wrkg. bemerkbar, von gleicher Art wie nach gewöhnlichen, nichtkolloidalen Lsgg. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 29. 31—62. 1924. Padova, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 307. Ref. WACHHOLDER.) SPIEGEL.

H. Zeehuisen, *Über Sensibilisierung des Kaliums durch Nicotin*. Im Anschlusse an Feststellungen von ZWAARDEMAKER über Sensibilisierung der Radioaktivität durch Adrenalin u. Cholin wurde der Einfluß von *Pyridin*, *Chinin*, *Strychnin*, *Atropin*, *Koffein*, *Strophanthin*, *Saponin*, *Curare*, *Coniin* u. *Nicotin* untersucht, wobei nur das letzte immer deutlich sensibilisierend für K, nicht für U wirkte. Die Minimal- u. Maximaldosen des K wurden erheblich verringert u. die Akkomodationsbreite des Herzens gegenüber K reduziert. Mit Curare, dem Antagonisten des Nicotins, wurde zweilen eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen K u. U nach Seite des letzten beobachtet, aber nicht bei völligem Herzstillstand. Coniin wirkte in dieser Richtung stärker, beide sensibilisierten K nicht. Bei Saponin war eine Wrkg. festzustellen, die aber mit der tox. einherging u. das Herz nach kurzem Aufwachen zum Stillstand brachte. (Archives néerland. sc. exact. et nat. 9. 289—90. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 311—12. Ref. ZEEHUISEN.) SPIEGEL.

Rose A. Kriz, *Selective Wirkung von Strychnin und Nicotin auf einzelne Zellen*. Ciliaten reagieren bei Einw. von Lsgg. der beiden Alkaloide mit einer Art Agglutination u. für jedes mit sehr charakterist. komplizierten Bewegungsänderungen, bedingt durch Lähmungen, welche die Wimpern an der einen oder der anderen Stelle ergreifen. (Americ. naturalist 58. 283—87. 1924. Milwaukee [Wisconsin], MARQUETTE Univ. med. school; Ber. ges. Physiol. 29. 312. Ref. HEYMANN.) SP.

Erwin E. Nelson und **George F. Keiper jr.**, *Der Angriffspunkt verschiedener peripher wirkender Gifte*. III. *Die Wirkung von Pilocarpin auf die glatte Gefäßmuskulatur*. An Hunden mit erhaltenem Nerv vergrößern kleine Dosen (0,02 mg) Pilocarpin das Pfortenvol. unter Senkung des Blutdrucks, während große jenes erniedrigen, den Blutdruck aber ebenfalls herabsetzen. Nach Durchschneidung des Nervus ischiadicus wirken schon kleine Dosen erniedrigend auf beide. An Fröschen (Läwen-Trendelenburgsches Präparat) bedingt 0,1% Pilocarpin in der Durchspülungsfl. Gefäßerweiterung. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 29. 11—18. 1924. Ann Arbor, Univ. of Michigan med. school; Ber. ges. Physiol. 29. 312. Ref. ELLINGER.) SPIEGEL.

E. Tolstoi, **R. O. Loebel**, **S. Z. Levine** und **H. B. Richardson**, *Die Milchsäurebildung im Diabetes nach Insulingabe*. (Vgl. TOLSTOI, Journ. Biol. Chem. 60. 69; C. 1924. II. 998.) Steigerung des respirator. Quotienten (RQ) u. Abnahme des Blutzuckers unter Insulinwrkg. kommen ohne jede Änderung der Milchsäure im Blute vor, diese vermehrt sich aber, wenn Hypoglykämie eintritt, aber auch während Adrenalinhyperklykämie (partielle Anoxybiose?). Die Änderung des RQ nach Insulin ist nicht durch B. von Milchsäure, sondern durch Verbrennung von Zucker zu erklären. Insulin u. Adrenalin setzen anorgan. P₂O₅ im Blute herab. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 449—52. 1924. New York, Bellevue Hosp.; Ber. ges. Physiol. 29. 241. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

John R. Murlin, **C. Clyde Sutter**, **R. S. Allen** und **H. A. Piper**, *Günstige Wirkung von per os zugeführtem Insulin*. Das Insulin wurde in Kapseln oder

Tabletten mit gegen Magenverdauung widerstandsfähiger Hülle zusammen mit 0,1—0,2% HCl gegeben. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 338—40. Rochester; Ber. ges. Physiol. 29. 242. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

C. Heymans und M. Matton, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Insulins auf den Stoffwechsel*. Insulin führt beim n. Kaninchen keine Änderung der CO₂-Ausscheidung (I) u. der Lungenventilation (II) herbei, so lange keine hypoglykäm. Symptome bestehen. Injektion von hyperten. Glucoselsg. intravenös steigert I um 5—20% ohne Änderung durch gleichzeitige Insulininjektion. Danach betrachten Vff. das Verschwinden des Blutzuckers unter Insulin nicht als Folge gesteigerter Zuckerverbrennung. Narkose mit Urethan senkt I, II u. die Temp. (III), gleichzeitige Insulingabe führt auch hier bei hyperglykäm. gemachten Tieren zu keiner Änderung. Beim Hungerkaninchen senkt Insulin I, II u. III. Red. von Dinitrobenzol durch ausgeschnittene Gewebe wird durch Insulin beschleunigt. Im hypoglykäm. Stadium steigert es I u. II, langsamer auch III. Hefegärung wird nicht beschleunigt. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 29. 311—42. 1924. Gand, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 241. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

F. N. Allan, D. J. Bowie, J. J. R. Macleod und W. L. Robinson, *Das Verhalten pankreasloser Hunde, die mit Insulin am Leben erhalten wurden*. (Vgl. ALLEN, Amer. Journ. Physiol. 67. 275; C. 1924. I. 2528.) Pankreoprive, dauernd mit Insulin behandelte Hunde zeigten Krankheitserscheinungen, die nach kürzerer oder längerer Zeit zum Tode führten, besonders bei kurzer Entziehung des Insulins nach längerer Darreichung. Auf Fett- u. Stärkezufuhr reagierten sie sofort mit schweren Darmstörungen. Bei ausschließlicher Ernährung mit fettarmem Fleisch u. Rohrzucker sind sie zunächst von n. Tieren nicht zu unterscheiden, dann aber treten Erscheinungen von Leberintoxikation auf, Ikterus, Verweigerung der Nahrungsaufnahme, Erbrechen, Schwäche, blutig gefärbter Kot. Das Originalreferat gibt noch die Sektionsbefunde u. Angaben über Fett- u. Glykogengehalt. (Brit. Journ. of exp. pathol. 5. 75—83. 1924. Toronto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 240—41. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Heinz Rahmlow und Georg Raatz, *Erfahrungen mit Noktal, einem neuen Barbitursäure-Hypnotikum*. Bericht über günstige Erfahrungen mit Noktal als Schlafmittel. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 153—54. Berlin, Krankenh. Gitschinerstraße.) FRANK.

Emil J. Pellini und Arthur D. Greenfield, *Über den Mißbrauch von Narkotica*. II. *Über das Vorkommen von toxischen Substanzen im Serum bei Morphingewöhnung*. (I. vgl. Arch. of internat. med. 26. 279; C. 1921. I. 341.) Die Angaben von VALENTI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 437; C. 1914. I. 1518) über das V. derartiger Substanzen im Serum morphingewohnter Hunde konnten nicht bestätigt werden. (Arch. of intern. med. 33. 547—65. 1924. New York, Univ.; Bellevue Hosp.; Ber. ges. Physiol. 29. 313. Ref. ELLINGER.) SPIEGEL.

Hans Schmoller, *Ein neues hochwertiges Kalkpräparat*. Bei akuten Formen der Tetanie wurden mit einem Ca-Präparat, *Cealmalt* (Herst. PFEFFERMANN & Co., Berlin), das eine 6% Calc. chlorat. sicc. entsprechende u. an Malzsuppenextrakt gebundene Menge Ca enthält, gute Resultate erzielt. Der Geschmack unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des Malzsuppenextrakts. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1833. 1924. Berlin.) FRANK.

B. Stuber und A. Nathansohn, *Diurese- und Diureticastudien*. III. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 96. 296; C. 1923. III. 1190.) Unterss. bei konstanten Kostsätzen verschiedener Art zeigten, daß ein gehörig wirkendes Diureticum (Theocin) neben der Steigerung der Ausfuhr von W. u. NaCl auch Steigerung der Basenausscheidung hervorruft, sowohl bei Säure- als bei Basenüberschuß in der Kost. Die Ansprechbarkeit auf ein Diureticum ist aber indi-

viduell verschieden. 1 Tag nach der Verabreichung des Diureticums, besonders nach starker diuret. Wrkg., wurde neben der Minderausscheidung von W. u. NaCl auch eine solche von Basen bei meist ungeminderter, bisweilen mäßig erhöhter Säuremenge festgestellt. Es kann so saurer Harn bei Kost mit Basenüberschuß auftreten. In einem Falle von Schrumpfnieren, wo Theocin noch diuret. wirkte, erschien die Überführung des Harns in alkal. Rk. erschwert. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 146. 145—62. Freiburg, i. Br., Univ.) SPIEGEL.

Albert Stahl, *Die Wirkung der gebräuchlichsten Brechmittel*. Aufstellung der für die Veterinärmedizin wichtigsten Brechmittel, ihre pharmakolog. Wrkgg. u. Nebenwrkgg. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 33. 53—54. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

Otto Mergelsberg, *Über Reargon*. Klin. Bericht. Das Reargon entspricht nicht den Erwartungen, die von vielen Seiten an dieses Antigonorrhikum geknüpft wurden. Die Abortivkur gelingt selten, Reizerscheinungen u. Komplikationen werden häufig beobachtet. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 69—70. Aachen.) FRANK.

Hans Kreitmair, *Über Digenea und das daraus hergestellte Wurmmittel Helminal*. Helminal „Merck“ (vgl. Pharm. Zentralhalle 63. 287; C. 1922. IV. 914) besitzt gute wurmabtreibende Wrkg. Schädliche Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wehschr. 72. 56—57. Erlangen, Univ.) FRANK.

J. F. Caius und **K. S. Mhaskar**, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur der Anthelmintica und ihrem therapeutischen Wert bei Gelegenheit der Hakenwurmsstudie in der Madraspräsidentschaft*. XVII. *Antiseptica*. Von den untersuchten Mitteln — $KMnO_4$, Kaolin, Naphthalin, Phenocoll, Methylenblau, Duotal, Kreosot, *Oleum copaiuae*, *Oleum cassiae* u. *Izal* — zeigten für Abtreibung von Haken-, Rund- u. Peitschenwürmern nur die beiden letzten eine sehr geringe Wirksamkeit, die anderen gar keine. (Indian Journ. of med. res. 11. 92—102. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 315. Ref. DOLD.) SPIEGEL.

J. F. Caius und **K. S. Mhaskar**, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur der Anthelmintica und ihrem therapeutischen Wert bei Gelegenheit der Hakenwurmsstudie in der Madraspräsidentschaft*. XVIII. *Abführmittel*. (Vgl. vorst. Ref.) Aloe, *Succus acalyphae* u. Crotonöl waren wirkungslos, ganz geringe Wrkg. hatten *Ricinusöl*, *Kalomel* u. *Phenolphthalein*. (Indian Journ. of med. res. 11. 103—9. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 315. Ref. DOLD.) SPIEGEL.

J. F. Caius und **K. S. Mhaskar**, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur der Anthelmintica und ihrem therapeutischen Wert bei Gelegenheit der Hakenwurmsstudie in der Madraspräsidentschaft*. XIX. *Mit Thymol verwandte Gifte*. (Vgl. vorst. Ref.) *Thymotal* (Thymolcarbonat) u. *Carvacrol* wirken schwächer als Thymol, das zweite wirkt dabei mehr reizend u. tox. *Campher* ist prakt. unbrauchbar. Vf. folgert, daß Thymol u. Carvacrol wegen des Benzolcharakters, der Phenolnatur u. der Stellung des OH zum CH_3 wurmwidrig, zugleich aber giftig auf den Wirt wirken, Veresterung des OH u. Hydrierung des Benzolkernes beide Wrkgg. vermindern, bei vollständiger Beseitigung des Benzolcharakters die wurmwidrige Wrkg. schwindet, während Giftwrkg. bleibt. (Indian Journ. of med. res. 11. 337—46. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 315—16. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

J. F. Caius und **K. S. Mhaskar**, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur der Anthelmintica und ihrem therapeutischen Wert bei Gelegenheit der Hakenwurmsstudie in der Madraspräsidentschaft*. XX. *Kohlenstofftetrachlorid*. (Vgl. vorst. Ref.) Gegen *Ankylostomum* wie gegen *Necator amer.* ist CCl_4 in Gaben von 5 ccm ein gutes Anthelminticum, dabei für den Menschen in dieser Dosis im allgemeinen nicht tox. Auf Rundwürmer wirkt es wenig, auf Peitschenwürmer nicht. Die Giftigkeit des CCl_4 wird durch Ggw. von CS_2 erhöht. Da nach 5 ccm beim Menschen ähnlich wie beim Hunde nach 5 ccm CCl_4 fettige Degeneration von Leber u. Nieren

eintreten kann, werden Gaben von nur 3 ccm empfohlen. (Indian Journ. of med. res. 11. 347—51. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 316. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

J. F. Caius und K. S. Mhaskar, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur der Anthelmintica und ihrem therapeutischen Wert bei Gelegenheit der Hakenwurmstudie in der Madraspräsidentschaft. XXI. Verschiedene Wurmmittel.* (Vgl. vorst. Ref.). Ankylostomum ist gegen Santonin weniger widerstandsfähig als Necator. Das isomere Chromosantonin ist für den Wirt ungiftiger, Desmotroposantonin, in dem statt CO eine phenol. OH-Gruppe sich findet, ist zwar für den Menschen viel weniger giftig, aber ohne nennenswerte Wrkg. auf den Hakenwurm. Oleum Rutae, Methylnonylketon enthaltend, wirkt auf Hakenwürmer tödlich, nicht auf Spulwürmer. Embeliasäure (aus getrockneten Früchten von Embelia ribes), Samen von Butea, Saft von Margosablättern, Dekokt von Granatrinde, Pelletierintannat, Quassiainfus, Vernoniaasamen u. Cocos nucifera waren gegen Hakenwürmer unwirksam. (Indian Journ. of med. res. 11. 353—70. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 316. Ref. SCHÜBEL.) SP.

J. F. Caius und K. S. Mhaskar, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur der Anthelmintica und ihrem therapeutischen Wert bei Gelegenheit der Hakenwurmstudie in der Madraspräsidentschaft. XXII. Auszug und Schlußfolgerungen.* (Vgl. vorst. Ref.). Die Unters. von 70 chem. Verb., von denen 20 bei maximalen u. submaximalen Dosen sich wirksam gegen Würmer zeigten, hat keinen Zusammenhang zwischen dieser Wrkg. u. der chem. Konst. erkennen lassen. (Indian Journ. of med. res. 11. 371—75. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 316—17. Ref. SCHÜBEL.) SP.

J. Schumacher, *Die Ergebnisse der Syphilisforschung.* Die Wrkg. der As-Präparate, insbesondere des Salvarsans u. seiner Derivv. auf Spirochäten wird geschildert. Auch Sb-Präparate u. V-Salze können eine gewisse Wrkg. haben. Weitere wirksame Körper sind in der Chininreihe u. unter den Farbstoffen zu suchen. Die histochem. Erforschung der Unterschiede im chem. Aufbau der Körperzelle einerseits u. der zu bekämpfenden Parasitenzelle andererseits muß möglichst abgeschlossen sein, bevor das Tierexperiment beginnt. (Apoth.-Ztg. 40. 150—51.) DIETZE.

B. Douris und G. Beytout, *Vergleichende Toxikologie antisiphilitischer Quecksilbermedikamente.* In Verss. an Hunden, Kaninchen, Fröschen u. Fischen wurden Hg(CN)₂ u. seine Verb. mit Hexamethylentetramin, das Veryl (vgl. Bull. Sciences Pharmacol. 30. 76; C. 1923. II. 1010), verglichen. In der Giftwrkg. ergeben sich nur geringe u. nicht konstante Differenzen zugunsten des Veryls, doch zeigt dieses in therapeut. Gaben nicht die Unzuträglichkeiten des Hg(CN)₂ bei gleicher antisiphilit. Wirksamkeit. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 7—20. Nancy, Fac. de pharm.) SPIEGEL.

E. F. Mueller und C. N. Myers, *Die Wirkung von Arsenverbindungen und Verbindungen aus der Salvarsangruppe auf das vegetative Nervensystem.* Veränderung der Leukocytenzahl nach intravenösen Salvarsaninjektionen (Leukopenie in den peripheren Gefäßen) steht mit dem autonomen Nervensystem in Beziehung. Silber-salvarsan hat keinen Einfluß auf Leukocytenzahl u. Blutgefäße. Tödliche Dosen des gewöhnlich benutzten Salvarsans erzeugen keine Veränderungen in der Rk. des autonomen Nervensystems, das Mono-Na-Salz oder saure Lsgg. dagegen erhebliche, gefährliche oder tödliche Störungen dieses Systems sind nicht dem Salvarsan selbst, sondern Veränderungen seiner Lsgg. zuzuschreiben. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 474—77. 1924. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 307. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

Karl Petrén und Mart. Odin, *Zur Wirkung des Neosalvarsans bei akuter Leukämie (Sepsis?).* Klin. Bericht über Erfolge der Behandlung von akuten Leukämie mit Neosalvarsan in 2 Fällen. Beim 1. Fall trat Gesundung ein, beim 2. Fall Veränderung der akuten in chron. Leukämie mit langer Remission. (Therapie d. Gegenwart 66. 6—12. Lund, Med. Klinik.) FRANK.

Felix Klemperer, *Zur Chemotherapie der Tuberkulose. Die Behandlung der Tuberkulose mit Prof. Holger Møllgaards Goldpräparat Sanocrysin.* Klin. Bericht über Erfahrungen bei Behandlung der Tuberkulose mit *Sanocrysin* von MÖLLGAARD. Das weiße, in W. l. krystallin. Pulver hat die Zus. $Au(S_2O_3)_2Na_3$. Die an Tieren u. zum Teil auch an Menschen durchgeführten Verss. lassen noch keinen einwandfreien Schluß auf die Wirksamkeit des Präparates zu. (Therapie d. Gegenwart 66. 23—27. Berlin.)

FRANK.

Kurt Brünecke, *Über Seifen- und Terpestrolseifenbehandlung der Tuberkulose, der unspezifischen Bronchopneumonie und der Bronchitis.* Bei obigen Krankheiten erzielt Vf. gute Resultate durch Einreibungen mit Schmierseife, besonders aber mit *Terpestrolseife*. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 68—69. Sülzhayn, Kinderheilstätte.)

FRANK.

Bratke, *Behandlung von Keuchhusten und Durchfall mit Parakodin.* Bericht über gute Erfolge bei der Behandlung von Keuchhusten u. Durchfall bei Kindern mit *Parakodin* (KNOLL). (Dtsch. med. Wchschr. 51. 70. Breslau.)

FRANK.

Jean La Barre, *Das Eingreifen der peristaltikanregenden Substanzen in die Wirkung der Opiumalkaloide auf den Darm.* Nach Verss. an isolierten Darmschlingen des Kaninchens mit Chlorhydraten der verschiedenen Alkaloide sowie mit Pantopon, Opon u. Narcophin ergeben sich 2 Wirkungsgruppen: 1. Hypertonisierend (bei folgenden optimalen Mengen auf 100 ccm Thyrodelsg.): *Morphin* (10 mg), *Codein* (5 mg), *Thebain* (2 mg), *Narcein* (2 mg), sämtlich hypotonisierend bei 60 mg. — 2. Hypotonisierend, von der angegebenen Menge an, mit wachsender Menge bis zu völliger Darmlähmung steigend: *Narcotin* (0.15 mg), *Kryptopin* (1 mg), *Xanthalin* (2 mg). — *Pantopon*, *Opon* u. *Narcophin* wirken hypotonisierend, das zweite 20 mal stärker als das erste. — Das *Cholin* des Darmes greift in diese Wrkgg. der Alkaloide ein, anscheinend mit ihnen Komplexe oder Verbb. bildend. Seine Diffusion, ebenso wie die der anderen peristaltikanregenden Substanzen des Darmes wird durch die hypotonisierenden Alkaloide gehemmt. — Opon u. *Narcotin* erscheinen als die geeignetsten Mittel, den Darm zum Stillstand zu bringen. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 29. 179—303. 1924. Bruxelles, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 313—14. Ref. STRAUSS.)

SPIEGEL.

Hans Truttwin, *Die chemische Seite des Andriolprinzips.* Die klin. Wrkgg. der verschiedenen *Andriol*präparate (vgl. LASCH, Wien. med. Wchschr. 74. 1311; C. 1924. II. 715) werden angeführt. Mit *Andriol-Bi-Lsg.* in k. oder w. Bade behandelt tier. Wolle wies eine prachtvoll orange Färbung auf, die als Beizungsunterlage für Alizarinfarbstoffe benutzt werden kann. Es besteht anscheinend ein Parallelismus zwischen Auffärbbarkeit eines Stoffes auf tier. Faser u. seiner therapeut. Wrkg., wenigstens soweit es die Tiefenwrkg. von außen betrifft. Diejenigen sauren Farbkörper werden die tiefgehendsten Wrkgg. zeigen, die auf die Wollfaser am raschesten u. kräftigsten ziehen. (Münch. med. Wchschr. 72. 182 bis 183. Prag.)

FRANK.

L. Lewin, *Untersuchungen an Haffschern mit „Haffkrankheit“.* In Harnen u. Kot von Kranken, in Haaren u. Organen einer erkrankt gewesenen u. verendeten Katze, im Blute der Erkrankten, vor allem aber im Haffwasser wurde As in nicht unerheblichen Mengen in gel., nicht flüchtigen u. flüchtigen Verbb. nachgewiesen. Wahrscheinlich können aus dem in das Haffwasser gelangten As (aus 2 am Pregel gelegenen Fabriken, bei denen es als unerwünschtes Nebenprod. entsteht, in die Abwässer gelangt u. durch einen Kanal in eine Bucht des Haffs geleitet wird) durch Lebewesen des W., bzw. des Schlicks, flüchtige organ., in besonderer Weise schädigende Verbb. entstehen. Durch diese Annahme der Haffkrankheit als eine As-Schädigung ist jedoch die eigenartige regionäre Verbreitung des Leidens u. die oft paradox erscheinende Verteilung der Kranken nicht aufgeklärt. Die starken

Muskelschmerzen der Erkrankten sind die gleichen Schmerzen, die sich nach chron. As-Vergiftung manchmal ausbilden, hier durch die viel höhere Energie der flüchtigen organ. As-Verbb. akut erzeugt. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 133—34. Berlin.)

FRANK.

P. G. Dal Collo, *Nierenschädigung bei akuter Thalliumvergiftung*. Bei Kaninchen war nach dem Tode infolge intravenöser Injektionen von TI-Acetat besonders der Anfangsteil der Tubuli contorti geschädigt, bei Meerschweinchen u. Ratten zeigten sich mehr diffuse, die ganzen Tubuli u. auch das Gefäßsystem erfassende Veränderungen. (Sperimentale 73. 519—26. 1924. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 307. Ref. RENNER.)

SPIEGEL.

W. E. Gye und **W. J. Purdy**, *Die giftigen Eigenschaften der kolloidalen Kieselsäure*. III. (I. u. II. vgl. Brit. Journ. of exp. pathol. 3. 75. 86; C. 1922. III. 892.) Die bei verschiedenen Tierarten festgestellten giftigen Eigenschaften der kolloidalen Kieselsäure werden auf Veränderungen der Endothelien in den Capillaren zurückgeführt. Die Veränderung des Lebergewebes führt zu Cirrhose. Da Kieselsäure in vielen Nahrungsmitteln vorkommt, wird die Frage aufgeworfen, ob sie auch bei patholog. Zuständen des Menschen eine Rolle spielt. (Brit. Journ. of exp. pathol. 5. 238—50. 1924. London, National Inst. f. med. res.; Ber. ges. Physiol. 29. 306. Ref. JOACHIMOGLU.)

SPIEGEL.

Raffaele Menzani, *Toxische Phänomene nach geringen Antipyrindosen*. Eine Frau zeigte sehr starke Intoleranzerscheinungen schon nach 0,05 g Antipyrin per os, nach 0,03 g lästige Urticaria. (Bull. d. scienze med. 2. 123—25. 1924. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 315. Ref. RENNER.)

SPIEGEL.

Ernst Kratzeisen, *Zwei Fälle von Pilzvergiftung*. Bericht über 2 Vergiftungsfälle mit tödlichem Ausgang nach Genuß von Pilzen bei einer 20jährigen u. einer 30jährigen Frau. In dem einen Falle waren vermeintliche Champignons, im anderen Morcheln roh gegessen worden. Klin. waren vor allem schwere Schädigungen der Leber, der Niere u. des Herzens festzustellen. (Wien. klin. Wchschr. 38. 96—97. Mainz, Stadtkrankenhe.)

FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Joachimoglu, *Über die Auswertung einiger wichtiger Arzneimittel*. Die pharmakolog. Auswertung der Digitalisblätter, des Hypophysenextraktes (das eine antagonist. Wrkg. zum Insulin besitzt) u. des Adrenalins nach verschiedenen Verf. wird besprochen. (Apoth.-Ztg. 40. 139—40.)

DIETZE.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. Boehdeco (ER. BOEHDEN, Berlin SW), 6,4% Hg-Präcipitat u. 93,6% Paraffinsalbe. — *Carvin* (BRÜNING & Co., Berlin N), vermutlich ein künstliches Mineralw. — *Ronolintabletten* (P. WOLLBRAND, Berlin-Adlershof), 23,8% Mg(OH)₂, 65,83% Mg-Carbonat, 0,52% CaCO₃, 0,03% Fe-Carbonat, 0,38% Alkali-Carbonat, 9,44% Mg-Silicat, bei Kopfschmerzen u. Magen-Darmbeschwerden. — *Silikoklein* (KOLIN), Tabletten mit Vitaminen u. pflanzlicher SiO₂. — *Testitotal* (LABOSCHIN), *Rejuven masculin*, aus Stierhoden bereitet. — *Thyroid-Dispert* (KRAUSE-Medico, München), Tabletten aus Schilddrüsen. — *Tubersanol* (C. WEISMANN & Dr. SCHEIBLE, Köln), Tuberkulose-Heilmittel in Tropfenform. — *Urethroklein* (KOLIN), Hexamethylentetramin in Tabletten. — *Uricoklein*, Tabletten aus Succus Citri neutr. cum Acylpyrino u. Vitaminen, gegen Rheuma. — *Vagintus* (M. ELB, Dresden-A.), kolloides Al-Präparat, zur Fluorbehandlung. — *Hormokutan* (HAGEDA), bisher Hormokutin. — *Malfin* (Rheinische Serum-Ges. Deutsch. Tierärzte, Köln-München), organ. u. anorgan. Säuren, HCOOH, SiO₂, Cymophenole, Oxychinolinsalze u. Jod. — *Stibosan* (V. HEYDEN) bisher „471“, bei trop. Infektionskrankheiten. — *Xerosinpräparate* (WEIGERT),

Ichthyol, Acid. boric., ZnO, Talk u. Gelanthum. — *Pellidol-Xerosin* enthält 1% Pellidol; *Zinnober-Schwefel-Xerosin* 1% S u. Zinnober.

Chloraminlösungen, aus Tabletten zu bereiten. — *Chloraminsalben*, 4—10% Chloramin-HEYDEN u. Vaseline oder Unguent. Paraffini. — *Diabron* (CHR. BRAUNE, Zerbst), Kräutermittel unbekannter Zus., gegen Diabetes. — *Insulin Organon Neerlandicum A* (N. V. ORGANON, 'Oss-Holland), in 1 ccm 20 neue Einheiten, 40% stärker als frühere Präparate. — *Nerostenol*, P, HCOOH, endokrine u. paragangline Säfte, bei Neurasthenie. — *Nervakon* (Apoth. KUNTZ, Pfeddersheim-Rheinessen), Sanguinalbuminsaccharatlg., ll. Lecithin, Mentholcinnamylvalerylester, Fe, Mn, bei Blutarmut usw. — *Nottobe* (Pharm. Lab. „Tisania“, München), zur Unterbrechung der Schwangerschaft. — *Novirudin* (Dr. V. STEIN, Aussig), eine der Gruppe der Melaninsäuren angehörige Substanz, zur Behinderung der Blutgerinnung. — *Orral*, Kombination von Orangenblütensaft u. Valeriana. — *Tisaniastift* („Tisania“, München), zur Verhütung der Empfängnis. — *Vesculan mite und forte* (R. & O. WEIL), Fucus vesiculosus u. milde Drastica, gegen Fettsucht.

Carnatin (SCHIMMEL & Co.), synthet. Riechstoff mit Nelkengeruch. — *Eufavin*, neutrales Acriflavin in Pulverform u. in Tabletten zu 0,056 g. — *Falicain* (FAHLBERG, LIST & Co., Magdeburg), p-Amidobenzoyldiäthylaminoäthanol. — *Forzol*, 0,5 g Mn, 1 g Ca-, 0,25 g Fe-Nucleophosphat, 0,03 g Monomethylarsenigsäure gebunden an Mn, Ca, Fe, 2,6 g Hexosohexaphosphorsäure, 0,015 g nucleinsäures Dimethylxanthin, 25 g Monoanhydrobihexose, 10 g Propantriol, Vitamine usw. — *Glawamin*, Lsg. von Auramin in A. u. Glycerin, gegen Gonorrhöe. — *Guajacolhonigpräparat*, 7% Kal. sulfogujacol. u. 5% Extr. Primulae. — *Libanotol* (SCHIMMEL & Co.), synthet. Riechstoff mit Geruch nach brennendem Weibrauch. — *Notyol*, Salbe aus Litiol, Sulfoschistol, Hamamelisextrakt, ZnO, Borax u. Salbengrundlage. — *Supragol*, gleichartig mit Krysolgan. — *Tubersanol*, Erethynsäure, organ. SiO₂, Ca in Kolloidlg., Gerb- u. Bitterstoffe. (Pharm. Zentralhalle 66. 55—56. 72. 85—87. 103—4.) DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel. Tuberkulin-Antigen-Scheitlin-Tasch*, ein Tuberkulotoxin u. Antitoxin. (Pharm. Ztg. 70. 57—58.) DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel. Oxantin* (Hoechst), Dioxyceton, weißes Pulver, l. in gleichen Teilen W. von 20° beim Verreiben, schneller beim Erwärmen, bei Zuckerkrankheit, insbesondere Coma, intravenös 15—30 g in 10—20%ig. Lsg. (Apoth.-Ztg. 40. 154—55.) DIETZE.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel. Aphrodite* (PAUL HARTMANN A.-G., Heidenheim), Hg-Präcipitat, Bi-Subnitrat, Vaseline u. Lanolin. — *Bronchitine* (PAUL HARTMANN A.-G.), Kautschukpflaster mit äth. Ölen, gegen Keuchhusten. — *Colisil* (Co-Li-G. m. b. H., Dresden-A.), SiO₂-Lsg. mit A., gegen Lungenleiden. — *Demo* (H. FROMME, Bonn), Camphor, Ol. Eucalypt., Terebinth., Sinap., Hyoscyam., Methyl. salic., CHCl₃, Chloralhydr., Lanolin u. Vaseline, gegen Rheuma. — *Dermotaft* (PAUL HARTMANN A.-G.), wasserdichter Verbandstoff. — *Erosan* (TEICHGRÄBER A.-G., Berlin S 59), fettfreier Hautcreme. — *Eu-Med* (TELL & Co., Berlin O 34), Tabletten aus Coffein, Phenacetin, Sedatin u. Pyra. — *Glycerinomucigen* (Apoth. WEISZ & Co., Wien), Glycerin, 7% ZnO, 5% Stärke, 5% Talkum u. Schleim. — *Guanolkopfschmerztabletten*, *Paeckels* (Apoth. PAECKEL, Erfurt), Aminophenazon, Chinin, Guarana u. Kola. — *Heliobrom-Spezial-Frostbeulen-Tinktur* (TEICHGRÄBER A.-G., Berlin S 59), bewährte Mittel gegen Frostbeulen. — *Hypnopyrin* (VON SEYDLITZ, Berlin-Steglitz), Antipyreticum. — *Nephro-Myrmekean* (KRULL & Co., Güstrow), HCOOH-Lsg. — *Siccolan* (Co-Li, Dresden-A.), haltbare SiO₂-Lsg., bei Arteriosklerose. (Apoth.-Ztg. 40. 144—45.) DIETZE.

W. Nagel, *Über die bakterizide Wirkung von Stabulol*. *Stabulol* (Herst. Dtsch. Gold- u. Silberscheideanst., Frankfurt a. M.), eine konz. Lsg. von Aldehyden, hydroxytoluolartigen Körpern u. anderen Bestandteilen des Steinkohlenteers, kommt

als Rohware u. als Stabulol-Extrakt in den Handel. Die Verss. ergaben, daß obige Präparate bei allen Bakterienstämmen mit Ausnahme der Staphylokokken dem Phenol durchschnittlich um das 2—4fache überlegen sind. Auf diese wirken beide gleich gut ein. Die Stabulolrohware ist zur *Desinfektion von Ställen* geeignet. (Dtsch. tierärztl. Wechschr. 33. 51—52. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

Ferdinand Krechel, *Über Verchon, ein neues Desinfektionsmittel*. Verchon, ein Ce-Chinolinderiv. (Herst. Niederlausitzer Chem. Werke) bewährte sich als reizloses, ungiftiges u. die Hände nicht angreifendes Ersatzmittel für Jodtinktur. (Dtsch. med. Wechschr. 51. 235. Berlin, Marienkrankenhaus.) FRANK.

Merck & Co., New York, übert. von: **William H. Engels**, Rahway, New Jersey, V. St. A., *Alkalisalze von Benzylestersäuren*. Benzylestersäuren von mehrbas. anorgan. oder organ. Säuren werden bei Abwesenheit von W. mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten behandelt. — Man löst die betreffenden Säureester in Aceton oder Alkoholen, neutralisiert mit Alkalihydroxyd oder -carbonat u. scheidet die Alkalisalze der betreffenden Benzylestersäuren aus den Lsgg. entweder durch Krystallisation in der Kälte oder durch Fällung mit Ä., Bzl. oder Gasolin ab. Beispiele sind angegeben für die Herst. der *Na-Salze der Dibenzylphosphorsäure*, des *Bernsteinsäuremonobenzylesters* u. der *Benzylphthalestersäure*. Die in W. ll. Salze haben antispasmod. Wrkg. u. finden in Form von Injektionen therapeut. Verwendung. Anstelle des NaOH oder Na_2CO_3 lassen sich die Hydroxyde oder Carbonate des K, NH_4 oder Li verwenden. (A. PP. 1485377, 1485378 u. 1485379 vom 25/4. 1922, ausg. 4/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Merck & Co, New York, übert. von: **William H. Engels**, Rahway, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Alkali- und Erdalkalisalzen der Salicylosalicylsäure*. Man behandelt in einem indifferenten organ. Lösungsm., wie Aceton, Äthylacetat, Bzl. oder Chlf., gel. *Salicylosalicylsäure* bei mäßig erhöhten Temp. mit Alkali- oder Erdalkalicarbonaten. — Beispiele sind angegeben für die Herst. des *Na-Salzes* der Säure unter Verwendung von wasserfreiem Na_2CO_3 u. Aceton bzw. Bzl. als Lösungsm. Bei Verwendung von Aceton muß das Salz durch Ä. oder Bzl. aus der Lsg. gefällt werden, nach teilweiser Entfernung des Acetons durch Dest. im Vakuum. Das *salicylosalicylsaure Natrium*, weißes, in W. mit neutraler Rk. ll. Pulver findet, ebenso wie die anderen Salze, als *Analgeticum* therapeut. Verwendung. (A. P. 1483217 vom 22/9. 1922, ausg. 12/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Darstellung leicht löslicher organischer Wismutverbindungen*, dad. gek., daß man die Bi-Salze der Oxymercurisalicylsäure u. ihrer Derivv. in Ggw. von Eiweißstoffen oder deren Abbauprod. erzeugt oder die frisch dargestellten Verb. durch Zusatz von Lsgg. dieser Schutzkolloide in Lsg. überführt, worauf man beim Eindunsten oder Ausfällen mit Hilfe organ. Lösungsm. die festen Verb. abscheidet. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von *oxymercurisalicylsaurem Na* mit einer durch Aufspaltung von Gelatine mit HCl gewonnenen neutralisierten Gelatose lsg. versetzt u. allmählich eine konz. wss. glycerin-haltige Lsg. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ zugegeben. Aus der Lsg. erhält man, gegebenenfalls nach Dialysieren, durch vorsichtiges Eindunsten das *komplexe Bi-Salz der Oxymercurisalicylsäure*, schwach gefärbte Lamellen, in W. ll. — Durch Einw. von frisch dargestelltem $\text{Bi}(\text{OH})_3$ auf eine mit wss. Gelatose versetzte Lsg. von *cyanmercurisalicylsaurem Kalium* entsteht eine im auffallenden Licht milchigtrübe, in der Durchsicht klare Lsg., aus der mit Aceton die *komplexe Bi-Verb.* in fester Form gefällt wird. Die trotz der bekannten Neigung von Bi-Salzen, mit W. bas. unl. Salze abzuscheiden, haltbaren Lsgg. finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 406867 Kl. 12q vom 1/12. 1922, ausg. 29/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Darstellung eines leicht löslichen, organischen Wismutsalzes*, dad. gek., daß man *Lecithin* nach den üblichen Methoden in ein *bas. Bi-Salz* überführt. — Z. B. wird eine alkoh. *Lecithinlsg.* mit 10%ig. wss. NH_3 u. einer konz. wss. glycerinhaltigen Lsg. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ versetzt. Der ausgeschiedene Nd. von *Lecithinwismut* wird mit Aceton gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Das hellbraune Pulver ist in W., Chlf., KW-stoffen ll., in Fetten u. fetten Ölen zll., in A., Ä. u. Aceton unl. Das mit dem Vorzug der festen Form den der Lipoid-löslichkeit vereinigende Bi-Salz entfaltet in wss. Lsg. infolge seiner großen Oberflächenaktivität eine besonders starke therapeut. Wrkg. (D. R. P. 407544 Kl. 12 q vom 4/8. 1923, ausg. 17/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Hans Hahl** und **Walter Kropp**, Elberfeld, *Herstellung einer organischen Wismutverbindung*. *Guajacolcarbonsäure* wird mit *Wismutoxyd* behandelt. — Z. B. wird das durch Einw. von verd. NaOH auf eine Lsg. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in 30%ig. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ erhaltliche Bi_2O_3 in h. W. aufgerührt u. in eine sd. wss. Lsg. von *Guajacolcarbonsäure* eingetragen. Das gut verrührte Gemisch wird während 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann h. filtriert u. der Nd. mit h. W. neutral gewaschen, getrocknet u. gepulvert. Das erhaltene Prod., das *bas. Wismutsalz der Guajacolcarbonsäure* von der Zus. $\text{C}_8\text{H}_5(\text{OH}) \cdot (\text{OCH}_3) \cdot (\text{CO}_2 \cdot \text{BiO})$, weißlichgelbes, in W. u. organ. Lösungsm. unl. Pulver, besitzt antiluet. Wrkg. u. findet in Form von Ölemulsionen zu subcutanen Injektionen Verwendung. Die anästhesierenden Eigenschaften der *Guajacolcarbonsäure* wirken schmerzlindernd bei der Injektion. Das Salz enthält ca. 53–56% Bi. (A. P. 1522054 vom 15/4. 1924, ausg. 6/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Merck & Co., New York, übert. von: **William H. Engels**, Rahway, New Jersey, V. St. A., *Herstellung einer organischen Wismutverbindung*. Man führt *8-Oxychinolin* nach den üblichen Methoden in das *bas. Wismutsalz* über. — Beispiele sind angegeben für die Herst. des Salzes durch Einw. von $\text{Bi}(\text{OH})_3$ auf das *8-Oxychinolin* in wss. Suspension bei erhöhter Temp., — bezw. durch Umsetzung der wss. Lsg. des Na-Salzes des *Oxychinolins* mit $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ oder *Bi-Subnitrat* bei 60°, — bezw. einer wss. Lsg. des neutralen *8-Oxychinolinsulfats* mit *Bi-Subnitrat* unter Zusatz von wss. NaOH bei 60°. Das *bas. 8-Oxychinolinwismut* der Zus. $\text{C}_8\text{H}_5\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2$, leuchtend gelbes Pulver, unl. in W. u. alkal. Lsgg., auf Zugabe von Säuren, selbst verd. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, sich zers., findet als *Wundantiseptikum* therapeut. Verwendung. (A. P. 1485380 vom 22/9. 1922, ausg. 4/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Leo Adler, Frankfurt a. M., *Herstellung eines den Stoffzerfall im Organismus und gleichzeitig die Temperatur herabsetzenden Mittels*, dad. gek., daß man die *Bauchspeicheldrüsen* von Wirbeltieren, im besonderen winterschlafenden, mit W. oder physiolog. NaCl -Lsg. bei möglichst niedriger Temp. extrahiert, den Auszug filtriert, das Filtrat mit A. behandelt, den eiweißhaltigen Nd. entfernt u. die Lsg. im Vakuum einengt. — Das eiweißfreie, aber N-haltige Prod. zeigt keine Biurettrk. u. reagiert gegen Lackmus neutral; in sterilen Ampullen eingeschmolzen ist die Lsg. haltbar. Eine Injektion von 1,0 ccm gibt bei colifiebernden Kaninchen eine Senkung der Temp. von 40,8 auf 39,1°, bei typhuskranken Patienten eine solche von 2 ccm wiederholt eine Herabsetzung um 1,5–2,0°. Diese antipyret. Wrkg. beruht im besonderen auf der Hemmung des Eiweißzerfalls. Ein Beispiel für die Herst. des Auszuges aus von *Igel*n während des *Winterschlafes* entnommenen *Bauchspeicheldrüsen* ist angegeben. (Hierzu vgl. auch Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 110; C. 1922. I. 150.) (D. R. P. 406581 Kl. 12 p vom 8/3. 1921, ausg. 21/11. 1924.) SCHOTTL.

George Washington Carver, Tuskegee, Alabama, V. St. A., *Kosmetisches Mittel*. Erdnüsse werden fein vermahlen u. mit h. oder k. W. gut verrührt, hierauf auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung von Öltröpfchen auf der Oberfläche eingedampft,

mit Kaolin oder Fullererde zu einer dicken Salbe verrieben u. mit etwas Salicylsäure, Benzoin u. einem Duftstoff vermischt. Durch Zusatz von Farbstoffen läßt sich die Pomade oder Salbe beliebig färben. (A. P. 1522176 vom 17/9. 1923, ausg. 6/1. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Maurice M. Blum und **Hermann Theaman**, New York, V. St. A., *Zahnreinigungsmittel*, bestehend aus gepulverter pflanzlicher Faser u. einer schwachen Fruchtsäure. — Man verwendet zweckmäßig weiches Holz, z. B. Weidenholz, das zu einem staubfeinen Pulver vermahlen u. mit W. u. einer Fruchtsäure zu einer Paste angerührt wird, der Fruchtessenzen, Glycerin, u. Gummiarabicum als Bindemittel, zugesetzt werden können. Das Prod. greift den Zahnschmelz nicht an, wirkt jedoch hinreichend reinigend auf die Zähne. (A. P. 1522410 vom 5/3. 1924, ausg. 6/1. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

J. A. Christiansen, *Eine Bürette zur Mikrogasanalyse*. Vf. beschreibt einen einfachen Apparat zur Mikrogasanalyse. Die Bürette ist im Original abgebildet. Das Gas wird durch eine Toeplerpumpe abgepumpt, über Quecksilber gesammelt u. bei Atmosphärendruck analysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 109—12. Kopenhagen [Dänemark]. Univ.)

JOSEPHY.

G. Chesneau, *Bericht über die Apparate „Pluton“ von M. Alabarbe*.

Vf. beschreibt einen Ölbrenner für Laboratoriumszwecke, bei dem der Brennstoff dem Brenner mittels Druckluft zugeführt wird. Die Konstruktion des Brenners ist aus Fig. 3 ersichtlich. (Bull. soc. encour. industrie nationale 123. 597 bis 600. 1924.)

JUNG.

Hannemann, *Eine praktische Druckfiltervorrichtung für den Laboratoriumsbetrieb*. Das Druckfilter der Firma PFLUGBEIL & Co., Berlin N 4, Chausseestr. 120, besteht aus zwei Schalen, die luftdicht verschraubt werden; die obere trägt neben dem Manometer ein Fahrradschlauchventil, durch das mit einer Luftpumpe Luft gepreßt wird. An den konischen Austritt der unteren Schale können Filtriernutschen mit einem Gummistopfen eingesetzt werden. Der App. eignet sich vor allem zum Filtrieren von Lsgg. in flüchtigen Lösungsm. (Chem.-Ztg. 49. 140—41.) JUNG.

Bernhard Neumann und **Ernst Zöllner**, *Die Ursache des Reißens der Rohre in Vakuumverdampfapparaten*. Neue u. gebrauchte Flußeisenrohre aus Vakuumverdampfern wurden auf ihre chem. Zus., ihre Festigkeitseigenschaften u. u. Mk. auf ihr Gefüge untersucht, um den Grund für das häufige Reißen solcher Rohre an oder in der Nähe der Einwalzstelle aufzuklären. Dies ist beim Eindampfen von NaOH oder Aluminatlauge nicht auf chem. Angriff oder übermäßige mechan. Beanspruchung zurückzuführen, sondern darauf, daß an den Einwalzstellen durch das Aufwalzen eine Deformation (Kaltreckung) des Materials stattfindet, die noch durch mehr oder weniger unsachgemäßes Walzen verstärkt werden kann. Diese ist die Ursache, daß nach kürzerer oder längerer Zeit durch die in den App. herrschenden Verdampfungstemp. die Sprödigkeit des Materials sich an diesen Stellen soweit steigert, daß Blaubruch eintritt. Das Reißen ist also auf Blaubruch zurückzuführen. Eine Verringerung dieser Gefahr kann nur dadurch erreicht

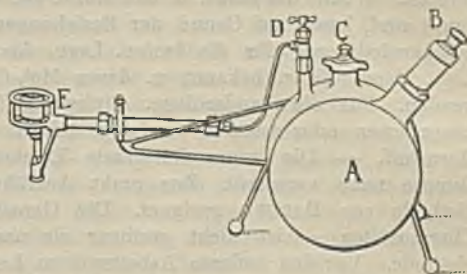


Fig. 3.

werden, daß Lochweite im Kesselboden u. Rohrdurchmesser sehr genau zueinander passen, so daß die Deformation beim Aufwalzen sehr gering ist. Außerdem wird aber ganz besondere Sorgfalt auf genau zentr. Walzen zu legen sein, damit nicht in der Walzstelle selbst besonders stark deformierte Stellen auftreten. Durch Ausglühen bei ca. 700° müßte zwar die Wrkg. dieser gefährlichen Veränderungen beseitigt werden können, das dürfte aber prakt. bei großen Kesselböden so gut wie unmöglich sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 24—31. Breslau, Techn. Hochsch.)

HERTER.

Frederick W. Shaw, *Das Ostwaldsche Viscosimeter zur Bestimmung der Verflüssigung der Gelatine durch Bakterien*. Verss. mit näher beschriebener Versuchsanordnung bei 40° zeigten bei steriler Gelatine selbst noch nach 3 Monaten unveränderte Viscosität, nach Beimpfung mit *Serratia marcescens* schon nach 6 Tagen starke Herabsetzung derselben. (Journ. of bacteriol. 9. 315—20. 1924. Rolla, Univ. of Missouri; Ber. ges. Physiol. 29. 163. Ref. RHODE.)

SPIEGEL.

Constantin Hrynakowski, *Molekulargewichtsbestimmung nichtflüchtiger Substanzen mittels der Methode der isothermen Destillation der Lösungen dieser Substanzen*. Wenn die Konz. u. das Mol.-Gew. einer Ursubstanz in Standardlsg. bekannt sind, kann auf Grund der Beziehungen von VAN'T HOFF über die Dampfdruckerniedrigung für die isoton. Lsgg. das Mol.-Gew. einer Substanz in isoton. Lsg., deren Konz. bekannt u. deren Mol.-Gew. aber unbekannt ist, bestimmt werden. Für die Standardlsgg. dürfen nur Verbb. verwandt werden, die keine dissoziierten oder assoziierten Lsgg. bilden. Für das mitgeteilte Beispiel diene Harnstoff. — Die zugrundeliegende Erscheinung der isotherm. Dest. ist der Osmose nahe verwandt. Zur prakt. Ausführung ist die modifizierte mikroskop. Methode von BARGER geeignet. Die Genauigkeit — bei konstanter Temp. im Thermostaten — ist nicht geringer als nach der ebullioskop. oder kryoskop. Methode. Vor den anderen Arbeitsweisen hat dieses Verf. vor allem den Vorteil, daß man bei jeder geeigneten Temp. die Messungen vornehmen kann u. daher ein größeres Gebiet der Auswertung für molekularstrukturelle Fragen ermöglicht ist. Die der Erscheinung zugrundeliegenden thermodynam. Gesetzmäßigkeiten werden mathemat. erörtert. (Journ. de Chim. physique 21. 396—99. 1924. Poznan. Univ.)

HORST.

Hilyard John Eglinton Dobson, *Ein Apparat zum Auffangen von Gas bei konstantem Druck*. Die Konstruktion des App. ergibt sich klar aus der Fig. 4. Läßt man W. durch C ausfließen, so wird durch L Gas angesaugt. Bei F strömt dauernd W. ein, fließt über G durch H ab u. bestimmt so das Niveau bei E, falls in A Atmosphärendruck herrscht. Sinkt der Druck in A, so wird bei E das Niveau gehoben u. W. fließt nach D, bis Druckausgleich erreicht ist. Das Auftreten von Überdruck in A kann man vermeiden, indem man C weit macht, so daß das W. unter seiner eigenen Schwere frei ausströmen kann. Um dies auch zu erreichen, wenn A fast leer ist, ist das Knie bei BB angebracht. Will man bei anderem als atmosphär. Druck arbeiten, so muß G erheblich höher bzw. niedriger als E angeordnet werden.

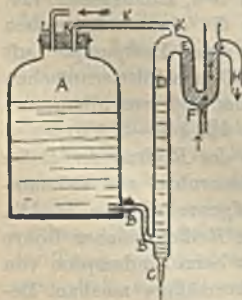


Fig. 4.

(Journ. Chem. Soc. London 125. 1968—69. London, Univ.)

HERTER.

G. Hoffmann, *Registrierbeobachtungen der Höhenstrahlung im Meeresniveau*. Vf. beschreibt einen App., mittels dessen es gelingt, die neben der durch radioaktive Substanzen des Erdbodens verursachten Strahlung gleichzeitig vorhandene, durch besonderes Durchdringungsvermögen ausgezeichnete kosm. „Höhenstrahlung“

in ihren zeitlichen Schwankungen gesondert zu registrieren. Das hauptsächliche Hilfsmittel hierzu ist Umpanzerung der Ionisierungskammer mit einer 12 cm dicken Bleischicht u. Verwendung äußerst empfindlicher Elektrometer. (Physikal. Ztschr. 26. 40—43. Königsberg.)

FRANKENBURGER.

E. Grynfeldt und P. Cristol, *Einfaches Verfahren zum Erzielen der Berlinerblaureaktion in der Cytochemie auf durch alkalische Bichromate fixierten Organen*. Die Paraffinschnitte werden erst mit $Pb(NO_3)_2$ behandelt, dann der Rk. nach PERL unterworfen, schließlich nacheinander mit konz. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ (10—30 Min.) u. 4% ig. HCl (4—5 Min.) behandelt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 5. 797—800. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 195—96. Ref. PÉTERFI.)

SPIEGEL.

Rudolf Lang, *Über neue jodometrische Methoden, die auf der Bildung und Messung von Jodyanid beruhen*. II. u. III. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 332; C. 1922. IV. 819.) Durch die Oxydation der zu messenden Stoffe mit positiv einwertigem J, wobei eine äquivalente Menge J frei wird, erhalten die Jodatmethoden ihre allgemeinste Form. Diese Jodattitrationen lassen sich auch als bromoxydimetr. Methoden anwenden, wodurch rasche Oxydation oder eine in verschiedenen Fällen nötige Bromierung erreicht wird. Hierbei wird zunächst in salzsaurer bromidhaltiger Lsg. bei Abwesenheit von HCN das Br in Freiheit gesetzt u. ein Überschuß zurücktitriert. Zum Schluß mit HCN umgesetzt u. mit Jodatlg. titriert. Aus Verss. über das Verh. von JBr gegen HCN schließt Vf., das JBr im Gegensatz zu JCl in wss. Lsg. zum Teil dissoziiert ist. Eine allzuhohe Bromidkonz. bei Ggw. von HCN wirkt ungünstig auf die Titrationsergebnisse, der Jodatverbrauch ist zu groß u. es wird zur B. von $BrCN$ Anlaß gegeben. JCN dagegen ist von keinerlei Wrkg. auf Bromide. Ungenau wird die Jodstärkerk. bei zu hoher HCl- u. zu geringer HCN-Konz. Nicht beseitigen lassen sich Störungen durch Ag- u. Hg-Salze, wo die Jodstärkerk. zu früh aufhört oder ganz ausbleibt. — Von den Lsgg. mit positiv einwertigem J, deren Darst. Vf. angibt, ist JCl unbegrenzt haltbar; JCN wird jedesmal neu hergestellt; JOH ist nur anzuwenden, wenn die Oxydation bei Zimmertemp. u. rasch vor sich geht, da, wie Verss. zeigen, sonst bei nachfolgender Titration mit Jodat viel zu hohe Werte erhalten werden. Die Abnahme des Oxydationswertes führt Vf. zur Annahme eines Verlustes von O_2 , hervorgerufen durch den Zerfall des Hypojodides in O_2 u. Jodid.

Bei der Best. von Jodidjodat in Gegw. von Schwermetallen fand Vf., daß sich *Ferriodid* gut bestimmen läßt, wenn mit sirupöser H_3PO_4 angesäuert wird. *Cuprojodid* läßt sich glatt mit KJO_3 titrieren, angeschlossenen wird hieran eine Titration mit $Na_2S_2O_3$ in oxalsaurer Lsg. *Bleijodid* wird in etwas Lauge gel., mit überschüssiger JCl oxydiert u. nach Zusatz von KCN mit KJO_3 titriert. Oder das PbJ_2 wird in salpetersaurer, CN-haltiger Lsg. mit Nitrit oxydiert u. nach Zusatz von KJ mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Oder es wird in salpetersaurer Lsg. nach CN-Zusatz zunächst bis zum Hellerwerden der Blaufärbung u. nach erfolgtem Zusatz von NaCl mit KJO_3 titriert. *Quecksilberjodid* läßt sich direkt mit KJO_3 titrieren, sind Bromide anwesend, so wird nach KCN-Zugabe langsam mit Nitrit oxydiert, mit Harnstoff versetzt u. nach Zugabe von KJ mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Ist Hg in größerer Menge in der Lsg. vorhanden, so wird es zweckmäßig vorher entfernt. *Silberjodid* ergab meist zu hohe Jodidwerte, so daß das Ag zweckmäßig durch Red. mit Metallen vorher entfernt wird.

As (III)-Salze lassen sich gut jodometr. bestimmen, nur ist das Resultat bei sehr geringen As-Mengen stark abhängig von der Konz. u. von der HCl-Menge. Dieses kann umgangen werden durch Oxydation mit überschüssigem Jodat, welches dann zurücktitriert wird. Auch ist eine direkte Titration nach vorangegangener Oxydation mit JCl oder JCN stets möglich. Ferri- u. Ferro-Salze sind ohne Einfluß. Resttitration mit *As (II)-Salz* wird am günstigsten in salzsaurer Lsg. aus-

geführt. *Sb(III)-Salze* verhalten sich bei der Jodattitration wie As. — *Cu-Salze* lassen sich nach einem Restverf. oder direkt bestimmen, durch Red. ammoniakal. *Cu(II)-Salzlg.* mit KCN u. Titration des *Cu(I)* in mineralaurer Lsg. mit Jodat. Ggw. von Pb, Fe, Co u. Mn stören nicht, nur ist es nötig, die Metallsalze in Lsg. zu halten, am besten mit $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — *Fe(II)-Salze* lassen sich direkt mit Jodat titrieren, wenn zuvor mit JCl oder JOH oxydiert wird; oder nach dem bromoxydimetr. Verf. bestimmen. *Fe(III)-Salze* können durch ein Red.-Verf. bestimmt werden. — Befinden sich *As(III)* u. *Fe(II)-Sulfat nebeneinander* in Lsg. so wird erst das As durch Titration mit Jodat, nach vorheriger Zugabe von KCN bestimmt, danach mit JCl versetzt, stehen gelassen u. durch erneute Titration mit Jodat das Fe gefunden. Liegen *As(III)-* u. *Fe(III)-Sulfat nebeneinander* vor, so wird das Fe zunächst in schwach saurer Lsg. mit H_2SO_3 reduziert, oder in stärker schwefelsaurer Lsg. mit geringen Mengen von *CuJ*. Liegen *As(V)-* u. *Fe(III)-Salze nebeneinander* vor, so wird in schwefelsaurer Lsg. erst das As mit Zn oder Cu reduziert u. nach Abstumpfen der Säure auch das Fe. Auch *As, Cu* u. *Fe nebeneinander* lassen sich nacheinander bestimmen. Nach Red. mit H_2SO_3 wird mit H_2SO_4 angesäuert u. das As mit Jodat titriert. Es folgt die Titration des Fe mit Permanganat. Nun wird eingedampft, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. NH_3 zugegeben u. das Cu mit Jodat gefunden.

N_2H_4 läßt sich ganz wie As bestimmen, da bei der Einw. von JCN auf N_2H_4 die gleichen Oxydationsprodd. entstehen. Bei der Best. größerer N_2H_4 -Mengen ist eine Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zweckdienlich. N_2H_4 u. NH_2OH *nebeneinander* lassen sich in schwefelsaurer Lsg. bestimmen, indem erst das N_2H_4 mit Jodatlg. titriert wird u. nach Red. des gebildeten JCN mit Na_2SO_3 u. Ausfällung des Jodid mit AgNO_3 -Lsg., das NH_2OH nach Zugabe von $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ mit KMnO_4 titriert wird. — *HCN* läßt sich bestimmen nach vorheriger Jodierung, oder einfacher nach Bromierung, mit Br-Wasser in saurer Lsg., vermittelt des bromoxydimetr. Verf. Wichtig ist bei der Best. von HCN neben oxydierenden Stoffen, daß Br auf JCN nicht einwirkt. — *HCNS* läßt sich nach mehreren Methoden bestimmen, da die Rk. zwischen HJO_3 u. *HCNS* verschieden geleitet werden kann. Die Oxydation in salz- oder schwefelsaurer Lsg. mit überschüssigem Jodat u. Zurücktitrieren mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ beruht auf der Rk.: $\text{CNS}' + \text{JO}_3' + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4'' + \text{HCN} + \text{J}' + \text{H}'$. Sie muß schnell vorgenommen werden, um Einw. des Luftsauerstoffes zu vermeiden. Bei direkter Titration mit Jodat kann man sich davon unabhängig machen, wenn man das Rhodanid zunächst mit JCl oder JCN oxydiert. Ist *CNS'* u. *J'* *nebeneinander* zu bestimmen, so wird erst die Summe beider Verbb. mit Jodat in Ggw. von HCN titriert u. gleich eine Titration des gebildeten JCN mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ abgeschlossen. — Soll *HCN* u. *HCNS nebeneinander* bestimmt werden, so muß eine Methode der Bromierung unter Mitwirkung von Jodat angewandt werden; es läßt sich hier ein Differenzverf. benutzen, aber es ist auch eine Nacheinandertitration möglich. — $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ läßt sich durch direkte Titration mit Jodat nach vorheriger Oxydation mit JOH, die schnell vor sich geht, bestimmen. Auch ein Restverf. läßt sich anwenden. Es fällt auf, daß HJO_3 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ verhältnismäßig schnell oxydiert, Fe^{++} -Salz dagegen sehr langsam, umgekehrt wird Fe^{++} von JCl rasch angegriffen, während $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit diesem kaum reagiert. — Befinden sich *HCN, HCNS* u. $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ *nebeneinander*, so wird letzteres erst durch ZnSO_4 ausgefällt, um in einer besonderen Probe nach vorheriger Oxydation bestimmt zu werden. — H_2O_2 läßt sich direkt mit Jodat titrieren nach vorheriger Oxydation durch JOH. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142, 229—56. 280—98. Brünn. Deutsche Techn. Hochsch.)

ULMANN.

Ernst J. Kraus, Ein Entwurf von logarithmischen Tabellen für maßanalytische Bestimmungen. Vf. empfiehlt die Aufstellung von speziellen Logarithmentabellen

für maßanalyt. Bestst., erläutert seinen Vorschlag an der Best. von Zn u. kündigt die Herausgabe solcher Tabellen an. (Chem.-Ztg. 49. 145.) JUNG.

R. G. van Name und **F. Fenwick**, *Das Verhalten von Elektroden aus Platin und Platinlegierungen in der elektrometrischen Analyse. I. Ungleiche Elektroden.* (Vgl. WILLARD u. FENWICK, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2504; C. 1923. IV. 313.) Wenn 2 Elektroden, eine aus reinem Pt, die andere aus einer Legierung von Pt u. Rh, in eine Lsg. von FeSO_4 tauchen, tritt eine Potentialdifferenz auf. Wenn ein kleiner Teil des FeSO_4 oxydiert ist, haben beide Elektroden prakt. das gleiche Potential bis die Oxydation fast vollständig ist. Dann wird die Potentialdifferenz um so größer, je näher der wahre Endpunkt rückt. Die beiden wahrscheinlichsten Gründe für das Auftreten der Potentialdifferenzen zwischen zwei inerten Elektroden ist a) daß die Elektroden nicht völlig unangreifbar sind, oder wahrscheinlicher b) unvollkommene Reversibilität der Elektrodenrk. selbst. Der ideale Ausdruck für das Elektrodenpotential einer inerten Elektrode ist $E = \text{const.} \times \log [x/(1-x)]$, worin x der Bruchteil des Elektrolyten der höheren Oxydationsstufe, $1 - x$ der der niederen Oxydationsstufe ist. Die größte Empfindlichkeit liegt demnach beim Anfangs- u. Endpunkt der Oxydation, wo $x = 0$ bzw. 1 ist. Wenn die Erklärung b) richtig ist, müssen die Potentiale beider Elektroden sich mit der Zeit demselben Wert nähern. Um das zu prüfen, wurden folgende elektrometr. Titrations ausgeführt: Fe^{2+} mit KMnO_4 , mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit Jod. Nur in Lsgg. mit reversibler Elektrodenrk. erreichte die Potentialdifferenz mit der Zeit den Wert Null, in allen Fällen wurde er jedoch angestrebt. Die Potentiale der Elektroden wurden gegen eine AgCl -Elektrode als Nullelektrode gemessen. Die Pt-Rh-Elektrode hatte bei Oxydations- u. Reduktionsrk. ein höheres Potential als die Elektrode aus reinem Pt. Das Potential der Pt-Elektrode sank, bevor das der Pt-Rh-Elektrode sein Maximum erreicht hatte. Bei Titrations von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit TiCl_3 verschwand die Potentialdifferenz schon früh bis zum Endpunkt, wo die Pt-Rh-Elektrode ein höheres Potential annahm. Bei Titration von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ mit $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ hatte die Pt-Rh-Elektrode bis fast zum Endpunkt ein etwas höheres Potential. Nur bei Titration von H_2O_2 mit KMnO_4 hatte bis fast zum Endpunkt die Pt-Elektrode das positivere Potential. Bei verschiedenen Pt-Legierungen hängt die Beziehung zwischen Zeit u. Potentialdifferenz zwar stark von der Natur des Metalls in der Legierung ab, aber die Erscheinung ist nicht spezif. genug, um daraus auf die Natur oder die Menge der Verunreinigung schließen zu können. Wird eine frisch geglühte Pt-Elektrode in eine Lsg. von AgNO_3 getaucht, so verhält sie sich elektromotor. wie Ag, wahrscheinlich weil sie von einer unsichtbaren Ag-Schicht bedeckt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 9—19.) JOSEPHY.

R. G. van Name und **F. Fenwick**, *Das Verhalten von Elektroden aus Platin und Platinlegierungen in der elektrometrischen Analyse. II. Polarisierete Elektroden.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. oxydimetr. Titrations mit polarisierten Elektroden aus reinem Pt zeigten, daß die Schärfe des elektrometr. Endpunktes hauptsächlich von dem Grad der Reversibilität der Elektrodenrk. vor u. nach dem Endpunkt abhängt. Konz. u. die Art des Rührens sind von geringerem Einfluß. Der Endpunkt ist umso schärfer, je vollständiger reversibel die Elektrodenrk. auf der einen Seite des Endpunkts u. je vollständiger irreversibel sie auf der andern Seite des Endpunkts ist, aber er ist prakt. scharf genug für die Analyse auch in den Fällen, in denen die Forderung nicht ganz erfüllt ist. Die Verschiebung des Endpunktes durch die Polarisation ist so gering, daß sie für die Maßanalyse keine Bedeutung hat, vielmehr verbessert die Polarisation hinsichtlich einer Pt-Hilfselektrode den Sprung am Endpunkt der Titration. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 19—29. New Haven [Connecticut], YALE Univ.) JOSEPHY.

Jean Barbaudy, *Die Wasserstoffionenkonzentration. I. Teil: Die Methoden.*

Vf. behandelt die wissenschaftlichen Grundlagen der [H] u. beschreibt ausführlich die elektrometr. u. colorimetr. Methoden zu ihrer Best. unter Verwendung der neuesten Veröffentlichungen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 5—17.) TR.

Elemente und anorganische Verbindungen.

André Lévêque, *Die quantitative Mikroanalyse*. Übersicht über die bekannt gewordenen Methoden. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 29—45.) SPIEGEL.

A. Coquillat, *Quantitative Untersuchung auf Nitrit mit dem Tromsdorffschen Reagens*. Nach der Vorschrift von TROMSDORFF soll man das Gemisch von $ZnCl_2$ u. Stärke etwa 4 Stdn. kochen u. dann reines trockenes ZnJ_2 zugeben. Vf. zeigt, daß 1 std. Kochen genügt, daß äquivalente Mengen von KJ oder CdJ_2 , die bequemer erhaltlich sind, die gleichen Dienste wie ZnJ_2 tun, daß beim Nachweis von wenig Nitrit ein Überschuß von KJ das Eintreten der Blaufärbung beschleunigt, daß ein Überschuß von Stärke die Färbung verschlechtert u. 1 g im Liter genügt. Ist die nachzuweisende Menge geringer als 0,1 mg N_2O_3 im Liter, so genügen 10 g KJ im Liter nicht mehr. Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist auf die Intensität der Färbung von Einfluß. Unter genau gleichen Bedingungen ist bei Verwendung von lufthaltigem W. u. kleinen Mengen von N_2O_3 die Intensität der Färbung der N_2O_3 -Menge proportional, bei Luftfreiheit nicht. Das $ZnCl_2$ des Rezeptes kann vorteilhaft durch NaCl ersetzt werden, die Lsgg. sind dann etwas haltbarer. Da die Empfindlichkeit mit der Menge der zugesetzten Lsg. steigt, wegen der höheren KJ-Menge, sollte man nie weniger als 5 ccm Reagens benutzen. Auch mit der zugesetzten Menge H_2SO_4 steigt die Empfindlichkeit; da es aber schwer ist, ganz nitritfreie H_2SO_4 zu bekommen, ersetzt man sie besser durch Eg. (5 ccm einer 10%ig. Lsg.) Jede Rk. kann als positiv gelten, die innerhalb 30 Min. eintritt. — Die Lsg. von THRESH mit 1 g Stärke, 5 g KOH, 10 g KJ zu 1 Liter ist der von TROMSDORFF vorzuziehen, sie ist wegen des größeren Gehaltes an J' empfindlicher u. haltbarer, ähnlich die von DENIGÈS vorgeschlagene Lsg. mit CdJ_2 . Vf. schlägt folgende Zus. vor: 10 g KJ, 1 g l. Stärke, 20 g NaCl zu 1 Liter. Damit kann man noch 0,02 mg N_2O_3 im Liter nachweisen; die Lsg. hält sich 6 Monate unverändert. (Annales soc. espanola Fis. Quim. 22. 523—44. 1924. Madrid, Faculd. de Farmacia.) W. A. ROTH.

Chemisches technisches Laboratorium Ingenieur-Chemiker Welwart, *Antimonbestimmungen*. Die jodometr. Best. von Sb (vgl. ECKE, Chem.-Ztg. 48. 537; C. 1924. II. 1612) ist nach den Literaturangaben stets mit Fehlern behaftet. Einfach u. genau ist das $KMnO_4$ -Verf. (Chem.-Ztg. 49. 152. Wien IX.) JUNG.

A. Ecke, *Antimonbestimmungen*. Entgegnung zu vorst. Ref. (Chem.-Ztg. 49. 152.) JUNG.

H. Funk und H. Winter, *Über die quantitative Bestimmung der Borsäure bei Gegenwart von Aluminium-(Eisen-Chrom-)Salzen*. Größere Mengen von Al-, Cr^{+++} - oder Fe^{+++} -Salzen, welche die Best. der H_3BO_3 stören, lassen sich durch Fällung in alkal. Lsg. nicht gut entfernen, da diese Fällungen stets — mit Ausnahme von FeS — H_3BO_3 festhalten. Durch Verss. mit verschiedenen Al-Salzen u. Borax faud Vf., daß sich Al u. B_2O_3 gut trennen lassen, wenn man das Al in schwach essigsaurer Lsg. als Phosphat fällt. Aus dem Nd. läßt sich die H_3BO_3 gut auswaschen. Das Filtrat wird alkal. gemacht, eingeengt, nach dem Erkalten sauer gemacht u. aus einer Retorte destilliert, das B_2O_3 gravimetr. bestimmt. Soll das Al gleichzeitig mitbestimmt werden, so wird die nur schwach saure Lsg. mit einem Überschuß von Jodid-Jodatmischung versetzt. Nach kurzem Erwärmen das $Al(OH)_3$ abfiltriert u. ausgewaschen, aus dem Filtrat das J durch H_2SO_4 entfernt, alkal. gemacht u. wie oben das B_2O_3 bestimmt. Cr läßt sich von H_3BO_3 gleichfalls nach der Jodid-Jodatmethode trennen, oder das in Chromat übergeführte Cr wird in essigsaurer

Lsg. mit BaCl_2 gefällt. Zur Trennung von Fe läßt sich die beim Al angewandte Phosphatmethode verwenden, oder es wird mit NH_4SH gefällt, welches nachher durch Kochen mit Perhydrol zerstört wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 257—68. München, Techn. Hochsch.) ULMANN.

Gerhart Jander, Erwin Wendehorst und Berthold Weber, Über die Bestimmbarkeit geringer Mengen von Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat bei Anwesenheit von viel Aluminium. Durch zahlreiche Verss. weisen Vf. nach, daß sich kleine Mengen von Mg neben viel Al gut bestimmen lassen. Zwecks Al -Best. wurde das zu untersuchende Rohaluminium bei 200° in einem Strom von trockenem HCl erhitzt u. schließlich in Al_2O_3 übergeführt. Die mit übergegangene MgCl -Menge war praktisch ohne Bedeutung, ließ sich aber gut bestimmen. Das Al_2O_3 wird mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen u. nach Zugabe von 3—5 Gewichtsteilen Weinsäure in der Siedehitze mit Na_2HPO_4 versetzt u. ammoniakal. gemacht. Immer, wenn auch oft nach mehrtägigem Stehen, fiel das NH_4MgPO_4 aus. Die Fällung wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Al u. Weinsäure nur verzögert, nicht verhindert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 329—34. Göttingen, Univ.) UL.

L. P. Hammett und C. T. Sottery, Ein neues Reagens auf Aluminium. Der Farbstoff *Aurintricarbonsäure* bildet mit Al -Salzen einen glänzenden roten Lack, der als Nachweis für Al dienen kann. Dieselbe Eigenschaft besitzen auch andere Metalle, z. B. Cr , doch mit dem Unterschied, daß der Al -Lack, wenn er einmal in einem Essigsäureacetatpuffergemisch gebildet ist, noch ziemlich lange beständig bleibt, wenn die Lsg. mit NH_4OH alkal. gemacht wird, während der Cr -Lack auf Zusatz von NH_4OH entfärbt wird. Die Empfindlichkeit des Nachweises geht bis zu 10^{-9} Mol. Al . Einen roten Nd. mit dem Reagens geben auch die Erdalkalien, doch werden diese Ndd. durch CO_3 -Ionen entfärbt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 142—43. New York [N. Y.], Columbia Univ.) JOSEPHY.

C. Kollo und N. Georgian, Neue Methode zur Trennung des Aluminiums vom Calcium mittels Hexamethylentetramin. Bei der Fällung von Al aus Al u. Ca enthaltenden Lsgg. mittels NH_3 werden meist für Al zu hohe Werte erhalten, da NH_3 aus der Luft CO_2 absorbiert u. durch das so gebildete NH_4 -Carbonat Ca als Carbonat (beim Erhitzen) mitgefällt wird. Diese Fehler werden bei Verwendung von *Hexamethylentetramin* vermieden, welches in W. ll. ist u. bei der Hydrolyse in NH_3 u. HCHO zerfällt; letzteres hat unter den in Frage kommenden Bedingungen weder auf Al , noch auf Ca einen Einfluß. — Zu der Al u. Ca enthaltenden neutralen oder schwach sauren Lsg. wird eine genügende Menge Hexamethylentetramin zugesetzt u. zum Sieden erhitzt (ca. 1 Min.), wobei sich NH_3 entwickelt u. reines carbonatfreies $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt wird, das heiß filtriert wird. Aus dem Filtrat wird Ca wie üblich als Oxalat gefällt. Zu langes Kochen ist zu vermeiden. Die erhaltenen Resultate sind von theoret. Genauigkeit. (Bulet. Soc. de Chimie din România 6. 111—12. 1924. Bukarest, Univ.) ZANDER.

I. Ciochină, Abänderung der Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Gußeisen und Stahl durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. Die bisher üblichen Verf. zur Best. des C im Gußeisen u. Stahl geben meist zu hohe Werte, da neben C auch der S des Eisens oxydiert wird, wobei sich SO_2 u. durch katalyt. Wrkg. des Porzellanrohres SO_3 bilden. Nach dem vom Vf. beschriebenen Verf. werden diese Störungen vermieden, wenn die entwickelten Gase zunächst durch einige U-förmige Röhren geleitet werden, in denen durch J in KJ -Lsg. das SO_2 vom CO_2 getrennt wird. — Eine große Rolle spielt ebenfalls die Absperrf. in der Gasbürette. Bei Verwendung von frischem W . sind die erhaltenen Werte infolge Absorption zu gering, bei schon gebrauchtem W . u. Hg infolge des SO_2 -Gehaltes zu hoch; nach Abtrennung des SO_2 durch J erhält man mit CO_2 - u. O -gesätt. W . als Sperrf. den theoret. Wert. (Bulet. Soc. de Chimie din România 6. 97—99. 1924.) ZAND.

I. Ciocină, *Die Schnellbestimmung des Schwefels im Gußeisen und Stahl.* 5 g fein gepulvertes Gußeisen oder Stahl werden 10 Min. mit 3 g fester Soda über einem Bunsenbrenner geschmolzen u. nach einigem Abkühlen mit höchstens 150 bis 180 cem W. (einschließlich Auswaschen) ausgezogen. Nach dem Hinzufügen von etwas frisch bereiteter Stärkelslg. wird folgendermaßen titriert: Man fügt schnell 10 cem reiner konz. HCl zu u. titriert mit J in KJ-Lsg. Ein Gußeisen mit genau 0,124% S ergibt nach dieser Methode einen Gehalt von 0,118—0,120%, einen für die Praxis genügenden Wert. Die ganze Analyse kann von einem geübten Analytiker in 20 Min. ausgeführt werden. (Bulet. Soc. de Chimie din România 6. 100—1. 1924.)

ZANDER.

Barbu N. Angelescu, *Neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Mangans.* Die vom Vf. beschriebene Methode zur volumetr. Best. des Mn beruht auf der Rk. zwischen dem Kation Mn^{++} u. dem Anion CrO_4^{--} . K_2CrO_4 -Lsg. erzeugt in Lsgg. von Mn-Salzen einen Nd., der sich beim Erhitzen sofort absetzt. Seine Zus. entspricht der Formel $MnCrO_4 \cdot 2H_2O$ oder $MnO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$; seine Löslichkeit beträgt bei 15° in W. 1:3672, in 50% ig. A. 1:13513, in 75% A. 1:230000; in Ggw. von K_2CrO_4 -Lsg. ist die Löslichkeit noch geringer: in 30% A. 1:212000, in 40% A. 1:383000. — Analyse: Die Lsg. des Mn-Salzes (20 cem mit ca. 0,15 bis 0,20 g Salz) wird mit 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. K_2CrO_4 u. 30 cem absol. A. versetzt u. 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. im Meßkolben mit W. aufgefüllt u. in je 25 cem Lsg. der Überschuß von K_2CrO_4 mittels $Na_2S_2O_3$ titriert. Die erhaltenen Resultate differieren um 0,02 bis höchstens 0,07% vom theoret. Wert. (Bulet. Soc. de Chimie din România 6. 109—10. 1924. Bukarest, Univ.)

ZANDER.

S. J. Jindal, *Eine empfindliche Methode zum Nachweis von Kobalt, das allein oder in Gegenwart von Nickel- oder anderen Salzen in neutraler Lösung vorliegt.* Versetzt man eine verd. Co-Salzlsg. mit Na-Silicatlg., so entsteht ein im Überschuß des Reagens mit blauer Farbe l. blauer Nd. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Mineralsäure u. erscheint wieder beim Neutralisieren mit NH_3 . Die blaue Lsg. wird auf Zusatz von Br oder Cl-Wasser grünlichgelb, in der Kälte nach längerem Stehen, in der Hitze schnell schwarz. H_2O_2 ruft dieselbe grünlichgelbe Färbung hervor, nicht aber die Schwärzung. Ni gibt mit Na-Silicat einen weißgrünen, im Überschuß des Reagens unl. Nd., der durch Oxydationsmittel nicht verändert wird. Ggw. von NH_4 , Ba u. Ca stört ebenfalls den Nachweis von Co nicht. Man kann so 0,000039 g Co in 5 cem Lsg. nachweisen. Die Rk. verläuft wahrscheinlich so, daß zunächst Co-Silicat ausfällt, das sich im Überschuß von Wasserglas zu blauem $Na_4Co(SiO_3)_3$ löst. Dies wird durch Br zu unbeständigem grünlichgelbem $Na_3Co(SiO_3)_3$ oxydiert, das unter Abscheidung von $Co(OH)_2$ zerfällt. (Chem. News 130. 34—35. Allahabad, Univ.)

HERTER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Maurin, *Nachweis der Oxymethylantrachinone in einigen Purgativpflanzen.* Um freie Anthracenderivv. oder glucosid. Verbb. von solchen nachzuweisen, wurden die Pflanzenpulver einmal direkt mit sd. Chlf. ausgezogen, das anderemal erst nach dem Verf. von DAELS (Bull. de l'Acad. de méd. de Belgique 27. 350 [1913]) hydrolysiert. Die Prüfung erfolgte dann mittels der Rkk. von BORNTAEGER u. von LESTAGE. Untersucht wurden mit durchweg negativem Erfolge: Stiele u. Blätter von *Colutea arborescens*, *Berberis vulgaris*, *Ceratonia Siliqua*, *Buxus sempervirens*, *Sambucus nigra* u. *Evonymus europaeus*, gegen Pflanzen von *Mercurialis annua*, *Globularia Alypum*, *Scrofularia aquatica*, *Cichorium Intybus*, *Gratiola officinalis* u. *Linum catharticum*, Wurzeln von *Aclepias Vincetoxicum* u. *Mirabilis Jalapa*, Blätter u. Blüten von *Amygdalus Persica* u. *Genista purgans*, Stengel, Blätter u. Wurzeln

von *Sambucus Ebulus*, Pulpa von *Tamarindus indica*. Die Abführwrg. dieser Pflanzen oder Pflanzenteile beruht also nicht auf Ggw. von Anthracenderivv. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 27—28. Toulouse.) SPIEGEL.

Raymond-Hamet, *Über die Bestimmung des Yohimbins in den Rinden und den galenischen „Yohimbe“-Präparaten*. Das V. falscher Yohimbeherinden, die zum Teil statt des Yohimbins weit giftigere Alkaloide enthalten, macht es notwendig, in den Rinden u. den daraus hergestellten galen. Präparaten nicht nur den Gesamtalkaloidgehalt, sondern das Yohimbin als solches zu bestimmen. Vf. gibt dazu Verff. an, deren wesentlicher Bestandteil die Isolierung des Chlorhydrats aus Lsg. in absol. A. ist. Die Alkaloide werden vorher aus den Rinden bezw. Pulvern oder Trockenrückständen der fl. Präparate durch ein Gemisch von Chlf. u. Ä. in Berührung mit verd. NaOH ausgezogen, aus der Extraktionsfl. mit verd. H₂SO₄ ausgeschüttelt, der sauren Lsg. nach Zusatz von Na₂CO₃-Lsg. bis zu alkal. Rk. (gegen Phenolphthalein) durch Ä. entzogen, der dann bei möglichst niedriger Temp. unter Schutz gegen Licht abdest. wird. Das nach der Vorschrift resultierende Chlorhydrat ist nahezu rein, enthält nur eine geringe Menge Mesoyohimbin. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 21—27.) SPIEGEL.

A. Grigaut, *Über die Bestimmung des Blutleucithins*. (Journ. Pharm. et Chim. [8.] 1. 97—104. — C. 1925. I. 556.) SPIEGEL.

Walter Lampe, *Kompensationskolorimeter zur Konzentrationsbestimmung gelöster Stoffe in andersfarbigen Medien, insbesondere zur Gesamtblutmengenbestimmung*. Beschreibung u. Abb. eines Kolorimeters, mit dem auf leichte Weise u. ohne Herst. einer besonderen Eichkurve die Konz. eines gefärbten Stoffes, der in einem andersfarbigen oder getrübbten Lösungsm. gel. ist, bestimmt werden kann. Vor den verschieblichen Keil des Kolorimeters nach AUTENRIETH-KÖNIGSBERGER, der das Farbplasma bekannter Konz. enthält, wurde ein feststehender Trog, in dem sich Plasma ohne Farbzusatz befindet, gesetzt. Andererseits wurde vor den Trog, der mit dem Farbplasmagemisch unbekannter Konz. gefüllt ist u. sich in gleicher Höhe wie der erstgenannte Trog befindet, ein weiterer Keil angebracht. Dieser Keil enthält, wie der Vorsatztrog der anderen Seite, Plasma ohne Farbzusatz. Er ist mit dem Standardkeil gekuppelt u. nur gleichzeitig u. gleichsinnig mit diesem beweglich. Werden die Keile in eine beliebige Stellung gebracht, so ist unter allen Verhältnissen die Schichtdicke des gelben, oft auch ein wenig getrübbten Plasmas beiderseits stets die gleiche, es ändert sich in diesem System nur die künstlich hineingebrachte u. in ihrer Konz. bekannte Farbkomponente des Standardkeils gegenüber der in ihrer Konz. zu bestimmenden Farbkomponente im Vergleichstrog. (Herst. Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten, Göttingen.) (Dtsch. med. Wchschr. 51. 181—82. Göttingen, Univ.) FRANK.

Fritz Joseph, *Nachweis okkultur Blutungen mittels der Pyramidonreaktion*. Von der zu untersuchenden Substanz wird ein linsengroßes Stück in 4 ccm W. zerrieben u. mit 8 Tropfen einer 50%ig. CH₃COOH-Lsg. angesäuert. Hierzu kommt eine gleiche Menge gesätt. alkoh. Pyramidonlsg. (Pyramidon 2,5, A. 50 g). Als Oxydationsmittel werden 6—8 Tropfen H₂O₂ hinzugefügt. Bei positivem Ausfall entsteht Lilafärbung. Die Pyramidonrk. ist brauchbar, besitzt mittlere Empfindlichkeit u. gibt bei der im allgemeinen etwas stärkeren Blutung des Carcinoms gegenüber dem Ulcus ventriculi stets positive Ausschläge für Carcinom u. abwechselnd positive u. negative Ausschläge für Ulcus. Bei negativem Ausfall kann sicher die Abwesenheit patholog. Blutungen angenommen werden. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 150—51. Hamburg, Allgem. Krankenh. St. Georg.) FRANK.

Oskar Müller, *Über einheitliche Hämoglobinbestimmung mit dem Glasstabhämometer nach Sahli-Leitz*. Bei vergleichenden Hämoglobinbest. mit dem Glasstabhämometer nach SAHLI-LEITZ ergaben sich Differenzen bis 14%. Jeder App. ist

vor der Verwertung der Resultate einzustellen. Man bestimmt bei einer größeren Zahl, etwa 25, gesunder kräftiger Männer im Alter von 20—35 Jahren das Hämoglobin. Der Durchschnittswert der gefundenen Skalenteile wird dann =100% gesetzt. Würden dieser Prozentzahl beispielsweise 90 Skalenteile des graduierten Hämometeröhrchens entsprechen, so erhält man die Prozentzahl für jeden Skalenswert durch Multiplikation mit $\frac{10}{90}$. Es empfiehlt sich, für jedes Hämometer eine entsprechende Tabelle mit den Skalenswerten aufzustellen, aus der dann jederzeit rasch die Prozentwerte abzulesen sind. (Zentralblatt f. inn. Med. 46. 50—51. Zittau, Stadttkrankenh.) FRANK.

Linzenmeier, *Über die Mikrosedimetrie*. Beschreibung u. Abb. eines App. zur Best. der Blutkörperchengeschwindigkeit in geringen Blutmengen. Es werden Capillaren verwendet, die ähnlich wie bei der Blutkörperchenzählpipette im oberen Teil eine Erweiterung erfahren haben. (Herst. FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig.) Einzelheiten vgl. Original. Um eine beschleunigte Ablesung zu ermöglichen, empfiehlt sich Schrägstellung der Röhrchen. (Münch. med. Wchschr. 72. 5—6. Leipzig, Univ.) FRANK.

A. A. Horvath, *Über eine Modifikation der Apparatur zur Harnstoffbestimmung nach der Ureasemethode*. Der Kork, der das zur Dest. dienende Reagensglas verschließt, erhält eine zweite Bohrung; durch diese geht bis kurz unter den Stopfen ein außen durch Gummischlauch u. Klemme verschließbares Glasrohr, so daß Druckverschiebungen während der Dest. durch kurzes Öffnen ausgeglichen werden können. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 722—23. 1924. Peking, Union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 29. 178. Ref. PINCUSSEN.) SPIEGEL.

B. Seyderhelm, *Die Prüfung der Vitalität isolierter Zellen mittels kolloidaler Farbstoffe. Beitrag zur Urinsedimentuntersuchung*. Zur Prüfung der Vitalität isolierter Zellen erwies sich am geeignetsten ein Gemisch der beiden hochmolekularen Farbstoffe Kongorot u. Trypanblau. Nur die Zelle, deren Membran während des Absterbens ihre Undurchgängigkeit eingebüßt hat, nimmt den kolloidalen Farbstoff in Protoplasma u. Kern auf. Zellen, die völlig abgestorben sind, färben sich momentan, geschädigte Zellen lassen den Farbstoff in mehr oder minder verlangsamten Tempo durch ihre geschädigte Membran durchgehen. Die membran-schädigende Wrkg. von Zellgiften jeder Art läßt sich auf diese Weise u. Mk. quantitativ verfolgen. Der definitive Zelltod markiert sich mit dem Zeitpunkt, wo auch der Zellkern den kolloidalen Farbstoff aufgenommen hat. Bei Verwendung obiger Farbstoffe ist es möglich, den Verlauf von Blasen- u. Nierenkrankheiten u. Mk. in allen Stadien genau zu beobachten. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 180—81. Göttingen, Univ.) FRANK.

Nikolaus Frank und **Friedrich Doleschall**, *Über die Diastasebestimmung im Stuhle*. Die Diastasebest. nach WOHLGEMUTH wird durch Fette u. fettähnliche Substanzen der ikter. Fäces gestört. Diese Störung konnten Vff. dadurch beheben, daß aus dem Stuhle mit physiol. NaCl-Lsg. eine dünne Emulsion hergestellt wird, die mit gleicher Menge Ä. ausgeschüttelt wird. Die vorher nicht nachweisbare Diastase ist nach Entfernen der äth. Lsg. leicht nachweisbar. — Bei Unters. der nicht mit Ä. behandelten Fäces traten stets Schwierigkeiten infolge B. von Ndd. auf, welche im Original näher erörtert werden. Vff. halten die Ndd. für Verb. der Stärke mit sauren Alkalisalzen der Fettsäuren; letztere sind durch Hydrolyse der Seifen in stark verd. Lsgg. entstanden. — An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß Stühle, welche bei der üblichen Unters. keine oder nur geringe diastat. Wrkg. hatten, nach Behandlung mit Ä. die Stärke verdauten. Man kann also, wenn z. B. bei mit Gelbsucht einhergehenden Lebererkrankungen nach der gewöhnlichen Methode Diastase im Stuhl nicht nachweisbar ist, nicht ohne weiteres auf Hypo-

funktion des Pankreas schließen. Erst die Unters. der mit Ä. extrahierten Faces gibt hierfür Anhaltspunkte. (Biochem. Ztschr. 155. 125—32. Budapest, Univ.) HESSE.

Erich Roucka, Blansko, Tschechoslowakei, *Einrichtung zur Messung von physikalischen oder chemischen Größen*, die sich zur Wrkg. bringen lassen in Form einer auf eine Hebelvorr. wirkenden mechan. Kraft, die durch eine mechan. Gegenkraft u. vermöge einer als Maß der ursprünglichen Größe dienenden Änderung der Hebelübersetzung sich ausgleichen läßt, dad. gek., daß zur selbsttätigen Änderung der Hebelübersetzung der Drehpunkt der Hebelvorr. in Auswrkg. u. nach Maßgabe der zu messenden Kraftgröße verschiebbar angeordnet ist, so daß sowohl die ursprüngliche Kraft als auch die mechan. Gegenkraft auf den Überwachungshebel an Angriffspunkten einwirken, deren Lage an diesem Hebel sich nicht ändert. — Die Einrichtung kann z. B. zur Messung von Unterschieden der Strömungsgeschwindigkeit von Fll. dienen. (D. R. P. 407903 Kl. 42k vom 16/12. 1921, ausg. 5/1. 1925. Tschslow. Prior. 1/9. 1921.) KÜHLING.

Erich Roucka, Blansko, Tschechoslowakei, *Einrichtung zur Messung und Fernübertragung von beliebigen physikalischen und chemischen Größen* mit Hilfe einer diesen Werten entsprechend selbsttätig regelbaren u. ihre Wrkg. mechan. ausgleichenden elektr. Größe, gek. durch die Einschaltung einer period. wirkenden Hilfskraft, welche entsprechend der jeweiligen Stellung eines bei einer Störung des Ausgleichs wirksam werdenden Hilfsorgans die Steuerung des die elektr. Kraftgröße regelnden Servomotors derart beeinflußt, daß diese Steuerung bei einer Störung des Ausgleichs zwecks deren Beseitigung das Anlaufen des Servomotors veranlaßt. — Gemessen können z. B. werden Druck, Strömungsgeschwindigkeit, Temp., Drehmoment, Leuchtkraft, Gehalt an Gasen oder Fll., Leitfähigkeit, D. usw. (D. R. P. 407904 Kl. 42k vom 1/1. 1922, ausg. 7/1. 1925. Tschslow. Prior. 16/8. 1921.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

V. Anorganische Industrie.

K. — n., *Carl Przibylla* †. 7. Mai 1852 — 27. Januar 1925. Nachruf auf den Mitbegründer der Kali-Forschungsanstalt. (Chem.-Ztg. 49. 149.) JUNG.

P. Parrish, *Intensive Herstellung von Schwefelsäure. Patentiertes Verfahren von E. A. Gaillard*. Beschreibung des Verf. von GAILLARD zur Fabrikation von H₂SO₄, das auf der Verwendung eines Turbozerstäubers für die HNO₃ beruht. (Chem. Age 12. 128—29.) JUNG.

J. M. Hill und **G. F. Loughlin**, *Magnesium und seine Verbindungen*. Die Entw. der im Kriege in Angriff genommenen Ausbeutung der in den Vereinigten Staaten von Nordamerika vorhandenen Lager an Dolomit u. Magnesit wird geschildert u. die techn. Verwendungszwecke für Mg u. seine Verb. kurz angegeben. (Chem. News 130. 53—54. Washington, Department des Inneren.) HERTER.

Émile Paul Dumanois, Frankreich, *Entwässern von Luft*. Man läßt die Luft in Behälter eintreten, die W. absorbierende Fll. (A.) enthalten. (F. P. 580493 vom 10/7. 1923, ausg. 7/11. 1924.) KAUSCH.

Victor Joseph Petit, Frankreich, *Schwefeldioxyd*. Geschmolzener Schwefel wird in Regenform verbrannt. (F. P. 580551 vom 22/4. 1924, ausg. 10/11. 1924.) KAUSCH.

Nitrogen Corporation, Providence, Rhode Island, übert. von: **John Collins**

Clancy Company, Ashbury, New Jersey, *Stickstoff-Wasserstoffgemische*. (Can. P. 238358 vom 2/3. 1923, ausg. 4/3. 1924. — C. 1922. IV. 231. [F. P. 534 618.]) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Norwegen, *Ammoniak-synthese*. Das bei der Synthese aus den Elementen entstandene NH_3 wird dem Gasegemisch mittels Stoffe entzogen, welche, wie CaCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , es in Form von Ammoniakaten oder solchen Komplexen binden, die es beim Erhitzen wieder abspalten. Die Absorption erfolgt zweckmäßig ohne Entspannung des Gasegemisches; die dabei entwickelte Wärme wird zur Zersetzung vorher gebildeter Ammoniakate usw. nutzbar gemacht. (F. P. 576507 vom 31/1. 1924, ausg. 22/8. 1924.) KÜHLING.

Erhard Britzke, Moskau, *Kondensation von Phosphorsäurenebeln und -dämpfen* im Gemisch mit großen Mengen indifferenten Gase u. Dämpfe, dad. gek., daß man diese in innige Berührung mit akt. Kohle bringt. (D. R. P. 408865 Kl. 12i vom 12/2. 1924, ausg. 24/1. 1925.) KAUSCH.

Compagnie Générale des Produits Chimiques de Louvres, Frankreich, *Titan säure und -verbindungen*. Titanhalogenverbb. werden in Dampfform mit Metall-oxiden oder -sulfaten oder solchen Metalloidverbb. behandelt. (F. P. 580458 vom 4/7. 1923, ausg. 7/11. 1924.) KAUSCH.

Compagnie Générale des Produits Chimiques de Louvres, Frankreich, *Titan säure*. Titanhalogenverbb. werden in Dampfform mit Sulfiden u. das gebildete TiS_2 mit Wasserdampf behandelt. (F. P. 580459 vom 4/7. 1923, ausg. 7/11. 1924.) KAUSCH.

Edmond Jean Eugène Dumond, Frankreich, *Graphitanreicherung*. Das gebrochene Mineral wird zuerst in einem Rohr feucht behandelt u. dann feucht durch ein Sieb getrieben. (F. P. 580570 vom 23/4. 1924, ausg. 10/11. 1924.) KAUSCH.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Außig a. Elbe, Tschechoslowakische Republik, *Herstellung von Prefslingen aus Alkalipyrosulfiten*, dad. gek., daß trockenes Alkalipyrosulfit mit Alkalicarbonatlg. verrieben, die M. in beliebiger Form gepreßt u. hierauf getrocknet wird. (D. R. P. 408863 Kl. 12i vom 17/2. 1924, ausg. 24/1. 1925. Tschechoslow. Prior. 24/2. 1923.) KAUSCH.

Clive Morris Alexander, Wahachie, Texas, *Zersetzung kalihaltiger Stoffe* durch Einblasen eines Gemisches von pulverisiertem Mineral, Brennstoff u. Luft in eine Verbrennungs- u. Reaktionskammer. (A. P. 1522091 vom 9/9. 1920, ausg. 6/1. 1925.) KAUSCH.

Carlo Rossi, Italien, *Natriumsulfat*. Man läßt Na_2CO_3 auf CaSO_4 einw. u. trennt das wasserfreie Na_2SO_4 durch Krystallisation oder Abkühlung der erhaltenen Lsg. auf eine unter 0° liegende Temp. (F. P. 580825 vom 28/4. 1924, ausg. 17/11. 1924.) KAUSCH.

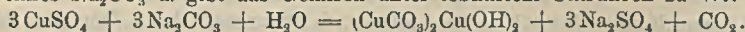
Carlo Rossi, Italien, *Natriumsulfat*. Die von der Kunstseidefabrikation oder dgl. herrührenden, Na_2SO_4 enthaltenden Lsgg. werden einer Temp. unter 0° ausgesetzt, so daß wasserfreies Na_2SO_4 auskrystallisiert. (F. P. 580826 vom 28/4. 1924, ausg. 17/11. 1924.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G., Deutschland, *Barium- oder Strontiumhydroxyd*. Man behandelt BaS oder SrS mit NH_3 in Ggw. von W. (F. P. 579454 vom 5/3. 1924, ausg. 17/10. 1924.) KAUSCH.

Giovanni Battistoni, Italien, *Bariumoxyd aus Bariumcarbonat im elektrischen Ofen*. Man verwendet zur Behandlung der Briketts aus Kohle u. BaCO_3 den Voltabogen u. verwendet die Ofenwärme mittels Radiatoren in einem ein Band ohne Ende aufweisenden Trockenapp. (F. P. 579857 vom 5/4. 1924, ausg. 25/10. 1924.) KAUSCH.

Nichols Copper Company, New York, übert. von: Eugene Fitzpatrick,

New York, *Basisches Kupfercarbonat*. Man mischt fein zerteiltes trocknes CuSO_4 u. trocknes Na_2CO_3 u. gibt das Gemisch unter lebhaftem Umrühren zu W.:



(A. P. 1521611 vom 19/2. 1923, ausg. 6/1. 1925.)

KAUSCH.

New Jersey Zinc Company, New York, übert. von: Frank G. Breyer, Earl C. Gaskill und James A. Singmaster, Palmerton, Pennsylvan. *Zinkoxyd*, bestehend aus einem 0,25 Mikron an Größe nicht überschreitenden Prod. (A. P. 1522098 vom 23/5. 1923, ausg. 6/1. 1925.)

KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

G. Sani und V. Grilli, *Praktische Mitteilungen über die Erhaltung und Umwandlung des Stickstoffs im Stallung*. Stallung mit 0,45% N, davon 0,0045% NH_3 u. 0,0025% HNO_3 , enthielt nach der Behandlung mit 120 g S per Doppelzentner 0,079% NH_3 u. 0,0141% HNO_3 . Die Verluste an Gesamtstickstoff (10,40%) waren viel geringer als ohne S-Behandlung (32,4%); noch geringer waren sie bei Behandlung mit S u. Perphosphat (4,41%). Entgegen den üblichen Ansichten stellen Vf. auf Grund ihrer Analysen fest, daß nur ein sehr geringer Teil des N im Dünger als NH_3 oder Nitrat gebunden ist. Aminosäuren sind gar nicht vorhanden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 250—53. 1924. Perugia, Ist. sup. agrar.) ZANDER.

H. Kappen und K. Bollenbeck, *Über die Bedeutung der Aziditätsformen der Böden für das Löslichwerden schwerlöslicher Phosphate*. Humussäure, die aus Zucker nach BERTHELOT u. ANDRÉ dargestellt wurde, zersetzt Tricalciumphosphat (Handelsware) u. auch Rohphosphate unter Entbindung von Phosphorsäure. Geringer ist die Löslichkeit des Phosphats bei Einw. einer Humussäure, die vorher mit 2-n. K_2SO_4 -Lsg. behandelt wurde, am geringsten, wenn diese vom Vf. sogenannte „hydrolyt.-saure“ Humussäure durch Behandeln mit AlCl_3 -Lsgg. in die „austauschsaure“ Form übergeführt ist, was leicht dadurch erklärt werden kann, daß das in der „austauschsauren“ Form befindliche Al die zunächst in Lsg. gegangene Phosphorsäure wieder ausfällt. Kaliumsulfatsg. steigert die aufschließende Wrkg. der Humussäuren, proportional der Konz. des K_2SO_4 . Dieselbe Wrkg. haben andere Düngesalze in folgender Reihenfolge: MgCl_2 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , KNO_3 , KCl . — SiO_2 aus Wasserglas gefällt, zeigte die Erscheinung erst, nachdem sie mit 1-n. K_2SO_4 -Lsg. behandelt worden war. Mit CO_2 behandelter Na-Permutit u. „austauschsaure Böden“ erniedrigten die Löslichkeit des Phosphats, was wie oben auf Al u. Fe zurückgeführt wird. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 4. 1—29.)

TRÉNEL.

Gustave Rivière und Georges Pichard, *Die partielle Sterilisierung des Ackerbodens*. Deutliche Steigerung des Ernteertrages bei Getreidearten u. Kartoffeln wurde durch Beifügung von 6—12 g Ca- oder Mg-Sulfit pro qm zum Ackerboden erreicht, was auf Veränderung der Mikroorganismenflora u. -fauna zugunsten nützlicher Bodenbakterien zurückgeführt wird. (Ann. de la science agronom. franç. et étrangère 41. 251—53. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 233. Ref. ARNBECK.) SPIEGEL.

O. Arrhenius, *Der Kalkbedarf des Bodens vom pflanzenphysiologischen Standpunkt*. II. *Die Bodenreaktion und das Wachstum der höheren Pflanzen*. Unter Benutzung eines reichen bibliograph. Materials zeigt Vf. die Abhängigkeit der Kulturpflanzen von der Bodenrk. Daß diese Abhängigkeit sich auch in den Erträgen ausdrückt, wird an den Zuckerrübenarten mehrerer Güter von 1916—1923 statist. nachgewiesen. Eine Versuchsreihe auf künstlich angesäuertem bzw. alkalisiertem Boden (unter Verwendung von H_2SO_4 bzw. NaOH) mit verschiedenen Haferarten, Gerste, Weizen, Erbsen, Luzerne, Rotklee, Futter- u. Zuckerrüben, Kartoffeln, zeigt, daß Hafer u. andere Pflanzen zwei optimale Reaktionsbedingungen haben, z. B. für Hafer die eine zwischen p_{H} 5—6, die andere bei p_{H} 8—9, je nach der Art. Das

Optimum für Gerste u. Weizen liegt bei pH 7,2—7,4, das der Erbse bei pH 6—7 u. bei 8,8 das von Luzerne bei pH 7,9 von Zuckerrüben bei 7,5, von Kartoffeln bei 5,2—6,3, von Rotklee bei 6,1 u. 8,4. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 4. 30—47.)

TRÉNEL.

D. R. Hoagland, *Die Aufnahme von Ionen durch Pflanzen*. (Vgl. HOAGLAND u. DAVIS, Journ. Ges. Physiol. 6. 47; C. 1924. I. 924. HOAGLAND u. MARTIN, California Sta. Tech. Paper 8; C. 1924. II. 1808.) Von wenige Wochen alten Gerstenpflanzen wurden die verschiedenen Ionenarten ungleich u. unter gegenseitiger Beeinflussung aufgenommen. Sulfation, langsam absorbiert, setzt auch die Absorptionsgröße der zugehörigen Kationen herab. Eine verhältnismäßig hohe [Na⁺] vermindert die Absorption anderer Kationen, besonders von K u. Ca. In dem Grade, wie die Konz. der aufnehmbaren Ionen einer Lsg. abnimmt, verringert sich auch die von der Pflanze aufgenommene Menge. Nur selten werden die Ionen im selben Verhältnis aufgenommen wie das W. der Lsg., K, NO₃ u. PO₄ unter bestimmten Bedingungen in größeren Mengen, Ca, Mg u. SO₄ aber weniger schnell. Daher werden die Kulturfl. durch die wachsenden Pflanzen bzgl. einer Reihe von Ionen immer mehr verd., bzgl. anderer mehr konz. Betont wird die Bedeutung von klimat. Faktoren für die Ionenaufnahme, u. es wird darauf hingewiesen, daß mit den Vorgängen der Ionenabsorption Energieaustausch stattfindet. Permeabilitätserscheinungen allein können diese Phänomene in den lebenden Pflanzen nicht erklären. (Soil science 16. 225—46. 1923. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 29. 232. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

D. R. Hoagland und **J. C. Martin**, *Vergleich zwischen Kulturen in Sand, Lösungen und Böden als Medium für das Pflanzenwachstum*. (Vgl. vorst. Ref.) Vers. mit Züchtung von Gerste unter gleichen klimat. Bedingungen in Lsgg., Sand u. Boden führen zu der Folgerung, daß der Vorgang der Absorption von mineral. Elementen aus dem Boden von dem der Absorption aus Nährlsgg. keineswegs verschieden ist. In an Phosphaten armen, darin aber konstant gehaltenen Nährlsgg. war das Wachstum gut. (Soil science 16. 367—88. 1923. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 29. 233. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

H. Behn, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung von Reizstoffen auf das Pflanzenwachstum*. Eine Anzahl von der biol. Reichsanstalt untersuchter Mittel zeigte keine oder nur geringe Wrkg. auf das Pflanzenwachstum. Bodenbeschaffenheit u. Düngung bewirkten gewisse Unterschiede. Von Bedeutung ist auch die Art der Pflanzen. So wirkte 3,6-Diaminoacridinnitrat auf Mais, nicht aber auf Rüben, Senf oder Hafer. (Angew. Botanik 6. 201—24. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 233. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

K. K. Gedroiz, *Die Salzsäuremethode zur Bestimmung der im Boden in adsorbiertem Zustande vorhandenen Kationen*. 5—25 g Boden werden mit 25—50 ccm k. $\frac{1}{20}$ -n. HCl in einer Porzellanschale behandelt, dann auf gehärtetem Filter filtriert u. mit derselben Säure gewaschen, bis das Filtrat kein Ca mehr enthält. In dem Filtrat werden in an sich bekannter Weise die einzelnen Kationen bestimmt. Mit HCl von der angegebenen Stärke tauschen die zeolith.-humosen Bestandteile ihre Kationen aus. (Soil science 16. 473—74. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 232. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

P. L. Hibbard, *Vergleich zwischen der durch die Verdrängungsmethode erhaltenen Bodenlösung und dem Wasserauszug alkalischer Böden*. Der wss. Auszug gibt kein richtiges Bild der im Boden vorhandenen Verhältnisse. Carbonat, Dicarbonat u. Phosphat werden darin viel zu hoch gefunden, Chlorid, Nitrat, Na annähernd richtig, Sulfat u. K zu hoch, Ca u. Mg bald zu hoch, bald zu niedrig. Die Konz. in der Bodenlsg. wird weit größer sein, als gewöhnlich auf Grund der Befunde an

den wss. Auszügen angenommen wird. (Soil science 16. 465—71. 1923. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 29. 235. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

H. Niklas und A. Hock, *Ein Universalindikator zur colorimetrischen p_H-Bestimmung bei der Bodenuntersuchung*. Um den orientierenden Vers., in welchem Indicatorgebiet eine Bodenslg. liegt, zu ersparen, haben Vff. einen „Universalindicator“ aus Clark- u. Lubsschen Indicatoren zusammengestellt. Sie verwenden eine Mischung von folgenden Lsgg.: 4 Tl. Bromphenolblau (0,04%ig.), 1 Tl. Bromkresolpurpur (0,04%ig.), 6 Tl. Methylrot (0,02%ig., alkoh.), 4 Tl. Bromthymolblau (0,04%ig.). Als Standardlsgg. benutzen sie für das Gebiet p_H 3,5—5,0 das „Citratgemisch“, von 5—7,6 das Phosphatgemisch nach SÖRENSEN u. erhalten so eine Farbtoneleiter von rot über rosa, bräunlich, grau, grün nach blau. Die maximale Fehlergrenze ist ± 0,2 der p_H-Einheit, wie aus vergleichenden Messungen hervorgeht. Vff. machen auf die Bedeutung dieses „Universalindicators“ als Kontrollmittel für die elektrometr. Titration aufmerksam. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 3. 402—5. 1924.) TRÉNEL.

Th. Arnd, *Die Humussäuren in ihrem Einflusse auf das Mikrobenleben im Moorboden und die Methoden der Aziditätsbestimmung*. Ammonisation u. Denitrifikation haben ihren Höhepunkt im neutralisierten Boden; die Neutralisation der verwendeten Böden — Moorstorf, Heidehumus u. Niedermoorboden — erfolgte mit CaCO₃, berechnet nach der Methode von TACKE-LÜCHTING. Eine stärkere Kalkung hatte keine nennenswerte Verstärkung der Mikrobentätigkeit zur Folge. Die Azidität der „Moostorfsäuren“ erwies sich am stärksten, die des Niedermoorbodens am kleinsten. Die Nitrifikation dagegen beginnt erst bei neutraler Rk.; mit zunehmenden Kalkgaben über diesen Punkt hinaus tritt eine verstärkte nitrifizierende Tätigkeit der Bodenbakterien ein. Ein Vergleich mit der Methode nach GULLY (Best. der Essigsäure, die der Moorboden aus Ca(OOC·CH₃)₂ frei macht, u. auch der nach DAIKUHARA ergab zu hohe Werte, die nicht mit den Höhepunkten der ammonisierenden u. denitrifizierenden Tätigkeit der Bakterien, bezw. mit dem Beginn der nitrifizierenden Tätigkeit zusammenfallen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 4. 53—72.) TRÉNEL.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Schweden, *Herstellung von Cyanamidlösungen aus Kalkstickstoff*. Kalkstickstoff wird in Ggw. der zur Aufnahme seiner l. Teile bestimmten Menge W. bzw. Cyanamid- oder Harnstofflsg. gepulvert. Die erhaltene Lsg. wird mit der zur Neutralisation des CaO u. zur Bindung des im Cyanamidsalz vorhandenen Ca erforderlichen Menge einer beliebigen Säure, z. B. H₂SO₄, SO₂ oder CO₂, behandelt. Die Säure kann auch schon beim Vermahlen des Kalkstickstoffs mit dem Lösungsm. zugegeben sein. Bei Verwendung von CO₂ wird zweckmäßig in geschlossenen Gefäßen unter Druck gearbeitet. Man kann den Kalkstickstoff auch zunächst mit so viel Säure u. W. behandeln, als erforderlich ist, um den Gesamtgehalt der M. in das Calciumsalz der Säure zu verwandeln u. dann das Erzeugnis auslaugen, oder ihn mit einer so geringen Menge h. W. von höchstens 125° oder h. Salz- oder Säurelsg. behandeln, daß vorhandenes Ca₂ u. CaO in Ca(OH)₂ oder Ca-Salz verwandelt werden u. der Rest des W. verdampft u. die M. dann mit W. bei Ggw. von CO₂ auslaugen. Eine zur Durchführung des Verf. bei gewöhnlichem Druck geeignete Vorr. besteht aus einer Anzahl am Boden durch enge Röhren verbundener Zylinder, in deren Böden Zuleitungsrohre für CO₂ münden. Die Mischung von Kalkstickstoff u. W. o. dgl. wird dem ersten Zylinder zugeführt u. in die anderen durch die zugeleitete CO₂ geblasen. (F. PP. 577550 vom 21/2. 1924, ausg. 6/9. 1924, 577596, 577597 u. 577598 vom 22/2. 1924; ausg. 8/9. 1924.) KÜHLING.

Charles Harnist, Paris, *Desinfizierendes Düngemittel*. Organ. Stoffe beliebiger Art, vorzugsweise Abfallstoffe, wie *Sulfitablauge*, werden mit geeigneten, zweckmäßig Alkali- oder Erdalkalisalzen von Sauerstoffsäuren des Schwefels, wie Sulfiten, Bisulfiten, Thionaten, Polythionaten o. dgl., gegebenenfalls auch Sulfaten gemischt, da letztere im Boden reduziert werden. An Stelle der fertigen Salze können auch ihre Bestandteile verwendet, z. B. in genügend eingeengte Sulfitzellstoffablauge SO_2 u. NH_3 eingeleitet werden. Die hierbei entstehende Fällung kann als Gerb- oder ebenfalls als Düngemittel verwendet werden. (Schwz. P. 106785 vom 27/2. 1923, ausg. 16/10. 1924. F. Priorr. 1/3. u. 25/9. 1922.) KÜHLING.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Hermann Emde**, Basel, und **Karl Görnitz**, Berlin-Steglitz), *Saatgutbeize*, 1. dad. gek., daß man die Hg-Verbb. nach D. R. P. 125095 verwendet. — 2. dad. gek., daß man die Hg-Verbb. nach 1. zusammen mit anderen Stoffen, insbesondere Mg-Salzen, verwendet. — Die alkal., Eiweiß nicht koagulierenden Hg-Verbb. nach D. R. P. 125095, insbesondere die *Hg-Äthylendiaminkomplexverb.*, besitzen eine bedeutende Tiefenwrkg., sind in geringerer Konz. oder in kürzerer Zeit wirksam als andere Hg-haltige Saatgutbeizen, töten die dem Saatgut anhaftenden Brandsporen ab u. erhöhen die Triebkraft u. Keimfähigkeit des Gutes, besonders in Verb. mit Mg-Salzen. Beispiele für die in üblicher Weise erfolgende Verwendung einer wss. 0,02—0,05%ig. Lsg. von HgSO_4 -Äthylendiamin, bzw. einer 0,1—0,25%ig. wss. Lsg. von 80 Teilen MgSO_4 u. 20 Teilen HgSO_4 -Äthylendiamin sind angegeben. (D. R. P. 406801 Kl. 451 vom 7/2. 1923, ausg. 27/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Mittel mit fungicider und insekticider Wirkung*, dad. gek., daß man *Furfurol*, seine *Homologen* oder *Derivv.* in *hydriertem* oder teilweise hydriertem Zustande oder in Ggw. eines cycl., sauerstoffhaltigen Hydrierungsprod. anwendet. — Die Hydrierung des Furfurols erfolgt in bekannter Weise unter Anwendung von H_2 oder H_2 -haltigen Gasen in Ggw. von Pd-Mohr, fein verteiltem Ni oder Pt als Katalysatoren, indem man z. B. Furfuroldämpfe mit H_2 über erhitze mit Katalysatoren beladene Träger leitet. Die Anlagerung von H_2 kann auch elektrochem. erfolgen. Die keimtötenee Wrkg. des Furfurols kann ferner durch Zusatz von hydrierten Phenolen, hydrierten cycl. Ketonen, Furfuralkohol oder hydriertem Furfuralkohol, der gleichzeitig als Schutzmittel gegen die zu leichte Verharzung des Furfurols wirkt, erhöht werden. Neben diesen Stoffen kann man gleichzeitig andere Verbb., wie Phenol, Kresol, deren Chlorierungsprod., Phenolate, Seifen oder Naphthalin, dem Furfurol zusetzen, ohne dessen fungicide oder insekticide Wrkg. zu beeinträchtigen. (D. R. P. 406838 Kl. 481 vom 15/9. 1922, ausg. 28/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Craig M. Bouton, **Wallace C. Riddell** und **Lionel H. Duschak**, *Silber bei der chlorierenden Röstung*. Die für die chlorierende Röstung von Pb-, Au- u. Cu-Erzen geltenden Bedingungen haben sich für Ag-Erze als ungeeignet erwiesen. Deshalb wurde das Verh. von Ag-Mineralien u. Ag-Verbb. während des Erhitzens untersucht. Die meisten wurden durch langes Erhitzen in metall. Ag umgewandelt. Wenn dieses dann zu Kügelchen schmolz, so war es schwer, es unter Ofenbedingungen zu chlorieren. Dampfdruckbest. von AgCl bei verschiedenen Tempptützen nicht die Hypothese, daß die Schwierigkeit bei der Chloridverflüchtigung von Ag auf der geringen Flüchtigkeit des Chlorides beruhe. Die Hydrolyse von AgCl bei hohen Temp. wurde untersucht, um festzustellen, ob die Anwesenheit von Wasserdampf in den Ofengasen die Hydrolyse des AgCl unter gleichzeitiger B. von metall. Ag verursachte oder die B. von AgCl verhinderte. Endlich wurde geprüft, ob Ag-Silicate sich aus verschiedenen Ag-Mineralien u. in den Erzen ent-

haltenem SiO₂ während des Röstens bildeten. — Die Unterss. früherer Forscher werden zur Erörterung der eigenen Verss. u. Ergebnisse der Vf. herangezogen. Die umfangreiche Arbeit hat folgende Hauptabschnitte: Hydrolyse von AgCl bei hohen Temp. — Verh. von Ag-Verbb. (Ag₂O, Ag₂S, Ag₂SO₄, AgCl) in der Hitze — Dampfdruck von AgCl — Silbersilicat — Partialdampfdrucke von H₂O u. HCl über HCl-Lsgg. — Verflüchtigung von Ag beim Probieren. — Ihre Ergebnisse sind: Der Dampfdruck von AgCl ist hoch genug, um Ag, das in AgCl umgewandelt ist, gewinnen zu können. — Die Ggw. von H₂O-Dampf in den Ofengasen neigt bei deren Mangel an HCl oder Cl zur B. von Ag aus AgCl. — Für die B. von Silbersilicat besteht nur geringe Wahrscheinlichkeit, doch kann Ag anscheinend in kleinen Mengen, wahrscheinlich in kolloider Form, in SiO₂ eintreten. Hierauf beruht wohl das „vollständig festgehaltene“ Ag in gerösteten Erzen. — Die Arbeit hat 82 Quellenachweise. (Bureau of Mines. Techn. Paper 317. 56 Seiten. 1924. Sep.) NEUFELD.

R. W. Müller, *Verwertung von verzinktem Eisenschrott*. Verzinkter Schrott kann im Martinofen verarbeitet werden, wenn die ZnO-Dämpfe durch eine Verlängerung der Luftbrücke durch einen ausgemauerten Kessel u. eine Filteranlage gesaugt werden. Wenn alles Zn abgebrannt ist, wird der Ofen an den Kamin angeschlossen. (Chem.-Ztg. 49. 140. Witten a. Ruhr.) JUNG.

C. W. Davis, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Platin, Iridium, Palladium, Gold und Silber aus Goldschmiedeabfällen*. (Bureau of Mines. Techn. Paper 342. 14 Seiten. 1924. Sep. — C. 1925. I. 435.) NEUFELD.

H. S., *Elektrolytische Entzinnung*. Beschreibung einer elektrolyt. Entzinnungsanlage. (Chem.-Ztg. 49. 117—19.) JUNG.

Friedr. Krupp Grusonwerk, A.-G., Magdeburg-Buckau, *Entwässern von aus dem Schaumswimmverfahren stammenden Schlamm*. Der Schaumschlamm wird auf eine grobkörnige Filterschicht aufgegeben u. dieser eine schüttelnde Bewegung erteilt, um das Eindringen der groben Körner in die Schaumblasen zu erreichen, wodurch der Schaum zerstört u. infolgedessen eine weitgehende Entwässerung des Schlammes erreicht wird. (Schwz. P. 107350 vom 4/3. 1924, ausg. 16/10. 1924. D. Prior. 28/3. 1923.) OELKER.

Thornhill-Anderson Company, Muskogee, übert. von: **Edwin B. Thornhill** und **Hector G. S. Anderson**, Hurley, V. St. A., *Aufbereitung von Kupfererzen*. Kupfererze, welche Oxyd u. Sulfid nebeneinander enthalten, werden gemahlen, mit verd. H₂SO₄ behandelt, welche die oxyd. Bestandteile löst, die Sulfide aber ungel. läßt, dann mit Eisenschwamm behandelt, um das gel. Cu zu fällen, mit gegebenenfalls überschüssigem Kalkstein neutralisiert u. die M. unter Zusatz eines geeigneten Schaumerzeugungsmittels dem Schwimmverf. unterworfen. Hatte man zum Mahlen eiserne Gefäße, besonders mit Stahlkugeln ausgerüstete Mühlen benutzt, so ist der Zusatz von Eisenschwamm nicht erforderlich. (A. P. 1518828 u. 1518829 vom 6/11. 1922, ausg. 9/12. 1924.) KÜHLING.

Soc. an. Française des Forges et Aciéries de la Sarre, Frankreich, *Legierungen*, welche neben Fe 0,5—20% Cr, 0,03—0,5% C, 0,03—2% Mn u. Si u. 0,05 bis 0,5% Ni enthalten. Die Legierungen sind rostfrei u. nehmen beim Glätten schönen Glanz an. Um sie leicht bearbeitbar zu machen, erhitzt man sie langsam auf 650—700°, dann rasch auf etwa 900°, schmiedet oder walzt sie bei einer nicht unter 800° sinkenden Temp. u. läßt hierauf langsam auf 670—720° u. dann rasch auf gewöhnliche Temp. abkühlen. Man kann auch die etwa 925° h. Stücke in Öl härten u. auf 250—720° wiedererhitzen. (F. P. 577373 vom 14/4. 1923, ausg. 4/9. 1924.) KÜHLING.

Robert Wickersham Stimson, New York, *Herstellung von Eisenchromlegierungen*. O-haltiges Chromeisenerz wird mit Si oder einer Si enthaltenden Legierung, be-

sonders Ferrosilicium in solchem Verhältnis zusammengeschmolzen, daß die M. etwa 5% Si enthält. Ein Teil des Si kann durch andere reduzierende Stoffe, wie Al ersetzt werden; Kohle soll aber nicht verwendet werden, da die Gewinnung kohlenstoffreicher oder -armer Legierungen angestrebt wird. — Es wird dann unter Zusatz von CaO oder anderen Flußmitteln bis zur Beendigung der Red. erhitzt u. schließlich die Schmelze mit einem oxydierenden Gase, vorzugsweise Luft, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Dampf geblasen. (Schwz. P. 107 030 vom 17/2. 1923, ausg. 16/10. 1924.) KÜHLING.

Robert W. Stimson, Köln a. Rh., *Reinigen von Legierungen des Eisens mit zur Carbiddbildung neigenden Metallen.* (Teilreferat nach E. P. 202345 vgl. C. 1924. I. 376.) Nachzutragen ist, daß die Ätzalkalien zweckmäßig in Verb. mit CaO als Alkalikalk u. in Ggw. leicht reduzierbarer Metalloxyde, besonders solcher der Eisen-Gruppe verwendet werden. Die Zusätze können fest, z. B. in Form von Briketts, oder geschmolzen, am Boden der Schmelze oder an der Oberfläche zugeführt werden. Auch können sie in Pulverform durch Ströme von Luft, CO₂, Dampf o. dgl. eingeblasen werden. (Schwz. P. 107 031 vom 15/3. 1923, ausg. 1/10. 1924. E. Priorr. 17/3. u. 1/12. 1922.) KÜHLING.

Robert W. Stimson, Köln a. Rh., *Reinigen von Legierungen des Eisens mit Carbidd bildenden Metallen.* (Teilref. nach E. P. 203728 vgl. C. 1924. I. 376.) Nachzutragen ist, daß als reduzierbare Oxyde vorzugsweise CrO₃, K₂Cr₂O₇, Na₂Cr₂O₇, Na₂WO₄, Fe₂O₃, BaO₂ o. dgl. verwendbar sind. Z. B. wird die Legierung durch eine Schmelze hindurchgetrieben, welche in der Richtung von oben nach unten enthält: Chromit, reines Fe₂O₃ neben reinem Cr₂O₃ u. schließlich chromfreies Fe₂O₃. Dieser Reinigung folgt zweckmäßig eine solche mittels überhitzten Dampfes unter Mitverwendung von Alkalicarbonat. (Schwz. P. 107 032 vom 16/3. 1923, ausg. 1/10. 1924. E. Priorr. 17/3., 1/4. u. 30/6. 1922.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Company, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Gegenstände aus Chromstahl* von großer Härte u. Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende u. andere zerstörende Einflüsse auch bei hohen Temp. werden erhalten durch anhaltendes Erhitzen von mehr als 20% Cr enthaltenden Chrom- bzw. Chrommanganstählen innerhalb von Carbonisierungsmassen. (A. P. 1517392 vom 7/9. 1922, ausg. 2/12. 1924.) KÜHLING.

Société anonyme Lumière, Schweiz, *Bearbeitung von Wolfram, Molybdän oder Legierungen dieser Metalle.* Die Metalle bzw. Legierungen werden in Pulverform in einer Wasserstoffatm. zunächst mittels elektr. Ströme von hoher Spannung u. geringer Stärke bei etwa 1600°, dann mittels niedrig gespannter Ströme von hoher Stärke bis annähernd zum Schmelzen erhitzt. Sie werden durch diese Behandlung in einen Zustand übergeführt, in dem sie auch in der Kälte dehnbar (duktile) sind. (F. P. 577196 vom 15/2. 1924, ausg. 1/9. 1924. D. Prior. 15/2. 1923.) KÜHLING.

Joseph M. Schwarz, New York, *Aluminiumnickellegierungen*, bestehend aus 85—97% Al u. Cu u. Ni im Verhältnis von 2 : 1, z. B. aus 90—97% Al, 7,5—2% Cu u. 2,5—1% Ni bzw. 85—96% Al, 10—2,5% Cu u. 5—1,5% Ni. Zur Herst. der Legierung wird erst Cu u. Ni zusammengeschmolzen u. die entstandene Legierung in geschmolzenes Al eingetragen, beides zweckmäßig in Ggw. desoxydierender Mittel. Die Legierungen zeichnen sich durch geringe D., Beständigkeit gegen Säuren u. andere zerstörende Einflüsse, Festigkeit u. dgl. aus. (A. P. 1518760 vom 10/8. 1922, ausg. 9/12. 1924.) KÜHLING.

Carborundum Company, übert. von: **Frank J. Tone**, Niagara Falls, *Metallgußformen.* Mischungen von Siliciumcarbid u. einem feuerfesten Bindemittel, vorzugsweise von 90 Teilen Carbid in Körnern verschiedener Größe u. 10 Teilen Ton werden unter Zusatz von W. gemischt, geformt, getrocknet u. bei Temp. gebrannt, bei denen die M. verglast. Zweckmäßig werden Teilstücke hergestellt, die nach

beendetem Guß auseinandergenommen u. wieder benutzt werden. Die M. besitzt eine ziemlich hohe Wärmeleitfähigkeit, so daß metall. Gußstücke rasch abkühlen. (A. P. 1513435 vom 26/5. 1923, ausg. 28/10. 1924.)

KÜHLING.

Quintin Marino, Belgien, *Metallüberzüge auf Metallen*. Die zu überziehenden Metallgegenstände werden als Kathoden eines elektr. Gleichstroms geschaltet, als Anoden dienen aus den Metallen bzw. Legierungen, mit denen die Gegenstände überzogen werden sollen, gefertigte Platten o. dgl., als Elektrolyte, Lsgg. von Salzen dieser Metalle, Sn, Pb, Zn, Al oder Cd, in Ätzkalkilauge, welcher ein Alkalitartrat, -phosphat oder -pyrophosphat u. zweckmäßig noch ein Alkalichlorid zugefügt ist. Elektrolysiert wird mit 0,3—3 V. u. 100—300 Amp. je qm. (F. P. 577132 vom 13/2. 1924, ausg. 1/9. 1924.)

KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, *Edgar Louis Andés* †. Der schriftstellerischen Tätigkeit des Verstorbenen auf dem Gebiete der Lacke u. Farben wird gedacht. (Farben-Ztg. 30. 960.) SÜ.

—, *Bleichen von Wolle und Halbseide*. Angaben über das Bleichen mit SO₂ u. Peroxyden. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1924. 297—99.) SÜVERN.

L. Eymmer, *Der Begriff der Schnelligkeit in der Färberei*. Die Schnelligkeit des Färbens, der Absorption u. des Wiederheruntergehens des Farbstoffs von der Faser u. die Beziehungen dieser Vorgänge bei verschiedenen Arten des Färbens werden besprochen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 8—9.) SÜVERN.

Siegfried Marian, *Über das Färben von Haarhutfilzen*. Nach theoret. Ausführungen über das Anfärben wird das Färben im Labratz u. im Stumpfen (Stück) mit sauren u. Chromentwicklungsfarbstoffen beschrieben. (Melliands Textilber. 6. 30—32. 104—106. Wien.)

SÜVERN.

János Hollub, *Pelzfärberei*. Das Färben mit Pflanzenfarbstoffen, Ursolen, Nakofarben, Furreinen u. Furrolen, Küpen- u. Beizenfarbstoffen, sowie das Vor- u. Nachbehandeln ist beschrieben. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan 1925. 22—23.)

SÜVERN.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, *Leonil S in der Färberei und Zurichterei der Rauchwaren*. Einzelheiten über die Anwendung des Stoffes. (Melliands Textilber. 6. 112.)

SÜVERN.

J. Kny, *Das Karbonisieren der Wollstückware*. Angaben über Einrichtung der Karbonisierkammern, das Karbonisieren vor u. nach dem Färben u. über *Leonil S* als Zusatz zum Säurebad. (Melliands Textilber. 6. 97—98.)

SÜVERN.

Haller, *Theoretische Probleme der Druckerei*. Die Verdickung hat nicht allein den Zweck, die Capillarität des Gewebes aufzuheben, sie dient auch dazu, die Anwendung viel höherer Konz. zuzulassen als Färbebäder im allgemeinen. Die Verdickung verzögert ferner das Aufziehen substantiver Farbstoffe auch in Ggw. der vollen Menge von Elektrolyten in dem Sinne, daß sie nur ganz allmählich, aber stetig, bestimmte Mengen Farbstoff zur Färbung der Faser freigibt. Das einbadige Färben mit Alizarin ist beim Druck durch die besondere Wrkg. der Verdickung, eine glückliche Regelung der Geschwindigkeit der Lackbildung, erreicht. Für das Buntilluminieren von Indigofärbungen mit Küpenfarbstoffen nach einem vom Vf. ausgearbeiteten Verf. wird eine Erklärung gegeben. (Melliands Textilber. 6. 101 bis 103. Großhain.)

SÜVERN.

A. Schneevoigt, *Über die Verwendung von Resorcin im Zeugdruck*. Man kann Farbstoffe ohne Dämpfen in einfacher Weise dadurch fixieren, daß man bas. Farbstoff, Tannin, Resorcin oder ein anderes Phenol, W. u. Verdickungsmittel aufdruckt, trocknet u. ohne zu dämpfen durch ein k. bis lauwarmes Sb-Bad geht. Das Verf. läßt sich für Spritz- u. Bürstendruck verwenden. Resorcin wirkt nicht nur bei den Farbstoffen günstig, die zum direkten Aufdruck dienen. Auch das durch

Formaldehyd aus Resorcin erhaltene Harz ist als Fixierungsmittel vielseitiger Verwendung fähig. (Melliands Textilber. 6. 106—7.) SÜVERN.

G. Tagliani und E. Krähenbühl, *Neue Fixationsmethode für das Indigosol DH*. Aus dem Indigosol kann die Indigorückbildung außer durch Oxydationsmittel auch durch Einw. von leicht dissoziierbaren organ. Salzen auf die Indigonatriumnitritmischung während des Trocknens oder durch nachträgliches Dämpfen erfolgen. Das Verf. eignet sich auch für naphtholierte Ware beim Aufdruck von Indigosol neben Eisfarben, ebenso für den Druck von Indigosol neben Cr-Beizfarbstoffen, für die längeres Dämpfen notwendig ist, es ergibt auch gute Resultate bei dem alkal. Kräuselartikel u. bei der Imitation des üblichen Blaudrucks. Die direkte Entw. der Indigosolnitritdruckfarbe kann auch durch eine stark essigsaure (ameisen-, akroleinsäure) Atmosphäre in einem Schnelldämpfer erfolgen. (Melliands Textilber. 6. 107.) SÜVERN.

Rudolf Ditmar, *Eine neue Bleifarbe*. Unter dem Namen *Subox* wird auf elektr. Wege kolloidal zerstäubtes Pb, das mit Leinöl verrieben ist, als Schutzfarbe in den Handel gebracht. Die Farbe haftet sehr fest, ist ausgiebiger als Mennige und verhindert, daß etwa vorhandener Rost weitergeht. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 775. 1924. Graz.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Neue Rostschutzfarbe?* Besprechung der *Suboxfarbe*. Verss. mit ihr im Vergleich zu Anstrichen mit Eisenrot u. grauer Rostschutzfarbe oder mit Bleimennige u. Bleigrau ergaben, daß der Suboxanstrich in seiner Schutzwirkung keinesfalls den Anstrichen mit den Regenproben überlegen ist. Von einem vollständigen Abbinden des Rostes kann keine Rede sein. (Farbe u. Lack 1925. 65—66. Berlin.) SÜVERN.

S. Ganelin, *Über Sulfo-Bleiweiß*. Entgegnung auf die Ausführungen SACHERS (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 732; C. 1924. II. 2419). Sulfo-Bleiweiß ist unempfindlich gegen SO₂ u. wetterbeständiger. Nach den Unterss. des Materialprüfungsamtes ist Sulfobleiweiß hinsichtlich Farbe, Deckkraft, Glanz u. Stärke des Anstrichs dem Carbonat-Bleiweiß überlegen. Der Grad der Bleiseifenbildung ist nicht geringer. Sulfobleiweiß bedarf weniger Öles zum Anreiben. Sulfobleiweiß ist im Magen- u. Darmsaft weniger l. als Carbonatbleiweiß. (Chem.-Ztg. 49. 151.) JUNG.

Adrian de Vries, *Altes und neues aus der Buntfarbenindustrie*. Angaben über Pb-Chromate u. Zn-gelb. (Farbe u. Lack 1925. 52—53.) SÜVERN.

A. Cobenzl, *Altes und Neues vom Berlinerblau*. (Vgl. L. BOCK, S. 1249.) Vorschlag zur Mitverwendung von (NH₄)₂CO₃ bei der Blauherst. u. Hinweis darauf, daß mit A. angerührter Pariserblauteig nicht absetzt u. glatt durch jedes Filter geht. (Farben-Ztg. 30. 902. Nußloch b. Heidelberg.) SÜVERN.

v. d. Mühlen, *Die Grenzen der ölfreien Grundiertechnik*. Die ölfreien Grundierstoffe können bei Anstrichen auf Weichhölzern ausbleichen, falls besonders hohe Ansprüche auf Haltbarkeit gestellt werden, nicht konkurrieren. Für Innenanstriche können die ölfreien Grundiermittel immer mit Vorteil angewendet werden, sie sehen gut aus u. ersparen Zeit, Material u. Lohn. Farbenanstriche, Naturlackierungen u. -lasierungen werden besprochen. (Farben-Ztg. 30. 898—901.) SÜVERN.

—, *Über die Erwärmung farbiger Gegenstände durch Bestrahlung*. Nach Verss. von GARDNER (The Oil and Colour Trades Journal 1924. 2288) werden die Temp.-Erhöhungen mitgeteilt, die mit verschiedenen Anstrichen versehene Metallbehälter, Holz- u. Fe-Platten, sowie Steine beim Bestrahlen zeigten. (Farbe u. Lack 1925. 42.) SÜVERN.

A. Kertess, *Normen zur Prüfung der Echtheitseigenschaften von Färbungen auf Baumwolle und Wolle*. Die von der Echtheitskommission der Fachgruppe für Farben- u. Textilchemie des Vereins Deutscher Chemiker für Baumwolle u. Wolle

bisher ausgearbeiteten Bestst. werden besprochen. (Chem.-Ztg. 49. 109—10. Mainkur.) SÜVERN.

E. Wilhelm, *Können Reinheitsbegriffe und Echtheitseigenschaften von Farben eine allgemein durchführbare Kennzeichnung finden?* Als techn. rein wäre jedes Farbmittel anzusprechen, das nur aus dem Stoff besteht, nach dem es bezeichnet ist, wobei der Benennung entweder die chem. Zusammensetzung, das natürliche Vorkommen oder der Handels- oder Rechtsgebrauch zugrunde zu legen ist. Anilinfarbstofflacke sollten mit dem Namen des verwendeten Anilinfarbstoffs gekennzeichnet werden. Vorschläge für die Normung der Leuchteitheit u. des Farbtons werden besprochen. (Farben-Ztg. 30. 840—41. 897—98.) SÜVERN.

Georg Zerr, „Kalkbeständig“, „Beizfrei“, „Spricht“. Es ist unzumutbar, Kalkfarben aus bas. Teerfarbstoffen auf Wasserechtheit mit A. zu prüfen. (Farben-Ztg. 30. 959.) SÜVERN.

Maria Scholz, Leichlingen, Rhld., *Herstellung von Ätzen oder Buntätzen* nach D. R. P. 390841, dad. gek., daß man das mit Farbstofflg. getränkte Gewebe nach dem Trocknen mit der Ätzfarbe bedruckt, hierauf in ein heißes Bad von Wachs, Öl, einem indifferenten organ. Lösungsm. oder einer Salzlsg. bringt. — Das Fixieren des Farbstoffes u. das Ätzen erfolgt hierbei in einem Bade in kurzer Zeit. (D. R. P. 406860 Kl. 8n vom 13/4. 1923, ausg. 29/11. 1924. Zus. zu D. R. P. 390841, C. 1924. I. 1871.) FRANZ.

René Clavel, Basel-Augst, Schweiz, *Färben von Celluloseacetat*. (D. R. P. 408178 Kl. 8m vom 21/5. 1922, ausg. 13/1. 1925. F. Prior. 27/10. 1921. Zus. zu D. R. P. 355533; C. 1922. IV. 552. — C. 1923. II. 576.) FRANZ.

René Clavel, Basel-Augst, Schweiz, *Färben von Celluloseacetat*. (D. R. P. 408179 Kl. 8m vom 1/9. 1922, ausg. 13/1. 1925. — C. 1924. I. 709.) FRANZ.

British Dyestuffs Corporation, Limited, Leslie Gordon Lawrie und Harold Blackshaw, Manchester, England. *Schwarzfärben von Celluloseacetat*. Man läßt Celluloseacetatseide primäre arom. Basen, besonders α -Naphthylamin, Benzidin, Folidin, Diamidin, *p,p'*-Diaminodiphenylamin absorbieren, diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit 2,3-Oxynaphtholsäure oder Resorcin. Die Lsg. der Basen kann man durch Lösen der Basen in Säuren u. Versetzen mit Alkalien, oder durch Lösen in A. u. Eingießen in W. oder durch Dispergieren mit Türkischrotöl u. Verd. mit W. erhalten. (E. P. 224359 vom 18/10. 1923, ausg. 4/12. 1924.) FRANZ.

British Cellanese Limited vormals **British Cellulose and Chemical Manufacturing Company Limited**, London. **George Holland Ellis, Francis Malcom Stevenson und Cyril Mansley Croft**, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat*. Man färbt mit *Pyrazolonfarbstoffen*, insbesondere *Pyrazolonazofarbstoffen*, die keine SO₂H-Gruppe enthalten, z. B. mit den Farbstoffen aus diazotiertem Anilin, *p*-Anisidin *p*-Aminodimethylanilin u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons. Zum Färben der Celluloseacetatseide löst man die Farbstoffe in Alkalien unter Vermeidung eines Überschusses, oder man löst die Farbstoffe in einem organ. mit W. mischbaren Lösungsm. u. gießt dann in das Färbebad, oder man vermischt die Farbstoffe mit Ricinusölsulfosäure oder anderen sulfonierten Fettsäuren oder deren Salzen u. trägt die Mischung in das Färbebad ein; den Färbebadern können Schutzkolloide zugesetzt werden. Enthalten die verwendeten Farbstoffe eine freie diazotierbare NH₂-Gruppe, so können sie auf der Faser diazotiert u. entwickelt werden. Die erhaltenen Färbungen sind alkali-, säure-, seifen- u. lichtecht. Das Verf. kann auch auf Celluloseacetat enthaltende Mischgewebe angewendet werden. (E. P. 224681 vom 11/10. 1923, ausg. 11/12. 1924.) FRANZ.

British Cellanese Limited, vorm. **British Cellulose and Chemical Manufacturing Company Limited**, London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. h.

Derby, England, *Färben von Celluloseacetat*. Die zum Färben dienenden in W. unl. oder wl. Farbstoffe oder Basen, die zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser dienen, werden durch Behandeln mit carbocycl. Verbb., die salzbildende Gruppen enthalten oder deren Salzen l. gemacht; solche Verbb. sind Naphthensäuren, Naphthensulfosäuren, Phenole, Phenolsulfonsäuren, -carbonsäuren, Naphthalin-anthracensulfonsäuren. Zum Drucken setzt man den Mischungen Verdickungsmittel zu. (E. P. 224925 vom 22/5. 1923, ausg. 18/12. 1924.) FRANZ.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Seine, Frankreich, *Färben von Celluloseacetatseide*. Zum Färben von Gebilden aus Celluloseacetat, wie Kunstseide, Filme usw., mit basischen Farbstoffen setzt man den Färbemitteln aromatisierte Sulfo- oder Carbonsäuren, die außerdem Phenolgruppen enthalten können, zu, wie Benzoesäure, Oxybenzoesäuren, Benzol-, Toluolsulfosäuren, Sulfosalicylsäuren, Phthalsäure, Resorcyllsäure usw. oder ihre in W. ll. Salze; da mehrere der genannten Verbb. in Quellungen von Celluloseacetat l. sind, so kann man diese Stoffe dem Celluloseacetat auch vor dem Verspinnen zusetzen, die so hergestellten Fäden lassen sich ohne weiteres mit den bas. Farbstoffen färben. (E. P. 579896 vom 7/4. 1924, ausg. 25/10. 1924.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., (Erfinder: **Wilhelm Neelmeier** und **Richard Fischer**), *Erzeugung wasserechter Färbungen auf der Faser* aus Beizenfarbstoffen u. Chromchlorid, dad. gek., daß man die Faser bei gewöhnlicher Temp. mit der Lsg. des Farbstoffes tränkt u. nach dem Trocknen die so erhaltene Färbung ebenfalls bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg. von Chromchlorid behandelt. Hierbei fällt das Dämpfen fort; das Verf. eignet sich zur Herst. von Javabatiks. (D. R. P. 408294 Kl. 8m vom 25/11. 1923, ausg. 16/1. 1925.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., (Erfinder: **Fritz Peterhauser**), *Färben der pflanzlichen Faser in Halbwole oder ähnlichen Fasergemischen mit Schwefelfarbstoffen*, dad. gek., daß man die Schwefelfarbstoffe unter Zusatz von Alkalicarbonat u. Hydrosulfit mit oder ohne Zusatz von kolloid wirkenden Stoffen, wie Casein, Sulfoleate, Seife, Leim, Sulfitpech, organ. Salze usw. reduziert u. löst u. bei gewöhnlicher Temp. oder auch bei wärmerer Temp. färbt. — Man erhält walk-, wasch-, licht- u. überfärbene Färbungen; die Wolle wird nicht geschädigt. (D. R. P. 408404 Kl. 8m vom 29/6. 1921, ausg. 19/1. 1925.) FR.

Robert Haller und **Friedrich Kurzweil**, Großenhain i. Sa., *Buntreservieren von Anilinschwarz und ähnlichen Oxydationsfarbstoffen mit Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man das mit Anilinschwarzklotzbrühe getränkte u. vorgetrocknete Gewebe mit einer Druckfarbe, die neben den Küpenfarbstoffen u. den zum Reservieren des Schwarz notwendigen Zusätzen noch Reduktionsmittel enthält, bedruckt u. nach dem Entwickeln des Anilinschwarz durch Dämpfen, mit heißer NaOH behandelt, wäscht u. trocknet. — Der Küpenfarbstoff wird hierbei vollkommen auf der Faser fixiert, ohne daß sich weiße Höfe um die Buntätzeffekte herum bilden. (D. R. P. 408414 Kl. 8n vom 11/9. 1923, ausg. 16/1. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, übert. von: **Paul Onnertz**, Berlin-Wilmersdorf, und **Alfred Peters**, Berlin, *Färben von Wolle mit Chromierungsfarbstoffen*. (A. P. 1511359 vom 15/5. 1922, ausg. 14/10. 1924. — C. 1923. IV. 22 [E. P. 188632].) FRANZ.

Auguste Escaich und **Jean Paul Worms**, Paris, Frankreich, *Färben und Drucken von Faserstoffen aller Art*. Man färbt aus einer Lsg. von Molybdaten, Wolframaten, die unter Verwendung von Al- oder Mg-Amalgam reduziert wird; eine Lsg. von NH₄-Molybdat in W. u. verd. HCl wird mit Al-Amalgam versetzt, aus der blauen Fl. wird die Faser blau angefärbt. (E. P. 224361 vom 22/10. 1923, ausg. 4/12. 1924.) FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, Frankreich, *Färbeverfahren*. (F. P. 576060 vom 27/9. 1923, ausg. 11/8. 1924. D. Prior. 25/11. 1922. — vorst. Ref.) FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, Frankreich, *Färbeverfahren*. Man schlägt auf die Faser Metalloxyde aus Metallsalzlsgg. durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, wie Aldehyden, Ketonen, Zuckerarten, Hydrazinen usw. nieder. Man erwärmt z. B. Seide mit verd. *Fehlingscher Lsg.* u. *Glucose*; man erhält ein Rosa; man erwärmt eine Lsg. von Cu-Acetat mit Hydrazinsulfat, die Faser kann vorher mit Cu, Ni usw. gebeizt werden. (F. P. 571195 vom 27/9. 1923, ausg. 13/5. 1924. D. Prior. 25/11. 1922.) FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, *Färbeverfahren*. Man oxydiert Phenole, Resorcin, Hydrochinon, Naphthole, Tannin, Amine, Eosine in der Färbeflotte oder auf der pflanzlichen oder tier. Faser mit Metallsalzen oder mit einem Oxydationsmittel unter Zusatz eines katalyt. wirkenden Metallsalzes. Man tränkt die Faser mit Tannin u. behandelt mit NH_4 -Molybdat, man erhält eine gelbe Färbung; beim Behandeln von tannierter Baumwolle in einem Bade aus CuSO_4 , HgCl_2 , Seignette-Salz bei Siedetemp. erhält man Khakifärbungen. Diaminophenolchlorhydrat liefert mit Natriumpersulfat u. CuSO_4 einen rot färbenden, Resorcin mit Natriumpersulfat, CuSO_4 u. NH_3 einen graugrün färbenden, Hydrochinon mit Natriumpersulfat, CuSO_4 u. NH_3 einen braunen, α -Naphthol mit Hypochloriten, Ferricyanid einen violett färbenden, Anilin mit Kaliumferricyanid u. ZnSO_4 einen violett färbenden Farbstoff. (F. P. 576057 vom 27/9. 1923, ausg. 11/8. 1924. D. Prior. 25/11. 1922.) FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, Frankreich, *Färbeverfahren*. Man läßt auf *Kaliumferri-* oder *-ferrocyanid* in saurer Lsg. in Ggw. von katalytisch wirkenden Metallsalzen oder -oxyden HgSO_4 , Reduktionsmittel, Zucker, einwirken; zu einer kochenden Lsg. von HgSO_4 u. Zucker setzt man Kaliumferricyanid, die Fl. färbt blau. (F. P. 576058 vom 27/9. 1923, ausg. 11/8. 1924. D. Prior. 25/11. 1922.) FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, Frankreich, *Färbeverfahren*. Man färbt mit Fluoresceinfarbstoffen unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wie J, Br, in Ggw. von Katalysatoren, wie Pyridin, Chinolin, oder Metallsalze in Ggw. von Persalzen, oder Bromate oder Jodate unter Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Sulfit, Hydrazinsalze, Amalgame. Ein Bad aus *Fluorescein*, NaClO_3 , Glucose , HgSO_4 u. Essigsäure färbt in der Siedehitze die Faser gelb, ein Bad aus *Fluorescein*, Na_2SO_3 , KJO_3 , H_2SO_4 u. CuSO_4 färbt rot. (F. P. 576059 vom 27/9. 1923, ausg. 11/8. 1924. D. Prior. 25/11. 1922.) FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, Frankreich, *Färbeverfahren*. Man färbt Fasern aller Art aus einem Bade, das Phenole, Salicylsäure, l. Nitrite, Metalloxyde oder -salze unter Zusatz von Säuren enthält, ein Bad, das *Salicylsäure*, Nickelchlorid, NaNO_2 u. Eg. enthält, färbt die Faser rosa tiefrot, ein Bad aus *Phenol*, *Kaliumferricyanid*, HgCl_2 , NaNO_2 u. Eg. färbt grün. (F. P. 576061 vom 27/9. 1923, ausg. 11/8. 1924.) FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, Frankreich, *Färbeverfahren*. Man färbt die Faser in der Wärme mit einem Bade aus NaNO_2 u. Metallsalzen, oder man läßt die Faser in der Kalte 24 Stdn. liegen. Das Verf. kann auch für tannierte Baumwolle, Leder usw. angewendet werden. (F. P. 576062 vom 27/9. 1923, ausg. 11/8. 1924. D. Prior. 25/11. 1922.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., (Erfinder: Arthur Zitscher, Offenbach a. M.), *Zur Farbstoffherstellung geeignete Präparate in trockener oder Pastenform*. (D. R. P. 408505 Kl. 8m vom 12/6. 1923, ausg. 19/1. 1925. — C. 1924. II. 2790.) FRANZ.

Paul Gamichon, Frankreich, *Bleiglätte*. Innerhalb eines Behälters, der durch eine weite Bodenöffnung mit einem größeren Vorratsbehälter in Verb. steht, wird geschmolzenes Pb mit Luft, der gegebenenfalls Dampf beigemischt wird, behandelt, die durch eine Anzahl schräg gerichteter Röhren zugeführt wird u. das Metall in kreislaufige Bewegung versetzt. Das hierbei ohne weitere Wärmezufuhr exotherm. gebildete PbO wird durch ein senkrechtes von einem Heizmantel umgebenes Rohr abgeleitet, in dem mitgerissene Teilchen von metall. Pb oxydiert werden, so daß völlig bleifreier Farbstoff gewonnen wird. Soll ein weniger reines Erzeugnis gewonnen werden, so leitet man durch ein wagerechtes Rohr ohne Heizmantel. (F. P. 577338 vom 10/4. 1923, ausg. 3/9. 1924.) KÜHLING.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., (Erfinder: **Hermann Wagner**, Bad Soden a. Ts. und **Otto Sohst**, Höchst), *Darstellung von Monoazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man *m*-Aminobenzoessäureanilid diazotiert u. mit den *Methylphenylpyrazolonmonosulfonsäuren* u. *Naphtholsulfonsäuren* wie 1,4-, 2,6- u. 1,5-Naphtholsulfonsäure kuppelt. — Man erhält gut l. Farbstoffe, die Wolle in gleichmäßigen, gelben bis roten Tönen färben. (D. R. P. 406787 Kl. 22a vom 25/7. 1922, ausg. 27/11. 1924.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, übert. von: **Josef Haller**, Wiesdorf, *Unlösliche Azofarbstoffe*. (A. P. 1503044 vom 26/9. 1922, ausg. 24/7. 1924. — C. 1923. IV. 987 [F. P. 555505].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von nachchromierbaren Azofarbstoffen*. (F. P. 579510 vom 28/3. 1924, ausg. 18/10. 1924. Schwz. Prior. 19/4. 1923; Schwz. P. 105939 [Zus.-Pat.] vom 19/4. 1923, ausg. 16/7. 1924 u. Schwz. P. 106421, Zus.-Pat. vom 19/4. 1923, ausg. 16/8. 1924.) FR.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Azofarbstoffe für Wolle*. Man behandelt die Chromverb. von Azofarbstoffen, die man durch Einw. von chromabgebenden Verb. auf den durch Kuppeln von 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure mit α -Naphthol darstellbaren Azofarbstoff erhält, mit salpetriger Säure; der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade in echten schwarzen Tönen. (F. P. 582435 vom 17/9. 1923, ausg. 18/12. 1924. Schwz. P. 102278 vom 3/10. 1922, ausg. 16/11. 1923.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von nachchromierbaren Azofarbstoffen der Triarylmethanreihe*. Man vereinigt die Diazverb. von Aminotriphenylmethanverb. der Formel: $R_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_5 \cdot NH_2^+ \cdot SO_3H^-]C_6H_4NR_2$, R = Alkyl-, Aralkyl, Aryl, mit solchen 1-Aryl-5-pyrazolonderivv., die sich von Aminosalicylsäuren, ihren Homologen oder Derivv. ableiten. Der Farbstoff aus diazotiertem *p*-Amino-*o*-sulfotetramethyl-*p,p*-diaminotriphenylmethan u. 1-(4'-Oxy-3'-carboxy)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon färbt Wolle aus saurem Bade in gelben Tönen, die beim Nachchromieren in reine grüne walk- u. pottingechte Färbungen übergehen; ähnliche Farbstoffe erhält man mit 1-(4'-Oxy-3'-carboxy-5'-methyl)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Oxy-3'-carboxy-6'-methyl)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(2'-Oxy-3'-carboxy-5'-methyl)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon; die entsprechenden 1-Aryl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren liefern tiefere Färbungen. (F. P. 579838 vom 5/4. 1924, ausg. 24/10. 1924, Schwz. Prior. 7/4. 1923 u. Schwz. P. 105485 vom 7/4. 1923, ausg. 16/6. 1924, 107328, 107329, 107330 [Zus.-Pat.] vom 7/4. 1923, ausg. 16/10. 1924.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, *Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen*. Man kondensiert Triphenylmethanfarbstoffe, die in *p*-Stellung zum Methankohlenstoff durch Cl, NO₂, SO₂H, CH₃O usw. substituiert sind, mit aromat. Basen, die in *o*-Stellung durch Halogen substituiert sind, wie 4-, 5-, 6-Chlor-2-toluidin, 4,6-Dichlor-2-toluidin, 3-Chlor-4-toluidin, 4-Chlor-2-anisidin, 4-Chlor-2-aminobenzol-1-carbonsäureäthylester, 1-Chlor-2-aminonaphthalin. Die Farb-

stoffe färben Wolle in rötlichblauen bis violetten Tönen, beim Nachchromieren erhält man reine rotviolette Färbungen; nach dem Sulfonieren erhält man ll. Farbstoffe, die sich zum Druck eignen; der Farbstoff aus *p*-Chlorbenzaldehyd u. *o*-Kresotinsäure liefert beim Erhitzen mit 6-Chlor-2-toluidin einen rötlichblau färbenden Farbstoff. (F. P. 583703 vom 11/7. 1924, ausg. 20/1. 1925. D. Priorr. 25/7. 1923 u. 15/3. 1924.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Anthrachinonfarbstoffe und Zwischenprodukte*. Man kondensiert aminosubstituierte *o*-Benzoylbenzoesäuren mit halogenierten 1,3,5-Triazinderivv., z. B. Cyanurchlorid, u. bewirkt dann den Ringschluß zum Anthrachinonring; man kondensiert z. B. Cyanurchlorid mit 3 Mol. 3'-Aminobenzoylbenzoesäure in Ggw. von Sodalg. u. behandelt das Prod. mit 95%ig. H₂SO₄, der erhaltene Küpenfarbstoff färbt Baumwolle gelb; durch Kondensation von Cyanurchlorid mit 3 Mol. des Lactams der 2',5'-Diaminobenzoylbenzoesäure in Nitrobenzol in Ggw. von Natriumacetat u. Behandeln des Prod. mit rauchender H₂SO₄ erhält man einen rot violetten Küpenfarbstoff. (E. P. 223911 vom 20/10. 1924, Auszug veröff. 24/12. 1924. Prior. 26/10. 1923. Zus. zu E. P. 205525; c. 1924. I. 2013.)

FRANZ.

British Dyestuffs Corporation, Limited, Manchester, James Baddiley, Blackley b. Manchester, und William Wyndham Tatum, Huddersfield, England. *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen*. Man kondensiert Aminoanthrachinone mit der Carbonsäure eines Alkylenoxyds, z. B. Phenylglycidsäure, in Eg. mit oder ohne Zusatz von Cu. 1,4-Diaminoanthrachinon gibt mit dem K-Salz der Phenylglycidsäure einen Farbstoff, der Wolle in echten, lebhaften, blauen Tönen anfärbt; mit 1-Aminoanthrachinon erhält man einen roten, mit 1-Amino-4-oxyanthrachinon einen purpur färbenden Farbstoff; ähnliche Farbstoffe entstehen auch mit Methylglycidsäure. Die Farbstoffe färben auch Celluloseacetatside. (E. P. 224363 vom 25/10. 1923, ausg. 4/12. 1924.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Benzanthronfarbstoffe*. Man kondensiert Benzanthrone, die in 1'-Stellung substituiert sind, z. B. 1'-Chlorbenzanthron, β -Methylbenzanthron, mit aromat. Säurechloriden, wie Benzoylchlorid, mittels AlCl₃ u. ZnCl₂. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe gelb. (E. P. 222125 vom 16/9. 1924, Auszug veröff. 12/11. 1924. Prior. 18/9. 1923. Zus. zu E. P. 205502; c. 1924. I. 710.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Dibenzanthronfarbstoffe*. Man erhitzt Nitro- oder Dinitrodibenzanthron mit alkal. Kondensationsmitteln; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe graublau bis schwarz. (E. P. 220930 vom 22/5. 1924, Auszug veröff. 22/10. 1924. Prior. 21/8. 1923; Zusatz zu E. P. 215782; c. 1924. II. 2792.)

FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Graue bis schwarze Küpenfarbstoffe*. Man erhitzt Nitrierungsprodd. des Dibenzanthrons oder die nach F. P. 572971; C. 1924. II. 2506, gereinigten Nitrodibenzanthrone mit Schwefel oder schwefelabgebenden Stoffen mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, wie CuO, Sb₂S₃. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe je nach der Stärke in grauen bis schwarzen Tönen. (F. P. 581966 vom 26/5. 1924, ausg. 9/12. 1924. D. Prior. 9/6. 1923.)

FRANZ.

L. B. Holliday & Company, Limited, Arthur Clayton und Joseph Arthur Stokes, Huddersfield, York, England, *Herstellung von Pyrazolonfarbstoffen*. Man erhitzt 2,6,8-Naphthylhydrazindisulfosäure mit Dioxysweinsäure in stark saurer Lsg.; der Farbstoff färbt Wolle in licht- u. säureechten gelben Tönen. (E. P. 225097 vom 13/2. 1924, ausg. 18/12. 1924.)

FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., (Erfinder: Richard Herz), *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 398877 Kl. 22e vom 29/6.

1916, ausg. 19/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 395 692; C. 1924. II. 2505. — C. 1924. I. 711.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung haltbarer, trockener, leichtlöslicher Küpenfarbstoffpräparate*. (D. R. P. 408177 Kl. 8m vom 27/3. 1921, ausg. 13/1. 1925; Zus. zu D. R. P. 407474, C. 1925. I. 1019. — C. 1922. IV. 252.) FRANZ.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et de Produits Chimiques, Seine, Frankreich, *Herstellung von schwarzen Küpenfarbstoffen*. Das durch Einw. von wasserfreiem $AlCl_3$ auf β -Dinaphthol erhaltliche Prod. wird mit Schwefel auf 310° erhitzt; nach dem Entfernen des Schwefels durch Auslaugen mit h. Na_2S -Lsg. erhält man einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle schwarz färbt. (F. P. 28080 vom 11/4. 1923, ausg. 14/1. 1925. Zus. zu F. P. 575512.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung leichtlöslicher Küpenpräparate*. Alkalisalze der Leukoderivv. der Chinonwollküpenfarbstoffe (D. R. P. 265195; C. 1913. II. 1441) werden in Ggw. von Verb., die zugleich als Schutzkolloide u. verklebend wirken können, wie Dextrin, Melasse, Eiweißstoffe, Sulfitablauge, im Vakuum bei niedriger Temp. eingedampft; die erhaltenen Prodd. bilden schaumige Stückchen, die sich gut lösen u. farbkraftige Küpen geben. (Schwz. P. 105718 vom 21/4. 1923, ausg. 1/7. 1924 u. F. P. 580415 vom 15/4. 1924, ausg. 6/11. 1924. Schwz. Prior. 21/4. 1923.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: **Richard Tobler**, *Indigoide Farbstoffe*. Man kondensiert 2,1-Naphthindoxyl mit im Benzolkern substituierten *Isatinen*. 2,1-Naphthindoxyl gibt mit 7-Chlorisatin eine Baumwolle braun, mit 5,7-Dibromisatin einen olive färbenden Farbstoff. (A. P. 1518710 vom 21/5. 1924, ausg. 9/12. 1924.) FRANZ.

Hans Pereira, Wien, übert. von: **Alois Zinke** und **Albert Klingler**, Graz, Österreich, *Schwefelfarbstoffe*. (Can. P. 237955 vom 29/6. 1923, ausg. 19/2. 1924. — C. 1923. IV. 456 [PEREIRA].) FRANZ.

Chemische Fabrik Pharma G. m. b. H., Hannover, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und primären aromatischen Aminen*, dad. gek., daß man auf sehr verd. wss. Lsgg. von Salzen prim. aromat. Mono- oder Diamine $1\frac{1}{2}$ bis 2 Mol. Formaldehyd in der Siedehitze einwirken läßt. — Man erhitzt z. B. eine verd. wss. Lsg. von Anilinchlorhydrat (1 Mol.) mit 35% ig. CH_2O -Lsg. ($1\frac{1}{2}$ Mol.) zum Sieden. Durch Eindampfen zur Trockne wird aus der Lsg. das Chlorhydrat des Kondensationsprod. in fester Form abgeschieden. Aus der wss. Lsg. fällt verd. NH_3 die freie Base, amorphes, schwachgelbliches Pulver, in Chlf. unl., in Nitrobenzol nur teilweise l., in Pyridin ll., in Eg. mit tieferangeroter Farbe l., bei 130° sich ohne F. zers.; aus der dunkelgelben h. Lsg. in 25% ig. HCl scheidet sich das Chlorhydrat beim Erkalten oder auf Zusatz von k. W. wieder aus. — Das in analoger Weise aus 1 Mol. p-Phenyldiaminchlorhydrat u. $1\frac{1}{2}$ Mol. CH_2O erhaltliche Kondensationsprod., olivgrünes, amorphes Pulver, in Nitrobenzol mit grünlicher, in Eg. mit rotbrauner Farbe l., ist gegen Wärme sehr empfindlich u. erleidet bereits bei 35° Zers.; Chlorhydrat in W. mit dunkelbrauner Farbe l. Die Verb. können zur Herst. von Farbstoffen Verwendung finden u. eignen sich in Form ihrer Salze zum Präparieren von Druckplatten für die Vervielfältigung von Hand- u. Maschinenschriften, sowie Zeichnungen. (D. R. P. 406218 Kl. 12q vom 8/5. 1923, ausg. 15/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

E. Herrndorf, *Raffination vegetabilischer Öle und Fette*. Nach allgemeinen Darlegungen über die Aufgaben der Raffination wird an Hand von Konstruktionszeichnungen der übliche Arbeitsgang bei täglicher Verarbeitung von ca. 5000 kg

beschrieben. Anhangsweise ist eine „Universalraffination“ beschrieben u. durch Zeichnung erläutert, bei der Entsäuerung, Bleichung u. Desodorisierung im gleichen App. stattfinden. (Ind. u. Technik 6. 33—37. Berlin.) HELLER.

Jacobus, Praxis der Seifenbleichung. Mitteilungen aus der Praxis über die Verwendung von Hydrosulfit A. Z. A. der Höchster Farbwerke. Gute Verseifung ist notwendig. In stark alkal. Seifenleim läßt sich auch das Fe entfernen. Fein verteilter C sowie Chlorophyll lassen sich nicht bleichen. Das Bleichen von Fettsäuren gelingt unter gewissen Bedingungen. (Seifensieder-Ztg. 52. 125—26.) Hr.

Otto Eckart, Bleichwirkung der Bleicherden. Vf. betrachtet diese als reine Oberflächen- u. Adsorptionswirkung, da sich der aufgenommene Farbstoff mit 95%ig. A. aus der Erde extrahieren läßt. Die dunkle Verfärbung der deutschen Erden beim Bleichprozeß beruht nach Vf. auch auf einer Lackbildung der Farbstoffe mit in den Erden vorhandenen Fe- u. Al-Salzen. (Der Ölmarkt 7. 3—4. Sep.) HELLER.

W. Normann und Fr. Piekenbrock, Isarit, eine neue Bleicherde. In vergleichenden Verss. an Rüböl, Sardinextran u. an einem Mineralöldestillat erwies sich die von der Firma IVO DEIGLMAYR in München hergestellte Erde als ein gutes Prod., während unter andern die akt. Kohle von BAYER wirkungslos blieb. (Seifensieder-Ztg. 52. 127—28.) HELLER.

K. H., Über das Pressen von Seifen. Voraussetzung für leichtes Pressen ist gute Beschaffenheit der Seife, insbesondere bzgl. des Wassergehaltes. Um leichtes Ablösen der Stücke von der Preßstanz zu ermöglichen, empfiehlt sich Benetzen mit verd. Essigsäure, wodurch zugleich Neutralisation der Oberfläche eintritt. Für den Großbetrieb wird die Autopresse empfohlen, die eingehender beschrieben ist, woran sich Bemerkungen über Abkanten u. Prägen schließen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 79—81.) HELLER.

—, *Eine neue Seifenflocken-Herstellungsmaschine.* Beschreibung u. Abbildung einer von der Firma JOH. HAUFF, Berlin-Lichterfelde, hergestellten Hobelmaschine, deren Tagesleistung 600 kg bei $\frac{1}{2}$ PS Kraftbedarf beträgt. Die Maschine liefert sehr voluminöse, nicht transparente Flocken. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 68.) HELLER.

Jean Nivière, Rasierseifen. Ansatz u. Arbeitsgang zur Herst. fester u. fl. Rasierseifen, die sich an Stelle des teuern natürlichen auch mit künstlichem Lavendelöl parfümieren lassen. (La Parfumerie moderne 18. 14—15.) HELLER.

Johannes Altenburg und Emil Hoyer, Das fermentative Fettspaltungsverfahren. Polemik gegen M. OST (S. 1144). Die durch den Krieg unterbrochene Herst. von Ricinusferment ist jetzt durch die Vereinigten Chem. Werke, Charlottenburg, wieder aufgenommen. Das Fermentationsverf. liefert die qualitativ höchstwertigen Fettsäuren, auch das Glycerinwasser läßt sich nach D. R. P. 403077 reinigen. Es wird eine Kalkulation für eine wöchentliche Verarbeitung von 20000 kg Öl gegeben. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 84.) HELLER.

Achleitner, Wasserglas-Komposition. Diese Bezeichnung umfaßt *Waschmittel* von etwa 5% Fettsäuregehalt, die insbesondere in Süddeutschland anstelle von Schmierseife verwendet werden. Ansatz u. Arbeitsweise sind beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 52. 126—27.) HELLER.

Niederländischer Bund für den Handel mit Fetten, Ölen und Ölsaaten, Analysemethoden für den Handel mit Fetten, Ölen und Ölsaaten. Es werden beschrieben: Probenahme, Best. der Verseifbarkeit (aus W., Schmutz u. Asche, sowie Unverseifbarem berechnet), Best. der freien Fettsäuren, Best. des Titers, Unters. von Palmkernen, Best. der D. von Ölen in Tanks. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 65—67.) HELLER.

M. Naphtali, *Über die Jodzahl*, Kurze Kennzeichnung der bekannten älteren Verf. zur Best. der J-Zahl. Obwohl die Methode von WINKLER von dem Ministerium für Landwirtschaft vorgeschrieben ist, darf als festgestellt gelten, daß sie ungenaue Resultate liefert. Vf. überprüfte eingehender die Methode von MARGOSCHES (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 334; C. 1924. II. 772) unter Anwendung von denaturiertem, 96 vol. %ig. A. Die Ergebnisse bei Sesam- u. bei Olivenöl waren genügend genau, so daß die Methode an Einfachheit u. Billigkeit kaum zu über-treffen ist. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 77—79. Charlottenburg.) HELLER.

L. W. Winkler, *Die Jodbromzahl der Fette*. (Zweite Abhandlung.) (I. vgl. Pharm. Zentralhalle 65. 385; C. 1924. II. 1529.) Vf. prüft die von ROSENMUND u. KUHNHENN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußm. 46. 154; C. 1924. I. 836) angegebene Methode zur Best. der J-Zahl der Fette mit Pyridinsulfatdibromid in essigsaurer Lsg. Zusammen mit E. Schulek stellt er fest, daß die Ggw. von Pyridin u. H₂SO₄ überflüssig ist, da in den Lsgg. kein Bromid, sondern Br enthalten ist. Es werden zu den Bestst. $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von Br in 99%ig. Essigsäure benutzt. Die Fette werden zur Best. in CCl₄ gel. Der Br-Überschuß wird jodometr. oder direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. Arsenitlsg. bestimmt.

Zusammen mit St. Kühn führt Vf. Vergleichsverss. zwischen dem Bromessigsäureverf. u. dem früher mitgeteilten KBrO₃-Verf. durch. Die Genauigkeit ist bei beiden Verf. gleich. Das KBrO₃-Verf. setzt eine bestimmte Einwirkungszeit u. Ausschluß von Tageslicht voraus, hat aber den Vorteil, daß die benutzten Lsgg. titerbeständiger u. billiger sind als die Lsg. von Br in Essigsäure. Die Ausführungsform des KBrO₃-Verf. wird zur Erhöhung der Genauigkeit noch etwas modifiziert. (Pharm. Zentralhalle 66. 17—20. Budapest.) K. LINDNER.

K. W. Rosenmund und **W. Kuhnenn**, *Die Jodbromzahl der Fette*. Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung von L. W. Winkler. Bei Zusatz von Pyridinsulfat zu einer Br-Eg.-Lsg. erhält man exaktere Bromjodzahlen als mittels einer Br-Eg.-Lsg. allein. Das von WINKLER (vorst. Ref.) mitgeteilte Br-Eg.-Verf. ist von den Vf. bereits vor längerer Zeit angewendet u. geprüft worden; es gab aber zu hohe Werte. (Pharm. Zentralhalle 66. 81—82. Berlin, Univ., Pharm. Inst.) DIETZE.

J. Leimdörfer, *Die Bewertung der Seife*. Abbildung u. Erläuterung eines einfachen App., in dem der „Verreibungswert“ von Seifen prakt. genau genug ermittelt werden kann. Als Verreibungswert bezeichnet Vf. die von harten Seifen unter gleichen Bedingungen abgeriebenen Gewichtsmengen. (Seifensieder-Ztg. 52. 104—5.) HELLER.

Karl Friedrich Wilhelm, Deutschland, *Abscheidung von Fettsäuren, Harzen, Schleimstoffen usw. aus Fetten und Ölen*. Man behandelt die Öle u. Fette mit einem mit W. mischbaren, wohl die Fettsäuren, nicht aber die Fette u. Öle lösenden Mittel, wie z. B. A., dem man NH₃ zugesetzt hat. — Es findet eine schnelle Scheidung der Fettsäuren u. sonstigen Verunreinigungen von den neutralen Fetten u. Ölen statt u. zwar ohne erhebliche Verluste an letzteren. (F. P. 577 037 vom 11/2. 1924, ausg. 29/8. 1924. D. Prior. 24/12. 1923.) OELKER.

Raymond Vidal, *Reinigungsmittel*. Konz. wss. Lsgg. von Alkaliseifen der Ricinusölsäure, der Oxyölsäure oder der Oxystearinsäure werden mit einfachen Fettsäuren, wie Ölsäure versetzt u. dann mit Petroleum-KW-stoffen vermischt. Man erhält auf diese Weise dicke in W. l., dauernd haltbare Pasten, welche in der Textil- u. Lederindustrie etc. Verwendung finden können. (F. P. 577 389 vom 18/4. 1923, ausg. 4/9. 1924.) OELKER.

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

F. Hoyer, *Kocher für die Verarbeitung von Hadern, Holz und Stroh*. Angaben über das Kochen des gelben Strohstoffs in Gruben mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, über ältere Kocher, die Vorteile des Flußeisens gegenüber Schmiedeeisen, Zylinder-, Sturz- u. Holzkocher, Ausmauerung u. Auskleidung der Holzkocher sowie Sicherheitsvorrichtungen an Kochern. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. Ingenieure 44—47.) SÜVERN.

J. K., *Die Feuchtung beim Satinieren*. Die Wichtigkeit des Feuchtens u. verschiedene dabei zu beachtende Punkte werden besprochen. (Zellstoff u. Papier 5. 11.) SÜVERN.

Jarl Enckell, *Harz-Schwierigkeiten bei der Papierherstellung*. (Zellstoff u. Papier 5. 20—22. — C. 1925. I. 1146.) SÜVERN.

Korn, *Leimungsgradprüfung auf elektrischem Wege*. (Zellstoff u. Papier 5. 9—11. — C. 1925. I. 1469.) SÜVERN.

H. Fay, *Einiges über Stoffdichte und Verluste während der Fabrikation*. Die einzelnen Daten bei Verss. an einer Langsiebpapiermaschine u. einer Langsiebkartonmaschine werden mitgeteilt. Die Fangstoffanlage nach OTTO SCHMIDT hat sich bewährt. Durch Verss. ist festzustellen, wieviel an Füllstoffen bei verschiedenen Papierstärken verloren geht, dementsprechend ist von Anfang an genügend Füllstoff zuzusetzen. (Wchbl. f. Papierfabr. 56. 128—30.) SÜVERN.

Sigurd Smith, *Der Einfluß des Wassers auf die Papierfaser während des Fabrikationsprozesses*. Als Ergänzung zu den Ausführungen von JANATA (S. 449) wird auf den erweichenden Einfluß hingewiesen, der bei der Quellung auftritt u. die Fasern geschmeidig u. biegsam werden läßt. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 41—42.) SÜVERN.

Erik Hägglund, *Untersuchungen über die Schwarzlauge aus der Natroncellulosefabrikation und ihr Verhalten bei höheren Temperaturen*. (Vgl. Cellulosechemie 5. 81; C. 1924. II. 2620.) Die Regenerierung der Lauge von der Cellulosefabrikation durch „Entkohlung“, d. h. Abscheidung der organ. Substanz als Kohle u. teerartige Prodd. mittels Druckerhitzung auf 350° , war von Vf. früher mit Schwarzlauge, die aus Aufschlüssen nach der Sulfatmethode stammte, durchgeführt worden. Hierbei wird aber aus dem Na_2S , das in Na_2CO_3 übergeht, H_2S frei, der die Regenerierung prakt. undurchführbar macht. Nunmehr benutzt Vf. Schwarzlauge von Aufschlüssen nach der reinen Alkalimethode. Beim Aufschluß wird 269 g bzw. 224 g NaOH auf 1000 g absolut trocknes Nadelholz verwendet u. die Kochung bis zur B. bleichbarer Masse durchgeführt; letztere sowie die Menge Schwarzlauge u. ihr Gehalt an Essigsäure, Ameisensäure, NaOH, Na_2CO_3 wird bestimmt; der an Essigsäure beträgt durchschnittlich etwa 4% vom Holzgewicht. Um das Verb. von Legg. von Acetat u. Formiat bei Druckerhitzung kennen zu lernen, werden solche reinen Legg. 2 Stdn. auf 350° erhitzt; das Acetat bleibt prakt. unverändert, das Formiat geht in Na_2CO_3 über unter Abspaltung von H_2 , etwas CO , CH_4 u. a. Bei der Druckerhitzung der Schwarzlauge bleibt aber der Acetatgehalt nicht unverändert, sondern steigt von 4% auf ca. 9%. Daher wird bei jeder Regeneration das Acetat in der erhaltenen Weißlauge angereichert; Vf. untersucht, welchen Einfluß ein höherer Gehalt an Acetat in der regenerierten Lauge auf die Aufschlußkochung ausübt u. findet, daß die zulässige Grenze bei ca. 15 g Acetat in 100 ccm liegt. Demnach muß jedesmal etwa ein Drittel der entkohlten Lauge aus dem Kreisprozeß herausgenommen u. durch acetatfreie Lauge ersetzt werden. — Während in der Schwarzlauge ca. 2 g CH_3OH auf je 1 kg Nadelholz enthalten ist, steigt der Gehalt an CH_3OH in der entkohlten Lauge auf 15 g oder 5% vom Ligningewicht. Auf 1 t

Masse erhält man ca. 37 kg *Methylalkohol*. — Zum Schluß gibt Vf. eine Unters. des Teers, der früher bei der Entkohlung von Sulfatlauge erhalten worden war; Fraktionierung mit W.-Dampf u. im Vakuum, Angabe der Mengen u. Kpp. der Fraktionen *ohne* nähere Identifizierung. — Verss. zum Teil mit G. Grandell. (Acta Acad. Aboensis Mathematica et Physica 2. 17 Seiten. 1924. Sep.) ARNDT.

Fenchel, *Apparat zur Bestimmung der Wasser- und Feuchtigkeitsdehnung und Schrumpfung*. Der App. gestattet, durch Einspannen von 15 mm breiten Streifen von 100 mm Länge die Flächenveränderung des Papiers in W. oder bei einer beliebigen Luftfeuchtigkeit nach 10 Minuten auf $\frac{1}{100}\%$ genau abzulesen. Nicht nur die Dehnung beim Feuchten, auch die Schrumpfung beim Trocknen kann festgestellt werden. (Zellstoff u. Papier 5. 20.) SÜVERN.

J. Schandroch, *Maßanalytische Schnellbestimmung der Kupferzahl für Zellstoffe*. Es wird nicht das reduzierte Cu₂O gemessen, sondern das verbleibende CuO. Das Cuprisalz wird mittels KJ in Cu₂J₂ übergeführt u. das freiwerdende J₂ mit Na₂S₂O₃ gemessen. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 43. Rechberg, Kärnten.) SÜVERN.

E. Ristenpart und K. Petzold, *Der Nachweis kleinster Kupfermengen auf Gespinnsten*. (Vgl. Mellians Textilber. 5. 179; C. 1924. I. 2484.) Der Nachweis der kleinen Mengen Cu, die nach dem Kochen mit Fehlingscher Lsg. auf der Baumwolle verbleiben, wird beschrieben. (Mellians Textilber. 6. 108.) SÜVERN.

Lanil Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Behandlung gemischter Textilerzeugnisse aus animal. u. vegetabil. Spinnfasern mit oxydierend (chlorierend) wirkenden Mitteln*, dad. gek., daß diese Mittel in solchen Mengen des Materialgewichts der animal. Faser an Chlorkalk u. 25 l Chlorgas auf je 1 kg animal. Material betragen; die derart oxydierte Faser kann noch mit Seifen u. l. Ölen behandelt werden. (D. R. P. 406773 Kl. 8k vom 24/10. 1923, ausg. 27/11. 1924.) FRANZ.

H. Cruse, Hyde, Cheshire, England, *Tränken von Faserstoffen mit Aceton mittels Elektrolyse*. Zum Tränken von Faserstoffen, Baumwolle, Wolle, Seide mit Al-Acetat verwendet man Essigsäure als Elektrolyten u. Anoden aus Al; die Kathoden können aus Al oder einem anderen Metall bestehen. (E. P. 224285 vom 7/8. 1923, ausg. 4/12. 1924.) FRANZ.

Dispersoid Syndicate Limited, England, *Undurchdringlichmachen und Schützen von Faserstoffen*. Man dispergiert Wachse, Kunstharze, Linoxyn, Fettsäuren, Bitumen usw. mittels einer Kolloidmühle in W., als Schutzkolloide oder die Dispersion begünstigende Mittel verwendet man die Salze von Ölsäuren oder Fettsäuren, Gummi-arabicum, Leim, Casein; die erhaltene Emulsion wird durch Aufbürsten, Tränken oder Zerstäuben auf das Gewebe aufgebracht. (F. P. 571268 vom 7/9. 1923, ausg. 14/5. 1924. E. Prior. 7/9. 1922.) FRANZ.

A. E. Meyer, Paris, *Erhöhung der Festigkeit von Garnen*. Gummierte ungezwirnte Garne werden beim Laufen von einer Bobbine zur anderen durch Dämpfen, Besprühen usw. angefeuchtet, um die Klebrigkeit zu erhöhen, als Klebmittel kann man Leim, Gelatine, Stärke, Gummi arabicum, Harz oder ein Lösungsm. für Kautschuk verwenden. (E. P. 224875 vom 21/10. 1924, Auszug veröff. 14/1. 1925. Prior. 12/11. 1923.) FRANZ.

H. T. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Behandeln von Faserstoffen mit Flüssigkeiten*. Man setzt den Farbe-, Wasch-, Bäuch-, Mercerisier- usw. -bädern, Druckpasten usw. hydrierte, heterocycl. Basen, Piperidin oder ihre Verb., z. B., mit Fettsäuren, Oxyfettsäuren, sulfonierte Fettsäuren, Tranöle zu; hierdurch wird die Benetzbarkeit der Faser erhöht, auch wird die Intensität u. die Gleichförmigkeit der Einw. dieser Fll. erhöht. (E. P. 224882 vom 6/11. 1924, Auszug veröff. 14/1. 1925. Prior. 13/11. 1923.) FRANZ.

Société pour l'Industrialisation des Produits de la Mer, Frankreich, *Behandlung von Naiadaceen zwecks Erzielung weicher, nichtfaulender und unverbrennbarer Fasern*. Man taucht die Naiadaceen in ein Bad, um sie vom Sand u. Verunreinigungen zu reinigen, u. behandelt sie alsdann mit NaOCl-Lsg. unter Einblasen von Luft. (F. P. 580671 vom 27/7. 1923, ausg. 13/11. 1924.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., (Erfinder: Kurt Meisenburg, Elberfeld und Wolfgang Lenhard, Vohwinkel-Hammerstein), *Herstellung von pulverförmiger Baumwolle*, die insbesondere auch zur Ausführung chem. Rkk., wie Verätherung oder Veresterung usw., geeignet ist, dad. gek., daß man Baumwolle oder Watte durch Walzen zerkleinert. Die behandelte Baumwolle wird chemisch fast nicht verändert, man erhält ein äußerst feines Pulver. (D. R. P. 403783 Kl. 12o vom 12/5. 1920, ausg. 4/10. 1924.) FRANZ.

Cesár de Molinari, Frankreich, *Entbasten von Flachs oder dgl.* Die Textilstengel werden einem Zerstampfen oder Hämmern ausgesetzt, um sie in der Längsrichtung zu spalten, worauf man sie nochmals mechan. zerstampft, wodurch man zwei Bänder, aus den inneren Holzigen Bestandteilen bestehend u. zwei Bänder aus den äußeren Textilfasern erhält. (F. P. 579963 vom 9/4. 1924, ausg. 27/10. 1924.) KAUSCH

Oliver Reginald Herzog, Berlin-Dahlem, *Entfetten von Rohwolle*. Man behandelt die Rohwolle mit fl. Aceton u. entfernt dann die Lsg. (A. P. 1521624 vom 16/8. 1924, ausg. 6/1. 1925.) KAUSCH.

Zellstofffabrik Waldhof, übert. von: **Hans Clemm**, Mannheim-Waldhof, *Gewinnen der schwefligen Säure und der Wärme aus Abgasen der Cellulosekocher*. (A. P. 1515656 vom 27/11. 1922, ausg. 18/11. 1924. — C. 1922. IV. 771. [D. R. P. 350471].) KAUSCH.

Ferdinand Dobler, Frankreich (Seine), *Leimen von Papier mittels Harzseifen*. Nach der bekanntesten Ausfällung des Harzes in dem Papierbrei durch ein Al-Salz in einem sauren Mittel setzt man dem Papierbrei zwecks Neutralisation der Säure CaCO₃ zu. — Die Papiermaschinen werden geschont u. die Farbe des Papiers wird verbessert. (F. P. 577349 vom 10/4. 1923, ausg. 3/9. 1924.) OELKER.

Nathan Sulzberger, New York, *Asbestpapier*, welches insbesondere zur Herst. von Zigarettenhülsen dienen soll u. aus Asbest u. einem aus Celluloseacetat u. Natriumsilicat bestehenden Bindemittel hergestellt wird. (A. P. 1518944 vom 13/9. 1920, ausg. 9/12. 1924.) OELKER.

Badische Anilin & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Ruppel**, Heidelberg und **Kurt H. Meyer**, Mannheim), *Herstellung von Celluloselösungen*, dad. gek., daß man Cellulose mit Chloral in Ggw. tert. organ. Basen behandelt. — Die erhaltene viscosa Lsg. hinterläßt beim Verdunsten des Lösungsm. die Cellulose als Chloralverb. in Form einer klaren durchsichtigen Haut, sie kann zu Lacküberzügen, Filmen usw. verwendet werden. (D. R. P. 408821 Kl. 22h vom 30/12. 1922, ausg. 24/1. 1925.) FRANZ.

Brown Company, Berlin, New Hampshire, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Zellstoff*. Man kocht cellulosehaltiges Material mit einer SO₂ u. Na₂SO₄ enthaltenden Lsg., konz. die hierbei erhaltene Sulfitblauge, verschmilzt den Rückstand mit dem Rückstand, welcher durch Konzentrieren einer vom Sulfatprozeß stammenden Abfallauge erhalten wird, löst die Schmelze in W., säuert die Lsg. mit SO₂ an u. benutzt die so erhaltene Lauge zum Kochen einer neuen Menge des cellulosehaltigen Materials. (A. P. 1519509 vom 6/9. 1923, ausg. 16/12. 1924.) OELKER.

Dispersoid Syndicate Limited, England, *Herstellung von verspinnbaren Lösungen aus Cellulose und Kupferoxydammoniak*. Man löst in W. unl. Cu-Verb., CuCO₃, Cu(OH)₂, Cu-Pulver in NH₃, zweckmäßig in einer Kolloidmühle oder einer

anderen schnellaufenden Dispersionsvorr. u. gibt dann Cellulose zu, zur Beschleunigung der Dispersion kann man 0,1—1% Anilin, Toluidin, Harnstoff oder eine andere organ. NH₂-Verb. zusetzen; nach dem Filtrieren kann man die Lsg. unmittelbar zu Kunstfäden verspinnen. Die Lsg. der unl. Cu-Verbb. in NH₃ löst größere Mengen Cellulose, als die aus den in W. l. Cu-Salzen gewonnene Kupferoxydammoniaklsg., auch ist die erhaltene *Kunstseide* hochwertiger. (F. P. 578 671 vom 15/3. 1924, ausg. 2/10. 1924. D. Prior. 16/3. 1923.) FRANZ.

Richard Müller, Eilenburg, *Herstellung von Zellstoffestern* nach D. R. P. 387 685, dad. gek., daß Zwecks Gewinnung bei der Rk. sich lösender Zellstoffverbb. Zellstoff in Flockenform, wie er aus feuchtem Rohzellstoff unter Mitwirkung von Schlag u. Transport in Transportexhaustoren gewonnen wird, auf übliche Weise, z. B. auf Acetylcellulose oder Viscose, verarbeitet wird. — Die Überführung dieses Zellstoffes in Acetylcellulose oder Viscose verläuft erheblich schneller als nach den bisher üblichen Verf., auch erhält man Erzeugnisse, die vollkommen frei von Fäserchen sind. (D. R. P. 400 190 Kl. 12o vom 9/11. 1919, ausg. 2/8. 1924. Zus. zu D. R. P. 387 685; C. 1924. II. 134.) FRANZ.

Otto Venter, Chemnitz, *Herstellung von Viscose*, insbesondere für Kunstfäden, dad. gek., daß mit Alkalilauge getränkter zerkleinerter Zellstoff wiederholt durch eine oder durch mehrere hintereinandergeschaltete, mit Transportschnecken, Schneidmessern u. gelochten Messerscheiben versehene Schneide- u. Mischmaschinen geführt wird. — Man erhält unter Kraftersparnis eine Alkalicellulose, die sich besonders für die Behandlung mit CS₂ eignet. (D. R. P. 408 594 Kl. 12o vom 28/4. 1920, ausg. 22/1. 1925.) FRANZ.

J. P. Bemberg Akt.-Ges., Rittergauen, Barmen, *Kunstseide*. Zur Herst. von Kunstseide nach dem Streckspinnverf. dient ein App., in dem die Fäden zuerst im Gegenstrom u. dann nach hinreichender Härtung im Gleichstrom zur Fällf. laufen. Das Fällgefäß besteht aus einer zylindr. Kammer mit Spindüse oben, während unten die Fällf. eintreten kann. Unten ist am kon. Boden die Hauptabzugsöffnung für die Fäden u. oben am Zylinder ist noch ein zweiter Flüssigkeitsabzug. (E. P. 224 864 vom 20/8. 1924, Auszug veröff. 14/1. 1925. Prior. 17/11. 1923. Zus. zu E. P. 224 503; C. 1925. I. 1148.) KAUSCH.

Dispersoid Syndicate Limited, England, *Herstellung von Viscose*. Man vermischt Cellulose u. eine Lsg. von NaOH in einer Kolloidmühle oder einer anderen Dispersionsvorr. u. fügt allmählich so viel W. zu, bis eine homogene Lsg. entstanden ist, dann gibt man 1 Mol. oder einen geringen Überschuß CS₂ u. einen KW-Stoff, Petroleum oder einen nicht verseifbaren Chlorkohlenwasserstoff zu, zu der gebildeten kolloidalen Dispersion von KW-Stoff u. Viscose gibt man 1—3% NH₃ u. nötigenfalls neue Mengen KW-Stoff u. erwärmt auf 70—75°, zur Beschleunigung der Koagulation kann man kleine Mengen Salze zusetzen, nach dem Absaugen wird die Viscose mit W., dann mit schwachen organ. Säuren u. wieder mit W. gewaschen; die erhaltene Viscose wird in Alkalien oder NH₃ zu einer konz. Lsg. gelöst, sie kann dann ohne Reifen unmittelbar versponnen werden. (F. P. 579 048 vom 20/3. 1924, ausg. 8/10. 1924. D. Prior. 22/3. 1923.) FRANZ.

Erste Böhmisches Kunstseidefabrik A. G., Tschechoslowakei, *Kunstfäden, Bänder, Filme usw. aus Viscose*. Der Natur des Zellstoffs u. der Reife der Viscose entsprechend fügt man dem Fällbad aus H₂SO₄ u. Na₂SO₄ von der D. von wenigstens 1,35 einen Prozentgehalt an (NH₄)₂SO₄ bei. (F. P. 580 252 vom 17/4. 1924, ausg. 4/11. 1924. Tschechoslowak. Prior. 18/5. 1923.) KAUSCH.

Charles Moriondi, Italien, *Kunstseidefäden*. Man läßt Viscoselsgg. in ein Fällbad eintreten, wobei sich der Viscosestrahl u. das Fällbad in gleicher Richtung bewegen. (F. P. 580 383 vom 25/3. 1924, ausg. 5/11. 1924. A. Prior. 27/3. 1923.) KAUSCH.

Jacques Delpesch, Frankreich, *Denitrirung und mechanische Endbehandlung von Kunstseiden*. Die Kunstseide wird in Form möglichst langer Strähne denitrirt, abgehaspelt u. gereinigt, indem man sie durch einen engen Spalt gehen läßt. (F. P. 580 635 vom 21/7. 1923, ausg. 12/11. 1924.) KAUSCH.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Abkömmlingen der Cellulosealkyläther*. (D. R. P. 406 081 Kl. 12 o vom 8/6. 1922, ausg. 14/11. 1924. Oe. Prior. 13/6. 1921. — C. 1922. IV. 851.) FRANZ.

Ernst Teupel, Eilenburg, *Darstellung von Celluloseäthern aus Alkalicellulose und Halogenalkyl*, dad. gek., daß das bei der Ätherbildung aus Halogenalkyl u. Alkalihydroxyd entstehende Salz von vornherein dem Alkylcellulosegemisch oder der zu verwendenden Alkalilauge oder Alkalicellulose oder beiden zugesetzt wird. — Man erzielt bei verkürzter Reaktionszeit eine so vollständige Äthylierung der Cellulose, daß eine Reinigung durch Umlösen oder Filtrieren unnötig ist. (D. R. P. 408 342 Kl. 12 o vom 26/4. 1922, ausg. 16/1. 1925.) FRANZ.

Cellon-Werke, Dr. Arthur Eichengrün, Charlottenburg, *Herstellung von dünnen Filmen aus Cellulosederivaten*. Man bringt eine Paste oder eine Lsg. eines Celluloseesters oder -äthers auf eine Unterlage aus einem Cellulosederiv., das in dem zur Herst. der aufzubringenden Cellulose lsg. verwendeten Lösungsm. nicht l. ist; nach dem Trocknen kann man den Film leicht von der Unterlage ablösen; der als Unterlage dienenden Celluloseestermasse kann man Stoffe, die das Haften des trocknen Films an der Unterlage vermindern, wie Mineralöle, Fette, Glycerin zusetzen; die Unterlage kann glatt oder gemustert sein, der zur Herstellung des Filmes dienenden Celluloseesterlsg. kann man Gelatinierungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Broncepulver oder Füllstoffe zusetzen. (E. P. 202 306 vom 8/8. 1923, ausg. 10/10. 1923. D. Prior. 10/8. 1922.) FRANZ.

Cellon-Werke, Dr. Arthur Eichengrün, Charlottenburg, *Herstellung von dünnen Filmen aus Cellulosederivaten*. Die Paste oder konz. Lsgg. von Celluloseestern oder -äthern wird auf eine Unterlage aufgebracht, die in dem benutzten Lösungsm. etwas l. ist, der gebildete Film wird von der Unterlage abgezogen, bevor er vollständig getrocknet ist; als Unterlage kann man Celluloseacetat, Celluloseäther, Kautschuk, mit Kautschuk überzogene Gewebe, Gelatine usw. verwenden. (E. P. 224 848 vom 8/8. 1923, ausg. 18/12. 1924. Zus. zu E. P. 202 306; vorst. Ref.) FRANZ.

Emile Bronnert, Mühlhausen i. E., *Herstellung von Cellulosexanthogenat*. Man vermischt trockene fein zerteilte Alkalicellulose mit CS₂, bei einer Temp., bei der eine Rk. noch nicht eintritt, so lange bis eine vollkommen gleichmäßige Durchdringung der Alkalicellulose stattgefunden hat; hierauf läßt man durch Anwärmen des Gemisches die Rk. eintreten, wobei man durch Regulierung der Temp. auf verschiedene Stufen jeweils verschiedene aber durchweg homogene, ll. Xanthogenate erhält. (Oe. P. 95 772 vom 9/5. 1923, ausg. 25/1. 1924.) FRANZ.

Elektrizitätswerk Lonza, Gampel und Basel, übert. von: **Jakob Sulser**, Basel, Schweiz, *Linoleum*. (A. P. 1511 784 vom 31/10. 1923, ausg. 14/10. 1924. — C. 1923. II. 871.) FRANZ.

Internationale Galalith-Gesellschaft Hoff & Co., Harburg a. E., *Herstellung durchsichtiger, hornartiger Caseinmassen*, dad. gek., daß das trockene Handelscasein in einem rotierenden Extraktionsgefäß mit A., dem zweckmäßig Bzl. oder Bzn. zugesetzt ist, gegebenenfalls unter Erneuerung des Extraktionsmittels, bewegt wird, worauf das Casein nach Ablassen des Extraktionsmittels unter lebhafter Bewegung im Vakuum zwecks Trocknung erwärmt u. in der üblichen Weise auf Kunstmassen weiterverarbeitet wird. — Man erhält ein vollkommen entfettetes Casein, die Extraktionsmittel werden hierbei wiedergewonnen. (D. R. P. 408 407 Kl. 39 b vom 4/12. 1914, ausg. 20/1. 1925.) FRANZ.

Jean Paiseau, Seine, Frankreich, *Plastische Massen*. In durchsichtige oder durchscheinende MM. aus Celluloid, Celluloseacetat, Viscose, Gelatine, Kunstharz, Kopal, werden Gewebe, Stickereien, gemustertes Papier, Blumen, Blätter, Insektenflügel usw. eingeschlossen. Man kann auch verschiedene gefärbte Schichten übereinanderlegen u. dann auf die Oberflächen einen ungleichmäßigen Druck ausüben, man erhält dann wellenförmige oder marmorähnliche Verzerrungen; man kann auch die Oberfläche örtlich mit einem Lösungsm. für die plastische M. oder für die benutzten Farbstoffe behandeln; zur Herst. der gefärbten Schichten kann man Pigmentfarbstoffe oder l. Farbstoffe oder Fischschuppentinktur verwenden. (F. P. 579068 vom 21/3. 1924, ausg. 9/10. 1924, D. Prior. 2/2. 1924.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. H. Winn, *Acetylengebläseflamme*. Vf. erörtert den chem. Vorgang in der Acetylengebläseflamme u. ihre richtige Anwendung beim Schweißen. (Acetylene Journal 26. 344. 362. Sep.) JUNG.

G. W. Jones, L. B. Berger und W. F. Holbrook, *Unglücksfälle durch Kohlenoxyd beim Gebrauche von Öfen mit Naturgasheizung*. Im Auftrage des Bureau of Mines untersuchten die Vf. 6 Arten der üblichen Stubenöfen für Naturgasfeuerung in Räumen ohne Zufuhr von Frischluft bis zum Verlöschen der Flammen durch O-Mangel. Die Ofenkonstruktionen werden abgebildet u. beschrieben, ebenso die Prüfverf. u. Einrichtungen. Die Ergebnisse werden besprochen u. Anweisungen gegeben, um die Menge des unter gewissen Bedingungen entstehenden CO zu verringern. Die Vf. betonen, daß die Unters. auch für „Kunstgas“- (Leuchtgas-) Öfen beachtenswert ist. — Aus den 17 Punkte umfassenden Schlußfolgerungen seien hervorgehoben: Brennt man in einem geschlossenen Raume von 1000 Kubikfuß einen Naturgasofen, bis die Flammen verlöschen, so wächst der CO-Gehalt von Null bis zur hochgefährlichen Konz. von 1,72%. — Die Öfen müssen so gebaut sein, daß eine ausreichende Menge Sekundärluft in die Flamme strömen kann, um vollständige Verbrennung zu erzielen. Naturgas darf nur in Einrichtungen, die der Sekundärluft Zutritt gestatten, verbrannt werden. — Ein Naturgasofen soll nie ohne Abzugsrohr in einem Schlafräum u. ohne daß mindestens 1 Fenster geöffnet ist, benutzt werden. — 9 Zahlentafeln enthalten die Vers.-Ergebnisse, 1 Schaulinienbild zeigt den %-Gehalt an CO, der sich bei ein- u. mehrmaligem Luftwechsel in 1 Stde. in einem Raum von 1000 Kubikfuß bildet. (Bureau of Mines. Techn. Paper 337. 31 Seiten. 1923. Sep.) NEUFELD.

G. Gane, *Graphische Darstellung der Analysen der Erdöle Rumäniens. Daraus folgende Beobachtungen*. Aus den Analysen verschiedener rumän. Petroleumarten werden Beziehungen zwischen der D. des *Petroleums* u. den Kpp. der verschiedenen durch Dest. erhaltenen Fraktionen aufgestellt. Es wurden bestimmt: a) Leichtbenzin, D.¹⁵ 0,720—0,725, b) Schwerbenzin, D.¹⁵ 0,760—0,770, c) Leuchtpetroleum, D.¹⁵ 0,815—0,823, Flammpunkt mindestens 23°, d) Gasöl (bis 300°) u. e) Masut (Rückstand über 300°). Die D.D. der rumän. Erdöle schwanken im allgemeinen zwischen 0,820 u. 0,875. Der %-Gehalt an Fraktionen bis 300° ist der D. des *Petroleums* umgekehrt proportional. Die Öle von den angegebenen D.D. sind reich an a), b) u. c). (Bulet. Soc. de Chimie din România 6. 80—85. 1924. Bukarest, Geolog. Inst.) ZANDER.

Herm. Friedr. Hammer, *Vom Färben des Holzes*. Angaben über das Färben am toten Stamm, das Färben lebenden, zerschnittenen oder verarbeiteten Holzes, über Holzbeizen aus Pflanzen- u. Teerfarbstoffen sowie Metallsalzen. Ferner wird die Erzeugung von Azofarbstoffen im Holz u. die Verwendung von Wachs-, Spiritus- u. Ölbeizen beschrieben. (Farbe u. Lack 1925. 28—29. 45. 55—56.) SU.

Robert Nowotny, *Beitrag zur Haltbarkeit der mit Fluoriden imprägnierten Holzmaste*. (Vgl. S. 803. 1036.) Vf. berichtet über die diesjährige Prüfung der in einem Versuchsfelde 1909 eingebauten imprägnierten Hölzer (vgl. *Ztschr. f. angew. Ch.* 26. 694; C. 1914. I. 85 u. *Österr. Chem.-Ztg.* [2] 20. 173; C. 1917. II. 840). (*Ztschr. f. angew. Ch.* 38. 125—27. Wien.) JUNG.

Basilus Malenković, *Beizen bei der Fluor-Dinitro-Holzimprägnierung*. Die Auslaugung eines Antiseptikums folgt einem Exponentialgesetz. Beim Malenit (BECKER) fixiert Holz aus verd. Lsgg. Sb nahezu quantitativ. *Dinitrophenolnatrium* gibt mit SbF_3 eine Adsorptionsverb. Die Permeabilität der Holzfaser wird durch die entstehenden wl. Verb. vermindert. Beim Triolith wird die Cellulose durch das als Kesselschutzmittel verwendete $Na_2Cr_2O_7$ brüchlig. Die Leistungen des Basilits sind bei Grubenholz nicht übertreffbar; bei Buchenschwellen dürfte Malenit mehr leisten. (*Österr. Chem.-Ztg.* 28. 17—19. Neulengbach.) JUNG.

G. Gane, Ph. Schwartz und M. Zilişteanu, *Die Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Petroleum*. Besprechung der üblichen Verff. zur Best. der ungesätt. KW-stoffe in natürlichen u. gecrackten Erdölen. Die Best. der Jodzahl gibt die für die Technik wichtige Möglichkeit, die Qualität der Petroleumprodd. zu erkennen. (*Bulet. Soc. de Chimie din România* 6. 71—79. 1924. Bukarest, Geolog. Inst.) ZANDER.

Frederick Lamplough und George Henry Fathers, England, *Herstellung von Briketts*. Man vermischt den pulverigen Brennstoff, z. B. Kohlenstaub, in der Hitze, aber ohne Anwendung von Dampf, mit einem geeigneten Bindemittel, wie Pech, Asphalt, Teer usw. u. führt die h. M. direkt in die Brikettiermaschine ein. (F. P. 575733 vom 11/1. 1924, ausg. 5/8. 1924. E. Prior. 26/1. 1923.) OELKEB.

Minerals Separation Ltd., England, *Entwässern und Agglomerieren von Kohle*. Bei der bekannten Behandlung der Kohle in wss. Suspension mit einem als Bindemittel wirkenden viskosen KW-stoff, wird dieser der Suspension in Form einer Emulsion zugesetzt, welche einerseits genügend fl. ist, um sich leicht in der M. zu verteilen, sich andererseits aber leicht in ihre Bestandteile trennt, damit der KW-stoff seine zusammenballende Wrkg. auf die Kohle ausüben kann. — Als Emulgierungsmittel können Seifen, Harzseifen, Alkalicarbonate etc. verwendet werden. (F. P. 575222 vom 3/1. 1924, ausg. 25/7. 1924. E. Prior. 7/3. 1923.) OELKEB.

Robert Mezger, Stuttgart, *Vorrichtung zur Reinigung der Destillationsdämpfe von sauren Ölen (Phenolen) mittels Alkalilauge im Dampfstrom*, 1. dad. gek., daß ein System von Kolonnenböden nach dem an sich bekannten Prinzip der Rektifikationskolonnen in den Dampfstrom saurer Steinkohlenteerfraktionen derart eingeschaltet wird, daß dieser Dampf die Kolonnenböden durchstreicht, während in der entgegengesetzten Richtung NaOH oder KOH in geeigneter Konz. eingeführt wird, die auf ihrem Wege unter Aufnahme von sauren Ölen (Phenolen der Steinkohlenteerdest.) aus den Destillationsdämpfen u. organ. Kondensaten sich in die entsprechenden Na- bzw. K-Verb. der Phenole verwandelt. — 2. dad. gek., daß die Mischung von organ. Kondensaten u. den Na- bzw. K-Verb. der Phenole in einem unten eingefügten Sammelbehälter durch eine Dampfbrause unter völliger Ausnutzung des Reaktionsmittels in Mischung bleibt. — 3. dad. gek., daß die gebildete Mischung aus Reaktionsprodd. u. organ. Kondensaten durch ein Siphon, dessen einer Schenkel mit dem Dampfraum der Vorr. u. dessen anderer Schenkel mit der Atmosphäre in Verb. steht, zur gründlichen u. fortlaufenden Scheidung in eine Scheideflasche üblicher Konstruktion abgeführt wird. — Die Vorr. ermöglicht eine kontinuierliche wirtschaftliche Arbeitsweise. (D. R. P. 407001 Kl. 12q vom 17/2. 1924, ausg. 9/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Édouard Urbain, Frankreich, *Poröse Masse zum Füllen von Metallbehältern mit komprimierten Gasen insbesondere Acetylen bestehend aus gekörnter aktiver Kohle.* (F. P. 580527 vom 19/4. 1924, ausg. 8/11. 1924.) KAUSCH.

Milon J. Trumble, Los Angeles, Calif., *Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Ölsanden.* Man behandelt die Ölsande mit einem geeigneten Lösungsm. für die KW-stoffe u. zwar nach dem bekannten Anreicherungsprinzip, indem man 4 Behälter, die bereits mehr oder weniger mit KW-stoffen angereichertes bzw. reines Lösungsm. enthalten nach einander mit dem Ölsandbehälter verbindet u. dann zuerst das am meisten angereicherte Lösungsm. durch den mit frischem Sand gefüllten Behälter zirkulieren läßt u. danach das weniger angereicherte bzw. frische Lösungsm., so daß dieses mit dem nur noch wenig KW-stoffe enthaltenden Sand in Berührung kommt. Das Lösungsm. wird durch fraktionierte Dest. von den KW-stoffen geschieden u. zur Wiederbenutzung in den Behälter für das frische Lösungsm. übergeführt. (A. P. 1514113 vom 5/6. 1922, ausg. 4/11. 1924.) OELKER.

Artis C. Campbell, Tulsa, Oklahoma, V. St. A., *Reinigen von Rohrleitungen für Rohpetroleum.* Zwecks Entfernung der sich in den Rohren aus dem Rohpetroleum absetzenden Verunreinigungen leitet man durch erstere eine Fl., welche aus Na₂CO₃, NaHCO₃, Naphtha u. W. zusammengesetzt ist. (A. P. 1513371 vom 29/6. 1922, ausg. 28/10. 1924.) OELKER.

Gustav Linnmann, Deutschland, *Hochwertige Kohlenwasserstoffe aus fettigen oder öligen Rückständen.* (F. P. 565632 vom 30/4. 1923, ausg. 31/1. 1924. — C. 1923. II. 279 [WÖHLER].) FRANZ.

Standard Oil Company, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffen.* Das durch die Wärmeaustauschvorr. vorgewärmte Rohöl wird durch ein erhitztes Rohr geleitet, in welchem es auf etwa 395—480° erhitzt wird, die Durchlaufgeschwindigkeit des Öles wird so geregelt, daß eine Absetzung des abgeschiedenen Kokes in dem Heizrohr nicht erfolgen kann, das erhitzte Öl wird dann in einen größeren Behälter geleitet, in dem das Öl auf eine Temp. von mindestens 380° gehalten wird, die Temp. der Gefäßwänden soll nicht über 480° betragen, nach einiger Zeit, während der sich auch der gebildete Koks abgesetzt hat, wird das Öl durch die Wärmeaustauschvorr. u. ein dahinter befindliches Gefäß abgeleitet, u. fraktioniert dest.; während des Spaltens herrscht in der Vorr. ein so hoher Druck, daß die KW-stoffe fl. bleiben; um das Verf. ununterbrochen ausführen zu können, ist noch ein zweiter Behälter angebracht, der benutzt wird, wenn aus dem andern der abgeschiedene Koks entfernt wird. Das Verf. eignet sich zum Spalten der amerikan. Rohöle, die bei dem üblichen Spaltverf. sehr große Koksmengen abscheiden. (F. P. 545905 vom 13/1. 1922, ausg. 24/10. 1922. Holl. Prior. 15/1. 1921.) FRANZ.

Buel Welsh Richards, Beach, North Dakota, V. St. A., *Holzkonservierungsmittel*, welches durch Vermischen von Paraffin, Kohlentee, Weinessig u. NaHCO₃ erhalten wird. Beim Gebrauch wird die Mischung geschmolzen u. der zu konservierende Gegenstand durch Eintauchen in die Schmelze oder in anderer geeigneter Weise damit überzogen. (A. P. 1520442 vom 30/8. 1923, ausg. 23/12. 1924.) OELKER.

Max Michael Pemmerl, Niederplanitz i. Sa., *Färb- und Imprägnierverfahren für Bürstenhölzer*, dad. gck., daß die auf 130° erhitzten Hölzer in Lack getaucht, um nach Lufttrockenheit zwecks Einbrennen des Lackes nochmals einer hohen Temp. ausgesetzt zu werden. — Beim Erhitzen auf 130° verflüssigen sich die im Holz enthaltenen Harze u. verbinden sich beim Eintauchen in geeigneten Lack mit diesem. Nach dem Einbrennen des Lackes bei 180° entsteht ein glasharter Überzug auf dem Holz, der ein Quellen u. Faulen, sowie Lockern der Borstenbündel verhindert u. längere Gebrauchsfähigkeit von Spül- u. Waschbürsten sichert. (D. R. P. 406797 Kl. 38h vom 15/4. 1924, ausg. 28/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Kläre Stinnes, Mülheim, Ruhr, *Verfahren zum Gerben von tierischen Häuten*. Zu den Ref. nach F. P. 542027 [C. SCHMIDT]; C. 1924. I. 2659 u. F. P. 547359 [A. SCHMIDT]; C. 1924. I. 2660 ist folgendes nachzutragen: Außer den hochchlorierten Prodd. aus Zellstoffablaugen können auch *Chlorsubstitutionsprodd.* natürlicher *vegetabil. Gerbstoffe*, die mit Oxydationsmitteln nachbehandelt wurden, zum Gerben tier. Häute Verwendung finden. — Z. B. wird in h. W. gel. *Quebracho* mit gasförmigem Cl₂ behandelt, wobei die Temp. auf ca. 60° steigt. Nach Beendigung der Cl₂-Aufnahme wird er in 20%ig. HCl suspendierte Nd. mit KClO₃ nachoxydiert, abfiltriert, mit HCl gewaschen u. getrocknet. Das Prod. enthält ca. 35% Cl. Zur Gerbung wird es mit 1%ig. wss. NaOH verrührt u. mit CH₃CO₂H bis zur schwach sauren Rk. versetzt. Die Gerbung einer in die Lsg. eingehängten gerbfertigen Blöße (Rindspalt) ist nach ca. 4–5 Tagen beendet. (D. R. P. 406043 Kl. 28a vom 27/8. 1921, ausg. 13/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Urbain Jules Thuau und Marcel Massin, Paris, Frankreich, *Verfahren zum Enthaaren roher oder gegerbter Felle*. Rohe oder gegerbte, auf alle Fälle entpökelte, Felle werden sehr tiefen Temp. ausgesetzt. — Z. B. wird fl. Luft gegen Haar- oder Fleischseite der Felle geschleudert, oder man taucht die Felle in die fl. Luft oder setzt sie in Gefrierräumen der erforderlichen tiefen Temp. aus. Bei der tiefen Temp. von nahezu –180° öffnen sich die Hautporen u. die Haarwurzeln werden soweit gelockert, daß sie sich auf mechan. Wege nachträglich leicht entfernen lassen. Eine Schwellung der ungegerbten Haut wird so vermieden u. gleichzeitig die Wolle geschont. Es lassen sich in jeder beliebigen Art gegerbte Felle enthaaren. Sehr dicke Felle werden nach dem Entfleischen u. vor dem Enthaaren zweckmäßig in einer schwachen Säurelsg. geschwellt. (F. P. 552899 vom 9/11. 1921, ausg. 8/5. 1923. E. P. 200763 vom 2/12. 1922, ausg. 9/8. 1923. Aust. P. 10740 vom 18/1. 1923, ausg. 15/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Otto Schmidt** und **Heinrich Ulrich**), Ludwigshafen a. Rh., *Gerbende Stoffe*. (D. R. P. 407727 Kl. 28a vom 15/7. 1920, ausg. 20/12. 1924. — C. 1924. II. 1652.) SCHOTTLÄNDER.

Georges Wilhelm Neu, Deutschland (Saargebiet), *Imprägnieren und Wasserdichtmachen von Leder*. Das Leder wird unter einem Druck von ca. 30 at in einen in W. unl. oder im Verlauf des Verf. in diesem unl. werdenden Stoff eingetaucht. — Z. B. wird eine Lsg. von *Acetylcellulose* u. *Campher* in Amylalkohol u. A. in einem Autoklaven auf ca. 100° erhitzt, in den das Leder eingebracht u. unter einem Druck von ca. 30 at, jedoch nicht weniger als 15 at, 1/2–1 Stde. belassen wird. Die alkoh. Lsg. durchdringt hierbei das Leder gleichmäßig von beiden Seiten. Man läßt hierauf abtropfen u. gibt dem Leder bei ca. 55° durch Pressen oder Walzen die gewünschte Form. Schließlich wird mit einem feuersichermachenden, in W. unl. Firnis überzogen. — An Stelle von *Acetylcellulose* kann man auch Lsgg. von *Phenol-Formaldehydkondensationsprodd.* in Alkalien, A. oder Bzl., mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen, verwenden. Beim Trocknen des mit den Lsgg. imprägnierten Leders gehen die l. Kondensationsprodd. in unl. *Resite* über u. machen das Leder wasserdicht. Nach dem gleichen Verf. lassen sich auch *Gewebe wasserdicht machen*. (F. P. 580565 vom 23/4. 1924, ausg. 10/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Albert Louis Benoit, Holland, *Massen aus Lederabfällen*. Zerkleinerte Lederabfälle, insbesondere von Chromleder, werden unter Druck geformt; die Lederabfälle können vor dem Pressen mit Asbest, Infusorienerde, Kautschuklsg. usw. vermischt werden. Die MM. können als Wärmeschutzmassen, elektr. Isoliermittel usw. dienen. (F. P. 573741 vom 23/11. 1923, ausg. 28/6. 1924.) FRANZ.

Dispersoid Syndicate Limited, England, *Herstellung von Kunstleder*. Zerkleinerte Lederabfälle oder nicht gegerbte tier. Abfallprod. werden mittels einer Kolloidmühle in W. fein verteilt, bei Anwendung nicht gegerbter tier. Abfallprod. kann man während der Behandlung in der Kolloidmühle Gerbstoffe zusetzen; dann gibt man eine Dispersion von Kautschuk, Guttapercha usw. oder eine Lsg. von Kautschuk, der gegebenenfalls Schwefel zugesetzt sein kann, als Bindemittel zu; die erhaltene Paste kann über geheizte Walzen geleitet werden; sie kann auch auf Unterlagen, Gewebe, Papier usw. aufgetragen werden. Um ein poröses Kunstleder zu erhalten, wird das erhaltene Kunstleder gepreßt u. dann unter Druckverminderung erhitzt. Oder man setzt der Dispersion eine Emulsion von Öl in W. zu, das hieraus hergestellte Kunstleder ist porös, falls die Porösität zu groß sein sollte, kann man sie durch Walzen oder Pressen verringern. Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit des Kunstleders kann man es durch Behandeln mit organischen Lösungsm. von den Fetten usw. befreien u. dann mit Glycerin u. Seife behandeln. (F. P. 576556 vom 1/2. 1924, ausg. 22/8. 1924. D. Priorr. 2/2. u. 12/2. 1923.) FRANZ.

Paul Reynier Ardèche, Frankreich, *Kunstleder*. Man kocht Lederabfälle mit W., dem man 2% NH₃ zusetzen kann, bis eine sirupartige M. entstanden ist; dann vermischt man zerkleinerte Faser mit zerkleinertem Leder, das man durch Tränken von Leder mit W., Zerreißen, u. Trocknen erhalten kann, dieses trockne Gemisch vermischt man dann mit 10–12% der sirupartigen M. u. 5% Leinöl, die erhaltene homogene Paste wird dann in Formen unter Druck bei 50–60° getrocknet; die Platten werden dann in eine Emulsion von Paraffin in W. u. Glycerin getaucht u. getrocknet. (F. P. 577637 vom 25/4. 1923, ausg. 8/9. 1924.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: Otto Schmidt), Ludwigs-hafen a. Rh., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*. (D. R. P. 406110 Kl. 28a vom 21/5. 1920, ausg. 14/11. 1924. Zus. zu D. R. P. 388680; C. 1924. I. 2661. — C. 1924. I. 2660 [F. P. 540495, E. P. 189190].) SCHOTTLANDER.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: Alfred Thauss, Köln-Deutz), *Darstellung von wasserlöslichen, nicht färbenden Derivaten geschwefelter Phenole*, darin bestehend, daß man entweder die nach dem Verf. des D. R. P. 400242; C. 1925. I. 1261) oder die durch Einw. von S₂Cl₂ auf Phenole erhältlichen Thioderiv. von Phenolen, zweckmäßig unter gleichzeitiger Anwendung von Oxydationsmitteln, mit Alkalisulfiten behandelt. — Es entstehen bei dem Verf. in W. l. Verb., vermutlich *Thiosulfosäuren*, die bei 15° durch starke Säuren nicht ausgefällt werden. Man verwendet zweckmäßig neutrale Sulfite u. als Oxydationsmittel O₂ der Luft oder Peroxyde. Die Prodd. eignen sich als *Beizmittel* in der *Färberei*, finden jedoch auch in der *Gerberei* Verwendung. Man löst z. B. die durch Erhitzen von wss. *Phenolnatrium* mit S erhältliche Rohschmelze in W., versetzt mit Na₂SO₃ u. läßt unter Einleiten von Luft bei 70–80° einige Tage bis zum Eintritt der Löslichkeit in W. stehen. Beim Neutralisieren mit HCl u. Zugabe von NaCl scheidet sich die *Thiosulfosäure* als weiße, voluminöse beim Erwärmen zusammenbackende M. ab, die in w. W. ll. ist; Zusatz von Mineralsäure bewirkt beim Aufkochen unter Entw. von SO₂, Abscheidung des erst nach Zusatz von Alkali in W. l. *Thioderiv.* — Dieselbe *Thiosulfosäure* entsteht auch bei Verwendung von 30%ig. H₂O₂-Lsg. als Oxydationsmittel. — Die in analoger Weise erhältlichen *Sulfosäuren* der *Thioderiv.* aus *o*- u. *m*-Kresol sind in h. W. u. A. ll., in Ä. u. Bzl. unl. u. werden aus den h. wss. Lsgg. durch wenig Mineralsäure u. NaCl gefällt. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. der *Thiosulfosäuren* von *p*-Chlorphenol, *o*-Chlorphenol u. *Rohkresol*. — Die durch Einw. von S₂Cl₂ auf *Phenol* bzw. *Rohkresol* in Ggw. von CCl₄ oder ohne Zusatz bei 100 bzw. 80° gewonnenen S-haltigen, schwach gelblichen oder rötlich bräunlichem *Harze* lassen sich durch Einw. von Na₂SO₃ unter Einleiten von Luft bei 100° ebenfalls in *Thiosulfosäuren* überführen. — *Zwischenprod.* aus *Phenol*

u. S_2Cl_2 in verd. NaOH ll. mit bräunlich gelber Farbe, aus der Lsg. durch Säure als farbloser, voluminöser, beim Erwärmen sich harzig zusammenballender Nd. fällbar, in A. u. Aceton mit gelblicher Farbe l., in Eg. u. Bzl. zwl.; wird durch H_2SO_4 bei mäßigem Erwärmen nicht verändert. — *Zwischenprod.* aus *Rohkresol* u. S_2Cl_2 in A., Ä. u. Aceton sl. mit schwacher Orangefarbe, zl. in h. Eg., wl. in Bzl., gibt mit H_2SO_4 , 66° Bé bei 100° allmählich eine schwärzliche Lsg. (D. R. P. 406 675 Kl. 12 q vom 10/2. 1923, ausg. 26/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Willy Moeller, Hamburg, *Herstellung von Kondensationsprodukten*. Zu dem Ref. nach E. P. 146 180; C. 1922. IV. 976 ist folgendes nachzutragen: Die *Säureharze* geben nicht nur beim Erhitzen mit Naphthalin, sondern auch mit *Anthracenöl*, *Inden*, *Tetrahydronaphthalin*, dem *KW-stoffgemisch*, das durch Kondensation von *Methylheptonen* mit $ZnCl_2$ entsteht, sowie mit *Di-i-propenyl* in W. kolloidal l., hochmolekulare, *gerbend* wirkende *Kondensationsprodd.* — Beispiele sind ferner angegeben für die Kondensation: von *Säureharz* (mit 50% H_2SO_4), *Naphthalin* u. 40%ig. CH_2O bei mäßig erhöhter Temp. — sowie von in *Aceton* gel. *Säureharz* mit *Anthracenöl* in Ggw. von HCl -Gas, $SOCl_2$ oder $POCl_3$, wobei das Aceton sich auch am Aufbau der Verb. beteiligt, u. weitere Kondensation des Prod. mit 30%ig. CH_2O bei 120—130° im Vakuum. (D. R. P. 406 780 Kl. 12 o vom 1/3. 1914, ausg. 27/11. 1924. Zus. zu D. R. P. 387 890; C. 1924. I. 2634.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Georg Kränzlein** und **Arthur Voß**), Höchst a. M., *Darstellung von Sulfobenzyläthern von aus Phenolen sich ableitenden harzartigen Kondensationsprodukten*, 1. dad. gek., daß man diese Kondensationsprodd. mit *Aralkylhalogenidsulfosäuren* in alkal. Lsg. umsetzt. — 2. darin bestehend, daß man *Aralkylhalogenidsulfosäuren* in alkal. Lsg. mit *Phenolen* umsetzt u. die so entstandenen Sulfobenzyläther der Phenole nachträglich mit *Aldehyden* behandelt. — Als Ausgangsstoffe eignen sich die durch Einw. von Aldehyden, von Schweflungsmitteln oder von Metallchloriden, wie $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$, auf Phenole oder deren Homologen erhaltlichen harzartigen Kondensationsprodd., die in Form ihrer Alkalisalze leicht mit *Aralkylhalogenidsulfosäuren* unter B. in W. sl. *Sulfosäuren* reagieren, die sich gegenüber der tier. Faser wie echte Gerbstoffe verhalten. Von anderen synthet. Gerbstoffen unterscheiden sie sich vorteilhaft dadurch, daß sie ohne jegliche Zusätze zur *Gerbung tier. Häute* verwendet werden können, sich hierbei genau wie vegetabil. Extrakte verhalten u. weiche, volle *Leder* geben, die an die mit *Mimosa* erzeugten Leder erinnern. Diese gegenüber anderen synthet. Gerbstoffen erzielten Vorteile sind offenbar auf die Ggw. der externen Sulfogruppen zurückzuführen. — Analoge Prodd. werden durch nachträgliche Kondensation von Phenolsulfobenzyläthern mit Aldehyden erhalten. Beispiele sind angegeben für die Herst. von Sulfobenzyläthern aus: *p-Benzylchloridsulfosäure* u. dem *harzartigen Kondensationsprod.* aus *techn. Kresol* u. *Paraldehyd*, — aus den durch Einw. von *o*- u. *p-Benzylchloridsulfosäure* in alkal. Lsg. auf ein Gemisch von *Phenol*, *Kresol* u. höheren *Homologen* erhaltlichen *gemischten Aryloxy-sulfobenzyläthern* u. nachträgliche Kondensation dieser mit CH_2O in schwach saurer Lsg. —, aus der *Methylbenzyläthersulfosäure* des *ar. Tetrahydro-β-naphthols*, erhalten durch Einw. von *Tolylchloridsulfosäuren* in alkal. Lsg. auf das *Tetrahydro-β-naphthol* (die ihrerseits durch Behandeln von *techn. Xylol* mit SO_3H-Cl u. Einleiten von Cl_2 in das Gemisch der entstandenen *Xylolsulfochloride* u. Verseifung der *kernmethylierten Benzylchloridsulfochloride* gewonnen werden), u. nachträgliche Kondensation mit CH_2O 30%ig. in saurer Lsg., — dem *harzartigen Kondensationsprod.* von *α-Naphthol* u. *Paraldehyd* u. dem Na-Salz der *2-Chlorbenzylchloridsulfosäure*, die durch Chlorieren von *2-Chlor-1-methylbenzol-4-sulfochlorid* u. Verseifung des *2-Chlorbenzylchloridsulfochlorids* erhalten wird, — aus dem *S-haltigen Harz* aus *techn. Kresol* u. S_2Cl_2 u. *benzalchlorid-sulfosaurem Na* in alkal. Lsg., — aus dem *harzartigen Kondensationsprod.* von *Re-*

sorcin mit Benzaldehyd u. Benzylchlorid-*p*-sulfosäure, — sowie aus dem durch Einw. von ZnCl₂ auf Resorcin erhaltlichen harzartigen Kondensationsprod. u. Benzylchlorid-sulfosäure in alkal. Lsg. — Die Benzylchlorid-*p*-sulfosäure wird durch Sulfonieren von Toluol u. Chlorieren der Toluol-*p*-sulfosäure in der Siedehitze erhalten. — Durch Einw. dieser Säure auf die harzartigen Kondensationsprodd. von Phenol mit CH₂O, bezw. mit Acetaldehyd oder Paraldehyd, bezw. mit Aldol u. von Kresol mit Aldol, bezw. mit C₁₁H₂O in alkal. Lsg. werden ebenfalls in W. ll. Sulfobenzyläther erhalten. — Durch Behandeln der harzartigen Kondensationsprodd. aus Phenolen in alkal. Lsg. mit im Mol. ein bewegliches Halogenatom enthaltenden Alkyl- u. Aryl-sulfosäuren erhält man Sulfoalkyl- bezw. Sulfoaryläther dieser Kondensationsprodd. mit denselben wertvollen gerbenden Eigenschaften wie der obigen Sulfoaralkyl-äther. Hierfür sind folgende Beispiele angegeben: Das durch Einw. von S₂Cl₂ auf Phenol erhaltliche *S*-haltige harzige Kondensationsprod. wird in wss. NaOH gel. mit dem Na-Salz der 2-Nitro-4-chlorbenzol-1-sulfosäure unter Druck auf 130—140° erhitzt. Der Nitrosulfoaryläther gibt in schwach saurer Lsg. ein gelbes Leder. Die Nitrogruppe in der Äthersulfosäure läßt sich zur Aminogruppe reduzieren. Die Aminophenyläthersulfosäure des *S*-haltigen harzigen Kondensationsprod. aus Phenol hat besonders wertvolle, gerbende Eigenschaften. — Durch Kochen einer wss. alkal. Lsg. des harzartigen Kondensationsprod. aus Phenol u. CH₂O mit 2-Chlor-4-sulfobenzol-1-carbonsäure unter Rückfluß entsteht eine Carboxyphenyläthersulfosäure, die ein volles, weiches u. sehr helles Leder liefert. — Der durch Einw. von Chloräthansulfosäure auf *ar*-Tetrahydro-β-naphthol in alkal. Lsg. erhaltliche *ar*-Tetrahydro-β-naphthylsulfoäthyläther gibt bei der Kondensation mit 30%ig. CH₂O in Ggw. von HCl ebenfalls ein hochmolekulares, in W. sl., gerbend wirkendes Kondensationsprod. — Schlieβlich kann man auch durch Kondensation von aromat. oder aliph., ein bewegliches Halogenatom enthaltenden Sulfosäuren mit aromat. KW-stoffen, deren Homologen u. Deriv. mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, wie ZnCl₂, AlCl₃ oder konz. H₂SO₄, bezw. durch innere Kondensation von Aralkylhalogenidsulfosäuren oder deren Chloriden für sich allein, mit oder ohne Zusatz der erwähnten oder anderer Katalysatoren, zu in W. ll., gerbend wirkenden Prodd. mit externer Sulfogruppe gelangen. Für diese Kondensation, die unter Eintritt des Sulfobenzylrestes in den Kern der betreffenden aromat. Verb. erfolgt, eignen sich besonders die Aralkylhalogenidsulfosäuren. Durch Einw. von Benzylchloridsulfochlorid auf Naphthalin in Ggw. von Zn bei 100—120° entsteht z. B. ein braunes, zähes, in W. ll. Harz, das ein festes, weiches Leder liefert. — Weitere Beispiele betreffen: die Kondensation von Carbazol mit Benzylchlorid-*o*-sulfosäure in Ggw. von AlCl₃ bei 140°, — von Anthracenrückständen der Anthracenreinigung mit Benzylchlorid-*p*-sulfochlorid in Ggw. von AlCl₃ bei 100° bis zur Beendigung der HCl-Entw., — von techn. Kresol mit 2-Chlorbenzylchlorid-4-sulfosäure bei 140—150° ohne Katalysator, gelblich braunes, in W. ll. Harz, — von Cumaronharz mit Benzylchlorid-*p*-sulfosäure in Ggw. von konz. H₂SO₄, — sowie die innere Kondensation von Benzylchlorid-*p*-sulfochlorid durch Erhitzen in Ggw. von ZnCl₂, — bezw. eines Gemisches aus Benzylchlorid-*o*- u. *p*-sulfochlorid durch Erhitzen in Ggw. von PCl₅ u. nachträgliche Verseifung der einen Sulfochloridgruppe enthaltenden Reaktionsprodd. Die Sulfosäuren geben sämtlich mit FeCl₃ oder anderen Fe-Salzen typ. Färbungen. (D. R. P. 408871 Kl. 12q vom 8/2. 1923, ausg. 27/1. 1924. Schwz. P. 107632 vom 1/2. 1924, ausg. 1/11. 1924. D. Prior. 7/2. 1923 u. Schwz. PP. 108000, 108001, 108002, 108003, 108004 [Zus.-Patt.] vom 1/2. 1924, ausg. 1/12. 1924. D. Prior. 7/2. 1923. F. P. 576758 vom 6/2. 1924, ausg. 26/8. 1924. D. Prior. 7/2., 1/5. u. 18/7. 1923. SCHOTTLÄNDER.