

# Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 16.

21. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Niels Bjerrum**, *Die Entdeckung des Aluminiums*. (Vgl. GOLDSCHMIDT, S. 805.) Die Arbeiten FOGHS u. TOUSSAINTS zeigen, daß es wohl möglich war, nach dem Verf. OERSTEDTS Al zu erhalten. Die Behauptung WÖHLERS, das Al OERSTEDTS sei nur Al-haltiges K gewesen, war ohne Berechtigung. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 316 bis 317. Kopenhagen.) JUNG.

**Otto Merz**, *Hundert Jahre Benzol*. Geschichtliches u. Beschreibung der Eigenschaften u. Verwendung des Bzl. (Kunststoffe **16**. 29—30. Berlin-Neukölln.) SÜVERN.

**F. Schuster**, *Studien zur Zustandstheorie der Materie*. III. *Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung und den Konstanten der Zustandsgleichung*. (II. vgl. S. 1755.) Von der Waldenschen Gleichung  $p_k/\gamma_s = \text{konst.}$  ( $p_k = \text{krit. Druck}$ ,  $\gamma_s = \text{Oberflächenspannung}$ ) (vgl. P. WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 385; C. **1909**. II. 90) ausgehend, gelangt Vf. zu einem Ausdruck für die erste van der Waalsche Konstante:  $b_k = c_1 T_s/\gamma_s$  ( $T_s = \text{Kp.}$ ) (vgl. auch W. HERZ, Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 25; C. **1921**. III. 849). Für n. Stoffe ergibt sich für  $10^5 \cdot b_k \cdot \gamma_s / T_s$  ein Mittelwert von 31,1. Auf assoziierte Medien ist die Formel nicht anwendbar. Die zweite Konstante läßt sich durch  $a_k = C_2 T_s^2/\gamma_s$  ausdrücken u. gilt mit hinreichender Annäherung für n. Fl.; im Mittel findet Vf. für  $10^5 \cdot a_k \cdot \gamma_s / T_s^2$  6,10. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 46—47. Wien, Univ.) UL.

**T. Carlton Sutton**, *Über die Natur des „kritischen Inkrements“ chemischer Wirkung*. Vf. betrachtet den Zusammenstoß zweier aktivierter Moll. vom Standpunkt der kinet. Theorie u. kommt zu denselben Resultaten wie GARNER (Philos. Magazine [6] **49**. 463; C. **1925**. I. 1840), der die Frage thermodynam. behandelte. Bei diesen Zusammenstößen hängt der Erfolg, d. h. die B. neuer Moll., ab von der Translations- u. der Rotationsenergie der aktivierten Moll., u. es gibt viele Zusammenstöße, bei denen keine neuen chem. Einheiten gebildet werden. (Philos. Magazine [7] **1**. 606—08.) HANTKE.

**W. P. Jorissen**, *Reaktionsgebiete*. I. Vf. betrachtet die Rkk. zwischen 3 verschiedenen Substanzen u. ermittelt die Reaktionsgebiete, indem er die Grenzmischungen bei denen noch eine Rk. eintritt, graph. unter Benutzung von gleichseitigen Dreiecken aufträgt. Dieses Verf. wird für Reaktionsmischungen von 3 Gasen, von 2 Gasen u. einer festen Substanz, von Fl. mit festen Körpern u. von 3 festen Körpern angewandt u. an Hand einer großen Anzahl von Beispielen illustriert. (Chem. News **132**. 149—52. Leiden, Univ., Lab. f. anorg. Chemie.) HANTKE.

**Niels Bjerrum**, *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 82; C. **1924**. I. 2665.) Vf. sucht nachzuweisen, daß die Ansicht von BRÖNSTED (Ztschr. f. physik. Ch. **115**. 337; C. **1925**. II. 511), wonach die für eine einseitig verlaufende Rk. gültige Geschwindigkeitsformel auch für die Geschwindigkeit des inneren Umsatzes im Gleichgewichtszustande gelten muß u. dadurch auf ihre Richtigkeit geprüft werden kann, nicht richtig ist. Auf die Kompliziertheit des Problems wird hingewiesen. Seine eigene „Konzentrationshypothese“ hält Vf. aufrecht: Eine einfache, einseitig verlaufende chem. Rk., bestehend in der Umwandlung von einzelnen Moll. oder von Molekülkomplexen bestimmter Konfiguration, verläuft mit einer der Konz. der betreffenden Molekülarart oder des Molekülkomplexes proportionalen Geschwindigkeit. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 251—54. 1925. Kopenhagen, Tierärztl. u. Landw. Hochsch.) ULMANN.

E. Briner, H. Biedermann und A. Rothen, *Über die Kompressibilität des Stickoxyds und seinen Zerfall.* (Journ. de Chim. physique 23. 157—75. 1925. — C. 1926. I. 1625.) SCHMIDT.

Marie Lewitsky, *Das Biegen des Steinsalzes in Luft und Wasser.* Bei der Messung der Elastizitätsgrenze von Steinsalzkrystallen wurde festgestellt, daß die röntgenograph. gemessene Elastizitätsgrenze  $f'$  nicht mit der mit Spiegel u. Skala gemessenen  $f$  übereinstimmt. Erstere liegt höher als diese u. fällt zusammen mit dem beginnenden Fließen des Krystalls. In dem Gebiete zwischen diesen beiden Punkten ist keine Änderung der Laueflecke zu bemerken, woraus Vf. schließt, daß die Deformation aus reiner Translation besteht. In W. u. NaCl-Lsgg. bleibt die Elastizitätsgrenze  $f$  dieselbe wie in Luft, doch tritt bald hierauf das Fließen des Krystalls ein, auch die röntgenograph. gemessene  $f'$  ändert sich nicht. Dieses stützt den eben genannten Schluß, jenes erklärt die Plastizität des NaCl unter W. Bei dem Punkte  $f'$  beginnt die Zerstörung des Krystallgitters des NaCl. — Die Elastizitätsgrenze des untersuchten (Bachmutter) Steinsalzes beträgt bei Zimmertemp. 720 g/qmm, bei 300° 400 g/qmm; der Elastizitätsmodul beträgt 4179 kg/qmm (20°) u. 3380 kg/qmm (300°). (Ztschr. f. Physik 35. 850—62. Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninst.) HANTKE.

H. Grunert, *Über innere Reibungen und Dichten von gemischten wäßrigen Salz- und Säurelösungen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 145. 394; C. 1925. II. 1124.) Verss. zeigen, daß die innere Reibung von  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. durch  $H_2SO_4$ -Zusatz stetig erhöht wird. Trägt man den Säurezusatz als Abszisse, die innere Reibung als Ordinate auf, so wird bis zu 1,72 Mol  $H_2SO_4$  (Dauer der B. des salzsauren Salzes) eine schwach gekrümmte Linie, von hier ab eine Gerade erhalten. Zusätze von  $HNO_3$  zu  $KNO_3$ -Lsg. u.  $HCl$  zu  $NaCl$ -Lsg. geben in dieser Beziehung keine Unstetigkeitsstellen. Die D.-Zusatzkurve ist in allen 3 Fällen eine Gerade. Ein Vergleich der einzelnen Säuren bei Angabe in Molen ergibt, daß  $H_2SO_4$  die innere Reibung des Sulfates am meisten steigert, dann folgen mit sinkender Wrkg.  $HNO_3$  auf Nitrat u.  $HCl$  auf Chlorid. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 309—12. Breslau, Univ.) ULMANN.

V. Unkowskaja und E. Wolowa, *Die Koeffizienten der inneren Reibung einiger Paare isofluider Flüssigkeiten.* Es wurde die Viscosität  $\eta$  folgender isofluider (vgl. BIRON, C. 1912. II. 2008) Flüssigkeitspaare untersucht: Chlorbenzol u. Brombenzol, Propylacetat u. Äthylpropionat, *i*-Butylacetat u. Äthyl-*i*-valerianat, *i*-Butylformiat u. Äthylpropionat, Äthylbutyrat u. Äthyl-*i*-butyrat.  $\eta$  beträgt bei 20° 0,00800, 0,01136, 0,005756, 0,005309, 0,006936, 0,00745—0,00765, 0,006276, 0,00663 bzw. 0,00590. Für die  $\eta$  der Gemische gilt mit genügender Annäherung die Formel von SSACHANOW u. RJA-CHOWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 113; Ztschr. f. physik. Ch. 86. 529; C. 1916. I. 729; 1914. I. 1625)  $\eta = \eta_1 x^2 + \eta_2 (1-x)^2 + k \sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2} x (1-x)$ , worin  $\eta_1$  u.  $\eta_2$  die Viscositäten der Komponenten,  $x$  u.  $1-x$  ihre Molenbrüche,  $k$  eine Konstante bedeutet.  $k$  ergab sich für das erste Paar zu 1,941 (20°), 1,970 (40°) bzw. 1,982 (60°); für das 2. Paar 1,991 (20°) bzw. 1,999 (40°); für das 3. 2,012 (20°) bzw. 2,005 (40°); für das 4. 1,993 (20°) bzw. 1,998 (40°). Die  $\eta$  des Paares Äthylbutyrat—Äthyl-*i*-butyrat setzen sich additiv aus  $\eta_1$  u.  $\eta_2$  zusammen. Wie ersichtlich sind die Abweichungen von der Additivität auch in den anderen Paaren nicht groß (am höchsten im 1. Paar bei 20°: 1,98%) u. fallen mit steigender Temp. Die  $\eta$  ist größer als die nach der Additivitätsregel berechnete in den ersten 3 Paaren, kleiner im vierten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 107—23. 1925.) BIKERMAN.

G. Friedel, *Zum Gegenstand der Fettsäuren und der smektischen Körper.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 409; C. 1925. I. 2142) Erwiderung auf die von WYCKOFF, HUNT u. MERWIN (S. 2167) erhobene Kritik. Die Fettsäuren gehören nach der Ansicht des Vfs. gar nicht zu den smekt. Körpern, da sie in kristallisiertem Zustand schon lange bekannt sind. Außerdem zeigen sie im Röntgenogramm neben

den auch den smekt. Stoffen eigenen Ringen noch deutliche weitere Ringe, welche den Reflexen einer ganzen Reihe rechtwinkliger Ebenen entsprechen. Der smekt. Zustand ist von dem subkristallinen (LEHMANN) vollkommen verschieden u. stellt ein eigenes Zustandsgebiet dar. (C. r. d.'Acad. des sciences 182. 425—27.) ENSZLIN.

N. Kolossowsky, *Thermochemische Untersuchungen über den Lösungsvorgang*. 5. u. 6. Mitt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 17—21. 22—26. 1925. — C. 1925. II. 144. 145.) BIKERMAN.

N. Kolossowsky und Kraeff, *Thermochemische Untersuchungen über den Lösungsvorgang*. 7. Mitt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 27—30. 1925. — C. 1925. II. 144.) BIKERMAN.

Wlad. Perschke, *Die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und die Löslichkeit*. (Vgl. S. 2427.) Auf Grund der thermodynam. Hauptsätze gibt Vf. einen theoret. Beweis für die Gleichheit der Verteilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen zwei nichtmischbaren Fl. mit dem Löslichkeitsverhältnis desselben Stoffes in denselben Lösungsm. u. bei derselben Temp. — Unters. des Systems *Hexan-Methylalkohol-Azobenzol*, bei welchem die Lösungsm. eine erhebliche gegenseitige Löslichkeit besitzen, ergab für den Verteilungskoeffizienten einen Wert (ca. 0,9), welcher ziemlich gut mit dem des Löslichkeitsverhältnisses in den Lösungsm., die sich durch die Ggw. einer gegebenen Menge Azobenzol verändert haben, übereinstimmt. Hingegen weicht der Verteilungskoeffizient erheblich ab von dem Löslichkeitsverhältnis sowohl in reinen Lösungsm., wie auch in solchen, die sich vorher gegenseitig gesätt. haben. — Desgleichen ist im System *W.-A.-Bernsteinsäure* die Übereinstimmung zwischen den Verteilungskoeffizienten (ca. 6,1) u. dem Löslichkeitsverhältnis bei den durch Ggw. der Säure geänderten Lösungsm. ganz befriedigend. Das Löslichkeitsverhältnis bei Lösungsm., die sich bei Abwesenheit der Säure gesätt. haben, differiert hingegen von dem Wert des Verteilungskoeffizienten um 14%. Die Vers. wurden mit verschiedenen Mengen Säure u. bei verschiedenen Temp. ausgeführt. Die Abhängigkeit des Wertes des Verteilungskoeffizienten von der Menge des verteilten Stoffes läßt sich berechnen nach der Gleichung  $K = 5,16 + 0,0225 S$ . . . ( $S$  = Summe der Konz. der wss. u. äth. Schicht) (vgl. auch BERTHELOT u. JUNG-FLEISCH, Ann. Chim. et Phys. 26. 400 [1872]) u. ergibt gute Übereinstimmung mit den von BERTHELOT u. JUNG-FLEISCH gefundenen experimentellen Werten. — Es gibt selbst bei konstanter Temp. keinen konstanten Verteilungskoeffizienten, der von den absol. Mengen der verteilten Substanz unabhängig wäre. Den Anschauungen des Vf. widerspricht auch nicht der Fall der Verteilung einer Fl., die sich mit den Lösungsm. in allen Verhältnissen mischt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 239—52. Swedlowsk, Polytechn. Inst. zu Ural.) ULMANN.

Henry L. Cox und Leonard H. Cretcher, *Der Einfluß der Temperatur auf die reziproke Löslichkeit von Monoalkyläthern des Äthylenglykols und Wasser*. (Vgl. CRETCHER u. PITTINGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1503; C. 1924. II. 820.) Vf. haben die Löslichkeit des Äthylenglykolmono-*n*-butyläthers u. des Äthylenglykolmono-*i*-butyläthers in W. untersucht u. die Ergebnisse tabellar. u. graph. niedergelegt. Die Äther mischen sich mit W. in jedem Verhältnis u. bilden geschlossene Löslichkeitskurven. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 451—53. Pittsburgh, Univ.) WINK.

F. H. Constable, *Die Dynamik der Oberflächenwirkung in geschlossenen Gefäßen*. Vf. entwickelt Gleichungen für die Geschwindigkeit katalyt. Rkk. in geschlossenen Gefäßen. (Nature 117. 230—31. Cambridge, St. Johns Coll.) JOSEPHY.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Haber, *Die Versuche, chemische Elemente in andere zu verwandeln*. Vortrag in der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. Geschichtliche Übersicht über obiges Thema bis zu den jüngsten Vers., Hg in Au umzuwandeln, von NAGAOKA u. MIETHE u. STAMM-

REICH. Nachprüfungen dieser Verss. ergaben jedoch, daß das im Hg nach elektr. Behandlung gefundene Au nur als Verunreinigung anzusehen ist, die aus den elektr. Leitungsteilen stammt. (Metallbörse 16. 540—41.) JOSEPHY.

**G. Tammann**, *Über die Verteilung zweier Atomarten in Mischkristallreihen*. Vf. wendet sich gegen eine Arbeit von LAUE (S. 1928). Die Bemerkungen über die regelmäßigen u. die n. Anordnung der Atome in Mischkristallreihen beziehen sich auf die Systeme *Au-Cu*, *KCl-KBr*, *Fe-Si* u. *Cu-Pd*. (Ann. der Physik [4] 79. 81—84. Leipzig.) LÜDER.

**Sven Holgersson**, *Röntgenographische Strukturuntersuchungen von einigen Metalllegierungen*. (Die Reihen *AuAg* und *NiCu*.) Vf. stellte röntgenograph. die Gitterkonstanten der Mischkristallreihen *Ag-Au* u. *Ni-Cu* fest u. bespricht die Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen dieser Methode u. den sonstigen Eigenschaften der Legierungen. (Ann. der Physik [4] 79. 35—54. Leipzig.) LÜDER.

**Stab des Versuchslaboratoriums der General Electric Co.**, *Die Emission von Elektronen unter dem Einfluß starker elektrischer Felder*. Unter Mitarbeit von **B. S. Gosling**. Es wird eine Beschreibung der elektr. Phänomene gegeben, die unter dem Einfluß hoher elektr. Felder an Metalloberflächen vor sich gehen, u. die unter dem Namen LILIENTFELDS Auto-Elektronen-Entladung bekannt sind. Die Verss. stimmen im allgemeinen mit denen von MILLIKAN u. EYRING (S. 2289) überein. Während diese Autoren jedoch nur ein Abnehmen der Stärke des Elektronenstroms nach dem Erzeugen verhältnismäßig hoher „Feldströme“ beobachten, finden Vf. auch den entgegengesetzten Effekt, der durch den Einfluß von Na-Salzen hervorgerufen wird. Sie vermeiden es, eine allgemeine Erklärung der Phänomene zu geben, da die experimentellen Grundlagen nicht genau genug sind. (Philos. Magazine [7] 1. 609—35.) HANTKE.

**M. Bronstein**, *Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung*. Die Bewegung eines Elektrons im Coulombschen Zentralfelde wird betrachtet. Die Berücksichtigung des Einsteinschen Gesetzes über die Trägheit der Energie zeigt, daß in diesem Falle die Ruhemasse des Elektrons von seiner Lage im elektr. Felde abhängt. Die Bewegung des Elektrons stellt sich bei Benutzung der Lagrangeschen Bewegungsgleichungen als eine rosettenförmige Bahn dar, bei der die Periheldrehung im umgekehrten Sinne wie in der Sommerfeldschen Theorie stattfindet. Nach dem Vorbilde SOMMERFELDS werden Quantenbedingungen aufgestellt, in denen die Bahnenergie durch 2 Quantenzahlen dargestellt wird. Die Resultate weichen ganz bedeutend von denen SOMMERFELDS ab, indem die Relativitätskorrektur in diesem Falle negativ ist. Zu den gleichen Resultaten führt eine Benutzung der Hamilton-Jacobischen Methode u. der Störungsmethode von BOHR. — Eine Anwendung der Ergebnisse dieser Betrachtung auf die Spektren wasserstoffähnlicher Atome ist jedoch nicht statthaft, da hier nur das Einkörperproblem behandelt ist, während im andern Fall ein Zweikörperproblem vorliegt. (Ztschr. f. Physik 35. 863—82. Kiew.) HANTKE.

**G. Hertz**, *Über die Diffusion langsamer Elektronen im elektrischen Felde*. Nach Versuchen mit **R. K. Kloppers**. Vf. prüft experimentell das Ergebnis seiner theoret. Überlegungen (Ztschr. f. Physik 32. 298; C. 1925. II. 637) mit folgender Anordnung. An einem Punkte in der Mitte zwischen zwei Metallplatten werden Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit  $v_0$  erzeugt. Haben beide Platten dasselbe Potential, so werden die auf die beiden Platten gelangenden Elektronenströme gleich sein. Wird dagegen zwischen die beiden Platten eine Spannung gelegt, so werden mehr Elektronen auf die in der Richtung der negativen Feldstärke gelegene Platte gelangen als auf die andere. Das Verhältnis der auf die beiden Platten gelangenden Elektronenströme (bei Anwesenheit des Feldes) läßt sich berechnen. Die Versuchsergebnisse für *Ne* u. *Ar* bestätigen die zunächst überraschende Folgerung aus der Theorie, daß Elektronen bei Anwesenheit von Gasmoll., mit denen sie elast. zusammenstoßen, in höherem Maße

imstande sind, gegen ein elektr. Feld anzulaufen als im Vakuum. (Physikal. Ztschr. 26. 868—70. 1925. EINDHOVEN.) K. WOLF.

**Arthur Bramley**, *Geschichtete Entladung im Wasserstoff*. Mit Hilfe von 11 in das Entladungsrohr eingeschmolzenen Drähten wird die Potentialverteilung, die Elektronenkonz. u. die mittlere Elektronenenergie längs des Weges der Entladung bestimmt. (Physical Review [2] 26. 794—99. 1925.) KELLERMANN.

**G. P. Thompson**, *Die freie Weglänge langsamer Protonen in Helium*. Zu der Mitt. von DEMPSTER (vgl. S. 1365) bemerkt Vf., daß die Streuung von Protonen in He ein Maximum für Strahlen von der Energie von etwa 10 000 V ist. Für die langsamsten der untersuchten Strahlen von 3500 V beträgt die Streuung nur 75% des maximalen Wertes. In H<sub>2</sub> treten solche Abnormalitäten wie in He u. Ne nicht auf. In H<sub>2</sub> wächst die Streuung mit abnehmender Energie der Strahlen. (Nature 117. 235. Aberdeen, Univ.) JOSEPHY.

**J. Stuart Foster**, *Elektrische Entladung in Gasen*. Beschreibung der Vorgänge in verschiedenen Entladungsröhren. (Nature 117. 197. Montreal, MC GILL Univ.) JOS.

**Robert W. Lawson**, *Restionisation in geschlossenen Gefäßen*. Hinweis auf die bisher scheinbar unbekannt gebliebene Arbeit von BERGWITZ (Elster-Geitel-Festschrift 1915. 585), in der der kleinste Wert der Restionisation von 0,8 Ionenpaaren pro cem pro sec. gefunden worden ist. Die Restionisation ist von Bedeutung für die Ionisation der Atmosphäre durch die durchdringende Nebel- $\gamma$ -Strahlung. (Nature 117. 235. Sheffield.) JOSEPHY.

**A. Quintana Mari**, *Die Begriffe der Radioaktivität*. Elementare Darst. der Theorie der Radioaktivität. (Quimica e Industria 3. 29—32. Tarragona.) HANTKE.

**Benjamin Markus Bloch**, *Über eine Abschätzung der Leuchtdauer der Wasserstoff-Kanalstrahlenemission aus dem Verhalten derselben beim Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum*. Die Meßanordnung des Vfs. beruht auf dem Prinzip, daß Wasserstoff-Kanalstrahlen ein gewisses Gebiet durchlaufen, dessen einer Teil feldfrei ist, während im anderen sich ein elektr. Feld befindet. Die Kanalstrahlen, die zuerst den Raum mit dem elektr. Feld durchlaufen, müssen den Starkeffekt zeigen u. ihn an der Grenze des feldfreien Raumes bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Leuchtdauer u. Geschwindigkeit noch eine gewisse Strecke mit in den feldfreien Raum hineinnehmen. Bei bekannter Geschwindigkeit läßt sich also die Leuchtdauer berechnen. Die Resultate sprechen dafür, daß die Leuchtdauer höchstens von der Größenordnung  $10^{-10}$  sec ist. (Ztschr. f. Physik 35. 894—904. Prag.) HANTKE.

**Jean Thibaud**, *Die Spektrographie der  $\gamma$ -Strahlen*. Sekundäre  $\beta$ -Spektren und kristalline Diffraktion. (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 82; C. 1925. II. 1335 u. S. 1763.) Eine Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten des Vfs. über obiges Thema. Vf. hebt hervor, daß seine Darlegungen durch die Arbeit von HAHN u. MEITNER (S. 1934) bestätigt werden. (Ann. de Physique [10] 5. 73—152.) K. WOLF.

**C. G. Barkla und S. R. Khastgir**, *Die „modifiziert gestreute“ Röntgenstrahlung*. (Vgl. BARKLA, Philos. Magazine [6] 49. 1033; C. 1925. II. 886.) Nachdem die J-Umwandlung in einer gestreuten Röntgenstrahlung stattgefunden hat, u. diese eine „modifiziert gestreute“ Strahlung geworden ist, ist ihre Absorbierbarkeit durch Substanzen nach ihrem Durchgang durch diese Substanzen genau so groß wie die der primären, gemessen an anderen Substanzen. Ferner ist die Durchdringungskraft der sekundären u. primären Strahlungen durch einige Substanzen gleich. Trotzdem sich die Wellenlänge ändert, ändert sich die Absorption in allen Substanzen nicht entsprechend. Dann wird zweifelhaft, ob eine Änderung des Diffraktionswinkels bei spektroskop. Messungen auch wirklich einer Änderung der Wellenlänge entspricht. Die krit. Bedingung, welche das J-Phänomen beherrscht, ist nicht die Wellenlänge sondern etwas der „Temp.“ des Strahls (Durchdringungsvermögen) Analoges. Vff. sehen sich somit vor die folgenden beiden Alternativen gestellt: 1. Die 2. Spektral-

linie in COMPTONS Vers. stellt keine andere Wellenlänge der auf den Krystall des Spektrometers einfallenden sekundären Strahlung dar, oder 2. die Wellenlänge kann sich ohne eine entsprechende Änderung der Aktivität einer Röntgenstrahlung ändern. Dieses scheint nur unter der Annahme einer zweifachen Natur der Strahlung, wie sie J. J. THOMSON gemacht hat, möglich zu sein. (Nature 117. 228—29. Edinburgh, Univ.)

JOSEPHY.

**G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit**, *Rotierende Elektronen und die Struktur der Spektren*. Vff. zeigen, daß sie mit ihrer Hypothese (vgl. S. 1106) die Feinstruktur der Spektren erklären können. Zur Erläuterung ist ein Beispiel mit Zeichnung angegeben, das die Unterschiede in der alten Sommerfeldschen Theorie u. der neuen Theorie der Vff. deutlich hervortreten läßt. Auch die Struktur der Röntgenspektren wird durch die neue Theorie erklärt. An die Ausführungen der Vff. schließt N. BOHR einige Bemerkungen. (Nature 117. 264—65. Leyden, Inst. voor Theoret. Natuurkunde.)

JOSEPHY.

**Johann Kudar**, *Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeeman-Effekte*. Vf. gibt eine Verb. der relativist. u. magnet. Theorie der Dubletts, die zu einer Erweiterung des Korrespondenzprinzips führt. Hiermit läßt sich der Einfluß von schwachen u. starken Magnetfeldern auf ein n. Dublettmodell deuten. (Ztschr. f. Physik 35. 888—93. 36. 168. Szeged.)

HANTKE.

**J. R. Collins**, *Die Änderung des infraroten Absorptionsspektrums von Wasser mit der Temperatur*. Maxima der Absorption werden bei folgenden Wellenlängen festgestellt:

0° . . . . .	0,775	—	0,985	1,21	1,45	1,96 $\mu$
95° . . . . .	0,74	0,845	0,97	1,17	1,43	1,94 $\mu$

Es zeigt sich ein Gang nach kürzeren Wellenlängen bei steigender Temp. Die Erscheinung läßt sich mit einer Änderung des Assoziationsgrades des H<sub>2</sub>O erklären. (Physical Review [2] 26. 771—79. 1925.)

KELLERMANN.

**Frederick H. Getman**, *Die ultravioletten Absorptionsspektren wässriger Lösungen von Schwefeldioxyd und einiger seiner Derivate*. Die Extinktionskoeffizienten der Lsgg. wurden mit Hilfe eines großen Hilgerquarzspektrographen mit einem Ultraviolettspektrophotometer nach LEWIS gemessen. Die experimentellen Daten sind graph. dargestellt. Die wss. Lsgg. von SO<sub>2</sub> zeigen eine charakterist. Absorptionsbande bei  $\lambda = 276 \mu\mu$ . Die Absorption wird dem hydratisierten Schwefeldioxyd, SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, das aus dem Anion der schwefligen Säure gebildet wird, zugeschrieben. Wenn O<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> ferngehalten werden, werden stets reproduzierbare Werte erhalten. Das Beersche Gesetz gilt für keine dieser Lsgg. — Frisch hergest. Lsgg. von Kaliummetabisulfit, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, liefern eine charakterist. Absorptionsbande bei  $\lambda = 263 \mu\mu$ . Beim Stehen der Lsgg. verschwindet diese Bande, statt dessen tritt die des Schwefeldioxyds bei 276  $\mu\mu$  auf. Aus der Bande bei 263  $\mu\mu$  wird auf die Existenz des unzers. Metabisulfits in der Lsg. geschlossen. In Lsgg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> wurde keine selektive Absorption gefunden. Frisch bereitete Lsgg. von NaHSO<sub>3</sub> absorbieren auch nicht selektiv, aber beim Stehen im Licht tritt bei Ggw. von O<sub>2</sub> Photooxydation des Ions HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ein, gleichzeitig tritt die Bande der Schwefeldioxydlsgg. auf. Der Absorptionskoeffizient nimmt etwa 30 Tage lang zu, bis das Maximum erreicht ist. Durch die Ggw. von Rohrzucker wird die Oxydation, die nur im Licht stattfindet, stark verzögert. — Die Beziehung zwischen den absorbierten ultravioletten Frequenzen u. der fundamentalen infraroten Vibrationsfrequenz von BALY (vgl. Philos. Magazine [6] 27. 632. 29. 223 [1914]. 30. 510 [1915]) wird an den charakterist. Absorptionsbanden von SO<sub>2</sub>·OH u. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestätigt. (Journ. Physical Chem. 30. 266—76. Stamford [Conn.], Hillside Labor.)

JOSEPHY.

**Enos E. Witmer**, *Das kritische Potential des negativen Bandenspektrums vom Stickstoff*. Reiner, auf chem. Wege hergestellter N<sub>2</sub> wird durch Elektronen, die von

einem W-Draht ausgehen, angeregt. Anode ist eine Ni-Hülse mit einem seitlichen Loch, durch das die spektroskop. Beobachtung erfolgt. Bei einem Druck von 0,1 mm u. bei 22,75 V sind die negativen Banden sehr deutlich, bei abnehmender Spannung sinkt die Intensität, bei 17,75 V ist  $\lambda = 4278 \text{ \AA}$  noch sichtbar, desgl. Spuren von  $\lambda = 4708$  u. 4236  $\text{\AA}$ . Die Verss. zeigen, daß die negativen Banden als Ganzes bei der Ionisierungsspannung von  $N_2$  erscheinen oder im Bereich zwischen Ionisierungsspannung u. 17,75 Volt. (Physical Review [2] 26. 780—85. 1925.)

KELLERMANN.

**M. Duffieux**, *Die Natur des aktiven Stickstoffs*. (Vgl. BIRGE, S. 1766, u. SPONER, S. 1106.) Vf. ist der Ansicht, daß der akt. Stickstoff atomarer Stickstoff ist, von ihm wird die 2. positive u. die negative Gruppe ausgesandt. Ein Linienspektrum sendet das N-Atom jedoch unter den Bedingungen, unter welchen obige Gruppen emittiert werden, nicht aus. Das bei viel höherer Spannung emittierte Linienspektrum scheint ein Funkenspektrum höherer Ordnung zu sein u. von einem mehrfach ionisierten N-Atom herzurühren, dessen Struktur von dem des n. neutralen N-Atoms, wie es im akt. Stickstoff vorliegt, sehr verschieden ist. (Nature 117. 302—03. Marseille, Faculté des Sciences.)

JOSEPHY.

**Raymond T. Birge**, *Die Energieniveaus des Kohlenmonoxydmoleküls*. Vf. findet, daß die von DUNCAN (S. 1367) dem  $N_2$  zugeschriebenen Bandensysteme zum C gehören, u. zwar ist DUNCANS zweite negative Gruppe die erste negative Gruppe des C, seine 7. positive Gruppe ist die 4. positive Gruppe des C, die gewöhnlich dem CO zugeschrieben wird, u. seine 5. positive Gruppe ist wahrscheinlich die 3. positive Gruppe des C, die gewöhnlich dem  $CO_2$  zugeschrieben wird. Ferner werden die Elektronenenergieniveaus des  $CO$ -Moleküls u. des ionisierten  $CO^+$  berechnet. Die o-o-Bande der verschiedenen Systeme müßte danach bei den folgenden Spannungen angeregt werden: 4. Gruppe ( $\lambda$  1545) bei 8 V, Ängströmbande ( $\lambda$  4511) bei 10,7 V, Kometschweifbande ( $\lambda$  4880) bei 16,7 V, 1. negative Gruppe ( $\lambda$  2190) u. Kombinationsbande ( $\lambda$  3974) bei 19,8 Volt. (Nature 117. 229—30. Univ. of California.) JOS.

**W. E. Curtis**, *Neue Serien im sekundären Wasserstoffspektrum*. Im sekundären Wasserstoffspektrum findet Vf., daß einige Linien, die bisher nicht klassifiziert werden konnten, als Glieder einiger neuer Serien angesprochen werden können. Die bisher bekannte K-Serie u. die neu gefundenen werden zusammengestellt, u. das Verh. der Serien u. Linien wird charakterisiert. Die vom Vf. gefundenen Serien werden mit *G* u. *H* bezeichnet, sie enthalten 6 bzw. 5 Linien, von denen schon einige von KIMURA u. NAKAMURA (Jap. Journ. Phys. 1. 85; C. 1923. III. 1204) angeführt wurden. Die *K*- u. *G*-Serien sind einigermaßen gesichert, während die *H*-Serie trotz der regulären Differenzen etwas problemat. ist. Eine zahlenmäßige Beziehung zwischen den 3 Serien konnte nicht gefunden werden. Das Trägheitsmoment des  $H_2$ -Mol. beträgt  $3,7 \cdot 10^{-41}$  g/qcm. (Philos. Magazine [7] 1. 695—700.)

HANTKE.

**A. L. M. Sowerby** und **S. Barratt**, *Die Absorptionslinienspektren der Alkalimetalle*. (Vgl. SUR u. GOSH, Philos. Magazin [6] 49. 69; C. 1925. I. 1477.) Aus den Arbeiten von FOOTE, MOHLER u. MEGGERS wurde gefolgert, daß die Linie  $1s-3d$  (4641  $\text{\AA}$ ) in Abwesenheit von äußeren Feldern u. im Gegensatz zum Auswahlprinzip entsteht. Eine zufällige Beobachtung der Absorption der entsprechenden *Rb*-Linie  $1s-3d$  (5165  $\text{\AA}$ ) durch den Metaldampf veranlaßte Vf. zu untersuchen, ob sämtliche Alkalimetalle diese „verbotenen“ Linien zu absorbieren vermögen. Die Verss. zeigen, daß die Alkalimetalle die Kombinationslinien  $1s-md$  absorbieren. Die Absorption von  $1s-2d$  für *K* wird nicht beeinflusst in Ggw. von Ar bei 2 at Druck. Auf Grund gewisser Annahmen wird geschätzt, daß 12000-mal so viel Atome die ersten Glieder der Hauptserien von *K* u. *Rb* zu absorbieren vermögen, als die die Linie  $1s-3d$  absorbieren; das Verhältnis ist für beide Metalle dasselbe. Die entsprechenden Linien der verschiedenen Alkalimetalle lassen sich in Absorption bei gleichen Dampfdrücken feststellen. Die atom. „Löschungskoeffizienten“ müssen angenähert dieselben für

entsprechende Linien sein. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 110. 190—97. London, Univ.) K. WOLF.

**R. V. Zumstein**, *Das Absorptionsspektrum von Mangandampf im Sichtbaren und Ultraviolet.* (Vgl. Physical Review [2] 25. 523. 26. 189; C. 1925. II. 138. 1931.) Vf. untersucht das Absorptionsspektrum von Mn bei 1200—1600°. Als Lichtquelle dient eine 100-Watt-W-Lampe, für kleinere Wellenlängen als  $\lambda$  4000 Å wird eine Pb-Bogenlampe benutzt. Es werden 31 Absorptionslinien gefunden u. den verschiedenen Termen zugeordnet. (Physical Review [2] 26. 765—70. 1925.) KELLERMANN.

**J. L. Snoek, jr.**, *Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Quecksilbertripletts 2 p<sub>1</sub> — 2 s.* (Ztschr. f. Physik 35. 883—87. Utrecht, Phys. Inst. d. Univ.) HANTKE.

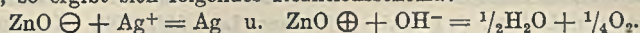
**F. Goos** und **H. Meyer**, *Über die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes.* Mit einer photograph.-photometr. Methode wurde bei Veränderung der Temp. des Dampfes zwischen 0 u. 40° u. bei Veränderung des eintretenden Lichtbündels die Intensität der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes gemessen. Es zeigte sich, daß je nach der Eindringungstiefe die Intensität wechselte, u. zwar lag die Höchstintensität bei einer Eindringungstiefe von 0,6—0,8 mm. Bis zu diesen Tiefen nimmt die Intensität stark zu, um bei größeren Tiefen abzunehmen. Die Abnahme ist größer bei höheren Temp. Mit Annäherung der erregenden Strahlungsquelle an das Beobachtungsfenster wird der Intensitätsabfall steiler. Zusatz von Luft zum Hg-Dampf hat denselben Effekt. Weitere Vers. beschäftigen sich mit der Abhängigkeit der Höchstintensität von der Temp. des Dampfes bei konstantem Abstand der Eintrittsblende vom Austrittsfenster. (Ztschr. f. Physik 35. 803—11. Hamburg, Phys. Inst. d. Univ.) HANTKE.

**Hugh S. Taylor**, **A. L. Marshall** und **J. R. Bates**, *Durch Resonanzstrahlung hervorgerufene chemische Wirkungen.* (Vgl. S. 3.) Die Vers. der Vff. zeigen, daß sich H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> bei Ggw. einer Konz. von Hg-Dampf, wie sie durch das Durchleiten der Gase durch fl. Hg entsteht, unter der Resonanzstrahlung aus einem gekühlten Hg-Bogen schnell vereinigen. Diese Befunde stehen im Widerspruch zu denen von HIRST u. RIDEAL (vgl. S. 1362), welche eine Katalyse durch die Oberfläche des fl. Hg angenommen haben. Vff. finden ferner, daß H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dabei als primäres Rk.-Prod. auftritt, die Menge des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nimmt ab, wenn die Strömungsgeschwindigkeit der Gase abnimmt, dann wird die Menge des gebildeten W. größer. Daneben wird auch HgO gebildet. Bei Abwesenheit von Hg-Dampf wird in den Vers. der Vff. weder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> noch W. gebildet, sondern die kurzen Wellenlängen des Hg-Bogens bewirken nur wie auch bei Ggw. von Hg-Dampf Ozonisierung. Da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Ggw. von Hg-Dampf in der Gasphase nachweisbar ist, muß die Oberfläche des fl. Hg die Rk.-Geschwindigkeit beeinflussen, da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Ggw. von Hg zers. wird. Solche sekundären Wrkgg. des fl. Hg treten auch bei der Rk. von H<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. von H<sub>2</sub> u. CO, wenn auch im entgegengesetzten Sinn, auf. Eine photosynthetisierende Wrkg. des fl. Hg wird von Vff. abgelehnt. (Nature 117. 267. Princeton [N. J.], Univ.) JOSEPHY.

**Adrien Perret**, *Zinkoxyd als photochemischer Sensibilisator.* Das photochem. Verh. des ZnO wird vom Standpunkt der Theorie von BAUR (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 105; C. 1923. III. 661) untersucht, wonach das Grundphänomen der Sensibilisation in einer Molekularelektrolyse besteht, da auch bei der Photolyse dieselben Oxydations- u. Reduktionsprodd. des zersetzten Körpers wie bei der Elektrolyse entstehen. Da diese jedoch große Neigung zur Wiedervereinigung haben, stellt der ganze Vorgang ein Analogon einer Wechselstromelektrolyse mit hoher Frequenz dar, die ebenfalls nur schwer die eigentlichen Prodd. der Elektrolyse liefert. Durch Anwendung von Depolarisatoren, Substanzen, die sich schnell mit einem der Elektrolysenprodd. verbinden, kann man die Rückkehr zum Ausgangszustand verhindern u. die Zers.-Prodd. der Moleküle, d. h. ihre Ionen, erhalten; diese werden durch den Sensibilisator entladen. — Anschließend wird ein histor. Überblick über die von verschiedenen Autoren

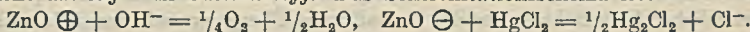


angestellten Unterss. der photochem. Aktivität des ZnO gegeben. — Vf. knüpft bei seinen Unterss. an die Beobachtungen von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **114**. 151; C. **1921**. I. 399) sowie KOHLSCHÜTTER u. d'ALMENDRA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1961; C. **1921**. III. 1187) an, wonach Lsgg. von AgNO<sub>3</sub> oder Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die ZnO enthalten, durch Sonnenlicht geschwärzt werden. Vom Standpunkt der Baurschen Theorie spielt in diesem System das AgNO<sub>3</sub> die Rolle eines idealen Depolarisators, da das Ag-Atom leicht oxydierbar ist. Der kathod., in metall. Phase sich verteilende Depolarisator verhindert die Wiedervereinigung der anod. u. kathod. Zers.-Prodd. u. ermöglicht die anod. Entw. vom O<sub>2</sub>. Wird der Sensibilisator durch das Symbol ZnO ⊕ u. ZnO ⊖ dargestellt, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

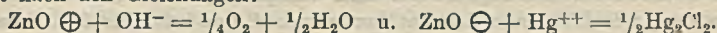


Falls NO<sub>3</sub> oder AgNO<sub>3</sub> als anod. Depolarisator wirken, läßt die Baursche Theorie die Entw. von H<sub>2</sub> nach dem Schema: ZnO ⊖ + H<sup>+</sup> =  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub> u. ZnO ⊕ + OH<sup>-</sup> + Reduktionsmittel = Oxydationsprod. +  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O erwarten. Bei Wiederholung der Verss. von TAMMANN wurden bei kurzer Belichtung auf der Oberfläche des ZnO glänzende schwarze Flitter beobachtet, die mit kleinen Gasblasen bedeckt waren; die ganze M. war in Essigsäure vollständig l. Bei mehrstd. Exposition war dagegen keine Spur der glänzenden Flitter mehr vorhanden, sondern eine gelbliche, in Essigsäure unl. Substanz. — Die qualitative u. quantitative Unters. der Prodd. der Rk. ergab die B. von metall. Ag, einer intermediären O-Verb. des Ag u. in der Lsg. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Der Verlauf der Rk. wird durch die Gleichung 2AgNO<sub>3</sub> + ZnO = 2Ag +  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub> + Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> veranschaulicht, wobei zu beachten ist, daß die Auflösung des ZnO nur eine Nebenerscheinung ist, die mit der eigentlichen Photolyse nichts zu tun hat. Durch Prüfung des ZnO auf Reinheit wurde festgestellt, daß es sich um eine spezif. Wrkg. des ZnO handelt; andere Kontrollverss. ergaben, daß die von den meisten Autoren behauptete Sensibilität des Ag<sub>2</sub>O, das durch Einw. des alkal. ZnO auf AgNO<sub>3</sub> entstehen soll, nicht vorhanden ist, sondern daß als Zwischenprod. Silberperoxyd entsteht. — Die Prüfung des Experiments von SCHULTZE (EDER, S. 120), wonach eine photochem. Sensibilität von Ag-Salzen bei der Rk. mit CaCO<sub>3</sub> wirksam ist, ergab, daß die dabei auftretende schwarze Färbung auf der B. des Ag-Photochlorids beruht, sowie daß die Einw. von CaCO<sub>3</sub> auf AgNO<sub>3</sub> nach der Gleichung 2AgNO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> = Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verläuft u. ganz verschieden von der des ZnO unter denselben Bedingungen ist.

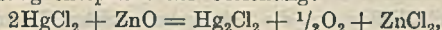
Zur Verallgemeinerung der Sensibilisationstheorie wurden noch andere Kationen auf dieselbe Fähigkeit wie das Ag<sup>+</sup> geprüft, wobei die Unterss. auf solche Kationenlsgg. beschränkt wurde, die in Berührung mit ZnO nicht merklich Hydroxyde oder Oxysalze bilden u. deren Normalpotentiale negativer als das des Ag<sup>+</sup> sind. Diesen Bedingungen entspricht das Hg<sup>++</sup> in *Sublimatlsgg.* Das Sensibilisationsschema ist:



Analoge Depolarisationsrkt. spielen sich zwischen ZnO u. Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie zwischen ZnO u. dem Cl<sup>-</sup>-Ion ab: — Die Verss. ergaben, daß die Rk. viel langsamer verläuft als die zwischen ZnO u. AgNO<sub>3</sub>. Die Prodd. der Rk. sind: O<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. ZnCl<sub>2</sub>; die Photolyse verläuft nach den Gleichungen:



Die Gesamtumsetzung entspricht der Gleichung:



wobei zu bemerken ist, daß diese Rk. ebenso wie die mit AgNO<sub>3</sub> unter Zunahme der freien Energie verläuft. Kontrollverss. ergaben, daß eine gesätt., filtrierte Lsg. von ZnO nicht photochem. auf HgCl<sub>2</sub> einwirkt. Ebensowenig ist die Rk. durch Zers. der Oxydationsprodd. der Hydrolyse am Licht zu erklären, ferner wurde die Stabilität von HgCl<sub>2</sub>-Lsgg. festgestellt. — Die photochem. Unters. des Kalomels ergab, daß es bei Ggw. von Luft im Gemisch mit ZnO sowohl oxydiert wie reduziert wird. Die Oxydation des Kalomels durch O<sub>2</sub> beweist, daß die Photolyse von HgCl<sub>2</sub>-Lsgg. im geschlossenen

Gefäß einem stationären Gleichgewichtszustand zustrebt; der O<sub>2</sub> der Luft spielt die Hauptrolle bei der Oxydation. In Ggw. von organ. Reduktionsmitteln wie Rohrzucker u. Glucose findet eine erhebliche Red. des Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> statt. Die Unters. des Einflusses der organ. Reduktionsmittel ergab, daß sich in ihrer Ggw. die photochem. Red. von Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu Hg ebenso schnell wie die Red. von HgCl<sub>2</sub> zu Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vollzieht.

Im Anschluß an Verss. von CHAKRAVARTI u. DHAR (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 299; C. 1925. I. 1683) über die Einw. von Sonnenlicht auf Lsgg. von *Methylenblau* wurde der Farbstoff auf seine Eigenschaften als Depolarisator untersucht u. festgestellt, daß ZnO bei der photochem. Umwandlung des Methylenblaus in seine Leukoverb. u. ein Oxydationsprod. als Sensibilisator wirkt. Bei 2-std. Einw. von ZnO u. künstlichem Licht auf Methylenblaulsgg. (1 g ZnO + 150 ccm Lsg. M/16500) tritt völlige Entfärbung ein, im Dunkeln kehrt die Farbe bei Luftabschluß in 24 Stdn. nicht zurück, aber schnell bei Luftzutritt. Das Reduktionspotential des ZnO erreicht bei der Sensibilisation das Normalpotential von H<sub>2</sub> u. sein Oxydationspotential das des O<sub>2</sub>, wahrscheinlich sogar des O<sub>3</sub>. Journ. de Chim. physique 23. 97—129. 1925. École polytechnique fédérale.)

R. SCHMIDT.

**T. M. Lowry**, *Optische Rotationsdispersion. Ein Beitrag zur Erinnerung an Biot (1774—1862). Geschichtliche Übersicht.* (Nature 117. 271—75.) JOSEPHY.

**A. D. Power**, *Fluorescenz von Cadmiumdampf.* Hg-Dampf, mit Al-Funken bestrahlt, fluoresciert die Linie  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  stärker, wenn der Dampf frisch gebildet ist, als wenn er älter ist. Vf. untersucht die Verhältnisse bei Cd-Dampf. Erregt wird mit Cd-, Fe- oder Ni-Funken. Die Linien  $\lambda = 3262, 4678, 4800$  u.  $5086 \text{ \AA}$  erscheinen stärker bei frischem Dampf.  $\lambda = 2289$  wird durch den Cd-Funken ebenfalls stärker erregt bei frischem Dampf, mit Fe- u. Ni-Funken erfolgt keine Anregung. Besondere Verss. zeigen, daß die frische B., nicht Temp. u. Druck maßgebend für die Verstärkung der Fluorescenz ist. — Th u. In, die im Cd als Verunreinigungen vorhanden sind, werden auch zur Fluorescenz angeregt, obgleich die Linien dieser Metalle im Erregerfunken nicht enthalten sind. (Physical Review [2] 26. 761—64. 1925.)

KELLERMANN.

**S. Wawilow** und **W. Lewschin**, *Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz in festen und flüssigen Medien.* Es werden 2 Phosphoroskope beschrieben, die es gestatten, Phosphorescenz von einer Dauer von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  sec zu beobachten. Mit diesen App. wurde die Phosphorescenz u. Fluorescenz einiger Farbstoffe (besonders am *Rhodulinorange N*) in verschiedenen Lösungsmm. untersucht, um festzustellen, ob die Fluorescenz in zähen Medien im Vergleich zu der in weniger zähen Medien verlängert wird, eine Konsequenz, die aus der Auffassung WAWILOW'S (Ztschr. f. Physik 31. 750; C. 1925. I. 2610) folgt. Diese Annahme wird durch die Verss. nicht bestätigt. Weitere Verss. führen Vf. zu dem Schluß, daß zwischen Fluorescenz u. Phosphorescenz ein wesentlicher Unterschied besteht, u. daß kein Übergang zwischen beiden Phänomenen existiert, trotzdem die Spektren von Phosphorescenz u. Fluorescenz die gleichen sein können, wie die Unters. der Vf. lehren. Auch in bezug auf die Polarisation verhalten sich beide Erscheinungen gleichmäßig. — Im *Uranglas* tritt nur Phosphorescenz auf, keine Fluorescenz. Sie beginnt mit einer Verspätung von  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $1 \cdot 10^{-5}$  sec gegen das erregende Licht u. weist ein Maximum auf, das bei 3 bis  $5 \cdot 10^{-5}$  sec liegt. *Uranynitrat* verhält sich ähnlich. Durch Verminderung der Absorption bei Beleuchtung mit intensivem Funkenlicht ließen sich die Zeiten des erregten Zustandes der phosphoreszierenden Moll. am Uranglas ermitteln. Doch ist die Genauigkeit dieser Messung gering. (Ztschr. f. Physik 35. 920—36. Moskau.)

HANTKE.

**H. Beutler**, **St. v. Bogdandy** und **M. Polanyi**, *Über Luminescenz hochverdünnter Flammen.* (Vgl. BEUTLER u. POLANYI, Naturwissenschaften 13. 711; C. 1925. II. 1501.) Vf. beschreiben eine neue Anordnung zur Unters. des Leuchtens bei der Rk. von Alkalidämpfen mit Halogenen, durch die sowohl die Intensität des Lichts als auch die Lichtausbeute um das Vielfache gesteigert werden. Die thermoelekt. gemessene

Lichtstrahlung beträgt bei der Rk. von Na bzw. K mit  $Cl_2$  bzw. Sublimat 10% des theoret. möglichen Maximums. In Übereinstimmung hiermit betrug die photometr. gemessene Lichtstärke der D-Linie 2—0 HK. Die Lichtstrahlung des K besteht zum größten Teil aus der Doppellinie 7665/99. Das Licht wurde auch spektral untersucht, bzgl. der Einzelheiten der Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. Die Energie des einzelnen Elementarprozesses schreibt keineswegs die Anregungsgrenze vor, diese wird bei Na +  $HgCl_2$  bis zu 42 kcal. überschritten. Bei Na trat die bisher noch nicht beobachtete Linie  $1s-3d$  auf, die auch bei K ungewöhnlich stark war. Leitfähigkeitsmessungen an der Flamme ergaben eine Ionisation von etwa  $\frac{1}{10000}$  der umgesetzten Stoffe. (Naturwissenschaften 14. 164—65. Berlin.) JOSEPHY.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

R. Zsigmondy, *Über Hydrogele und Hydrate*. Vf. geht auf die Publikationen von WILLSTÄTTER u. KRAUT u. anderen u. den abweichenden Standpunkt von VAN BEMMELEN bzgl. des Auftretens von bestimmten Hydraten in den Hydrogelen der Oxyde ein. — Gegen die Allgemeingültigkeit der Auffassung von WILLSTÄTTER, KRAUT u. FREMERY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1499; C. 1924. II. 2126), daß durch Feststellung einer über ein größeres Temperaturintervall beständigen Zus. des getrockneten Gelrückstandes der Beweis eines chem. Hydrats erbracht werden kann, äußert Vf. Bedenken. — Während VAN BEMMELEN die Gleichgewichte zwischen dem Dampfdruck der Gele u. der Gasphase in zahlreichen Fällen u. damit das Schicksal, welches die Gele bei langsamer Trocknung erleiden, genau festgestellt hat, sucht WILLSTÄTTER durch rasches Arbeiten die Umwandlung der Hydrate möglichst zu vermeiden u. ihre Zus. nach neuen Methoden festzustellen. Auch dieses Verf. ist für die Kenntnis der Gele wertvoll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 467—70. Göttingen, Inst. f. anorgan. Ch.) BU.

F. Haber, *Über die Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens*. (Vgl. BÖHM, S. 1518.) Von den Hydroxyden des Al u.  $Fe^{III}$  existieren zwei kristallograph. verschiedene Verbindungsreihen, die  $\gamma$ - u. die  $\alpha$ -Reihe, die folgende Gestalt haben:  $Al(OH_3)$   $\gamma$ : Hydrargillit,  $\alpha$ : fehlt;  $AlO_2H$   $\gamma$ : Bauxit,  $\alpha$ : Diaspor;  $Al_2O_3\gamma$ :  $\gamma$ -Aluminiumoxyd,  $\alpha$ : Korund;  $Fe(OH)_3$  fehlt in der  $\gamma$ - u. der  $\alpha$ -Reihe;  $FeO_2H$   $\gamma$ : Rubinglimmer,  $\alpha$ : Goethit;  $Fe_2O_3$   $\gamma$ :  $\gamma$ -Eisenoxyd,  $\alpha$ : Eisenglanz. Diese Formen sind durch chem. Zus. u. kristallograph. Merkmale wohl definiert. Bemerkenswert ist, daß alle kristallisierten Formen Zuss. haben, die mit einem Atom Al bzw. Fe in der Konst.-Formel geschrieben werden können, u. es fehlen bisher kristallisierte Formen, die nach ihrer Zus. zwei oder mehr Metallatome im Mol. besitzen müssen. Daraus kann man schließen, daß die kristallisierten Verbb. tatsächlich Monometallhydroxyde sind, u. daß diese vor den Polymetallhydroxyden durch größeres Kristallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Das wird auch dadurch bestätigt, daß von den drei Verbb.  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ,  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  u.  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  nur die zweite Verb., ein bisher nicht in kristallisierter Form beobachtetes Hydrat, ein Polymetallhydroxyd ist. — Daß beim Fe die dem Hydrargillit entsprechende Form fehlt, ergibt sich thermodynam. aus dem Unterschied der Hydratisierungswärmen der Tonerde u. des Eisenoxyds. Bei beiden Metallen ist die  $\gamma$ -Reihe die instabilere. Beim Erhitzen in einem Luftstrom, der einen Partialdruck von 10 mm Wasserdampf besitzt, treten merkliche W.-Verluste bei den folgenden Temp. ein: Hydrargillit 200°, synthet. Bauxit 300°, Diaspor 420°, Rubinglimmer 240°, Goethit 290°. — Bemerkenswert ist ferner die Stabilität der Krystallanordnung bei den Umwandlungen, die innerhalb der einzelnen Reihen stattfinden. Beide Reihen sind gittermäßig in sich gleichartig u. gleichzeitig voneinander durchaus verschieden. — Ferner behandelt Vf. die Frage, durch welchen Mechanismus die Monometallhydroxyde aus den Lsgg. entstehen. Die Bauxitbildung läßt sich mit Hilfe des amphoteren Charakters der Tonerde erklären. Thermodynam. ist es möglich, daß ein amorphes oder höchst feinteiliges Oxydhydrat bei konstanter

Temp. sich freiwillig in ein anderes verwandelt, das einen anderen W.-Gehalt hat, u. daß dieses neue Hydrat wieder bei derselben Temp. freiwillig in eine grob-krystalline Form des Ausgangshydrats übergeht. — Von den nicht krystallisierten Polymetallhydroxyden ist das Hydroxyd  $Al_2O_6H_4$  bekannt, das als einfachstes Ergebnis des Zusammentritts ungleich geladener Ionen  $Al(OH)_2^+$  u.  $OAl(OH)_2^-$  aufgefaßt werden kann, die im amphoterem Gebiet nebeneinander auftreten. — Zum Schluß geht Vf. noch auf den gallertartigen Zustand dieser Hydroxyde ein. (Naturwissenschaften 13. 1007—12. 1925. Berlin-Dahlem.)

JOSEPHY.

**J. Smorodinzew und A. Adowa**, *Über die Grenzen der Fällbarkeit der Gelatine durch Tannin.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 124—26. 1925. — C. 1925. II. 2117.)

BIKERMAN.

**William D. Harkins und Henrietta Zollman**, *Grenzflächenspannung und Emulgierung.* I. Die Wirkung von Basen, Salzen und Säuren auf die Grenzflächenspannung zwischen wässrigen Natriumoleatlösungen und Benzol. II. Extrem kleine, durch gelöste Stoffe hervorgerufene Grenzflächenspannungen. Vf. bestimmen die Grenzflächenspannung  $\gamma$  zwischen Bzl. u. wss. Lsgg. von Na-Oleat mit verschiedenen Zusätzen, u. zwar einerseits sofort nach dem Zusammenbringen der beiden Phasen, andererseits nach Einstellung des Gleichgewichts durch langsames Schütteln. Die Grenzflächenspannung zwischen W. u. Bzl. bei 20° ist 35,0 dyn/cm, zwischen Bzl. u. 0,1-n. wss. Na-Oleatlg. sofort nach dem Zusammenbringen 2,64 dyn/cm, im Gleichgewicht 1,46 dyn/cm. Ggw. von NaOH, NaCl oder NaJ in der wss. Phase oder von Ölsäure in der Bzl.-Phase erniedrigt  $\gamma$ ; die Wrkg. von Ölsäure ist jedoch erst bei höheren Oleatkonz. merklich. Der Einfluß der Zusätze unter Gleichgewichtsbedingungen ist nur in beschränkten Fällen meßbar, da beim Schütteln spontan Emulgierung eintritt, wenn  $\gamma < ca. 1$  dyn/cm ist. In den nicht gemischten Systemen werden die kleinsten  $\gamma$ -Werte — 0,04 dyn/cm — bei gleichzeitiger Ggw. von Na-Oleat, NaOH, NaCl u. Ölsäure in 0,1-n. Konz. erhalten. — Unter Anwendung besonders feiner Spitzen von ca. 0,4 mm Radius werden die sehr kleinen Grenzflächenspannungen zwischen wss. NaOH u. Lsgg. von Ölsäure in Bzl., Paraffinöl u. Olivenöl bei Ggw. von NaCl u.  $CaCl_2$  untersucht. Die Daten sind z. T. der unveröffentlichten Arbeit von **Harkins u. Thomas** entnommen. Zusatz von geringen Mengen  $CaCl_2$  hebt die durch NaCl bewirkte Erniedrigung von  $\gamma$  auf. Aus der Gibbsschen Gleichung in der Form  $\mu = -[\alpha c/2RT] [\partial \gamma / \partial (\alpha c)]$  ( $\alpha$  = Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten) ergibt sich für die von einer Na-Oleatmolekel in dem monomolekularen Film eingenommene Fläche in rein wss. Lsgg. 47 Å, bei Ggw. von NaCl 40 Å. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 69—80. Chicago [III.] KRÜ.)

**M. Lewalt-Jeserski**, *Über den osmotischen Druck der Lösungen.* (Vgl. S. 1127.) Vf. folgert aus der Literatur, daß der osmot. Druck, die Dampfdruck- u. die Gefrierpunktserniedrigung einander tatsächlich proportional sind u. bekennt sich zur Hypothese, wonach diese Größen auch mit der wirklichen Konz. der Lsg. proportional sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 151—60. 1925.)

BIKERMAN.

**S. Liepatow**, *Über die Kinetik der Quellung und Entquellung der Gele.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 55—64. 1925. — C. 1925. II. 272.)

BIKERMAN.

**Jul. Salkind**, *Die Quellung von Kautschuk und die chemische Konstitution des Lösungsmittels.* Zur Unters. der Frage, ob der Unterschied in der Quellung von der chem. Natur der Fl. oder von einer bestimmten physikal. Konstante abhängig ist, wurde die Quellung in isomeren Fl. näher untersucht. Als solche wurden eine Reihe von Estern verwendet u. zwar: Äthylformiat (I), Methylacetat (H), Propylformiat (III), Äthylacetat (IV), Methylpropionat (V), i-Butylformiat (VI), Propylacetat (VII), Äthylpropionat (VIII) u. Methylbutyrat (IX). — Die Quellung wurde bei rohem Kautschuk, „Para fine“, „Smoked sheets“ u. auch bei vulkanisiertem Kautschuk gemessen. Obgleich die Quellung des vulkanisierten Kautschuks kleiner als die des rohen bleibt, verhalten sich die isomeren Ester auch hier ähnlich wie dort. Das Quellungsmaximum

wächst mit dem Mol.-Gew. des Esters. Bei isomeren Estern sind die Quellungsmaxima verschieden groß, u. zwar dort größer, wo eine längere grade C-Kette vorhanden ist (III > IV, IX > VIII). Das Radikal der Säure scheint einen größeren Einfluß als das Radikal des Alkohols auszuüben (V > III, VIII > VII); dieser Einfluß des Säureradikals kann sogar die Wrkg. einer längeren C-Kette überwiegen (VII > VI). Die Quellungsmaxima bei leichteren Estern (I, II, IV) bleiben fast dieselben beim rohen u. vulkanisiertem Kautschuk; die *Vulkanisation* vermindert also nicht die Zahl der aufgenommenen Moll. Bei VI—IX findet man aber mit dem vulkanisierten Kautschuk ganz erheblich niedrigere Werte: die größeren Moll. scheinen viel schwerer in den vulkanisierten Kautschuk eindringen zu können. — Weder die DE., noch die Capillarität oder D. verlaufen auch nur annähernd parallel der Quellung; die Formel von Wo. OSTWALD (Kolloid-Ztschr. 29. 100; C. 1922. I. 1377) ist also nicht anwendbar u. die chem. Konst. scheint hier die erste Rolle zu spielen: die chem. Verwandtschaft der C-Kette zum Kautschuk-KW-stoff scheint bei der Quellung mitzuwirken. — Die Geschwindigkeit der Quellung ist bei isomeren Estern annähernd dieselbe; sie wird deutlich kleiner beim Übergang von den Estern C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> zu den Homologen C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>; anscheinend ist dabei die innere Reibung der Fl. entscheidend, welche die Geschwindigkeit der Diffusion beeinflusst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 525—28. Leningrad.) BUSCH.

**L. Abonnenc**, *Die Rolle der Adsorption in der Kolloidchemie.* (Vgl. Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 229. 262; C. 1925. II. 902.) Die Bedeutung der Ionenadsorption für die kataphoret. Geschwindigkeit u. die Stabilität kolloider Teilchen wird besprochen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 37. 106—13.) KRÜGER.

**Otto Ruff**, *Aktive Kohle. VI. Die Theorie der Adsorption an Kohlen.* (V. vgl. S. 2308.) Vf. gibt ein Bild von der Struktur einer aktiven oder aktivierbaren, d. h. amorphen Kohle, sowie dem Wesen ihrer Aktivität. Amorphe Kohle enthält neben geordneten auch ungeordnete, ungesätt. Atome, die in Schichten kleine Hohlräume umschließen (Ultraporosität nach HERBST). Dieses Gefüge bildet den aktiven Grundkörper aller amorphen Kohlen u. die ungesätt. von der Oberfläche der Hohlräume her zugänglichen C-Atome bilden die Anziehungszentren der Adsorption. Liegt dieser Körper zutage, so ist die Kohle aktiv, wie die an Eisen abgeschiedenen CO-Ruße oder die durch Verkohlung organ. Stoffe mit Alkalien erhaltenen Kohlen. — Bei allen anderen Formen liegt der Grundkörper unter einer Haut dicht gelagerter, ungesätt. C-Atome, die bei nachträglicher Aktivierung amorpher Kohlen entfernt werden muß. Die Tiefenentw. des Grundkörpers u. ihr Verhältnis zur Dicke der Haut bestimmen die scheinbare Dichte der Kohlen. Solange die Haut geschlossen ist, verringern die Hohlräume die scheinbare Dichte, nach Entfernung der Haut kann die Dichte durch Füllung der Hohlräume mit Fl. steigen. Sie nähert sich der des Graphits. Ordnung der Atome des Grundkörpers, wie sie durch höhere Temp. eintritt, verringert die Aktivität u. damit auch die Dichte. — Nach der Inaktivierung zeigt der Grundkörper nur schwache Graphitinterferenzen. Vf. schlägt vor, die durch Erhitzen aus amorpher Kohle erhaltene Übergangsform als „parakrystallinen Kohlenstoff“ zu bezeichnen. (Kolloid-Ztschr. 38. 174—77. Breslau.) LASCH.

**R. Audubert und M. Quintin**, *Über den Mechanismus der Ionenadsorption.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1925. I. 2541. Nachzutragen ist: die Hydrolyse von Cu-, Zn- u. Cd-Salzen wurde elektrometr. untersucht. — Albumin u. Casein verhalten sich in bezug auf H<sup>+</sup>-Ionen wie Gelatine. — Verschiedene Unterss. anderer Autoren über die Adsorption von Farbstoffen werden kurz beschrieben u. ihre Ergebnisse als Bestätigung der eigenen Auffassung des Adsorptionsmechanismus u. der Formel  $u = A \cdot C^{1/2}$  angeführt. (Journ. de Chim. physique 23. 176—96.) R. SCHMIDT.

**R. Kenworthy Schofield**, *Eine experimentelle Bestätigung von Gibbs' Adsorptionsgleichung durch Beobachtung der Adsorption von Quecksilberionen aus der Lösung von*

*Quecksilber und ihr Verhalten zur Nernstschen Theorie des Elektrodenpotentials.* Vf. mißt einerseits den Betrag von Mercurosulfat, der in einem System  $Hg-Hg_2SO_4$  ( $-\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$ ) von der Quecksilberoberfläche adsorbiert ist. Andererseits bestimmt er durch Messungen der Oberflächenspannung unter Benutzung der Gibbsschen Adsorptionsgleichung dieselbe Größe u. findet, daß beide Werte übereinstimmen. Die Zahl der von der Hg-Oberfläche adsorbierten Hg-Ionen ist ident. mit der Zahl von Ionen, die gemäß der Nernstschen Theorie des Elektrodenpotentials an die Hg-Oberfläche abgegeben wird u. ihr ihre Ladung erteilt. Diese Ladung läßt sich auch aus der Lippmannschen Gleichung  $d\sigma/d\Delta = \epsilon \cdot 10^7$  berechnen, wo  $\sigma$  die Oberflächenspannung u.  $\Delta$  die Potentialdifferenz zwischen Metall u. Lsg. bedeuten, u. steht in engster Beziehung zur Gibbsschen Gleichung, wie Vf. zeigt. (Philos. Magazine [7] 1. 641—58. Cambridge Trinity Coll.)

HANTKE.

**S. Liepatow**, *Über die Adsorption der Elektrolyte an Baumwollfaser. Cellulose* (gebleichte Baumwollgewebe) adsorbiert verdd. Säuren prakt. gar nicht. 16%/ig. u. noch stärkere  $HNO_3$  wird schwach adsorbiert u. zwar ca. proportional der Konz.  $NaOH$  wird begierig aufgenommen; die adsorbierte Menge steigt bis ca. 16% linear mit steigender Konz. von  $NaOH$  (im Gleichgewicht), nimmt dann (bei ca. 17—19%/ig.  $NaOH$ ) sehr steil zu, um bei noch höheren  $NaOH$ -Konz. fast konstant zu bleiben. Der erhöhten Adsorptionsfähigkeit in 17—19%/ig.  $NaOH$  entspricht eine starke Quellung der Cellulose, die dabei glasiges Aussehen bekommt. Die Adsorption von  $NaOH$  ist reversibel. — Es wurde  $NaOH$ -Aufnahme aus verschiedenen konz. Lsgg., die daneben stets 1 Mol. bzw. 0,5 Mol./l  $KCl$ ,  $KCNS$  oder  $KNO_3$  enthielten, untersucht. Sie bleibt bei geringen  $NaOH$ -Konz. hinter der in Abwesenheit von Salzen beobachteten zurück, erreicht aber die Werte für reine  $NaOH$ -Lsgg. bei höheren Konz. Die Anomalie bei 17—19%  $NaOH$  ist viel schwächer ausgeprägt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 31—47. 1925.)

BIKERMAN.

**S. Liepatow**, *Über die Adsorption von Alkalien durch Cellulose.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 48—54. 1925. — C. 1925. I. 2154.)

BIKERMAN.

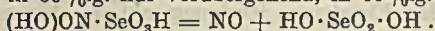
**R. Whytlaw-Gray**, *Rauch als Luftkolloid.* Rauch kann als eine Suspension in Luft aufgefaßt werden, u. W. E. GIBBS glaubt an einen engen Parallelismus dieser kolloiden Systeme mit den bekannten Hydrosolen. Nach den Unters. des Vf. weicht feiner Oxydrauch aus nichtflüchtigen Substanzen jedoch in zwei wesentlichen Punkten von den Hydrosolen ab. 1. Im Rauch findet auch bei Verd. spontane Anhäufung statt. Im Gegensatz zu den beständigen Metallhydrosolen, sind also die „Aerosole“ unbeständige, koagulierende Systeme; ein nicht koagulierendes Aerosol ist bisher unbekannt. 2. Die geladenen Teilchen im Rauch haben nicht alle das gleiche Vorzeichen, sondern Rauch ist elektr. neutral. — Vf. untersucht die Koagulation dieser Aerosole vom Standpunkt der Smoluchowskischen Theorie. Die aus der Größenverteilung u. mit Hilfe der Stokesschen Gleichung berechneten Radien der Teilchen fallen viel zu klein aus. Die wahren Radien der Rauchteilchen sind im allgemeinen größer als  $3 \times 10^{-5}$  cm, so daß in vielen Fällen die ultramkr. geglaubten Teilchen mkr. Dimensionen besitzen. Obgleich die Bestandteile eines komplexen Teilchens fest aneinander gebunden sind, führen sie die Brownsche Bewegung unabhängig voneinander aus. Das Rauchteilchen stellt somit ein System primärer Einheiten dar, die sich unter den entgegengerichteten Kräften der Brownschen Bewegung u. der elektr. Anziehung oder Kohäsion im dynam. Gleichgewicht befinden. (Nature 117. 201—02.)

JOSEPHY.

## B. Anorganische Chemie.

**Julius Meyer und Walter Gulbins**, *Über Nitrosi-selensäure.* Löst man fl.  $N_2O_4$  in starker  $H_2SO_4$  oder *Selensäure* auf, die 10—20%  $H_2O$  enthält u. durch festes  $CO_2$ ,

gekühlt wird, tritt B. von 2 blaugefärbten Schichten auf; dasselbe beobachtet man beim Schütteln von fl.  $N_2O_4$  bei tiefen Temp. mit etwas W., indem nach der Gleichung  $2N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3$  eine obere Schicht aus  $HNO_3$ , die durch aufgelöste Stiockoxyde blaugefärbt ist, u. eine untere aus blauem, fl.  $N_2O_3$  entsteht. Ähnlich wirkt auch die kleine Wassermenge in der  $H_2SO_4$  u.  $H_2SeO_4$  auf das fl.  $N_2O_4$  ein. Aus der unteren dunkelblauen Schicht entsteht bei etwas höherer Temp. *Nitrosylselen-* bzw. *Nitrosylschwefelsäure*, die gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind. Die B. einer blauen *Dinitrosylverb.* (vgl. LENHER u. MATHEWS, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 516; C. 1906. I. 1774; MEYER u. WAGNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 690; C. 1922. I. 915) tritt nicht ein. — Beim Auflösen von *Nitrosylselenensäure* in *Selensäuremonohydrat*,  $H_2SeO_4 + H_2O$  u. Schütteln mit wenig Hg entsteht eine Blaufärbung, die durch Kupferseleatnslg. vertieft werden kann. Bei Verd. der blauen Lsg. mit W. oder durch milde Oxydationsmittel verschwindet die Blaufärbung unter Entw. von NO. — In der blauen Säure liegt wahrscheinlich eine *Nitrosiselenensäure*  $(HO)ON \cdot SeO_3H$  vor; entsteht auch aus einer Auflösung von  $NaNO_2$  in starker Selensäure u. Schütteln mit Hg. Ist nur in hochkonz. Selensäure beständig, in 80%ig. nur vorübergehend, in 60%ig. gar nicht:

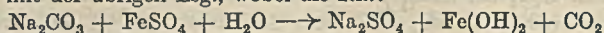


Das Cu-Salz ist tiefblau; das Cu liegt anscheinend in komplex gebundener Form vor; die blaue Farbe der Säure ist auf das 4-wert. N-Atom zurückzuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 456—57. Breslau, Univ.) BUSCH.

**W. Ipatjew und W. Nikolajew, Einwirkung von Wasserstoff und Wasser auf Phosphor bei hoher Temperatur unter Druck.** (Vorl. Mitt.) Roter oder weißer P gibt beim Erhitzen unter Druck mit W. u.  $H_2$  *Phosphorsäure* u. *Phosphorwasserstoff*; die Druck-Temp.-Kurven haben eine regelmäßige Form. In Abwesenheit von W. wird (bei nicht über  $360^\circ$ ) nur die B. von  $PH_3$  beobachtet; die Kurve wird gradliniger; d. h. die B. von  $PH_3$  verläuft entsprechend langsam. Ohne  $H_2$ , nur in Ggw. von W., wird wieder B. von  $PH_2O_4$  u.  $PH_3$  beobachtet, wobei sich letzterer nun auf Kosten des W. bildet. Die Rk.-Kurve wird in diesem Fall zu einer geraden Linie, die bei ca.  $290^\circ$  u. einem Druck von 40—50 at. einen Knickpunkt aufweist, der dem Zeitpunkt der B. von  $PH_3$  entspricht. — Bei Ausschluß von  $H_2$  wird 35% der P-Menge bis zur Phosphorsäure oxydiert; bei Ggw. von  $H_2$  verringert sich dieser Anteil bis zu 20—15% der P-Menge, um so mehr, je mehr  $H_2$  vorhanden war. Die Menge des  $PH_3$  variiert in entgegengesetztem Sinne. — Die Darst. der P-Oxydation durch W. durch die Gleichungen:  $3P_2 + 15H_2O = 3P_2O_5 + 15H_2$ ,  $3P_2H_5 + 9H_2O = 6PH_3O_4$ ,  $5P_2 + 15H_2 = 10PH_3$  ergibt dieselben Zahlen, wie die Verss. — In den Verss. schwankte die Temp. zwischen  $238$  u.  $360^\circ$ , der Druck zwischen 57 u. 360 at. — Beim kurzen Erhitzen von P mit W. ( $248^\circ$  u. 48 at.) u. schnellem Unterbrechen des Prozesses beobachtet man B. des *krystallin. purpurfarbigen P*, unl. in  $CS_2$ , Entflammungspunkt  $210^\circ$ , D. 1,93. — Bei Temp. nicht unter  $216^\circ$  u. einem Druck nicht unter 89 at., am besten bei  $360$ — $380^\circ$  beobachtet man B. des *schwarzen krystallin. P*, wohl auf Kosten des Zerfalls des  $PH_3$ ; D. 3,06; Entflammungstemp. um  $500^\circ$ ; unl. in  $CS_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 595—97. Leningrad, Akad. d. Wiss.) BUSCH.

**W. Kistjakowski, Sodabildung beim Kontakt von Eisen, Glaubersalzlösung und Luft im Zusammenhang mit dem Rosten des Eisens.** (Vgl. S. 1517.) Ein Fe-Band wird zum Teil in 2%ig.  $Na_2SO_4$ -Lsg. eingetaucht. Nach einigen Tagen scheiden sich am Flüssigkeitsrand *Sodakristalle* aus. Als techn. Verf. zur Sodadarst. hat diese Bildungsweise keinen Wert, da die höchste Ausbeute nur 4 g  $Na_2CO_3$  pro 1 m Kontaktlinie betrug. Die Ausbeute wird erhöht durch  $CO_2$ -Anreicherung der Luft, Beschleunigung der Verdampfung der Lsg., Verwendung des „subaktiven“, Fe ( $\epsilon_n = 0,2$ — $0,4$ ), Abwesenheit der Mg-Salze. — Das Eisen löst sich in  $Na_2SO_4$ -Lsg., während gleichzeitig  $Na^+$  an der Oberfläche als Soda gefällt bzw. mit  $CO_2$  neutralisiert wird. Verhindert

man die Verdampfung der Lsg. u. damit die Sodaabscheidung, so mischt sich die gebildete Soda mit der übrigen Lsg., wobei die Rk.:

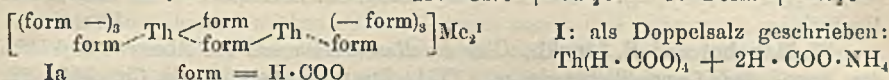
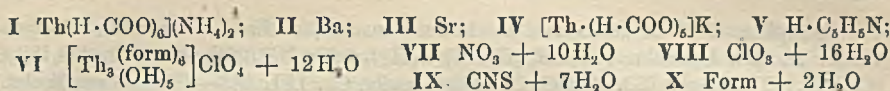


u. daran anschließend  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$  erfolgt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 97—106. 1925. St. Petersburg, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

**Otto Hahn**, *Zur Frage nach der Existenz des Ekacæsiums*. Die Stellung der Elemente 85 u. 87, des *Ekajods* u. *Ekacæsiums*, im period. System macht es wahrscheinlich, daß diese Elemente, wenn sie überhaupt existieren, radioaktiv sind, denn die benachbarten Elemente 84, 86 u. 88 sind als radioaktiv bekannt. Dann ist es unwahrscheinlich, daß *Ekajod* u. *Ekacæsium* in den Mineralien ihrer niederen Homologen, die nicht radioaktiv sind, vorkommen, sondern man muß sie bei den bekannten radioaktiven Substanzen suchen. Da die n. Umwandlungsreihen des U u. Th bekannt sind, könnten *Ekajod* u. *Ekacæsium* nur in sog. Verzweigungen oder Seitenlinien auftreten. Vf. diskutiert die Möglichkeiten, wie diese beiden Elemente in Form radioaktiver Atomarten als Seitenlinien bei dem n. Zerfall der Radioelemente entstehen könnten. Als Muttersubstanz für das *Ekacæsium* (Ordnungszahl 87) kämen in Frage einerseits Actinium (Ordnungszahl 89) bezw. sein Isotop Mesothor 2, andererseits die radioaktiven Emanationen (Ordnungszahl 86). Mit einem hochakt. Ra-haltigen Mesothorpräparat wird versucht, das hypothet. *Ekacæsium* an Cs gebunden abzutrennen. Die Aktivität des Cs betrug 2 Tage nach dem Beginn der Verarbeitung des MsTh 1,5 Zehnmilliardstel der Ausgangsaktivität des MsTh. Auch diese minimale Aktivität rührt wahrscheinlich nur vom MsTh her. Die Existenz eines aus MsTh 2, RaEm oder ThEm entstehenden *Ekacæsiums* mit einer Halbwertszeit von einigen Stdn. oder darüber dürfte nach Ansicht des Vfs. damit prakt. als ausgeschlossen zu betrachten sein. (Naturwissenschaften 14. 158—62. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) JOSEPHY.

**R. Weinland und Adolf Stark**, *Über Komplexe der Ameisensäure mit Thorium*. *Anhang: Über ein Aluminium- und ein Manganformiat*. Vf. haben im Thorium ein Metall gefunden, das mit *Ameisensäure* sowohl Anionen als mehrkernige Kationen bildet. Verbb. I—V sind solche mit Formiatthoriumanionen; I—III enthalten ein Hexaformiatoanion; IV u. V enthalten nur 5 Ameisensäurereste, wonach dem Th in ihnen die Koordinationszahl 5 zukäme; sie können aber auch zweikernig nach Ia formuliert werden, so daß die Koordinationszahl der Zentralatome 6 wird. — Bei der Darst. der Salze muß das betreffende Metallformiat in großem Überschuß vorhanden sein; die einmal gebildeten Thoriumformiatoanionen sind aber ganz beständig; die Salze lassen sich aus W. umkrystallisieren, reagieren sämtlich neutral, mit Ausnahme des Pyridinsalzes mit schwachsaurer Rk. Die wss. Lsg. der Salze wird beim Erwärmen sauer, beim Verdampfen der Lsg. krystallisieren die Salze unverändert wieder aus; durch  $\text{NH}_3$  oder Alkalihydroxyde werden die Salze zers. — In den Verbb. VI—X wird der Fall eines 4-wertigen Metalls (Th) beobachtet. Ersetzt man im bas. Formiat X einen Ameisensäurerest durch den Überchlorsäurerest usw., so gelangt man zu den Salzen VI—IX; danach leiten sich alle von einem Kation ab, das aus 3 Th-Atomen, 6 Ameisensäureresten u. 5 OH-Gruppen besteht; X ist das Formiat dieses Kations; die ionogen gebundenen Säurereste im Anion lassen sich leicht austauschen. — Was die Konst. des Hexaformiatotrithoriumkations betrifft, so kommt der Zusammenhalt der Th-Atome fraglos durch Nebenvalenzen eines O-Atoms der COOH-Gruppe zustande. Aber es bleibt willkürlich, wie man die einzelnen Bestandteile des Kations anordnet. — Einem oder mehreren W.-Moll. ist so, wie sie ihnen in den typischen Metallammoniakverbb. zukommt, eine wichtige Rolle im Komplex nicht zuzuschreiben; indessen können sich die W.-Moll. doch teilweise in dem mehrkernigen Kation befinden, nur nicht mit derselben Funktion wie in den Metallammoniakverbb.





Ia form = H·COO

Versuche: *Ammoniumhexaformiatothorat* (I), aus  $\frac{1}{100}$  Mol. Thoriumformiat in w. W. +  $\frac{1}{10}$  Mol. Ammoniumformiat; farblose Krystalle von octaedr. bzw. kub. Habitus; ll. in W. — *Bariumhexaformiatothorat* (II), weißes, krystallin. Pulver, aus W.; zll. in W.; enthält 2 H<sub>2</sub>O, das es nicht im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verliert. — *Strontiumhexaformiatothorat* (III), weiße Säulchen, u. Mk., aus W.; enthält 2 H<sub>2</sub>O, das es nicht im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verliert. — *Kaliumpentaformiatothorat* (IV), weiße kugelig-strahlige Aggregate, u. Mk., aus W. — *Pyridinpentaformiatothorat* (V), Tafeln, aus W. — *Hexaformiatopentahydroxotrihoreperchlorat* (VI), aus Thoriumformiat + W. + Natriumperchlorat; sechsseitige Pyramiden, u. Mk., verliert im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das gesamte W.; verwittert an der Luft; verpufft nicht beim Erhitzen. — *Hexaformiatopentahydroxotrihorenitrat* (VII), vierseitige Prismen, aus W., verwittert an der Luft; verliert das W. im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ll. in W. — *Hexaformiatopentahydroxotrihorechlorat* (VIII), farblose Krystalle, aus W., verwittert an der Luft; verliert das W. im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *Hexaformiatopentahydroxotrihorerhodanid* (IX), rechtwinklige Täfelchen, u. Mk., aus w. W., verwittert an der Luft, verliert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das gesamte W. — *Hexaformiatopentahydroxotrihoreformiat* (X), aus Thoriumformiat in w. W. + 5 $\frac{0}{10}$ ig. NH<sub>3</sub>-Lsg.; Tafeln von rhomb. Umriß, u. Mk.; verwittert nicht an der Luft; verliert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum sein W. — *Manganiformiat*, [Mn<sub>3</sub>form<sub>6</sub>]form<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O, aus MnO<sub>2</sub> + 90 $\frac{0}{10}$ ig. HCOOH; rotbraune Stäbchen; wird von W. u. A. zers. unter Abscheidung von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + xH<sub>2</sub>O; l. in Essigsäure mit tiefdunkelroter Farbe. Da es sich in höchst konz. Alkaliformiatlsg. zers., können keine Verbb. mit Formiatoanionen dargestellt werden; auch Verbb. mit einem Formiatoanion ließen sich mittels NaClO<sub>4</sub> usw. nicht erhalten, da das Manganiformiat in dieser Lsg. ebenfalls hydrolyt. gespalten wird. — *Bas. Aluminiumformiat*, Al(form)<sub>2</sub>(OH) + H<sub>2</sub>O, aus frisch gefälltem Al(OH)<sub>3</sub> in h. 90 $\frac{0}{10}$ ig. HCOOH; weißes Pulver, verliert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kein W.; l. in k. W. mit schwacher Trübung. Veress., Salze eines Aluminiumformiatokations darzustellen, führten nicht zum Ziel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 471—79. Würzburg, Univ.)

BUSCH.

Alfred Benrath, *Über saure Salze des Chloropentammoniakcobalt-(3)-restes*. (Mitarbeit L. Sontheimer u. J. Mannheims.) (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 226; C. 1925. I. 945 u. auch S. 2554.) Verss. zeigen, daß die Löslichkeit des *Chloropentammoniakcobalt-(3)-chlorids* in Ggw. steigender Mengen HCl oder KCl beständig abnimmt, während aber der Bodenkörper sich nicht verändert; es tritt keine B. eines Doppelsalzes ein. Bei Ggw. von HgCl<sub>2</sub> steigt, bis zu einem Gehalt von 0,1782 g HgCl<sub>2</sub> in 100 g W., die Löslichkeit des Kobaltsalzes an, um nachher abzufallen, während der Bodenkörper sich rosa färbt u. die Verb. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>·3HgCl<sub>2</sub> darstellt (vgl. JÖRGENSEN, Journ. f. prakt. Ch. 18. 224; 19. 51.) Auf Grund weiterer Verss. u. von Leitfähigkeitsmessungen teilt Vf. dem Komplex die Formel [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(Cl·HgCl<sub>2</sub>)](Cl·HgCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zu. Anzeichen für eine Anlagerung von HCl oder Chloriden an den Kationkomplex wurden nicht gefunden. — Das *Chloropentammoniakcobalt-(3)-sulfat* krystallisiert aus W. je nach den Versuchsbedingungen stabil wasserfrei [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl](SO<sub>4</sub>), oder metastabil wasserhaltig [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl](SO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O. Vf. untersucht diese Verhältnisse die Angaben von JÖRGENSEN ergänzend. Enthält die Kobaltlsg. zwischen 13 u. 48 $\frac{0}{10}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so hat der Bodenkörper die Zus. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in Ggw. noch größerer Mengen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet sich der Bodenkörper [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl](SO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Wird die Annahme fallen gelassen, daß sich die Säuren u. das HgCl<sub>2</sub> an

das komplexe Kation anlagern, so kommt man für die untersuchten Doppelverb. zu den Formeln:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{Hg}](\text{Cl}_3\text{Hg})_2$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]_4(\text{SO}_4)(\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2)_3$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}](\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2)$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 343—48. Aachen, Techn. Hochsch.)

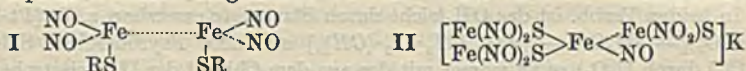
ULMANN.

**W. Manchot** und **E. Linckh**, *Über die Konstitution und die Absorptionsspektren der Ferro- und Cupri-Stickoxydsalze*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 22; C. 1925. I. 28.) Es werden die Absorptionsspektren der dissoziierenden Ferrostickoxydsalze, bei denen man schon nach ihrer Farbe drei Reihen von Salzen unterscheiden kann (braune bis braunschwarze, grüne u. rote), bei konstanter Schichtdicke unter Variation der Konz. unters. (vgl. Diss. LINCKH, München, Techn. Hochsch. 1924). — Die in wss. Lsg. entstehenden braunen Ferrostickoxydverb.  $\text{FeSO}_4, \text{NO}$  sowie  $\text{FeSeO}_4, \text{NO}$  u.  $\text{FeCl}_2, \text{NO}$  stimmen bzgl. Form u. Lage ihrer Lichtabsorptionskurven vollständig überein; charakterist. ist die starke Bande im Gelb u. die Durchlässigkeit im Grün. Der Träger der braunen Farbe in ihnen ist das Kation  $\text{FeNO}^+$ ; dieser Komplex wird durch die opt. indifferenten Ionen  $\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}$  nicht verändert. Bei der Umsetzung der Salze mit Laugen wird er in der Form  $\text{FeNO}(\text{OH})_2$  niedergeschlagen. Auffallend ist die vollkommene Ähnlichkeit der Kurven der grünen Verb. untereinander ( $\text{FeCl}_2, \text{NO}$  in A., Estern wie Essigester, Benzoesäureester, Malonester u. konz.  $\text{HCl}$ ). Der farbtragende Komplex muß also in den grünen Lsgg. auf gleiche Art aufgebaut sein. An die Stelle der Ester- oder A.-Moleküle im Komplex kann also auch das Mol.  $\text{HCl}$  treten. Diese grünen Verb. enthalten zufolge dem Überführungsvers. ein  $\text{NO}$ -haltiges Ferroanion. — Andersartig dagegen muß die Konst. der farbtragenden Komplexe sein in der roten Lsg. von  $\text{FeSO}_4, \text{NO}$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Hier liegt also ein besonderer Fall vor. Ähnliche Bewandnis hat es mit der Lsg. von  $\text{FeCl}_2, \text{NO}$  in Pyridin. — Weiter wurden die Lichtabsorptionskurven von Kupferstickoxydsalzen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{A.}$  u. Essigsäureester aufgenommen. Die Form ist bei allen drei Kurven sehr ähnlich, die Maxima u. Minima liegen im Bereich der gleichen Wellenlängen. Alle diese Kupferstickoxydverb. gehören somit dem gleichen Typus an u. entsprechen dem grünen der Ferrostickoxydsalze; das Analogon der braunen fehlt hier gänzlich. — Im Gegensatz zum Fe gehört die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu demselben Typus wie die Lsgg. in organ. Lösungsm. u. in konz.  $\text{HCl}$ . In allen diesen Lsgg. müssen also die Kupferstickoxydverb. gleichartige Konst. haben; vielleicht kommt die tintenblaue Farbe lediglich der Verb.  $\text{CuX}_2, \text{NO}$  zu. — Die nichtwss. Lösungsm. vermindern außerordentlich stark die Dissoziation des gebundenen  $\text{NO}$ , wobei wohl ein Additionsvermögen des  $\text{NO}$  an diese Lösungsm. eine unterstützende Rolle spielt. — Beim Cu tritt somit nur eine Reihe von  $\text{NO}$ -Verb. auf, welche der grünen Reihe beim Fe entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 406—11.)

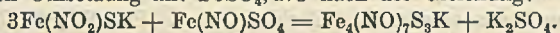
BUSCH.

**W. Manchot** und **E. Linckh**, *Über die Konstitution und die Absorptionsspektren der Schwefeleisen-Stickoxyd-Verbindungen (Roussinschen Salze) und ihre Beziehungen zu den dissoziierenden Ferro-Stickoxydsalzen*. Die Schwefeleisenstickoxydsalze unterscheiden sich von den Ferrostickoxydsalzen (vgl. vorst. Ref.) hauptsächlich darin, daß bei ihnen der leichte Zerfall in  $\text{NO}$  u.  $\text{Fe}$ -Salz fehlt; das  $\text{NO}$  ist in ihnen fest gebunden, u. zwar an jede Atomgruppe  $\text{FeS} \cdot 2\text{NO}$ . — Man unterscheidet eine Reihe roter u. eine Reihe schwarzer Salze, die sämtlich die Gruppe  $\text{FeS}(\text{NO})_2$  im Anion enthalten, während  $\text{NH}_4, \text{K}$  u. a. als Kation auftreten (vgl. ROUSSIN, Ann. Chim. et Phys. [3] 52. 285 [1858]; PAVEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2600 [1882]). — Die Synthesen von Deriv. des roten Salzes  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$ , das durch Abbau aus dem schwarzen Salz  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$  entsteht, in denen das K-Atom durch die an S gebundene Gruppe  $-\text{SO}_3\text{K}$  oder durch Alkyl ersetzt ist (vgl. HOFMANN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 9. 295 [1895]), kommen darauf hinaus, daß  $\text{FeSO}_4, \text{NO}$  mit einer die Gruppe  $-\text{SH}$  enthaltenden Substanz in Ggw. von  $\text{NO}$  reagiert, welches nicht nur mit dem

vollen Betrag des von  $\text{FeCl}_2$  zu bindenden einen Mol., sondern darüber hinaus noch mit einem 2. Mol. addiert wird. *Kaliumthiocarbonat, Natriumxanthogenat, Thio-salicylsäure* u. a. Thiosäuren liefern mit  $\text{FeCl}_2$ , NO sämtlich Körper von der Art der Roussinschen Salze; man kann daher allgemein sagen, daß Substanzen, welche eine *HS-Gruppe* enthalten, Schwefeleisenstickoxydsalze liefern, u. umgekehrt bei positivem Ausfall der Rk. auf Ggw. einer HS-Gruppe schließen. — Nach Vers. von **H. Haunschild** ergab die Synthese der Verb.  $\text{Fe(NO)}_2\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{K}$  aus Ferrosulfat, Thio-sulfat u. NO bei verschiedenen Partialdrucken von NO stets einen Verbrauch von 2 NO; bei der Verfolgung des Zers.-Vorganges eines nach HOFMANN dargestellten Präparates der gleichen Verb. wurden dagegen gelegentlich Substanzen beobachtet, bei welchen das Verhältnis Fe:NO dem Wert 1:1 fast genau entsprach; es waren aber Zufallsprodd., die nach dem Umkrystallisieren wieder den ursprünglichen Körper mit dem Verhältnis Fe:NO = 1:2 lieferten. Die Verb.  $\text{Fe(NO)}_2\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{K}$  wird haltbarer, wenn man sie nach dem Umkrystallisieren aus W. mit A. abwäscht. — Die Absorptionsspektren der drei Verbb. der roten Reihe, K-Salz,  $\text{-SO}_3\text{K}$ -Verb. u.  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Verb., lassen ihren analogen Aufbau erkennen; die unter sich übereinstimmenden Absorptionsspektren finden unter den dissoziierenden Ferrostickoxydsalzen kein Analogon. — Das rote Salz  $\text{Fe(NO)}_2\text{SK}$ , bezw. das Bruchstück  $\text{Fe(NO)}_2\text{S}$  ist der Baustein, der an dem Aufbau der schwarzen Schwefeleisenstickoxydsalze einen wesentlichen Anteil hat. Die Konst. des roten Esters  $\text{Fe(NO)}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  könnte durch die komplexe Formel I ausgedrückt werden. — Die Konstitutionsformel II für die



Salze des schwarzen Typus  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$  konnte einmal durch den Vergleich der Absorptionsspektren bewiesen werden; das Spektrum der schwarzen Schwefeleisenstickoxydsalze ist sehr ähnlich dem der braunen dissoziierenden Ferrostickoxydsalze (vgl. vorst. Ref.); die Lichtabsorptionskurve des schwarzen Salzes zeigt ein ausgeprägtes Minimum u. Maximum für die gleichen Wellenlängen wie die Kurven der braunen dissoziierenden Ferrostickoxydsalze, läßt aber zugleich ein zweites Maximum an der gleichen Stelle erkennen, wo es bei den roten Schwefeleisenstickoxydsalzen auftritt. Der zweite Beweis beruht auf der Synthese des schwarzen Salzes aus dem roten Salz durch Umsetzung mit  $\text{FeSO}_4$ , NO nach der Gleichung:



Entsprechend der Formel II wird beim Sättigen von  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  in W. bei 0° mit NO u. Zugeben in der NO-Atmosphäre von 3 Moll.  $\text{Fe(NO)}_2\text{SK} + 2\text{H}_2\text{O}$  in W. u. weiterem Sättigen mit NO durch das zentrale Fe-Atom 1 Mol. NO, aber nicht 2 NO wie durch die drei anderen Fe-Atome gebunden; schwarze Krystalle, aus 70° h. W. — Nach II können die roten Salze aus den schwarzen nur durch Abbau unter teilweiser Zers. entstehen, d. h. unter Abspaltung von Fe, das, mit NO verbunden, austritt, dabei aber zu Oxyd oxydiert wird, indem  $\text{N}_2\text{O}$  u. a. Red.-Prodd. ( $\text{NH}_3$ ) auftreten. Umgekehrt können die roten Salze in schwarze nur bei Zusatz von Ferrostickoxydsalz umgewandelt werden. Diejenigen roten Derivv. von  $\text{Fe(NO)}_2\text{SK}$ , in denen das K-Atom durch einen unbeweglichen Substituenten ersetzt ist, können überhaupt nicht in Derivv. der schwarzen Reihe übergeführt werden. — Die schwarzen Salze stellen somit einen Übergang vor zwischen den roten Schwefeleisenstickoxydsalzen u. den normalen Ferrostickoxydsalzen der braunen Reihe, also eine Kombination dieser beiden Verbb. Hierbei ist das zentrale Fe-Atom der schwarzen Salze im elektrochem. Sinne, d. h. nach seiner Oxydationsstufe, als zweiwertig anzusehen, weil es an zwei einwertige Anionen gebunden ist u. die NO-Gruppe sich als Neutralteil betätigt. Für die rote Reihe ergibt sich einwertiges Fe, z. B. in  $\{(\text{NO})_2\text{FeS}\}\text{K}$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 412—18. München, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

**L. Tschugajew und W. Chlopın,** *Über Oxydation von Komplexverbindungen des Platins. I. Oxydation durch Wasserstoffsperoxyd und Ozon.* Bearbeitet und verfaßt von **E. Fritzmann.** (Vgl. TSCHUGAJEW Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 287. 319; C. 1925. II. 536. 537.) Vff. untersuchen Oxydationsrkk. bei Komplexverbb., um ein tieferes Eindringen in die Konst. derselben zu ermöglichen. Durch  $H_2O_2$  gehen Verbb. des  $Pt^{II}$  in der Regel in solche des  $Pt^{IV}$  über, wobei an jedes Pt-Atom je zwei OH-Gruppen gebunden werden, wenn nur die Reaktionsbedingungen die B. von freiem Halogenid ausschließen. Oxydation durch  $O_3$  in salzsaurem Medium erhöht die Wertigkeit des Pt, wodurch zwei Cl-Atome in die innere Koordinationssphäre eindringen u. dort gebunden werden. Viel komplizierter liegen die Verhältnisse bei Oxydation in alkal. Medium, wobei an das Zentralatom zwei OH-Gruppen gebunden werden, wenn in der inneren Sphäre eine genügende Menge  $NH_3$ -Gruppen vorhanden sind u. somit eine Substitution ausgeschlossen ist. Andernfalls findet eine Addition u. Substitution zugleich statt, wenn in dem Reaktionsmedium freie Ionen von Hydroxyl u. Ammonium zugegen sind. Bei der Oxydation von Isomeren macht sich in einigen Fällen eine bemerkenswerte Passivität des einen Cl-Atoms, welches stets in der trans-Stellung gebunden ist, bemerkbar.

**Versuchsteil.** — *Dihydrozochloroplatinatammonium*,  $[PtCl_4(OH)_2] \cdot 2NH_4$ , krystallin. orangefarbiger Nd., durch Einw. von 10%ig.  $H_2O_2$  auf eine wss. Lsg. von Ammoniumchloroplatinat in Ggw. von  $(NH_4)_2CO_3$ . Die wss. Lsg. des Salzes gibt mit der I. Reisetischen Base ein rosafarbenes Prod. der Zus.  $[Pt \cdot 4NH_3]PtCl_4(OH)_2$ , in W. ll. In beiden Verbb. ist das OH leicht durch Säurereste ersetzbar, z. B.  $[Pt \cdot 4NH_3]PtCl_4(HSO_4)_2 + 4H_2O$ . —  $[Pt \cdot 2NH_3 \cdot Cl_2 \cdot (OH)_2]$  aus dem Peyroneschen Salz  $[Pt \cdot 2NH_3 \cdot Cl_2]$  durch  $H_2O_2$ ; es ist isomer mit der aus dem Chlorid der II. Reisetischen Base durch  $H_2O_2$  erhaltbaren Verb. — Wird in wss. salzsaure Lsg. von K- oder Ammoniumchloroplatinat ein  $O_3$ -Strom eingeleitet, so fällt bald das betreffende Chloroplatinat aus. Unter den gleichen Bedingungen ergab die I. Reisetische Base  $[Pt \cdot 4NH_3 \cdot Cl_2]Cl_2$ . — Verb.  $[Pt \cdot 2En \cdot Cl_2][PtCl_4]$ , durch Einw. von  $O_3$  auf das Chlorid des Plato-diäthylendiamins u. Zugabe von Kaliumchloroplatinat. — Verb.  $[Pt \cdot 2C_5H_9N_3O_2 \cdot Cl_2]$  entsprechend aus Plato-methyläthylglyoxim. — Die Einw. von  $O_3$  in alkal. Medium nehmen Vff. in einer Lsg. von  $(NH_4)_2CO_3$  u.  $NH_3$  vor. Das Peyronesche Chlorid geht hierbei in das Platinhydroxopentamin über. Das zur Ausgangsverb. isomere Chlorid der II. Reisetischen Base gibt unter den gleichen Oxydationsbedingungen u. nach Umwandlung des Carbonates in das Chlorid die Verb.  $[Pt \cdot 5NH_3 \cdot Cl]Cl_3$ . Es tritt hier der Unterschied in der Beweglichkeit der beiden trans-Cl-Atome deutlich zutage. — Verb.  $[Pt \cdot 4NH_3(OH)_2]Cl_2$ , entsprechend, aus dem Chlorid der I. Reisetischen Base. — Verb.  $Pt_{10}H_{17}N_4O_4Na$ , aus Plato-methyläthylglyoxim u. NaOH, gelbe Krystalle. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 253—68. Leningrad, Akad. d. Wiss.) **ULMANN.**

## D. Organische Chemie.

**David Henry Peacock und Bala Krishna Menon,** *Darstellung von Methyl- und Äthyljodid aus den entsprechenden Toluolsulfonsäureestern.* Zur Lsg. von 42 g KJ in 42 ccm W. gibt man 47 g *p*-Toluolsulfonsäuremethylester bzw. 50 g -äthylester, kocht im letzteren Fall  $2\frac{1}{2}$  Stdn. u. dest. Ausbeute an Methyljodid 30 g = 84,5%, an Äthyljodid 26 g = 66,6%. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 240. 1925. Rangoon, Univ.) **LINDENBAUM.**

**S. Lebedev und E. Filonenko,** *Untersuchungen auf dem Gebiete der Polymerisation. X. Über die Einwirkung einiger Silicate auf ungesättigte Verbindungen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 127—34. 1925. — C. 1925. I. 947.) **BIKERMAN.**

**A. Terentjew,** *Über Magnesiumalkoholate und ihre Anwendung zur Synthese von Alkoholen. III. Über Kondensationen zwischen verschiedenen Alkoholen.* (II. vgl.

S. 1960.) Vf. hat einige Fälle untersucht, in denen ein Alkohol auf das Mg-Alkoholat eines anderen Alkohols zur Einw. gelangt. Hier war von vornherein mit teilweiser Verdrängung des mit Mg verbundenen Alkohols durch den anderen u. daher mit B. schwer trennbarer Gemische von Alkoholen zu rechnen. In der Tat gelang es auch bisher nicht, im einfachsten Fall, nämlich Einw. von  $C_2H_5OH$  auf  $(CH_3O)_2Mg$ , die B. von Propylalkohol mit aller Sicherheit nachzuweisen. Wenn aber der Kp. des zu erwartenden höheren Alkohols hoch genug liegt, so gelangt man zum Ziel. — (Mit **I. Grikow.**) *n*-Amylalkohol,  $C_5H_{11}OH$ . Man bereitet, wie früher beschrieben, Mg-Propylat u. läßt auf dasselbe  $C_2H_5OH$  einwirken (400°, 4—5 Stdn.), wobei sich Gase entwickeln. Rektifikation des Rk.-Prod. liefert 7% Ausbeute (auf Mg berechnet). Kp. 137—138°,  $D_{20}^4$  0,8220,  $n_D^{20} = 1,4153$ . Ersatz von Mg durch Ca verbessert die Ausbeute nicht. — (Mit **N. Titow.**) *sek*-Hexylalkohol,  $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . Aus Mg-Propylat u. *i*-Propylalkohol (375—380°, 3½ Stdn.). Keine Gasentw., Temp. in der Kolonne gleichmäßig 82°, also weder B. von Propen noch von Aceton. Ausbeute ca. 5%. Kp. 136—138°,  $D_{20}^4$  0,8215,  $n_D^{20} = 1,4193$ . — Der *i*-Propylalkohol wurde durch Hydrierung von Aceton nach SABATIER u. SENDERENS dargestellt, u. zwar in demselben App., der zur Kondensation der Alkohole mit den Mg-Alkoholaten diente. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 44—47. Moskau, Univ.) LINDENBAUM.

**Pastureau und Zamenhof**, *Über die Darstellung des Propyliden- und i-Amylidenacetons über die entsprechenden Ketole*. Vff. haben sich zur verbesserten Darst. dieser ungesätt. Ketone des von GRIGNARD u. DUBIEN (Ann. de Chimie [10] 2. 289; C. 1925. I. 637) für das Butylidenaceton angegebenen Verf. bedient. Die Ketole wurden genau nach Vorschrift, nur unter Eiskühlung u. Schütteln, hergestellt. — *Hexanol-(3)-on-(5)*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus Aceton u. Propionaldehyd. Kp.<sub>22</sub> 90°,  $D_{15}^4$  0,951,  $n_D^{18} = 1,4368$ . Spaltet bei Dest. unter 30 mm schon teilweise  $H_2O$  ab. Ausbeute 60%. — *2-Methylheptanol-(4)-on-(6)*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus *i*-Valeraldehyd. Kp.<sub>7</sub> 75°,  $D_{20}^4$  0,9247,  $n_D^{20} = 1,4366$ . Ausbeute 70%. — Die Dehydratisierung der Ketole wird am besten nach dem Verf. von LOCQUIN (Ann. de Chimie [9] 19. 41; C. 1923. III. 1262) durch Dest. mit 2% wasserfreier Oxalsäure bewirkt. Die Prodd. werden erst mit  $Na_2SO_4$ , dann durch Dest. mit völlig wasserfreiem Bzl. getrocknet, wie es GRIGNARD u. DUBIEN für das Butylidenaceton vorgeschlagen haben. Ausbeute an Propyliden- u. *i*-Amylidenaceton 90%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 323 bis 25.) LINDENBAUM.

**Pastureau und Bader**, *Über die Chlorhydrine einiger  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone*. PASTUREAU u. BERNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1555; C. 1923. I. 817) fanden, daß Mesityloxyd leicht HOCl addiert unter B. des Chlorhydrins. Die Rk. läßt sich auf andere  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Ketone übertragen. Vff. haben sich jetzt des Verf. von DETOEUF (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 102; C. 1922. III. 40) bedient. — *Äthylidenacetonchlorhydrin*,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$ . Zur Lsg. von 94,45 g Chlorharnstoff in 1 l W. gibt man 84 g Äthylidenaceton u. 15 g Eg. u. schüttelt auf der Maschine. Die Temp. steigt auf ca. 35°. Nach 4 Stdn. ist die HOCl verschwunden. Am anderen Tag wird in Ä. aufgenommen. Gelbliche, campherartig riechende, die Schleimhäute reizende Fl., Kp.<sub>15</sub> 75—78°,  $D_{22}^4$  1,1254,  $n_D^{22} = 1,4548$ . Zers. sich am Licht unter Schwarzfärbung. Ausbeute 35%. — *Propylidenacetonchlorhydrin*,  $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$ . Darst. analog. Keine Temp.-Erhöhung, Rk. träge, nach 2 Tagen noch Spuren HOCl vorhanden. Kp.<sub>13</sub> 94°,  $D_{15}^4$  1,1396,  $n_D^{15} = 1,4639$ , sonst wie das vorige. Ausbeute 19%. — *i*-Amylidenacetonchlorhydrin,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$ . Rk. noch träger, nach 3 Tagen noch HOCl vorhanden. Erhöhung der Konz. ist ohne Einfluß. Aromat. riechende, nicht reizende Fl., Kp.<sub>5</sub> 61°,  $D_{22}^4$  1,099,  $n_D^{22} = 1,4690$ , sonst wie die vorigen. Ausbeute 6%. — Die Ausbeute an Chlorhydrin fällt also mit wachsendem Mol.-Gew. des Ketons; beim Mesityloxyd betrug sie 33%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 527—29.) LINDENBAUM.

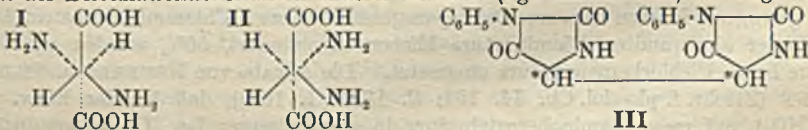
H. Ley und H. Hünecke, *Lichtabsorption einfacher Carbonsäuren im Ultraviolett*. Die vorliegenden Messungen wurden als Vorarbeiten zur Aufklärung gewisser Anomalien bei der Absorption ultravioletten Lichtes durch aliph. Aminosäuren (LEY u. ZSCHACKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1700; C. 1924. II. 2480) unternommen. Bei sämtlichen untersuchten Estern, Säuren u. Salzen hatten die verwendeten Lösungsm. (W., A., Hexan, Chf. u. Ä.) auf die Absorption sehr erheblichen Einfluß. Dieser zeigte sich am deutlichsten beim *Methylacetat*, dessen Absorption in wss. Lsg. am geringsten, in Hexanlsg. am stärksten war, während die alkoh. Lsg. ein mittleres Verh. aufwies. Als ungefähres Maß für die Verschiedenheit des Einflusses der Lösungsm. dienten die Frequenzdifferenzen einer Reihe von Molarextinktionen für je 2 Lösungsm. Für *Methylacetat* ergaben sich die fast konstanten Werte  $\Delta_{W-A}$  (W.—A.) = 34,4;  $\Delta_{A-H}$  (A.—Hexan) = 13,1. — Für *Äthylacetat* ergaben sich ungefähr die gleichen Zahlen. *Monochloressigsäureäthylester* u. *Dichloressigsäureäthylester* ließen in ihren Lsgg. in A. u. Hexan mit wachsender Zahl der Cl-Atome Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen u. Abnahme der Frequenzdifferenzen erkennen, eine Erscheinung, die beim *Trichlormethyl-* u. *Trichloräthylacetat* in den gleichen Lösungsm. noch deutlicher in die Augen fiel. Die Frequenz-Extinktionskurven kamen hier fast ganz zur Deckung, u. die Differenzen entzogen sich der Beobachtung. Für *Glykolsäureäthylester* war abweichend von den bisher untersuchten Stoffen die Reihe der Medien (nach zunehmender Absorption geordnet): W., Hexan, A. Den opt. Einfluß der Lösungsm. erklären Vff. durch B. von Solvaten dergestalt, daß die Moll. von Medien mit starken Restaffinitäten (W. u. Alkohole) sich mit der ungesätt. Carbonylgruppe des Esters vereinigen. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß nach Arbeiten anderer Autoren der opt. Einfluß des Lösungsm. auf Aceton u. einige andere Carbonylverb. der gleiche ist wie auf Methyl- u. Äthylacetat, u. durch Messungen V. HENRIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1314 [1913]), wonach die im äußeren Ultraviolett meßbare Grenzabsorption höchstwahrscheinlich der CO-, bzw. der COOH-Gruppe zugehört. Im Gegensatz zu den Estern ergibt sich für die *Säuren* nach zunehmender Absorption folgende Reihe der Medien: W., Hexan, A., Ä., u. zwar ist der Sinn der Absorptionsänderungen der gleiche für *Essigsäure*, *Mono-* u. *Trichloressigsäure* u. *Glykolsäure*. Salzbildung mit starken Basen verschiebt die Absorption nach kürzeren Wellen. Die Absorption des Ions wird vom Medium nur wenig beeinflusst. Die Frequenzdifferenzen zwischen den Absorptionen von Na-Salz u. Säure in wss. Lsg. sind gleichsinnig für Essig-, Chloressig- u. Glykolsäure u. nicht allzusehr verschieden. Für *Trichloressigsäure* ist  $\Delta_{NaS} - \Delta_{HS}$  sehr gering. Zur Erklärung des Absorptionsunterschiedes zwischen Säuren u. Estern ist zunächst zu berücksichtigen, daß die Ester auch in Medien mit niedriger DE. nach Unters. von BECKMANN u. AUWERS fast gar nicht assoziiert sind, während Trichloressigsäure in Hexan nach Messungen der Vff. vorwiegend Doppelmoleküle bildet, was auch für Essigsäure u. Chloressigsäure in Hexan wahrscheinlich ist. Ferner nehmen Vff. an, daß in den Säuren sowohl CO- als auch OH-Gruppe solvatationsfähig sind, während in den Estern sich nur das Carbonyl als lyophile Gruppe betätigt. Für die Existenz einer komplexen Säureform  $[RCO_2]H$  im undissoziierten Zustand mit salzartiger Absorption neben der bisher ausschließlich angenommenen mit esterartiger Absorption fanden Vff. keine Anhaltspunkte, da die bei Säuren beobachteten Lösungsmittleffekte auch bei Estern auftreten, die Säurekurve durchaus nicht immer zwischen Ester- u. Salzkurve verläuft u. die durch Salzbildung bewirkte Änderung der Absorption von derselben Größenordnung ist wie die durch Medien hervorgerufene. Etwas komplizierter als bei den rein aliph. Verb. lagen die Absorptionsverhältnisse bei der *Phenylessigsäure*, ihrem Methylester u. dem Na-Salz insofern, als hier erstens in A. u. W. eine langwellige Absorptionsbande auftrat, die in Hexanlsg. sich in drei Teilbanden auflöste u. dem Benzol zuschreiben ist, u. ferner ein kurzwelliges Gebiet, das durch alle drei Lösungsm., sowie durch Salzbildung in gleichem Sinne beeinflusst wurde,

wie die entsprechenden Verbb. der Essigsäure u. infolgedessen wohl der Carbonylgruppe angehört. Sämtliche Messungen wurden nach der Methode von HENRI (Physikal. Ztschr. 14. 516 [1913]) unter Verwendung allerreinsten Materialien ausgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 510—24. Münster, Chem. Inst. d. Univ.) GRUNERT.

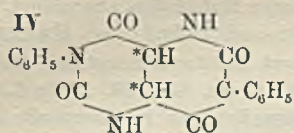
**M. Tilitschejew**, *Zersetzung cyclischer Ester durch Erhitzen. Zersetzung des Bernsteinsäureesters des Äthylenglykols.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2218; C. 1923. III. 1552.) Die meisten cycl. Ester zerfallen beim Erhitzen in Säureanhydrid u. Aldehyd, z. B. Kohlensäureäthylenester in Acetaldehyd u. CO<sub>2</sub> (VORLÄNDER, LIEBIGS Ann. 280. 188; C. 94. II. 657; vgl. auch BUTLEROW, LIEBIGS Ann. 111. 248; GOLOWKINSKI, LIEBIGS Ann. 111. 252; DESCUDÉ, Ann. Chim. et Phys. [7] 29. 525; C. 1903. II. 656; ADAMS u. WEEKS, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2519; C. 1917. I. 633). Ähnliche Zers. erfährt auch Bernsteinsäureäthylenester, der aber zum geringen Teil auch Äthylen u. CO<sub>2</sub> liefert.

**Versuche.** Bernsteinsäureäthylenester, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus 100 g Bernsteinsäure u. 52,5 g Äthylenglykol bei 150—275°; Trocknung bei 275° unter 9 mm Druck. Ausbeute 90%. F. 88—89°. Unter Atmosphärendruck auf 350—355° erhitzt, lieferten 29 g Ester ca. 2 g Bernsteinsäureanhydrid, 0,6 g Acetaldehyd, 150 cem Äthylen, 6,8 g CO<sub>2</sub>, 4,7 g Kohle u. ein saures Öl, Kp.<sub>7</sub> 160—205°. Unter 3—6 mm Druck bei 340—390° ergaben 15,4 g Ester 12,5 g krystallin. Destillat, das nach Waschen mit Chlf. 2,4 g Bernsteinsäureanhydrid zurückließ. Das eingeeugte Chlf.-Filtrat wurde mit CH<sub>3</sub>OH gefällt; 0,85 g Krystalle (aus A.), F. 129—130°, Zus. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, die Kryoskopie in Eg. weist auf ein doppeltes Mol.-Gew. hin, dennoch hält Vf. die Verb. für ein Isomeres des Bernsteinsäureäthylenesters. Das Filtrat wurde durch Erhitzen bis 360° von flüchtigen Bestandteilen befreit u. es blieb ein bei 110—122° schm. Prod., das wahrscheinlich das eben genannte Isomere in unreinem Zustand darstellt. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 57. 143—50. 1925. Moskau, Landw. Akad. Petrowsko-Rasumowskoje.) BIKERMAN.

**Richard Kuhn und Fritz Zumstein**, *Über die Konfiguration der Diaminobernsteinsäuren.* II. (Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms. III.) (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1429; C. 1925. II. 2204.) Die Zersetzlichkeit des d,l-Dichlorhydrates u. des d,l-Dibromhydrates der α,β-Diaminobernsteinsäure im Gegensatz zu der Beständigkeit der entsprechenden Salze der meso-Säure spricht dafür, daß das abweichende Verh. der Diaminosäuren bei der Salzbildung nicht durch spezif. Löslichkeitsunterschiede erklärt werden kann, u. daß die Ursache der Erscheinung in einer verschiedenen Basizität der NH<sub>2</sub>-Gruppen zu suchen ist. — Vf. nehmen an, daß die Salzbildung an der zweiten NH<sub>2</sub>-Gruppe um so schwieriger vor sich geht, je näher die bereits geladene -NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Gruppe ist. Diese wird ja auf H<sup>+</sup>-Ionen, die sich in ihrer Umgebung befinden, eine elektrostatische Abstoßung ausüben. Daraus folgt, daß die NH<sub>2</sub>-Gruppen der meso-Säure (I), die leicht ein Dichlorhydrat bildet, weiter voneinander entfernt sind als die NH<sub>2</sub>-Gruppen der d,l-Säure (II); für die verschiedene Basizität wird auch der Umstand von Bedeutung sein, daß die NH<sub>2</sub>-Gruppen von I durch die Kraftfelder anderer Atome getrennt sind, im Gegensatz zu II; I u. II lassen sich dahin deuten, daß die Abstoßung der COOH-Gruppen für die Konfiguration der Moleküle von größerer Bedeutung ist als die Abstoßung der NH<sub>2</sub>-Gruppen. — Die Grundannahme dieser Konfigurationsbetrachtung, daß die Basizität der zweiten NH<sub>2</sub>-Gruppe um so schwächer ist, je näher die erste NH<sub>2</sub>-Gruppe sitzt, hat sich durch Best. der Dissoziationskonstanten anderer Diamine (vgl. nachst. Ref.) bestätigt. Für



die Formeln I u. II spricht ferner das Ergebnis von Umlagerungsverss.; I konnte nicht in II, diese aber in I umgelagert werden.



Versuche. *d,l*-Diaminobernsteinsäuredichlorhydrat,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , aus der *d,l*-Säure in 4 Teilen konz. HCl u. Einleiten von HCl; Prismen, Zers.  $180^\circ$ ; ll. in k. W. — *meso*-Diaminobernsteinsäuredibromhydrat,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr}$ , B. mit konz. HBr u. Einleiten von HBr bei  $0^\circ$ ; Prismen, F. ca.  $204^\circ$  (Zers.); mit W. Zerfall in Diaminobernsteinsäure u. HBr. — *meso*-Diaminobernsteinsäuresulfat,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , aus der *meso*-Säure in 3 Teilen h.  $40\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Tafelchen, Zers.  $203^\circ$  (unkorr.). — *d,l*-Diaminobernsteinsäuremonobromhydrat,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HBr}$ , aus der *d,l*-Säure in bei  $0^\circ$  gesätt. HBr + A.; Prismen; Zers.  $205^\circ$ ; ll. in W. — *d,l*-Diaminobernsteinsäuredibromhydrat,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr}$ , Prismen, Zers. ca.  $180^\circ$ , nach 2-monatigem Aufbewahren ca.  $190^\circ$ . — *meso*-Diaminobernsteinsäure gibt mit  $38\%$ ig. HCl im Rohr bei  $140^\circ$  braune Zers.-Prodd. von kollidinähnlichem Geruch, bei  $180^\circ$  weitgehende Zers. — *d,l*-Diaminobernsteinsäure gibt in  $15\%$ ig. sd. HCl *meso*-Diaminobernsteinsäuredichlorhydrat, F.  $186^\circ$ . *d,l*-Dibenzoyl- u. *l*-Dibenzoyldiaminobernsteinsäure gibt ebenso *meso*-Dichlorhydrat. — *meso*- bzw. *d,l*-Diaminobernsteinsäure geben in 1-n. NaOH +  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in A.-freiem Ä. die *meso*- u. die *d,l*-*N,N'*-Di- $\beta$ -naphthalinsulfodiaminobernsteinsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$ ; aus 2 Teilen W. + 1 Teil A. gibt die *meso*-Verb. spindelförmige Krystalle, F.  $234^\circ$  (unkorr.), die *d,l*-Verb. Tafelchen, F.  $200^\circ$  (unkorr.). — *meso*- bzw. *d,l*-Diaminobernsteinsäure geben in 1-n. NaOH mit Phenyl-*i*-cyanat die Ureidosäuren, die durch sd.  $25\%$ ig. HCl in die doppelten Hydantoine III oder in Verbb. der Konst. IV übergeführt werden. Das Deriv. der *meso*-Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  gibt rechtwinklige Rauten, swl. in den üblichen Lösungsm., das der *d,l*-Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  Tafelchen, aus sd. Eg. — Das Zwischenprod. *N,N'*-Diphenylureido-*d,l*- $\alpha,\beta$ -diaminobernsteinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$ , bildet aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Eg. farblose Nadeln, F.  $200^\circ$  (unkorr.); ll. in verd. NaOH; durch Kochen mit  $25\%$ ig. HCl entsteht das *d,l*-Hydantoin. — *meso*-Diaminobernsteinsäure gibt in konz. HCl u. W. mit Cl u. NO *meso*-Dichlorbernsteinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ ; Prismen, aus Ä., F.  $215^\circ$  (unkorr.). — *d,l*-Diaminobernsteinsäure gibt ebenso mit Nitrosylchlorid *d,l*-Dichlorbernsteinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ , F.  $175^\circ$ . — Mit Nitrosylbromid entstehen ebenso *meso*-Dibrombernsteinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$ , aus Ä. u. h. W., F.  $241^\circ$  (unkorr.) u. *d,l*-Dibrombernsteinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$ , aus Ä., F.  $107^\circ$  (unkorr.). — Dasselbe Ergebnis wie mit NOBr u. NOCl erhält man durch Eintragen von  $\text{AgNO}_2$  in die stark HBr- bzw. HCl-saure Lsg. der Diaminobernsteinsäuren. — Dasselbe Verf., Zusatz von  $\text{AgNO}_2$  zur stark salzsauren Lsg. u. Turbinieren bei  $0^\circ$ , bei dem sich das  $\text{AgNO}_2$  durch  $\text{NaNO}_2$  ersetzen läßt, dürfte auch zur Umwandlung von opt.-akt. Aminosäuren in opt.-akt. Halogenfettsäuren sehr geeignet sein; *l*-Asparaginsäure gibt so opt. reine (—) Chlorbernsteinsäure, F.  $176^\circ$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21,6^\circ$  (in W.). — *d,l*-Diaminobernsteinsäure gibt in  $10\%$ ig. HCl + W. mit  $\text{NaNO}_2$  ausschließlich Traubensäure. — In allen untersuchten Fällen erfolgt der Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppen durch -OH, -Cl u. -Br entweder ohne Konfigurationswechsel, oder es findet gleichzeitig an beiden Asymmetriezentren Waldensche Umkehrung statt. — Umsetzungen der beiden Diaminobernsteinsäuren mit nur 1 Mol. Nitrit bzw. NOCl, um durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Halogenaminobernsteinsäuren zu den N-haltigen Analoga der cis- u. trans-Glycidicarbonensäure zu gelangen, führten nio zu Oxyasparaginsäure bzw. Chloraminobernsteinsäure: 50% der angewandten Diaminobernsteinsäure blieben unverändert, 50% wurden zu Weinsäure bzw. Dichlorbernsteinsäure umgesetzt. Die Angabe von NEUBERG u. SILBERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 154; C. 1905. I. 1089), daß bei der Einw. von  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  auf *meso*-Diaminobernsteinsäure in schwefelsaurer Lsg. Oxyasparaginsäure



entsteht, wurde nicht bestätigt. — (—)-Dibenzoyldiaminobernsteinsäure gibt mit sd. 15%ig. HCl das Chlorhydrat der akt. (—)-Diaminobernsteinsäure neben meso-Säure, von der sich die opt.-akt. Diaminobernsteinsäure auf Grund ihrer größeren Löslichkeit in k. verd. HCl trennen läßt. Die akt. Saure  $C_6H_8O_4N_2$  bildet Nadeln;  $[\alpha]_D^{20} = -18,9^{\circ}$  (in 10%ig. HCl, auf freie Diaminosäure berechnet);  $[\alpha]_D^{20} = -10,1^{\circ}$  (in 0,3-n. KOH, auf freie Diaminosäure berechnet). — Die (—)-Diaminobernsteinsäure gibt mit NOBr die opt. akt. Dibrombernsteinsäure,  $[\alpha]_D^{20} = +42,7^{\circ}$  (in Essig-ester). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 479—88.) BUSCH.

**Richard Kuhn und Fritz Zumstein**, *Über die Dissoziationskonstanten aromatischer Diamine und über den räumlichen Bau des Benzidins*. (Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. II.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1432; C. 1925. II. 2207.) Vff. entwickeln ein Verf. zur Berechnung der 1. u. 2. Dissoziationskonstanten von Diaminen, dessen Anwendbarkeit am Beispiel des *o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamins geprüft wird. Die gefundenen Dissoziationskonstanten werden unter dem Gesichtspunkt der Theorie von BJERRUM (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 220; C. 1923. III. 1589) erörtert, u. es wird eine Nutzenanwendung der gemachten Erfahrungen auf das Problem des Benzidins versucht. — Die Meßmethode beruht auf der elektrometr. Best. der Wasserstoffionenaktivität in annähernd äquimolaren Mischungen von freier Base u. Monochlorhydrat, woraus die 1. Dissoziationskonstante  $K_1$  abgeleitet wird, u. in annähernd äquimolaren Mischungen von Mono- u. Dichlorhydrat, woraus die 2. Dissoziationskonstante  $K_2$  folgt. Die Salzbildung betrachten Vff. als zustandekommend durch Anlagerung eines  $H^+$ -Ions an die  $NH_2$ -Gruppe. — Die Messungen wurden teils in W. (DE. 81), teils in 50%ig.  $CH_3OH$  ausgeführt, u. zwar in Gemischen gleicher Volumteile  $CH_3OH$  u. W., so daß der  $CH_3 \cdot OH$ -Gehalt etwa 44,5 Gew.-% beträgt; für die Mischung ergibt sich DE. 61. — Für die 1. u. 2. Dissoziationskonstante eines Diamins werden folgende Formeln abgeleitet:

$$\text{in W.} \dots \dots \dots -\log K_1 = -\log a_{H^+} - \log \frac{[Bz]}{[Bz \cdot HCl]} - 0,32 \sqrt[3]{c_{Ion}}$$

$$\text{in 50\%ig. } CH_3OH \dots \dots -\log K_1 = -\log a_{H^+} - \log \frac{[Bz]}{[Bz \cdot HCl]} - 0,43 \sqrt[3]{c_{Ion}}$$

$$\text{in W.} \dots \dots \dots -\log K_1 = -\log a_{H^+} - \log \frac{b + [H^+]}{c - [H^+]} - 0,96 \sqrt[3]{c_{Ion}}$$

$$\text{in 50\%ig. } CH_3OH \dots \dots -\log K_2 = -\log a_{H^+} - \log \frac{b + [H^+]}{c - [H^+]} - 1,28 \sqrt[3]{c_{Ion}}$$

Hierin bedeuten  $a_{H^+}$  = die potentiometr. gemessene Aktivität der Wasserstoffionen,  $[Bz]$  = die Konz. des ungeladenen Benzidins,  $c_{Ion}$  = die Ionenkonz. der Lsg.,  $b$  = die aus der Einwage berechnete molare Konz. an Monochlorhydrat,  $c$  = die Molarität des Dichlorhydrats in den aus den beiden Chlorhydraten dargestellten Puffergemischen.

Versuche: *o*-Phenylendiamin, aus W., F. 103° (unkorr.). —  $C_6H_8N_2$ , HCl, aus 15 Teilen  $CH_3OH$  + ber. 20%ig. HCl + Ä., Prismen. —  $C_6H_8N_2$ , 2HCl, aus h. W. + überschüssiger konz. HCl, schwach rosastichige Krystalle. — *m*-Phenylendiamin,  $Kp_{15}$  157°; F. 65° (unkorr.). — *p*-Phenylendiamin, aus W., F. 141° (unkorr.). —  $C_6H_8N_2$ , HCl, Prismen. —  $C_6H_8N_2$ , 2HCl. — Während der Messungen blieben die Gemische aus Mono- u. Dichlorhydrat farblos, während die Gemische aus freier Base + Monochlorhydrat schwach violette Farbe annahmen. — Benzidin, aus A., F. 127 bis 128° (unkorr.). —  $C_{12}H_{12}N_2$ , HCl, aus 12 Teilen w.  $CH_3OH$  + berechneter 20%ig. HCl, Prismen, aus W. —  $C_{12}H_{12}N_2$ , 2HCl, aus h. 90%ig. A. + 2 Teilen absol. A., Plättchen. — Einzelheiten der Meßmethode sind aus dem Original zu ersehen; es wurden folgende 1. Dissoziationskonstanten  $p_1 = -\log K_1$  (mit 1. bezeichnet) u.

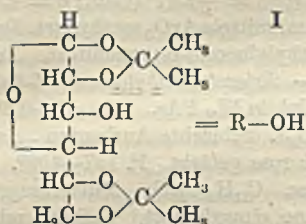
2. Dissoziationskonstanten  $p_2 = -\log K_2$  (mit 2. bezeichnet) gefunden: o-Phenylendiamin 1. in W. 4,60; 1. in 50%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  4,57; 2. in 50%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  1,3. — m-Phenylendiamin 1. in W. 5,02; 2. in W. 2,65. — p-Phenylendiamin 1. in W. 6,23; 2. in W. 3,29. — Benzidin 1. in 50%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  4,89; 2. in 50%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  3,74. — Die Basizität der ersten Aminogruppe steigt beim Übergang von der o- zur m-Verb. etwa auf das 2,5-fache, beim Übergang von der m- zur p-Verb. annähernd auf das 16-fache; es ist die umgekehrte Reihenfolge, die hinsichtlich der Acidität der ersten  $\text{COOH}$ -Gruppe bei den Benzoldicarbonensäuren gefunden wurde. Die Benzoesäure ist erheblich schwächer als die Terephthalsäure in erster Stufe, das Anilin fügt sich zwischen die  $K_1$ -Werte von o- u. m-Phenylendiamin ein. — Die 2. Dissoziationskonstanten der Phenylendiamine nehmen in derselben Reihenfolge wie die 1. Dissoziationskonstanten zu, im Gegensatz zu den Dicarbonensäuren, bei denen dem größeren  $K_1$ -Wert der kleinere  $K_2$ -Wert entspricht. — Aus den Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren u. der Phenylendiamine wird der Abstand der ionogenen Gruppen bei denselben in Å.-E. berechnet u. mit den gefundenen in einer Tabelle zusammengestellt. — Wenn man die Abweichung zwischen Theorie u. Experiment ( $r_{\text{ber.}} - r_{\text{gef.}}$ , wobei  $r$  den Abstand der Ladungen in cm bedeutet) mit BJERRUM auf Elektronenverschiebungen in der Atomkette zurückführt, so folgt aus dem Vergleich der Dicarbonensäuren mit den Diaminen, daß die Wrkg. durch die Atomkette des Bzl. wesentlich von der Natur der Substituenten abhängt. Ferner folgt, daß bei den Diaminen die Wrkg. nach der p-Stellung stärker ist als nach der m-Stellung. — Aus den Dissoziationskonstanten des Benzidins in 50%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhält man für den Abstand der beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen  $r = 7,5$  Å.-E. Diese Messungen lassen sich mit der Benzidinformel von KAUFLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3253; C. 1907. II. 1072) nicht in Einklang bringen, stehen aber mit der klassischen Formel des Benzidins in keinerlei Widerspruch; trotzdem kann man die gefundenen Dissoziationskonstanten mit den von KAUFLE beschriebenen Ringschließungsrrk. vereinbaren, wenn man die Vorstellung eines starren Benzidin-Mol. aufgibt. Es könnte etwa im Krystallgitter der Kauflerschen Formel entsprechen, in Lsg. aber u. bei der Salzbildung könnten infolge der Abstoßung der geladenen  $\text{NH}_2$ -Gruppen die Bzl.-Kerne auseinander weichen. — Bezüglich der Zwischenbindung im *Diphenyl* wird die Ansicht von VORLÄNDER (S. 111) bestätigt. Die Zwischenbindung verhält sich, auch in Hinsicht auf die Dissoziationskonstanten wie ein Isolator u. ist von ganz anderer Art als die Bindungen innerhalb der beiden Bzl.-Kerne. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 488—98. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

**Y. Asahina** und **S. Nakayama**, *Über die Verseifung der höheren  $\beta$ -Ketonester der Fettreihe*. Auf Grund der Beobachtung von ASAHINA u. NAKANISHI (S. 135), daß der  $\beta,\alpha$ -Diketomyristinsäureester mit Lauge nur die Ketonspaltung erleidet, haben Vff. einige höhere  $\beta$ -Ketonester nach dieser Richtung untersucht. —  $\beta$ -Ketoundecylsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Pelargonsäurechlorid wird mit Na-Acetessigester kondensiert u. das Rohprod. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  behandelt. Gelbliches Öl, Kp.<sub>26</sub> 140—160°, D.<sup>20</sup> 0,907. Wird von  $\text{FeCl}_3$  rot gefärbt. *Cu-Salz*, F. 87°, l. in Bzl., Chlf. Gibt mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-octylpyrazolon-(5),  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ , F. 239° (Zers.), Blaufärbung mit  $\text{FeCl}_3$ . Der Ester wird von 0,5%ig. Lauge (70°, 30 Min.) in *Methyloctylketon* (Semicarbazon, F. 119—121°), *Pelargonsäure* u. *Essigsäure* gespalten. Die rohen sauren Spaltprodd. färben sich mit  $\text{FeCl}_3$  rot, enthalten also  $\beta$ -Ketoundecylsäure. —  $\beta$ -Ketomyristinsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus Laurinsäurechlorid. Kp.<sub>6</sub> 155—173°. Liefert mit 1%ig. Lauge (70°, 1 Stde.) hauptsächlich  $\beta$ -Keto-myristinsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$ , F. 39—40°, mit  $\text{FeCl}_3$  Rotfärbung; *Semicarbazon*, F. 253°. Bei längerer Dauer oder mit stärkerer Lauge erleidet der Ester Spaltung in *Methylundecylketon* (Semicarbazon, F. 118—119°) u. *Laurinsäure*. —  $\beta$ -Ketostearinsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{14} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus Palmitinsäurechlorid. Krystalle aus PAe., F. 104—105°. Mit  $\text{FeCl}_3$  Rotfärbung. Liefert mit 2%ig. alkoh. KOH (100°, 4 Stdn.)

nur  $\beta$ -Ketostearinsäure,  $C_{18}H_{34}O_3$ , F. 64—65°, die von  $FeCl_3$  nicht gefärbt wird; *Semicarbazon*, F. 295—300°. — Aus den Verss. folgt, daß der Widerstand der  $\beta$ -Keton-säuren gegen die Säurespaltung mit steigendem Mol.-Gew. zunimmt u. daß  $\beta$ -Keton-säuren, die mit  $FeCl_3$  keine roten Komplexsalze mehr liefern — dies gilt auch von der Diketomyristinsäure (l. c.) —, auch keine Säurespaltung mehr erleiden. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 526. 3—5.)

LINDENBAUM.

**James B. Allison und R. M. Hixon**, *Synthese und Eigenschaften der 3-Chlor-diacetonglucose*. 3-Chlordiacetonglucose (II), R-Cl, wurde durch Einw. von  $PCl_5$  auf



*Diacetonglucose* (I) in 25%ig. Ausbeute, ferner durch Chlorierung von III mit  $PCl_5$  in trockenem PAe. erhalten. Es ist ein farbloses Öl, das im Hochvakuum (0,05—0,005 mm) bei 127° siedet. Das Cl-Atom ist sehr fest gebunden, beim Kochen mit 6-n. NaOH-Lsg. wird die Verb. nicht verändert; mit konz. alkoh. Natron erfolgt aber Verseifung zu I. Durch diese Verseif-

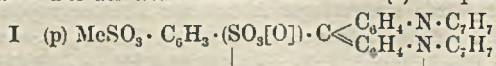
barkeit u. die 2 verschiedenen Darst.-Methoden ist die für II angenommene Konst. bewiesen. — *Bis-[diacetonglucose]-sulfid* (III), R-O-SO-OR, wurde durch Einw. von  $SOCl_2$  auf I, sowie auf das entsprechende Na-Salz bei 0° in quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist ein farbloses Öl u. wird von Hydrazin u. verd. Alkali-Lsg. zu I verseift. Laßt man  $SOCl_2$  bei 70—90° auf R-OH oder R-ONa einwirken, so entsteht neben III *Diacetonglucosediacetonglucosesulfonat*, R-O-SO<sub>2</sub>-R, das mit Hydrazin Hydrazindiacetonglucose, F. 98°, gibt. Die Beständigkeit dieses Sulfonats zeigt ebenso wie die Stabilität des Cl-Atoms in II den negativen Charakter des 3. C-Atoms in Diacetonglucose an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 406—10. Ames, Iowa State Coll.) WI.

**John Walter Hyde Oldham**, *Umwandlungen der Zuckersalpetersäureester*. 2,3,5-Trimethylglucosan in Chlf. gibt mit rauchender  $HNO_3$  2,3,5-Trimethylglucose-1,6-dinitrat, 1,6-Diacetyl-2,3,5-trimethylglucose dagegen einen Sirup. Trimethylglucose-dinitrat reduziert Fehlingsche Lsg. weder vor noch nach dem Kochen mit Säure. Die Nitrogruppe in 1 kann durch Methoxyl beim Kochen mit  $CH_3OH$  in Ggw. von  $BaCO_3$  ersetzt werden. Es resultiert *Trimethylmethylglucosid-6-mononitrat*. Nach der Hydrolyse entsteht dasselbe Trimethylmethylglucosid, das aus Trimethylglucosan erhalten wird. Einen endgültigen Beweis für die 6-Stellung der Nitrogruppe bildet der Übergang mit  $NaJ$  in dasselbe Trimethylmethylglucosidjodhydrin, das aus der Acetodibromglucose erhalten wurde. (Vgl. IRVINE u. OLDHAM, S. 2184.) — Die Einw. von rauchender  $HNO_3$  auf Triacetylglucosan ergab einen gelben Sirup mit hohem N-Gehalt u. ein *Triacetylglucose-1,6-dinitrat*, das ebenfalls Fehlingsche Lsg. weder vor noch nach dem Kochen reduzierte. Durch Kochen mit Eg. u. Na-Acetat entstand *Tetraacetylglucose-6-mononitrat*, daraus durch Hydrolyse *Tetraacetylglucose*, ein Isomeres des von FISCHER beschriebenen Prod., in dem die Hydroxylgruppe in 6 nicht substituiert ist. Mit  $CH_3OH$  entsteht *Triacetylmethylglucosid-6-mononitrat* u. daraus *Triacetylmethylglucosid* u. *Triacetylmethylglucosid-6-jodhydrin*. *Methylglucosid-6-mononitrat* ist stets durch Acetamid verunreinigt. Triacetylmethylglucosid-6-jodhydrin ergab mit Dimethylamin eine geringe Ausbeute an *Methylglucosid-6-jodhydrin*. Bei der Darst. von Triacetylmethylglucosid-6-mononitrat wurde ein geringer Abbau zur Pentosegruppe beobachtet.

Versuch. 2,3,5-Trimethylglucose-1,6-dinitrat,  $C_9H_{16}O_{10}N_2$ ; aus abs. A. Nadeln. F. 86°. Unl. in W. u. PAe., sonst l.  $[\alpha]_D = +149,3^\circ$  (Chlf.;  $c = 2,3193$ ). — *Trimethylmethylglucosid-6-mononitrat*,  $C_{10}H_{19}O_8N$ . Aus PAe. F. 53—54°.  $n_D = 1,4565$ . Unl. in W., sonst l.  $[\alpha]_D = -5,2^\circ$  (Chlf.;  $c = 2,0653$ ). Liefert durch Kochen mit Fe-Staub in Eg. in 50%ig. Lsg. Trimethylmethylglucosid. — *Triacetylglucose-1,6-dinitrat*,  $C_{12}H_{18}$ .

$O_{13}N_2$ . Triacetylglucosan in einer Mischung von 30% Chlf. u. 70%  $HNO_3$  (D. 1,54) gel., dazu festes  $N_2O_5$ . 110 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. Aus h. absol. A. F. 132—133°. Unl. in W., PAc., k. A.  $[\alpha]_D = +144,2^{\circ}$ . (Gemisch von 70% rauchender  $HNO_3$  u. 30% Chlf.;  $c = 5,0$ ). — *Tetraacetylglucose-6-mononitrat*,  $C_{14}H_{19}O_{12}N$ . Aus absol. A. F. 142—143°. Reduziert Fehlingsche Lsg. beim Kochen.  $[\alpha]_D = +23,2^{\circ}$  (Eg.;  $c = 2,494$ ). — *Tetraacetylglucose*,  $C_{14}O_{16}H_{20}$ . Aus Ä. Nadeln. F. 126,5—127,5°.  $[\alpha]_D = +9,8^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 0,816$ ). — *Triacetylmethylglucosid-6-mononitrat*,  $C_{13}H_{19}O_{11}N$ . Roter Rückstand aus absol. A. F. 133,5—134,5°.  $[\alpha]_D = -14,3^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 5,964$ ). — *Triacetylmethylglucosid*,  $C_{13}H_{20}O_9$ . Aus Ä. F. 134—134,5°.  $[\alpha]_D = -19,1^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,514$ ). — *Methylglucosid-6-mononitrat*,  $C_7H_{13}O_8N$ . Sirup. 2-mal mittels  $AgO_2$  methyliert. Das Prod. krystallisierte beim Animpfen mit Trimethylmethylglucosid-6-mononitrat. Aus PAc. umkrystallisiert zeigte es den F. dieses Prod. — *Triacetylmethylglucosid-6-jodhydrin*,  $C_{13}H_{19}O_8J$ . Aus wss. A. Nadeln F. 111—112,5°. Unl. in W., PAc.,  $[\alpha]_D = +0,9^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 3,027$ ). — *Methylglucosid-6-jodhydrin*,  $C_7H_{13}O_8J$ . Schlechte Ausbeuten. Aus Chlf. Essigester farblose Krystalle; gewöhnlich schwach rosa gefärbt. F. 157—158°.  $[\alpha]_D = -16,1^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,677$ ). — *Acetonitropentose*,  $C_{11}H_{15}O_{10}N$ . Mutterlaugen vom Triacetylmethylglucosid-6-mononitrat zur Trockne eingedampft,  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Acetanhydrid u. Na-Acetat gekocht. Aus absol. A. F. 168—169°.  $[\alpha]_D = +92,0^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,214$ ). (Journ. Chem. Soc. London 127. 2840—45. 1925. St. Andrews, Univ.) BER.

**Edmund Knecht und Eva Hibbert**, *Das Verhalten der Glucose und verschiedener anderer Kohlehydrate gegen Farbstoffe und Ferricyankalium in alkalischer Lösung*. (Vgl. Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 94; C. 1925. II. 1103.) Die vorliegenden Verss. wurden hauptsächlich mit dem *K-Salz der Indigotetrasulfonsäure* ausgeführt. Die reduzierte Indigoemenge entsprach einer O-Aufnahme von 3 Atomen auf 1 Mol. Glucose, 4 Atomen O auf 1 Mol. Lävulose u.  $3\frac{1}{2}$  Atomen O auf 1 Mol. Invertzucker. Galaktose u. Glucosaminchlorhydrat zeigten dasselbe Verh. wie Glucose. Maltose wurde augenscheinlich hydrolysiert, da das Mol. eine 6 Atomen O entsprechende Menge Indigo reduzierte. Mit *Thioindigosulfonsäure* wurden ähnliche Resultate erzielt. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3821; C. 1907. II. 1709.) — *Ferricyankalium* kann bei der Titration von Glucose, Lävulose u. Glucosamin Indigo ersetzen. Die Rk. geht hier außerordentlich schnell (15 Sek.) vor sich. Das entstandene Ferrocyanid wurde nach Zugabe von  $H_2SO_4$  mit  $KMnO_4$  titrimetr. bestimmt, der Überschuß an Ferricyanid mit  $TiCl_3$  in Ggw. von Spuren von  $FeCl_3$  zurücktitriert. In allen 3 Fällen wurden übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Vff. nehmen an, daß bei der Oxydation der Glucose u. Galaktose Hexantetraoxydicarbonsäuren entstehen, bei der Lävulose gleiche Mengen einer Mono- u. einer Dicarbonsäure gebildet werden. Eine Identifizierung der Oxydationsprodd. gelang jedoch trotz wiederholter Verss. nicht. Die bei der Oxydation der Glucose u. Lävulose mit Ferricyankalium entstandenen Dicarbonsäuren konnten durch Titration mit Phenolphthalein als Indicator nachgewiesen werden. — Bekanntlich kommen bei der Red. von Fehlingscher Lsg. durch Glucose weniger als  $2\frac{1}{2}$  Atome O auf 1 Mol. Glucose. Wird dagegen  $CuCO_3$ -Lsg. in einer Lsg. von  $Na_2CO_3 + NaHCO_3$  angewandt (vgl. SOLDANI, Gazz. chim. ital. 6. 322 [1876]), so ist die Oxydationswrkg. doppelt so stark. Verss., durch Zusatz von alkal. Carbonat bei der Titration der Glucose mit Indigo die Oxydationswrkg. zu steigern, lieferten jedoch keine von den früheren abweichende Resultate. Bei dieser Titration müssen die einzelnen Prodd. in bestimmter Reihenfolge zur Glucose zugegeben werden. — Bei der Titration mit *Kitonblau* (I) entsprachen 1 Mol. Glucose

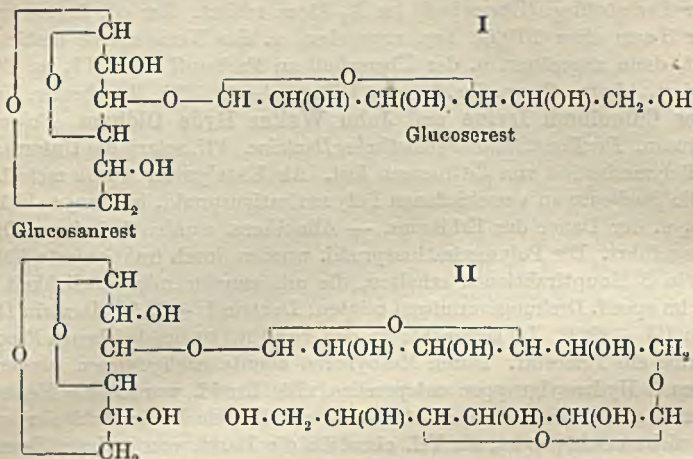


u. 1 Mol. Lävulose einer O-Aufnahme von genau 2 Atomen. Dieses würde der B. von Glucuronsäure aus der Glucose u. Oxyglucuronsäure aus Lävulose entsprechen. Bei nachfolgender Titration mit Indigo wurden von der Glucose u. Lävulose noch je ein

weiteres O-Atom aufgenommen. — Bei *Rosindulin 2 B* als Oxydationsmittel entsprach die O-Aufnahme 1 Atom auf 1 Mol. Glucose. Bei einer folgenden Methylenblautitration wurde eine weitere Oxydation nicht beobachtet. Vff. nehmen hierbei eine quantitative B. von *Gluconsäure* an. — Die Ausführung der Titrationen war in allen Fällen dieselbe. Eine gewogene Zuckermenge, am besten 0,01—0,05 g, wurde mit einer bestimmten Menge der Farbstofflg. (Überschuß) im  $N_2$ -Atom erhitzt. Zur sd. Lsg. wurde KOH 0,5 g oder 5 ccm einer 10%ig. Lsg. zugegeben, u. das Kochen eine bestimmte Zeit fortgesetzt, dann angesäuert u. der Überschuß an Farbstoff mit  $TiCl_3$  im  $CO_2$ -Strom zurücktitriert. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2854—60. 1925. Manchester, Univ.) Bf.

**James Colquhoun Irvine** und **John Walter Hyde Oldham**, *Polymerisation von  $\beta$ -Glucosan. Die Konstitution synthetischer Dextrine*. Vff. setzen die Unterss. PICTETS über die Polymerisation von  $\beta$ -Glucosan fort. Als Katalysator wurde metall. Zn verwendet. Die Ausbeute an verschiedenen Polymerisationsprodd. ist ferner abhängig von der Temp. u. der Dauer des Erhitzens. — Alle Verss. wurden bei einem Druck von 15 mm ausgeführt. Die Polymerisationsprodd. wurden durch fraktionierte Fällung aus wss. Lsg. in 3 Hauptfraktionen erhalten, die mit zunehmender Löslichkeit folgende Abnahme im spezif. Drehungsvermögen zeigten: Dextrin I +83,9°, Dextrin II +60,7° u. Dextrin III +29,9°. Im Gegensatz zu den von PICTET beschriebenen Prodd. gaben alle Dextrine ein Triacetat. Durch Methylieren konnte nachgewiesen werden, daß je 6 C-Atomen 3 Hydroxylgruppen entsprechen. Die Prodd. wurden als *Heptaglucozan*, *Tetraglucozan* u. *Triglucozan* charakterisiert, womit jedoch die Zahl der möglichen Isomeren nicht erschöpft ist, da Vff. ebenfalls die Darst. von anderen Isomeren gelang. — Das von ihnen untersuchte Tetraglucozan ist, wie die charakterist. Daten zeigen, verschieden von dem von PICTET u. späterhin von PRINGSHEIM untersuchten Prod. — Die Annahme, daß die Hydroxylgruppen gleichmäßig an den  $C_6$ -Komplexen eines Polysaccharids verteilt sind, bedarf in jedem Fall einer besonderen Unters., da Vff. zeigen konnten, daß bei der Methylierung u. folgenden Hydrolyse des  $\beta$ -Glucosans eine 2,3,5-Trimethylglucose entsteht, während von einem polymerisierten Glucosan Di-, Tri-, u. Tetramethylglucose erhalten wurde (vgl. Journ. Soc. Chem. London 119. 1744; C. 1922. I. 678). — Bei vorliegender Unters. schließen Vff. aus der Identität der physikal. Konstanten der Gemische, daß Hepta-, Tetra- u. Tri-(trimethylglucosan) dieselben Di-, Tri- u. Tetramethylglucosen geben. Die hierbei isolierte Tetramethylglucose ist ein unmittelbares Spaltprod. der methylierten Dextrine. — Die bei der Methylierung des vollständig polymerisierten Prod. erhaltenen Isomeren wurden durch Vakuumdest. voneinander getrennt. Die erste Fraktion bestand aus Trimethylglucosan, die zweite, ein viscoser Sirup, aus Di-(trimethylglucosan). Der zurückbleibende Sirup, nicht flüchtig bei 200°/0,4 mm, erstarrte beim Erkalten durchsichtig rot glasig. Dieses Prod. enthielt alle höheren Polymeren u. wurde als Poly-(trimethylglucosan) bezeichnet. Di-(trimethylglucosan) ergab Dimethylmethylglucosid u. Tetramethylmethylglucosid u. daraus 2,3,5,6-Tetramethylglucose u. eine Dimethylglucose. Poly-(trimethylglucosan) ergab 2,3,5,6-Tetramethylmethylglucosid, 2,3,5-Trimethylmethylglucosid, Dimethylmethylglucosid u. wenig Monomethylmethylglucosid, infolge unvollständiger Methylierung. — **Der Polymerisationsmechanismus**. Da 2,3,5,6-Tetramethylglucose u. eine Dimethylglucose aus allen Polyglucosanen erhalten werden, so folgt daraus, daß zuerst eine Umwandlung von Glucosan in Glucose stattfindet, worauf 1 Mol. derselben sich mit 1 Mol. Glucosan kondensiert usf. Obwohl die Konst. der entstandenen Dimethylglucose noch nicht feststeht, nehmen Vff. die der 2,5-Dimethylglucose als die wahrscheinlichere an. Für Diglucozan käme dann Formel I in Betracht. Da bei allen höheren Polymeren daneben noch 2,3,5-Trimethylglucose entsteht, so kann Triglucozan nur die Konst. II besitzen. — Die beiden isomeren Formen des Tetraglucozans können dadurch erklärt werden, daß die Polymerisation in dem einen Fall stattfindet, indem das gebildete Diglucozan sich mit einem weiteren Molekül Glucosan zum Tri-

glucosan u. dieses in gleicher Weise zum Tetraglucosan kondensiert, während im zweiten Fall 2 Moll. der Di-Verb. sich zu einer Tetra-Verb. vereinigen können. — Die Strukturähnlichkeit des Triglucosans u. der Maltose erlaubt die Bezeichnung *Glucosanmaltosid* für Triglucosan. — An verschiedenen Beispielen suchen Vff. die Anwendbarkeit der Methylierung bei Strukturauflösungen der Kohlehydrate nachzuweisen.



Versuche. Polymerisation des  $\beta$ -Glucosans. 7 g Glucosan + 0,1 g Zn-Staub im Vakuumkolben, in dem die Luft vollständig durch trockenes  $H_2$  verdrängt ist, auf  $250^\circ$  erhitzt. Beim Schmelzen des Glucosans Leitung zur Wasserstrahlpumpe geschlossen, da sich sonst das Prod. unverändert verflüchtigt. Durch wechselweises Öffnen u. Schließen der Leitung wurde eine vollständige Polymerisation ohne Zers. erreicht. Rückstand mit sehr wenig h. W. ausgezogen u. mit A. versetzt. Dunkler Nd. Nach Entfärben absol. A. zum Filtrat. *Dextrin I*. Feines Pulver. Aus zuviel W. dagegen klebriger Nd. Mutterlauge eingeengt u. mit A. nacheinander *Dextrin II* u. *Dextrin III* gefällt. — *Dextrin I*, Heptaglucosan,  $(C_6H_{10}O_5)_7$ . Hygroskop. Pulver. Unl. in organ. Lösungsm. außer in  $CH_3COOH$ . Reduziert nicht.  $[\alpha]_D = +83,9^\circ$  (W.; c = 2,08). Daraus Triacetat  $C_{12}H_{16}O_8$ . Aus h. absol. A. Pulver. F.  $142^\circ$ . Unl. in W., k. absol. A., Ä., sonst ll.  $[\alpha]_D = +85,1^\circ$ . (50%ig. A.; c = 2,2315.) Durch Erhitzen des Dextrins in mit HCl gesätt.  $CH_3OH$  entsteht Methylglucosid. — *Dextrin II*, Tetraglucosan. Hygroskop. Pulver.  $[\alpha]_D = +60,7^\circ$  (W.). Gibt dasselbe Triacetat wie Dextrin I. — *Dextrin III*, Triglucosan.  $[\alpha]_D = 29,9^\circ$  (W.); stimmt im sonstigen Verh. mit Dextrin II überein. — Bei der Methylierung von Dextrin I in  $CH_3OH$  wurde die Einw. von  $Ag_2O$  u.  $CH_3J$  unterbrochen, wenn zwei Alkylgruppen in jeden  $C_6$ -Komplex eingeführt sind. Das entstandene glasige Prod.  $C_6H_{14}O_5$  ist leicht zu pulvern.  $[\alpha]_D = 76,0^\circ$  (Chlf.; c = 0,6035). Mit Methylsulfat methyliert resultiert ein Prod. von  $[\alpha]_D = 89,4^\circ$  (Chlf.; c = 2,745); durchweg ll. — Dextrin II u. Methylsulfat gibt einen Sirup.  $[\alpha]_D = +66,6^\circ$  (Chlf.; c = 3,3335). Nach 9 Methylierungen noch unvollständig. — Dextrin III 11-mal mit Methylsulfat methyliert, trotzdem unvollständig.  $[\alpha]_D = +53,5^\circ$  (Chlf.; c = 2,1035). Bei 180 bis  $200^\circ/0,5$  mm Depolymerisation. — Die indirekte Isolierung von Polyglucosanen in Form methylierter Deriv. ergab durch Dest. Fraktion I. Kp.<sub>0,2</sub>  $135^\circ$ . 17% Trimethylglucosan,  $C_6H_{16}O_5$ . Krystallisiert. Fraktion II 23,6% Di-(trimethylglucosan),  $(C_6H_{16}O_5)_2$ . Kp.<sub>0,2</sub>  $205-210^\circ$ . Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = +46,5^\circ$  (Chlf.; c = 1,9515). Rückstand 57,8% Poly-(trimethylglucosan). Glasig.  $[\alpha]_D = +63,3^\circ$  (Chlf.; c = 1,850). (Journ. Chem. Soc. London 127. 2903—22. 1925. St. Andrews, Univ.) BEREND.

**P. Karrer** und **Th. Lieser**, *Polysaccharide*. XXXIV. Beitrag zur Kenntnis der *Hydro- und Oxycellulose*. (XXXIII. vgl. S. 2194.) Vff. verweisen auf die Angaben verschiedener Forscher über die Nichteinheitlichkeit der Hydrocellulose u. Oxycellulose. Die nach dem Knoevenagel-Hess'schen Verf. gewonnene Hydrocellulose steht der eigentlichen Cellulose näher als die meisten Hydrocellulosen. — Vff. haben eine vollkommen alkalilösliche *Hydrocellulose* dargestellt, deren Schwalbesche Kupferzahl unter 3 liegt. Ihr Reduktionsvermögen kommt damit nahe an das bei manchen nativen Cellulosen beobachtete heran. Nach viermaligem Methylieren dieses Prod. betrug der Methoxylgehalt 42,5% (gegen 45,5% für ein vollständig methyliertes Prod.) Durch Erhöhung der Alkalikonz. u. der Temp. konnte eine Steigerung dieses Wertes nicht erzielt werden. Es verhält sich also Hydrocellulose mit niedriger Kupferzahl beim Methylieren wie native Gerüstcellulose u. Reservecellulose (Lichenin). Sie ist ebenso in k. W. klar l., u. fällt beim Kochen wieder aus. — Die Acetolyse der Hydrocellulose ist langsamer als die der Baumwolle bei gewöhnlicher Temp., bei 120° (Dauer 1,5 Min.) nahezu gleich. — Vff. nehmen an, daß die Auflösung der Hydrocellulose in NaOH auf einer Peptisation oder B. von Additionsverb. mit den Alkalihydroxyden beruht. Durch Leitfähigkeitsbest. in 2-n. NaOH war ein Beweis hierfür nicht zu erbringen. Die Leitfähigkeit der Lauge erfährt durch Auflösen von Hydrocellulose eine Verminderung. — Zum Unterschied gegen Oxycellulosen fehlt guten Hydrocellulosen der saure Charakter. (Vgl. SCHWALBE u. BECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 545; C. 1921. II. 881.) — Vff. bestätigen die Angaben SCHWALBES u. seiner Mitarbeiter über die Titration von Oxycellulosepräparaten. Die Acidität wird durch die Aciditätszahl ausgedrückt: das ist die Anzahl cem Normallauge, die von 1 g Substanz bei der Titration gebunden werden (Phenolphthalein). Die Isosaccharinbildung, die bei der Kalkkochung der Oxycellulose u. gewisser Hydrocellulosepräparate beobachtet wurde, tritt bei der nativen Cellulose nicht ein. Nach der Dialyse der Lsgg. von Oxycellulose in 10%ig. NaOH bis zur Alkalifreiheit zeigt sich gallertartiges Ausflocken des größten Teiles der Cellulosepräparate in der Dialysierhülle.

Zur Reinigung der *Cellulosexanthogenate* wurden ihre Lsgg. dialysiert. Bei steter Bewegung der Viscoselsg. war sie nach ca. 8 Stdn. farblos u. alkalifrei. Die Analyse ergab, daß auf 2 Reste  $C_6H_{10}O_5$  je 2 S u. 2 oder etwas weniger Na treffen. Die Fl. reagiert gegen Phenolphthalein neutral. Die Lsgg. sind wenig haltbar, da die Hydrolyse des Xanthogenats durch die starke Verdünnung bei der Dialyse begünstigt wird. In den dialysierten Lsgg. ist unter dem Ultramikroskop Brownsche Bewegung zu beobachten. Im elektr. Überführungsvers. (220 Volt) zerfällt die Verb. in ihre Bestandteile. An der Anode scheidet sich S-freie Cellulose ab. Mit Metallsalzen geben die Xanthogenlsgg. die bekannten Schwermetallsalzfallungen von zum Teil anderer Färbung. Mit Dimethylsulfat entsteht der *Methylester der Cellulose-Xanthogensäure*; er ist sehr unbeständig. Verss. mit dem Xanthogenat der Reservecellulose fielen analog aus. Nach OTT (S. 1966) stimmen die krystallinen Anteile von Reservecellulose (Lichenin) u. umgefällter Gerüstcellulose (Hydro- u. Hydratecellulose) chem. überein. (Vgl. KARRER, JOOS u. STAUB, Helv. chim. Acta 6. 800; C. 1923. III. 1454.)

**Versuche.** Darst. von *Hydrocellulose* mit  $H_3PO_4$ . Gut zerzupfte Watte in 84%ig.  $H_3PO_4$  während mehrerer Stdn. unter gründlichem Durchrühren bei Zimmertemp. stehen gelassen. Darauf  $\frac{1}{2}$  Stde. im W.-Bad auf 35° erwärmt, allmähliche Lsg. Durch Einrühren von Eisstückchen wurde die Cellulose langsam zur Ausfällung gebracht. Nach dem Absaugen mehrere Stdn. mit W. gewaschen. In diesem Zustand in 8%ig. NaOH spielend l., nach dem Trocknen weniger leicht u. nicht vollständig. Zur Trocknung wurde die Phosphorsäure-Hydrocellulose längere Zeit in A., danach in Ä. gelegt; dieser schließlich im Vakuumexsiccator verdampft. Kupferzahl 2,9. — Methylierung der Phosphorsäure-Hydrocellulose. In 20%ig. NaOH unter Rühren gel., dann Dimethylsulfat unter Turbinieren eingetropf., Temp.

unter 25°. Noch NaOH u. Dimethylsulfat zugegeben, bis Lsg. gerade neutral. Zum Sieden erhitzt, ausgefallene Methylcellulose nach Absaugen mit sd. W. gewaschen. Noch 2-mal in gleicher Weise methyliert. Beim 3. Mal Rk.-Gemisch stets schwach alkal. gehalten. Rk.-Dauer 2 Stdn., Temp. um 0°. — Fermentativer Abbau der Phosphorsäure-Hydrocellulose: 0,1 g trockene Phosphorsäure-Hydrocellulose, 1 cem Phosphatpuffer ( $p_H = 5,28$ ) u. 4 cem Schneckenenzym 18 Tage im Brutschrank aufbewahrt. Nach der Filtration im Filtrat 99,6 mg Glucose, also 89,6% Spaltung. — Best. der Aciditätszahl alkalil. Cellulose: Oxycellulose in 2-n. NaOH gel., + W., mit n. HCl (Phenolphthalein) zurücktitriert. Differenz in cem, dividiert durch Einwage = Aciditätszahl. — In einer Tabelle geben Vff. einige Verss. zum Nachweis der Inhomogenität der Oxycellulose wieder. — Red. von Hydro- u. Oxycellulose. Hydrocellulose besitzt nach der Red. mit Na-Amalgam gegen Fehlingsche Lsg. kein Reduktionsvermögen, ist aber vollkommen alkalilöslich; Oxycellulose, in gleicher Weise behandelt, reduziert Fehlingsche Lsg. spurenweise. Ebenfalls vollkommen alkalilöslich. — Dialyse der Viscose. Vol. der Viscoselsg. während der Dialyse (8 Stdn.) ca. auf das Vierfache vermehrt. Ausdialysierte Viscoselsg. klare oder sehr schwach getrübe, schwer bewegliche Fl. Verss., das Cellulosexanthogenat aus der dialysierten Lsg. durch Konz. derselben im Vakuum u. Ausfällen der Präparate mit A. zu isolieren, führten zu Zersetzungsprodd. — Methylester des Cellulosexanthogensäure. Gallerte, Atomverhältnis S:CH<sub>3</sub> = 0,21:0,12, ungefähr wie es ein Xanthogensäure-Methylester R-CSSCH<sub>3</sub> verlangt. Ll. in 10%ig. NaOH, unl. in organ. Lösungsmm. Langsam zersetzlich. — *Licheninxanthogenat* wird in ähnlicher Weise wie das Cellulosexanthogenat hergestellt u. besitzt ähnliche Zus. wie letzteres. (Cellulosechemie 7. 1—6.) BEREND.

**R. O. Herzog**, *Röntgenspektrographischer Vergleich von Lichenin und Cellulose*. Während sich das Röntgendiagramm von Lichenin von demjenigen der nativen Cellulose deutlich unterscheidet (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 63; C. 1925. I. 1940), weist es zu dem Röntgendiagramm von umgefällter Hydratcellulose bedeutend größere Ähnlichkeit auf, ohne mit ihm ident. zu sein. Danach darf man annehmen, daß Lichenin u.  $\beta$ -Cellulose einander chem. sehr nahestehen u. daß deren kristallisierte Hauptmengen vielleicht nicht ganz einheitlich, in der Hauptsache aber ident. sind. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die umgefällte Cellulose die Vorstufe der nativen Cellulose darstellt, die sich aus ihr im Organismus bildet. Für die Amorphisierung der Cellulose u. des Lichenins beim Umfällen wird eine bestimmte Vorstellung entwickelt. Der wesentliche Unterschied bei beiden Diagrammen liegt in der Interferenz am nächsten dem Durchstoßpunkt, deren Glanzwinkel bei  $\beta$ -Cellulose zu 6° 4', bei Lichenin zu 5° 46' gemessen wurde. Die Photometrierung ergibt, daß es sich um eine Doppellinie handelt, die mit dem Auge nicht, wohl aber durch das Photometer aufgelöst wird; ihre Komponenten liegen bei beiden Präparaten innerhalb der Fehlergrenzen von 6—11 Min. an der gleichen Stelle, treten aber mit verschiedener Intensität auf, so daß der Schwerpunkt der Schwärzung beim Lichenin nach innen, bei der  $\beta$ -Cellulose nach außen gelegt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 119—24. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserchemie.) GUGGENHEIM.

**H. W. Gonell**, *Röntgenographische Studien an Chitin*. Das Chitin liefert bei der röntgenoskop. Unters. infolge seiner kristallograph. Struktur Debye-Scherrer-Ringdiagramme, wie von einer ungeordneten Krystallmasse. Isoliert man durch Behandeln mit Glycerin + 25%ig. HCl die einzelnen Schichten des Chitinpanzers voneinander, so erhält man ein schönes Faserdiagramm, ähnlich wie bei Cellulose, das beim Chitin der Käfer am schönsten ausgeprägt war, weniger beim Chitin der Ringelwürmer, Käferschnecken, Kopffüßer, Käferpuppen, Schmetterlingsraupen, Krebse. Es bestätigt sich dabei die Erfahrung, daß bei Körperteilen, die eine bevorzugte Wachstumsrichtung aufweisen u. kristalline Substanz enthalten, die Krystallite in der Wachstumsrichtung geordnet sind, wobei der Grad der Ordnung sehr verschieden ist. Von den



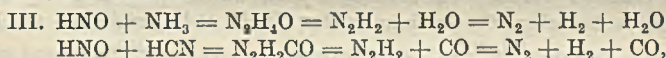
untersuchten 13 verschiedenen Chitinarten zeigten nur die Schalen von Nautilus u. die Kiefer des Ringelwurmes *Eunice gigantea* gewisse Abweichungen. Dagegen besaßen Chitinpräparate aus den Pilzen *Cantharellus cibarius* (Pfifferling) bzw. *Boletus edulis* (Steinpilz) die gleichen Diagramme wie die Chitine tier. Herkunft. Die Kante des Elementarkörpers (Identitätsperiode) in der Faserachse ist  $c = 10,44 \text{ \AA}$ . Bei der Auswertung der Diagramme ergaben sich folgende Anhaltspunkte für die Struktur: Bei hexagonalem Elementarparallelepiped ist die Kante der Basis  $a = 21,8 \text{ \AA}$ , das Volumen  $4280 \text{ \AA}^3$ . Der Elementarkörper enthält 18 Acetylglucosaminanhydridmoleküle, von denen je 1, 2, 3, 6 oder alle in einem Krystalliten enthaltenen eine Gruppe bilden können. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 18—30. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

GUGGENHEIM.

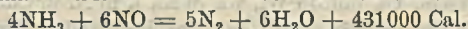
**Leonid Andrussow**, *Über die katalytische Oxydation von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak.* (Ein Vergleich.) Eine vollständige Analogie zu der katalyt. Oxydation von  $\text{NH}_3$  (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 321) findet man bei der Verbrennung der  $\text{HCN}$  (vgl. HARA u. SINOZAKI, The technology reports of the Tôhoku imp. univ. 5. 71; C. 1925. II. 2124). — In einer Figur werden die Versuchsergebnisse der  $\text{NH}_3$ - u.  $\text{HCN}$ -Verbrennung zusammengestellt. — Die  $\text{HCN}$ -Oxydation wurde noch nicht bei Temp. unter  $450\text{--}500^\circ$  verfolgt; die Versuchsergebnisse unter  $600^\circ$  sind infolge Inhomogenität des Gasgemisches ungenau. — Die Oxydations- u. Reduktionsprozesse am Katalysator müssen im wesentlichen in Addition, innerer Umlagerung u. Spaltung bestehen. Zieht man eine Parallele zu den Verbrennungen von  $\text{HCN}$  u.  $\text{NH}_3$ , so kommt man zu folgenden möglichen Rkk.:

I.  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{NH}_3\text{O}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$       I.  $\text{HCN} + \text{O}_2 = \text{HCNO}_2 = \text{HNO} + \text{CO}$   
Das sich in beiden Fällen bildende  $\text{HNO}$  führt im weiteren Verlauf der Rkk. zu Stick-

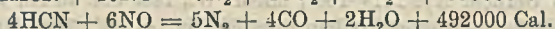
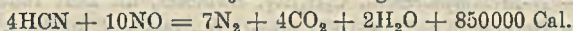
oxyden: II.  $2 \text{HNO} \xrightleftharpoons{+\text{O}_2} \text{H}_2 + 2 \text{NO}$ . — Beide Rkk., I. u. II. sind umkehrbar. — Durch Red. von  $\text{NO}$  mit  $\text{H}$  kommt man zum  $\text{HNO}$  u. dann in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{NH}_3$ , in Ggw. von  $\text{CO}$  zu  $\text{HCN}$ . — Die B. von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{HCN}$  neben  $\text{N}_2$  aus  $\text{NO}$  konnte qualitativ bestätigt werden. — Das *Nitroxyl* kann nach III in Rkk. eintreten, die zur B. von freiem  $\text{N}$  führen:



wodurch das Auftreten großer Mengen  $\text{N}$  bei Temp. unter  $600^\circ$  zu erklären ist; mit steigender Temp. gewinnt die zu Stickoxyden führende Rk. das Übergewicht. Bei Temp. von  $550^\circ$  an u. höher wird bei etwas größeren Verweilzeiten auch eine andere Gruppe von zu  $\text{N}$  führenden Rkk. bemerkbar, die jedoch einen anderen Zeitverlauf zeigen u. deren Einfluß durch Vergrößerung der Gasströmungsgeschwindigkeiten gering gemacht werden kann. — Die am  $\text{Pt}$  von  $500^\circ$  an meßbare Rk.:



ist durch den therm. Zerfall des  $\text{NH}_3$  u.  $\text{NO}$  bedingt. Bei den Rkk.:



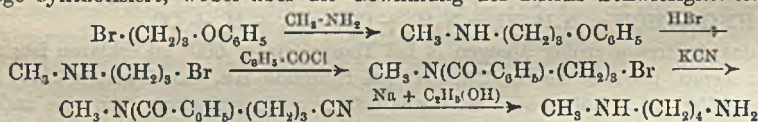
ist dasselbe Verh. zu erwarten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 458—61.)      BUSCH.

**John Baldwin Shoemith** und **Robert Henry Slater**, *Herstellung, Hydrolyse und Reduktion von Fluor-, Chlor- und Brombenzylbromiden.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1392. 125. 2278; C. 1923. I. 60. 1925. I. 484.) Die weiter unten angeführten Benzylbromide verlieren ihr  $\text{Br}$  in wss.-alkoh. Lsg. als Bromidion mit einer Leichtigkeit, die sich durch folgende Reihe ausdrücken läßt: 1. p-Fluorbenzylbromid > Benzylbromid > o-Fluor > m-Fluorbenzylbromid; 2. Benzylbromid > p-Chlor > o-Chlor > m-Chlorbenzylbromid; 3. Benzylbromid > p-Brom > o-Brom > m-Brom-

benzylbromid. Die Leichtigkeit der Red. mit HJ läßt sich wie folgt zusammenstellen: 1. o-Fluor > m-Fluor > Benzylbromid > p-Fluorbenzylbromid; 2. o-Chlor > p-Chlor > m-Chlor > Benzylbromid; 3. o-Brom > p-Brom > m-Brom > Benzylbromid.

Versuche. Die Chlorverb. wurden aus dem entsprechenden Chlortoluol durch Chlorieren mit  $\text{PCl}_5$ , Verseifen mit 98%  $\text{HCOOH}$ , Umsetzen des Aldehyds mit  $\text{KOH}$  u. Bromieren des Alkohols mit  $\text{HBr}$  in Bzl. hergestellt. *o*-Chlorbenzylbromid,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClBr}$ ,  $\text{Kp.}_9$  102°; *m*-Chlorbenzylbromid,  $\text{Kp.}_{10}$  109° (aus *m*-Nitrobenzaldehyd). Die Bromverb. wurden durch Bromieren von Bromtoluolen hergestellt, die Jodverb. aus den Bromverb. durch Kochen mit  $\text{KJ}$  in verd. Aceton. *o*-Brombenzyljodid,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrJ}$ , aus PAe., F. 47°. *m*-Brombenzyljodid, F. 42°. *p*-Brombenzyljodid, F. 73°. Zur Herstd. der Fluorbenzylbromide wurden die entsprechenden Toluidine bei  $-5^\circ$  diazotiert, die Lsg. mit käuflicher HF-Lsg. in einer Kupferretorte mit Kupferkühler unter Kühlung vermischt, dann vorsichtig auf dem Wasserbad 1 Stde. erwärmt, das Reaktionsgemisch mit absteigendem Kupferkühler in ein mit 30%  $\text{NaOH}$  beschicktes Kupfergefäß dest. u. die Fluortoluole mit Ä. extrahiert. Durch die siedenden Fluortoluole wurde mit Br-Dampf gesätt. Luft hindurchgeleitet u. die Fluorbenzylbromide nach einer eingehend beschriebenen Reinigung im Vakuum fraktioniert. *o*-Fluorbenzylbromid,  $\text{Kp.}_{15}$  84—85°, *m*-Fluorbenzylbromid,  $\text{Kp.}_{12}$  77°, *p*-Fluorbenzylbromid,  $\text{Kp.}_{15}$  85°. Die Hydrolyse in verd. A. wurde durch Titration des freiwerdenden  $\text{HBr}$  verfolgt, die Red. in Eg. durch HJ bei 101° wie früher (l. c.) bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 214—22. Edinburgh, Univ.) TAUBE.

Harold Ward Dudley und William Veale Thorpe, Eine Synthese von *N*-Methylputrescin und von Putrescin. Bei Einw. von  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$  auf  $\delta$ -Brom- oder Jodbutylamin trat stets Ringschluß unter ausschließlicher B. von Pyrrolidin ein. Dagegen liefern die nahezu quantitativ entstehenden Monobenzoylverb. jener Halogenbutylamine mit Methylamin Monobenzoyl-*N*-methylputrescin, aus dem  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$  durch  $\text{HCl}$  abgespalten wird. Auf demselben Wege wird unter Verwendung von  $\text{NH}_3$  Putrescin erhalten. Hier entsteht aber neben Monobenzoylputrescin auch *Di*- $\delta$ -benzoylaminobutylamin,  $\text{NH}[(\text{CH}_2)_4\text{-NH}\text{-CO}\text{-C}_6\text{H}_5]_2$ , aus dem durch Entbenzoylierung *Di*- $\delta$ -aminobutylamin erhalten wurde. — *N*-Methylputrescin wurde ferner auf folgendem Wege synthetisiert, wobei aber die Gewinnung des Nitrils Schwierigkeiten machte:

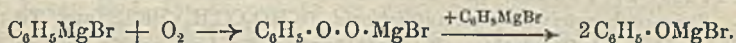


Versuchsteil. Phenoxybutylamin. *HCl*-Salz, F. 157,5° (korr.). *Pikrat*, F. 159,5° (korr.). — Benzoyl- $\delta$ -brombutylamin, Krystalle (aus Ä.), F. 52° (korr.). — Monobenzoyl-*N*-methylputrescin, Öl, unl. in W., wl. in Ä., l. in A. u. Chlf. Gibt bei weiterer Benzoylierung das Dibenzoylderivat. *HCl*-Salz, farblose Nadeln (aus alkoh. Lsg. durch Ä.), F. 150°. — *N*-Methylputrescin,  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$ , farblose, an Luft rauchendes Öl von piperidinartigem Geruch,  $\text{Kp.}$  161—163°, sl. in W., fast unl. in Ä., l. in Chlf. *HCl*-Salz,  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$ , hygroskop. Nadeln (aus 95% ig. A.), F. 179° (korr.), sl. in W., unl. in A. u. Aceton. *Pikrat*,  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , Prismen oder Nadeln (aus W.), F. 229—230,5° (korr.; Zers.), fast unl. in A. u. k. W. *Chloraurat*  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{HAuCl}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ , tiefgelbe Prismen (aus  $1/10$ -n.  $\text{HCl}$ ), F. 192° (korr.) nach Erweichen, Zers. 215° (korr.). — *Chlorplatinat*,  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , rötliche Prismen (aus verd.  $\text{HCl}$ ), Zers. 230,5° (korr.), fällt aus wss. Lsg. durch A. *Pikrolonat*, Nadeln (aus W.), Zers. zwischen 254 u. 265°, swl. in A. *HgCl}\_2*-Verb., Krystalle (aus W.), F. 148° (korr.), wl. in A. — *Dibenzoyl-N*-methylputrescin, Nadeln (aus verd. A. oder aus Chlf. durch Ä.), F. 115,5° (korr.), sl. in Chlf. u. A. — *Monobenzoylputrescin*. Aus dem Gemisch der bei Erhitzen von Benzoyl- $\delta$ -jodbutylamin mit alkoh.  $\text{NH}_3$  auf 100° erhaltenen Basen scheidet

sich nach Lösen in 10<sup>1</sup>/<sub>0</sub>ig. HCl, so daß neutrale Lsg. resultiert, allmählich, schneller in Kältemischung, das Salz des Di- $\delta$ -benzoylaminobutylamins ab, aus dem Filtrat hiervon das Salz des Monobenzoylputrescins. Dessen Base ist ein Öl, wl. in W., unl. in Ä., sl. in Chlf. u. A. *HCl-Salz*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl, Nadeln (aus A.), F. 171° (korr.), l. in W. u. A. *Pikrat*, Prismen (aus W.), F. 173° (korr.), wl. in W. u. A. — *Putrescin* (aus *Dichlorhydrat*, F. 300°. — *Di- $\delta$ -benzoylaminobutylamin*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln (aus alkoh. Lsg. durch W.), F. 68°, sl. in A. u. Chlf., wl. in W. u. Ä. *HCl-Salz*, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, Prismen (aus A.), F. 233° (korr.), wl. in k. W. u. A. *Pikrat*, Nadeln (aus sehr verd. Aceton), F. 121° (korr.), wl. in W. u. A. — *Di- $\delta$ -aminobutylamin*, C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>, an feuchter Luft rauchendes Öl von Geruch wie Putrescin, sl. in W. u. Chlf., mit Dampf nicht flüchtig, durch sd. 25%<sub>0</sub>ig. NaOH nicht angegriffen. *HCl-Salz*, Nadeln (aus verd. A.), bei ca. 290° unter Schwärzung erweichend, sl. in W., unl. in A. *Tripikrat*, C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>·3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, nadelähnliche Tafeln (aus W.), F. 255° (korr.; Zers.), wl. in A. *Chloraurat*, Prismen (aus <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. HCl), F. 209° (korr.; Zers.). (Biochemical Journ. 19. 845—49. 1925. Mount Vernon, Nat. Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

**D. Iwanow**, *Über die Darstellung von Phenolen aus Organomagnesiumverbindungen.*

Während aliph. Organomagnesiumverb. bei der Oxydation mit O oder Luft gute Ausbeuten an Alkoholen liefern, sind die Ausbeuten an Phenolen aus aromat. Organomagnesiumverb. infolge zahlreicher Nebenrkk. nur gering. PORTER u. STEEL (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2650; C. 1921. I. 491) erhielten aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr bei 0° ca. 23% Phenol u. formulieren die Hauptrk. wie folgt:



Von dem Gedanken ausgehend, daß es darauf ankommt, die B. der Peroxyde zu verhindern oder letztere durch Red.-Mittel zu zersetzen, haben Vf. den Einfluß der verschiedenen Faktoren untersucht. Erniedrigung der Temp. erwies sich als günstig, bei -20° waren die Ausbeuten um ca. 6% höher als bei PORTER u. STEEL. Noch tiefere Temp., ferner Erhöhung der Konz. u. Oxydationsgeschwindigkeit waren ohne Einfluß. Ersatz des Ä. durch Bzl. erhöhte die Ausbeuten um einige %. — Die Zahl der brauchbaren Red.-Mittel erwies sich als recht beschränkt. Am besten haben sich aliph. Organomagnesiumverb. (1 Mol. auf 1 Mol. der aromat.) bewährt, u. zwar um so besser, je höher ihr Mol.-Gew. ist. Bei Anwendung von i-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>MgBr u. -20° in Ä. waren die Ausbeuten ca. 20% höher als ohne dasselbe. Erhöhung der Menge der aliph. Organomagnesiumverb. war ohne nennenswerten Einfluß. Bemerkenswert ist, daß nur Chloride u. Bromide, nicht jedoch Jodide wirksam sind. — Zur Aufklärung des Rk.-Mechanismus wurden die bei der Oxydation der verschiedenen Organomagnesiumverb. entwickelten Wärmemengen bestimmt. Sie betragen in-cal. pro g-Mol. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr ca. 60000, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>MgCl 66500, n-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>MgBr 77000, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr 82500. Da die Hauptrk. zweifellos obigem Schema entspricht, so ist klar, daß die Affinität der aliph. Organomagnesiumverb. zum O größer ist als die der aromat. Zuerst bildet sich daher das aliph. Peroxyd, das teilweise vom aromat. RMgX reduziert wird. Da man aber sehr wahrscheinlich den aliph. Organomagnesiumverb. auch die größere reduzierende Wrkg. zuschreiben muß, so wird ein Teil des aliph. Peroxyds vom aliph. RMgX reduziert werden, u. zwar ein um so größerer, je größer die Affinität des letzteren zum O, d. h. je kleiner sein Mol.-Gew. ist. Daher sind die Ausbeuten an Phenolen bei Anwendung höher molekularer aliph. Organomagnesiumverb. höher. — Die Menge des gebildeten Phenols ist dem absorbierten O-Vol. nicht proportional, sondern für kleinere O-Voll. größer. Das kommt daher, daß im Anfang die Konz. des reduzierenden C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr hoch ist u. die Rk. n. nach obigem Schema verläuft, während später die Nebenrkk. einsetzen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 47—55. Sofia, Univ.)

LINDENBAUM.

**Henry Gilman und J. Merriam Peterson**, *Die elektronische Deutung der Äthylenbindung*. Um die Art der Äthylen Doppelbindung zu untersuchen, haben Vff. verschiedene Äthylenverbb. auf Äthylmagnesiumbromid, ferner *1,1-Diphenyläthylen* auf *Butoxymagnesiumjodid*,  $n. C_4H_9OMgJ$ , *p-Tolylmercaptanmagnesiumjodid*,  $CH_3C_6H_4SMgJ$ , *Methylanilinmagnesiumbromid*,  $C_6H_5N(CH_3)MgBr$  u. *Äthylzinkjodid* einwirken lassen. Dabei fand keine Addition statt. Deswegen nehmen Vff. an, daß die Äthylenbindung entweder nicht akt. oder polar ist oder daß sie zu wenig akt. ist, um Verbb. vom Typ.  $RMgX$  zu addieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 423—29. Ames, Iowa State Coll.)

WINKELMANN.

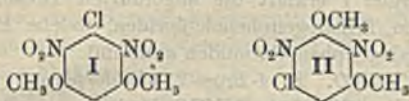
**J. V. Supniewski und Roger Adams**, *Organische Wismutverbindungen. I. Darstellung von Tricarboxytriphenylwismutdichloriden und einigen Nitrotriaryl-wismutverbindungen*. Triaryl-wismut-verb. wurden dargestellt, indem man zu 3 Moll. eines arom. Halogenids u. 3,3 Moll. Mg in Ä. eine Lsg. von 1 Mol.  $BiCl_3$  langsam hinzugab. Die Ausbeute betrug meist 30—65%, beim *Tri-p-anisylwismut* jedoch nur 10%. Neu war *Tri-o-anisylwismut*,  $(o-CH_3OC_6H_4)_3Bi$ , aus Chlf., F. 169—170°. — Triaryl-wismutdihalogenide wurden aus den in  $CCl_4$  gel. Triaryl-wismut-verb. durch Einw. von Halogen (Cl u. Br) bei niedriger Temp. erhalten. *Tri-m-tolyl-wismutdichlorid*,  $(m-CH_3C_6H_4)_3BiCl_2$ , aus Aceton, F. 132—133°. *Tri-m-tolylwismutdibromid*,  $(m-CH_3C_6H_4)_3BiBr_2$ , F. 52°, zersetzte sich schnell an der Luft. *Triphenyl-wismutdiacetat*, F. 152—153°, *Tri-p-tolylwismutdiacetat*, F. 162°, u. *Tri-m-tolylwismutdiacetat*, F. 148—149°, gingen beim Erhitzen mit HCl in die entsprechenden Chloride über. — *Tri-o-carboxytriphenylwismutdichlorid*,  $(o-HO_2CC_6H_4)_3BiCl_2$ , aus Tri-o-tolyl-wismutdichlorid durch Oxydation mit Chromsäure in Eg.-Lsg. bei 68—70° in 15%ig. Ausbeute, F. 157—159°. *Tri-p-carboxytriphenylwismutdichlorid*,  $(p-HO_2CC_6H_4)_3BiCl_2$ , aus Tri-p-tolylwismutdichlorid durch Oxydation mit Chromsäure oder mit 2,5%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. unter 20°. F. 130°. *Tri-p-carbomethoxytriphenylwismutdichlorid*,  $(p-CH_3O_2CC_6H_4)_3BiCl_2$ , aus der Säure u. in der Kälte mit HCl gesätt. Methylalkohol. F. 103°. — Triaryl-wismutdinitrate wurden durch Behandlung der entsprechenden Dihalogenide in Aceton mit  $AgNO_3$  in 50%ig. Alkohol dargestellt. Es sind farblose Verbb. u. sie lassen sich leicht aus Aceton reinigen. *Tri-m-tolylwismutdinitrat* u. *Tri-p-carbomethoxytriphenylwismutdinitrat* explodierten heftig bei 150—160° u. konnten daher nicht analysiert werden. *Trinitrotriphenylwismutdinitrat*,  $(p-NO_2C_6H_4)_3Bi(NO_3)_2$ , aus Triphenylwismutdinitrat u. rauchender  $HNO_3$  bei 0°, zersetzte sich bei 147°. *Trinitrotriphenylwismutdichlorid*,  $(p-NO_2C_6H_4)_3BiCl_2$ , aus dem Dinitrat durch Erhitzen mit konz. HCl. F. 132—134°. *Trinitrotri-p-tolylwismutdinitrat*,  $[NO_2(CH_3)C_6H_4]_3Bi(NO_3)_2$ , aus Tri-p-tolylwismutdinitrat u. rauchender  $HNO_3$  bei Zimmertemp., aus Aceton, Zers. bei etwa 160°. *Trinitrotri-p-tolylwismutdichlorid*,  $[NO_2(CH_3)C_6H_4]_3BiCl_2$ , aus Aceton, F. 156°. *Trinitrotri-o-tolylwismutdichlorid*,  $[NO_2(CH_3)C_6H_4]_3BiCl_2$ , F. 149 bis 150°, sehr unbeständig. *Trinitrotri-p-carbomethoxytriphenylwismutdinitrat*,  $[NO_2(CH_3)O_2CC_6H_4]_3Bi(NO_3)_2$ , explodiert bei 150—160°. *Trinitrotri-p-carbomethoxytriphenylwismutdichlorid*,  $[NO_2(CH_3)O_2CC_6H_4]_3BiCl_2$ , aus dem Dinitrat durch Kochen mit 10%ig. HCl, F. 250—260° (Zers.). — Die Red. von Triaryl-wismutdihalogeniden zu Triaryl-wismut-verb. ließ sich am besten in Aceton, bei 0° mit Natriumhydrosulfit in konz. wss. Lsg. ausführen. *Trinitrotriphenylwismut*,  $(p-NO_2C_6H_4)_3Bi$ , F. 121°, zersetzte sich beim Stehen. *Trinitrotri-p-tolylwismut*,  $[NO_2(CH_3)C_6H_4]_3Bi$ , F. 126°. — Durch Sulfurierung von *Tri-o-tolylwismutdichlorid* mit 98%ig.  $H_2SO_4$  wurde eine Verb. erhalten, die bei 154° schmolz u. sich nach einigen Tagen zersetzte. — Versuche, aus *o-Brombenzylmethyläther*,  $Kp_{745} 225^\circ$ , u. *p-Brombenzylmethyläther*,  $Kp_{750} 201^\circ$ , die Grignardschen Verbb. herzustellen, um daraus die entsprechenden Triaryl-wismut-verb. zu gewinnen, waren erfolglos. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 507—17. Urbana, Illinois, Univ.)

WINKELMANN.

**N. Kishner und G. Wendelstein**, *Über die hydrolytische Zersetzung der Sulfonsäuren isomerer Xylole unter besonderer Berücksichtigung der Reinigung des technischen Xylole*. Die Zus. eines Gemisches von *m*- u. *p*-Xylol kann aus seinem F. ermittelt werden; das reine *p*-Xylol schm. bei  $13,5^{\circ}$ , ein Gemisch aus 75% *p*- u. 25% *m*-Xylol bei  $2,5^{\circ}$ , ein Gemisch aus je 50% *m*- u. *p*-Xylol bei  $-12^{\circ}$ . Äthylbenzol erniedrigt den F. des *p*-Xylole um den gleichen Betrag, wie das *m*-Xylol. — Zur Isolierung der Xylole aus ihrem Gemisch kann man sich der verschiedenen Haltbarkeit ihrer Sulfonsäuren bedienen. Man löst Xylol in 1,2 Vol.  $H_2SO_4$  (D. 1,84) auf dem Wasserbad (weil *p*-Xylol in der Kälte sich zu langsam löst), versetzt mit 1,1 Vol. W. u. erhitzt. 1. Am Rückflußkühler. Bei  $135^{\circ}$  zerfällt die Sulfosäure aus dem *m*-Xylol in 30 Min. zu 12%, in 90 Min. zu 98%, die aus dem *p*-Xylol in 1 Stde. zu 6%, in 12 Stdn. zu 100%. 2. Bei Dest. zwischen  $130-150^{\circ}$  geht 78%, zwischen  $150-180^{\circ}$  noch 18% *m*-Xylol über; vom *p*-Xylol wird abdestilliert 5% bis  $160^{\circ}$ , 42% zwischen  $160-180^{\circ}$ , 20% zwischen  $180$  u.  $210^{\circ}$ . — Die Sulfosäure aus *o*-Xylol gleicht in ihrer Beständigkeit der aus *p*-Xylol. — Äthylbenzol löst sich nur in rauchender  $H_2SO_4$ , die entstandene Sulfosäure zers. sich mit W. bis  $160^{\circ}$  nur zu 5%, bis  $200^{\circ}$  zu 50%. — Ein Gemisch aus 75% *m*- u. 25% *p*-Xylol mit  $H_2SO_4$  (D. 1,84) u. W. wie oben behandelt, gab bei Dest. eine Fraktion (65,3% des Gemisches,  $125-150^{\circ}$ ) mit nur 8,5% *p*-Xylol, während die bei  $180-210^{\circ}$  entstandene Fraktion 78% *p*-Xylol enthielt. In anderen Vers. glückte die Trennung noch vollständiger. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 1-12. 1925. Trust „Anil-savody“.)

BIKERMAN.

**P. J. van Ryn**, *Die Einwirkung von Natriumäthylat auf symmetrisches Trichlor-dinitro- und -trinitrobenzol und von Hydroxylamin auf symmetrisches Trinitrotrimethoxy(phenoxy)benzol*. Nach BORSCHÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1494. 1939. C. 1923. III. 550. 1313) werden  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $OC_6H_5$  in aromat. Verb. durch  $NH_2OH$  u. durch darauffolgende Oxydation der  $NHOH$ -Gruppe mit konz.  $HNO_3$  durch die Nitrogruppe ersetzt. Das Ziel der Arbeit war die Darst. des Penta- u. Hexanitrobenzole. — *1,3,5-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol*,  $C_6Cl_3(NO_2)_3$ , F.  $184^{\circ}$ , wurde nach der Vorschrift von JACKSON (Amer. Chem. Journ. 18. 667 [1896]) nur in sehr geringer Ausbeute erhalten. Bei der Einw. von  $NaOCH_3$  (2 Moll.) auf *1,3,5-Trichlor-2,4-dinitrobenzol* (1 Mol.) in benzol-methylalkoh. Lsg. entstehen zwei isomere *Monochlordinitrodimethoxybenzole*,  $C_6H_4O_2N_2Cl$  vom F.  $218^{\circ}$  (I) u.  $102^{\circ}$  (II), daneben noch *1,3,5-Trichlor-2-nitro-4-methoxybenzol*, F.  $45,5^{\circ}$  (HUGOUNENQ, Ann. Chim. et Phys. [6] 20. 526 [1890] fand  $48,5^{\circ}$ ). I gibt beim Erhitzen mit Anilin ein *4,6-Dinitro-5-anilido-1,3-dimethoxybenzol* vom F. 189°, das BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 253; C. 1908. II. 1923) auf andere Weise dargestellt hat. Hieraus schließt Vf. auf die Richtigkeit der Formeln



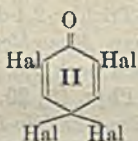
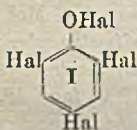
I u. II. — *1-Chlor-2,4,6-trinitro-3,5-dimethoxybenzol*,  $C_6H_3O_8N_3Cl$  (III) aus I oder II durch (24 Stdn.) Einw. von k.  $HNO_3$  (D. 1,52). Schuppen aus A., F.  $85^{\circ}$  (vgl.

SCHLUBACH, S. 1403). — *1,3,5-Trimethoxy-2,4,6-trinitrobenzol*,  $C_6H_3O_9N_3$  (IV) aus III mit  $NaOCH_3$  in Bzl. Krystalle aus  $CH_3OH$ , F.  $75^{\circ}$ . Beim Kochen ( $2\frac{1}{2}$  Stdn.) einer absol.-alkoh. Lsg. von IV (1 Mol.) mit 3,5 Moll.  $NH_2OH \cdot HCl$  u. der entsprechenden Menge  $NaOC_2H_5$  entsteht hauptsächlich *1,3,5-Triäthoxy-2,4,6-trinitrobenzol* (V), F.  $118^{\circ}$  (JACKSON, Amer. Chem. Journ. 15. 612 [1893]; 32. 173 [1904] fand  $119^{\circ}$ ) u. in geringer Menge *Trinitrodioxaminoäthoxybenzol*,  $C_6(NO_2)_3(NHOH)_2 \cdot OC_2H_5$ , F. gegen  $200^{\circ}$ . — *1,3,5-Tribrom-2,4,6-trinitrobenzol* nach JACKSON (Amer. Chem. Journ. 10. 284 [1888] 12. 9 [1890]), dabei entsteht noch eine Verb. von F.  $224^{\circ}$ , die *1,3-Dinitro-2,4,5,6-tetrabrombenzol*,  $C_6(NO_2)_2Br_4$ , F.  $228^{\circ}$ , zu sein scheint. *1,3,5-Triphenoxy-2,4,6-trinitrobenzol*,  $C_{24}H_{15}O_9N_3$  (VII). Aus V mit Phenolnatrium in Bzl., Krystalle aus Bzl., F.  $181^{\circ}$  (JACKSON fand  $175^{\circ}$ , Amer. Chem. Journ. 13. 189 [1891]). Gibt beim Stehen

mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  Verb. V. Einw. von  $\text{NH}_2\text{OH}$  auf VII gab neben unverändertem Ausgangsmaterial ein Phenol enthaltendes Harz. Auch IV gab mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  kein faßbares Prod. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 257—66. Leiden, Univ.) BRAUNS.

**Herbert Henry Hodgson** und **Francis Harry Moore**, *Die Nitrierung des m-Bromphenols*. (Vgl. S. 903.) Vf. dehnt die Nitrierungsverss. am m-Chlorphenol (Journ. Chem. Soc. London 127. 1599; C. 1925. II. 1845) nunmehr auch auf das m-Bromphenol aus. m-Bromphenol liefert mit  $\text{NaNO}_3$  u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nitriert 3-Brom-6-nitrophenol, aus PAe., F. 42°, Methyläther, F. 85,5°, Benzoat, F. 104°. Analog 3-Brom-4-nitrophenol, aus PAe., F. 131°, Methyläther, F. 45°, Benzoat, F. 102°. Die Nitrierung mit  $\text{HNO}_3$  u. Oleum gibt 3-Brom-2-nitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NBr}$ , aus PAe. gelbe Nadeln vom F. 65—67°. (Die gelben Nadeln stellen die wasserfreie Verb. dar, daneben ist noch eine wasserhaltige, farblose Form beständig, aus PAe., F. 33°) Methyläther,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}$ , aus verd. A., F. 73°, Benzoat, aus A., F. 133°, Na-Salz. Bei der Nachprüfung des früher (l. c.) beschriebenen 3-Chlor-2-nitrophenols zeigten sich ebenfalls zwei Formen u. zwar die gelbe, wasserfreie Form vom F. 45—47° u. die farblose wasserhaltige Form,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus PAe., F. 37,5—38°. Die heftigere Nitrierung des m-Bromphenols liefert 3-Brom-4,6-dinitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ , aus PAe., F. 92°, Ag-Salz in zwei gelben u. einer roten Modifikation. Ferner 3-Brom-2,6-dinitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ , aus PAe., F. 131°, Ag-Salz; 3-Brom-2,4-dinitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ , aus W., F. 175°, Ag-Salz. 3-Brom-2,4- u. -2,6-dinitrophenol liefern mit wss.  $\text{NaOH}$  2,4-Dinitroresorcin vom F. 146°, mit  $\text{NH}_3$  im Rohr eine Verb.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$  vom F. 258°, wahrscheinlich entweder 2,4- oder 4,6-Dinitro-m-phenylendiamin. Die heftige Nitrierung des m-Bromphenols liefert 3-Brom-2,4,6-trinitrophenol, aus W., F. 149°, Ag-Salz. Ferner 3-Brom-2,5,6-trinitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3\text{Br}$ , aus W., F. 146°, Ag-Salz u. 3-Brom-2,5,6-trinitrophenolkalium-4-sulfonsaures-K,  $\text{C}_6\text{Br}(\text{OK})(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ , aus A. gelbe Krystalle, welche beim Erhitzen explodieren. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 155—61. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

**Walter M. Lauer**, *Die Konstitution des Tribromphenolbromids und verwandter Verbindungen*. Dem Tribromphenolbromid



wurde von BENEDIKT (LIEBIGS Ann. 199. 127 [1879]) die Konst. I, von THIELE u. EICHWEDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 673 [1900]) die Konst. II gegeben. — Die vom Vf. angestellten Verss. ergaben nun, daß Formel II für das bei Einw. von  $\text{Br}_2$  auf Tribromphenol entstehende Prod. unwahrscheinlich ist, daß aber ganz entfernt die Möglichkeit besteht, es als ein Gemisch einer o- u. p-chinoiden Form anzusehen. Formel I erklärt die angeführten Tatsachen, wenn man eine partielle Umlagerung von Trihalogenphenolchloriden, welche Br in p-Stellung erhalten, zu den isomeren Trihalogenphenolbromiden annimmt.

Experimentelles: Verb.  $\text{C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2\text{O}$ . B. 4-Brom-2,6-dichlorphenol (nach HUNTER u. JOYCE, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2644; C. 1918. II. 187, aus p-Bromphenol dargestellt) wurde mit Chlor behandelt u. das entstehende Prod. in h. Chlf. aufgenommen. Beim teilweisen Verdunsten des Chlf. blieb eine gelbe, krystallin. M. zurück, die sich bei 114° unter Entw. von  $\text{Br}_2$  zersetzte. — Verb.  $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O}$ . B. analog der soeben beschriebenen durch Einw. von Brom auf p-Chlordibromphenol (welches nach HUNTER u. JOYCE bereitet wurde). Gelbe Krystalle. Bei etwa 115° Zers. unter Br-Entw. — Bei Einw. von Chlor auf Tribromphenol entstand ebenfalls eine Verb.  $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O}$ , welche sich beim langsamen Erhitzen bei 131° unter Br-Entw. zersetzte. — Die tetrahalogenierten Phenole gaben beim Erhitzen mit A. Halogen ab, u. zwar:

Verb. $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O}$ (aus p-Chlordibromphenol)	96 %	Br u.	4 %	Cl
„ $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O}$ („ Tribromphenol)	43,5 %	„ „	56,5 %	„

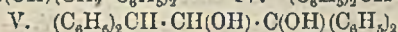
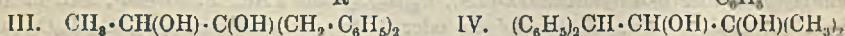
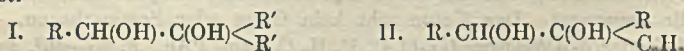
Verb.  $C_6H_2Cl_3BrO$  (aus Trichlorphenol) 96% Br u. 4 % Cl  
 „  $C_6H_2Cl_3BrO$  („ p-Bromdichlorphenol) 40% „ „ 60 % „  
 (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 442—51. Minneapolis [Minn.], Univ.) WINKELMANN.

**Pierre Nicolle**, Über einige acyclische trisubstituierte  $\alpha$ -Glykole. Vf. hat festgestellt, daß *Hexyldimethylglykol*,  $C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$ , u. *Hexyldiphenylglykol*,  $C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ , ohne Umlagerung zu *Hexyl-i-propylketon*,  $C_6H_{13}\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ , u. *Hexylbenzhydrilketon*,  $C_6H_{13}\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2$ , dehydratisiert werden. Das entspricht den Erfahrungen von TIFFENEAU u. Mitarbeitern, nach denen für das Zustandekommen einer Umlagerung bei der Dehydratisierung trisubstituierter  $\alpha$ -Glykole die Ggw. von mindestens einem Aryl erforderlich ist, welches sich außerdem an demselben C-Atom befinden muß wie das H-Atom. Ein acycl. Radikal mit 6 C-Atomen ist dem  $C_6H_5$  in dieser Hinsicht nicht gleichwertig. — Von *Hexyläthylbutylglykol*,  $C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_2H_5)(C_4H_9)$ , wurden nach dem Verf. von TIFFENEAU u. LÉVY (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1724; C. 1924. II. 647) beide stereoisomere Formen dargestellt, wie übrigens l. c. schon kurz erwähnt. — Eine größere Anzahl acycl. trisubstituierter Glykole wurde zwecks Unters. ihrer hypnot. Eigenschaften dargestellt. Über letztere hat Vf. bereits berichtet (vgl. Bull. Sciences Pharmacol. 31. 433; C. 1924. II. 2349). Die hypnot. Wrkg. ist danach nicht an die Ggw. eines cycl. Radikals gebunden.

**Versuche.** *Propyldiäthylglykol* oder *3-Äthylheptandiol-(3,4)*,  $C_9H_{17}\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ . Man bereitet aus Butyraldehydbisulfid u. KCN in wenig W.  $\alpha$ -Oxy-pentansäurenitril, sättigt die absol. alkoh. Lsg. desselben bei 0° mit HCl, gießt auf Eis u. äthert aus. Der erhaltene  $\alpha$ -Oxypentansäureäthylester wird mit  $C_2H_5MgBr$  umgesetzt. Nadeln aus PAe., F. 45—46°, ll. in W., A., zl. in PAe., von etwas bitterem Geschmack. — *i-Propyldimethylglykol* oder *2,4-Dimethylpentandiol-(2,3)*,  $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$ . Aus  $\alpha$ -Oxy-i-valeriansäureäthylester (Kp.<sub>760</sub> 170°, aus i-Butyraldehyd wie oben) u.  $CH_3MgJ$ . Nadeln aus PAe., F. 59°, ll. in W., A., PAe. — *i-Propyldiäthylglykol* oder *3-Äthyl-5-methylhexandiol-(3,4)*,  $C_9H_{20}O_2$ . Mit  $C_2H_5MgBr$ . Nadeln aus PAe., F. 76°, wl. in k. W., ll. in A., Ä., PAe. — *i-Butyldimethylglykol* oder *2,5-Dimethylhexandiol-(2,3)*,  $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$ . Aus i-Butylglykolsäureäthylester (Kp. 180—185°, aus i-Valeraldehyd) u.  $CH_3MgJ$ . Angenehm riechendes Öl, Kp.<sub>20</sub> 100—105°, D. 0,925, wl. in W., l. in A., PAe. — *i-Butyldiäthylglykol* oder *3-Äthyl-6-methylheptandiol-(3,4)*,  $C_{10}H_{22}O_2$ . Mit  $C_2H_5MgBr$ . Nadeln, F. 75—76°, wl. in W., ll. in A., zl. in PAe., Olivenöl. — *i-Butyldipropylglykol* oder *4-Propyl-7-methyloctandiol-(4,5)*,  $C_{12}H_{26}O_2$ . Mit  $C_3H_7MgBr$ . Aus PAe., F. 59—60°, swl. in W. — *i-Butylglykolsäureamid*,  $C_6H_{13}O_2N$ . Aus obigem Ester mit konz.  $NH_4OH$ . Aus Bzn., F. 51—52°, ll. in A., wl. in PAe. — Die folgenden Glykole der Formel  $C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot C(OH)R_2$  werden aus Hexylglykolsäureäthylester (Kp.<sub>760</sub> 230—235°, aus Önanthol) u.  $RMgX$  dargestellt. — *Hexyldimethylglykol* oder *2-Methylnonandiol-(2,3)*,  $C_{10}H_{22}O_2$ . Enthaltend in den Fraktionen Kp.<sub>21</sub> 115—125°, 125—139°, von angenehmem, stechendem Geruch, D.<sup>o</sup> 0,9375, wl. in W. Wird von k. konz.  $H_2SO_4$  übergeführt in *Hexyl-i-propylketon*.  $C_{10}H_{20}O$ , Kp. 200—202°, D.<sup>o</sup> 0,843. Letzteres wurde zum Vergleich wie folgt synthetisiert: Önantholoxim (F. 51°) wird mit sd. Acetanhydrid (5 Stdn.) zu Heptansäurenitril (kummelartig riechende Fl., Kp. 175—180°) dehydratisiert u. dieses mit  $i-C_3H_7MgBr$  umgesetzt. Das Keton gibt kein Oxim oder Semicarbazon. — *Hexyldiäthylglykol* oder *3-Äthyldecandiol-(3,4)*,  $C_{12}H_{26}O_2$ , aus PAe., F. 45—46°, swl. in W., zl. in Olivenöl. — *Hexyldipropylglykol* oder *4-Propylundecandiol-(4,5)*,  $C_{14}H_{30}O_2$ , aus PAe., F. 57—58°, ll. in A., zl. in PAe., Olivenöl, swl. in W. — *Hexyldibutylglykol* oder *5-Butyldodecandiol-(5,6)*,  $C_{16}H_{34}O_2$ , aus PAe., F. 73—74°, fast unl. in W., zl. in Olivenöl. — *Hexyldiphenylglykol* oder *1,1-Diphenyloctandiol-(1,2)*,  $C_{20}H_{26}O_2$ , aus A., F. 102—103°, unl. in W., wl. in PAe., zl. in A., l. in Bzl. Wird von k. konz.  $H_2SO_4$  übergeführt in *Hexylbenzhydrilketon*,  $C_{20}H_{24}O$ , nach Reinigung über das Semicarbazon (Nadeln

aus A., F. 121°) Kp.<sub>20</sub> 225—230°, D.<sup>o</sup> 1,022; lieferte bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Essigsäure Benzophenon. — Als Ausgangsmaterial für die folgenden Glykole der Formel C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>·CH(OH)·C(OH)RR' durch das Hexylglykolsäureamid, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>·CH(OH)·CONH<sub>2</sub>, das mit 70% Ausbeute durch Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg. von Önantholcyanhydrin erhalten wird. Es liefert mit RMgX die Ketonalkohole C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>·CH(OH)·CO·R, die mit R'MgX umgesetzt werden. Die Ausbeuten sind hier besser als in der Phenylreihe (vgl. TIFFENEAU u. LÉVY, S. 905). — *Hexylacetylcarbinol* oder *Nonanol-(3)-on-(2)*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem Amid u. CH<sub>3</sub>MgJ. Gelbliche Fl., Kp.<sub>31</sub> 125 bis 130°, D.<sup>o</sup> 0,9513. Reduziert (wie alle folgenden Ketonalkohole) Fehlingsche Lsg. *Semicarbazon*, F. 184°. — *Hexylpropionylcarbinol* oder *Decanol-(4)-on-(3)*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ. Kp.<sub>21</sub> 126—131°, D.<sup>o</sup> 0,9349. *Semicarbazon*, F. 121°. — *Hexylmethyläthylglykol* oder *3-Methyldecandiol-(3,4)*, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Aus Hexylacetylcarbinol u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr oder aus Hexylpropionylcarbinol u. CH<sub>3</sub>MgJ. Öl, Kp.<sub>19</sub> 126—142°, D.<sup>o</sup> 0,939. — *Hexylbutyrylcarbinol* oder *Undecanol-(5)-on-(4)*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem Amid u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr. Gelbe Fl. von brennendem Geschmack, Kp.<sub>18</sub> 134—136°, D.<sup>o</sup> 0,9243. *Semicarbazon*, aus A., F. 258—260° (Zers.) bei schnellem Erhitzen. — *Hexylmethylpropylglykol* oder *4-Methylundecandiol-(4,5)*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem vorigen u. CH<sub>3</sub>MgJ. Dicke Fl., Kp.<sub>18</sub> 150°, D. 0,9355. — *Hexylbenzoylcarbinol* oder *1-Phenyl-octanol-(2)-on-(1)*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem Amid u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr. Kp.<sub>36</sub> 200°. — *Hexylmethylphenylglykol* oder *2-Phenyl-nonandiol-(2,3)*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem vorigen u. CH<sub>3</sub>MgJ. Kp.<sub>18</sub> 160—180°. — *Hexylvalerylcarbinol* oder *Dodecanol-(6)-on-(5)*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem Amid u. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr. Gelbe Fl., Kp.<sub>19</sub> 145 bis 146°, D.<sup>15</sup> 0,904. *Semicarbazon*, F. 270°. — *Hexyläthylbutylglykol* oder *5-Äthyl-dodecandiol-(5,6)*, C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>.  $\alpha$ -Form: Aus Hexylpropionylcarbinol u. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr. Aus PAe., F. 61°, ll. in A., zl. in Olivenöl, wl. in PAe., swl. in W.  $\beta$ -Form: Aus dem vorigen u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ. Aus PAe., F. 46—47° [nicht 106°, wie bei TIFFENEAU u. LÉVY (l. c.) angegeben]. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 55—67. Paris, Hôpital Boucicaud.) LB.

**Jeanne Lévy, Semipinakolinumlagerung. Über die Notwendigkeit der Gegenwart des Phenylradikals für die molekularen Umlagerungen. II.** (I. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1655; C. 1924. I. 2682.) Aus den bisherigen Unterr. geht hervor, daß *trisubstituierte  $\alpha$ -Glykole* in folgenden Fällen ohne Umlagerung dehydratisiert werden: 1. Glykole vom Typus I., wenn R' = Alkyl, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub> (I. Mitt.) oder C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (NICOLLE, vorst. Ref.); wenn R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R = CH<sub>3</sub> (STÖRMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2302 [1906]), i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 127 [1906]), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (vorst. Ref.), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub> (I. Mitt.). 2. Glykole vom Typus II., wenn R = Alkyl (TIFFENEAU u. LÉVY, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 742; C. 1924. I. 2246). Um den Ursachen dieses Verh. näher zu kommen, hat Vf. einige Glykole untersucht, deren Radikale sehr verschiedene Affinitätsgehalte aufweisen. Es wurden gewählt: CH<sub>3</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> mit starker, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub> u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH mit schwacher Affinität. Es ergab sich jedoch, daß die Glykole III., IV. u. V. sowohl von konz. als verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Umlagerung dehydratisiert werden, während z. B. das III. analoge Phenyl-dibenzylglykol Umlagerung erleidet (ORÉCHOW, Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 113; C. 1919. III. 259). Hieraus folgt von neuem, daß die Ggw. eines an der Gruppe CH(OH) haftenden C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> für das Zustandekommen einer Umlagerung unbedingt notwendig ist.



Versuche. *Methyl-dibenzylglykol* oder *1-Phenyl-2-benzylbutandiol-(2,3)* (III.). Aus Milchsäureäthylester u. Benzyl-MgCl. Rohprod. mit Dampf dest. Kp.<sub>34</sub> 241 bis 243°, sehr viscos, beim Abkühlen erstarrende M., F. 34—35°. — *1-Phenyl-2-benzylbutanon-(3)*, CH<sub>3</sub>·CO·CH(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Aus III. mit sd. 50<sup>o</sup>/<sub>ig</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6 Stdn.).



Kp.<sub>20</sub> 200—205°. *Semicarbazon*, aus A., F. 154—155°. Das Keton wurde zum Vergleich wie folgt synthetisiert: *1-Phenyl-2-benzylbutanol-(3)*. Aus Dibenzylacetaldehyd (Kp. 200—210°) u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ . Kp.<sub>25</sub> 215—220°. Wird von  $\text{CrO}_3$  in sd. Essigsäure zu obigem Keton oxydiert. — *Benzhydryldimethylglykol* oder *3-Methyl-1,1-diphenylbutandiol-(2,3)* (IV.). Man behandelt Benzhydryl glykolsäurenitril in absol. A. mit  $\text{HCl}$ -Gas, zerlegt mit W. u. setzt den Benzhydryl glykolsäureester (F. 66°) mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  um. Rohprod. mit alkoh. KOH kochen. Sehr viscosc FL., Kp.<sub>27</sub> 235—236°. — *3-Methyl-1,1-diphenylbutanon-(2)*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Aus IV. mit k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aus PAe., F. 76—77° (vgl. TIFFENEAU u. ORÉCHOW, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 195; C. 1923. III. 1015). — *Benzhydryldiphenylglykol* oder *1,1,3,3-Tetraphenylpropan-diol-(1,2)* (V.). Aus Benzhydryl glykolsäureester u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ . Aus A., F. 110—111°. — *Tetraphenylaceton*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Aus V. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 0° oder sd. 50%<sub>ig</sub>.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aus Eg., F. 135—136°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 67—72. Paris, Fac. des Sciences.)

LINDENBAUM.

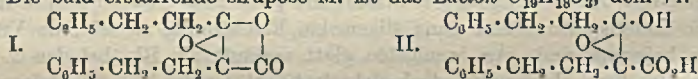
V. Grignard und F. Chambret, *Über die Ketonspaltung der tertiären Alkohole*. Veranlaßt durch die Beobachtungen, daß die aus Methylheptonen u.  $\text{RMgX}$  dargestellten tertiären Alkohole bei der Dest. unter at-Druck wieder in KW-stoff u. genanntes Keton zerfallen (vgl. GRIGNARD u. ESCOURROU, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1860; C. 1924. I. 36), obwohl sich die Doppelbindung in  $\gamma$  befindet, u. daß Phenylmethyl- $\alpha$ -pentenylcarbinol bei der Vakuumdest. in Acetophenon u.  $\alpha$ -Penten zerfällt (vgl. GRIGNARD u. DUBIEN, Ann. de Chimie [10] 2. 285; C. 1925. I. 637), haben Vff. zahlreiche gesätt. sowie  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -ungesätt. tertiäre Alkohole in dieser Richtung untersucht. Am wenigsten stabil sind die  $\alpha$ -Alkenylcarbinole; bei Dest. unter at-Druck erleiden sie hauptsächlich Dehydratisierung, in gutem Vakuum dagegen einige recht glatt die Ketonspaltung. Gesätt. sowie  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Alkenylcarbinole sind im allgemeinen unzers. destillierbar, einige geben bei mehrstd. Kochen Spuren von Ketonen. Setzt man sie aber höheren Temp. aus, so tritt zunächst Dehydratisierung ein, die mit steigender Temp. zugunsten der Ketonspaltung zurücktritt. Letztere erfolgt bei 650—700° fast ausschließlich, allerdings unter teilweiser Verkohlung. Um diese zu vermeiden, läßt man die Substanz ein mit Glaswolle gefülltes, auf ca. 600° (bei at-Druck) oder 4—500° (im Vakuum) erhitztes Rohr passieren. Unter diesen Bedingungen scheint die Ketonspaltung eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein, da Vff. keiner Ausnahme begegnet sind. Am wenigsten glatt verläuft die Rk. bei den  $\alpha$ -Alkenylcarbinolen, da diese gleichzeitig stark dehydratisiert werden. — Die folgenden Resultate wurden, wo nichts angegeben, unter at-Druck bei ca. 600° erhalten. Die eingeklammerten Zahlen sind Ausbeuten in %.

— *Phenylmethyl- $\alpha$ -octenylcarbinol* bei einfacher Vakuumdest.: *Acetophenon*. — *Benzylmethyl- $\alpha$ -octenylcarbinol* ebenso: *Önanthylidenaceton*. — *Propyl- u. i-Butylmethyl- $\alpha$ -pentenylcarbinol* (GRIGNARD u. DUBIEN, l. c.) bei 500° u. 180 mm: *Butylidenaceton*. — *Allylmethylpropylcarbinol*: *Methylpropylketon* (50, bei 500° u. 160 mm 60—65). — *Allylmethylbenzylcarbinol*: *Phenylaceton* (60, bei 400—450° u. 30 mm 90). — *Allylmethylphenylcarbinol*: *Acetophenon* (80). — *Crotonylmethylbutylcarbinol*: *Methylbutylketon* (30). — *Crotonylmethylbenzylcarbinol*: *Methylbenzylketon* (60—65, bei 400° u. 30 mm 90). — *Crotonylmethylphenylcarbinol*: *Acetophenon* (80). —  $\gamma$ -*Butenylmethylbutyl- u.  $\gamma$ -Butenylmethylbenzylcarbinol*: *Allylaceton* (20—30 u. 50—60). —  $\gamma$ -*Butenylmethylphenylcarbinol*: *Acetophenon* (50) u. wenig *Allylaceton*. —  $\gamma$ -*Pentenylmethylbutyl- u.  $\gamma$ -Pentenylmethylbenzylcarbinol*: *Crotonylaceton* (50 u. 50—60). —  $\gamma$ -*Pentenylmethylphenylcarbinol*: *Acetophenon* (50—60) u. wenig *Crotonylaceton*. — *Methylidibutylcarbinol*: *Methylbutylketon* (30). — *Phenylidimethylcarbinol*: *Acetophenon* (80). — *Benzylidimethylcarbinol*: *Aceton* (60). — *Äthylpropylbutylcarbinol*: Gemisch von Ketonen. — Die beiden ersten Carbinole werden aus *Önanthylidenaceton* dargestellt. Dieses erhält man nach dem Verf. von GRIGNARD u. DUBIEN (l. c.), wenn man in Aceton, mit Ä. verd., + NaOH

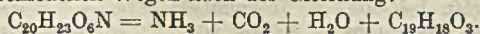
Önanthol eintropfen läßt u. im Vakuum verdunstet. Das *Ketol* bildet Blättchen aus PAc.-A., F. 70—72°. Ist nach einigen Monaten in ein *Dimeres*, F. 100—103°, übergegangen. — Die Ketonspaltung kann zur Best. der relativen Affinitätsgehalte verschiedener Radikale dienen, denn das als KW-stoff abspaltende Radikal haftet am lockersten. Nach den vorliegenden Verss. ordnen sich die Radikale mit abnehmendem Affinitätsgehalt in folgende Reihe:  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $\gamma$ -Alkenyl, Benzyl oder Alkyl (außer  $CH_3$ ),  $\beta$ -Alkenyl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 299—302.) LINDENBAUM.

**W. P. Jorissen und P. A. A. van der Beek**, *Die Oxydation des Benzaldehyds und die Aktivierung des Sauerstoffs durch denselben*. Bei der Oxydation des Benzaldehyds durch Luftsauerstoff haben SCHÖNBEIN (Journ. f. prakt. Ch. 74. 328 [1885], LUDWIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1456 [1896]), BACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 951 [1897]), ENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1677 [1897]) u. STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3530 [1913]) nur geringe Mengen Peroxyde gefunden. JORISSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1707 [1896]) hat bei der Oxydation von Benzaldehyd in Essigsäureanhydrid das Peroxyd des Benzoylacetyls erhalten u. vermutet dabei ein Zwischenprod. Um dieses zu fassen, wiederholt er den Vers. in Lösungsm. wie Aceton, Bzl., Benzin,  $CHCl_3$ , Pyridin u.  $CCl_4$ . In Acetonlsg. fanden Vf. bei der Einw. von Luftsauerstoff u. Sonnenlicht auf *Benzaldehyd* bis 63% eines Peroxyds. Durch Abdest. des Lösungsm. u. Dest. des Rückstandes bei 1 mm bis 95° wurde ein Prod. vom F. 40—41° isoliert, das in seinen Eigenschaften mit denen des *Benzoylwasserstoffsperoxyds* von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1582 [1900]) übereinstimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 45. 245—47. Leiden.) BRAUNS.

**J. Bongault**, *Ein Beispiel eines Ketonhydratoxyds*. (Vgl. S. 2334.) Vf. berichtet über das Lacton vom F. 82°. Dasselbe wird erhalten, wenn man 37 g Na-Salz der Amidsäure in 220 ccm Eg., 15 ccm HCl u. 30 ccm W. 8 Stdn. kocht, 500 ccm W. zuzügt u. den Nd. in 100 ccm Bzn. + 10 ccm Ä. aufnimmt. Die Bzn.-Lsg. wird mit Sodalsg. gewaschen, welche etwas Benzylphenyläthylbernsteinsäure (vgl. S. 1155) entfernt, dann mit 50 ccm konz. NaOH u. 100 ccm W. geschüttelt. Es bilden sich drei Schichten; die untere wird entfernt u. durch W. ersetzt, die alkal. Lsg. mit HCl gefällt. Die bald erstarrende sirupöse M. ist das Lacton  $C_{19}H_{18}O_3$ , dem Vf. Formel I.



erteilt. Krystalle aus Ä. + PAc., F. 82°, unl. in W., PAc., l. in A., Ä., Bzl., Chlf. Wird von Alkalien zur *Oxysäure* II. hydrolysiert u. aus dieser durch Dehydratisierung regeneriert. Die Vermutung, daß I. ein Zwischenprod. zwischen der Amidsäure u. dem Lacton vom F. 120° (l. c.) sei, hat sich durch den Vers. nicht stützen lassen, da I. bei weiterer Einw. von HCl in Essigsäure nicht verändert wird. Beide Lactone bilden sich auf verschiedenen Wegen nach der Gleichung:



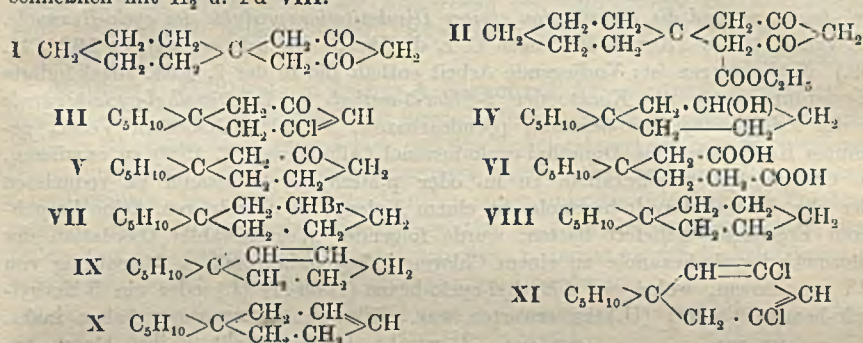
(C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 582—84.)

LINDENBAUM.

**S. Nametkin**, *Zur Frage der Konfiguration alicyclischer  $\alpha$ -Glykole*. (Beiträge zur Stereochemie alicyclischer Verbindungen. IV.) (III. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 75; C. 1925. I. 222.) Da nach BÖESEKEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2409; C. 1924. I. 313) die aus Cyclohexenoxyden entstehenden  $\alpha$ -Glykole die trans-, die mit  $KMnO_4$  aus Cyclohexenderivv. entstehenden  $\alpha$ -Glykole die cis-Konfiguration haben, so müssen in der früheren Arbeit Vfs. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 70; C. 1925. I. 217) „cis“- u. „trans“- vertauscht werden, wodurch aber das Grundschemata nicht geändert wird. — Daß die beiden Formen gleichzeitig entstehen können, zeigt z. B. die  $KMnO_4$ -Oxydation des *1-Phenylcyclohexens-(1)*, wobei Vf. mit N. Iwanowa bei 0° ein öliges Glykol (Kp.<sub>12</sub> 166—167°) erhielt, während nach BÖESEKEN die beiden

*1-Phenylcyclohexandiole*-(1,2) krystallin. sind; in Vfs. Verss. entstand also ein Gemisch der beiden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 75—79. 1925. Moskau, 2. Univ.) BKM.

**Woodford Stanley Gowan Plucknett Norris**, *cyclo-Hexanspirocyclohexan*. NORRIS u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 119. 1199; C. 1922. I. 93) haben aus *cyclo-Hexylidenaceton* u. Na-Malonester den Ester II u. aus diesem *cyclo-Hexanspirocyclohexan-3,5-dion* (I) hergestellt. Nach CROSSLEY u. LE SUEUR (Journ. Chem. Soc. London 83. 110 [1903]) liefert I in Chlf. mit  $\text{PCl}_3$  das ungesätt. Chlorketon III. Die Red. von III mit Na u. feuchtem Ä. liefert nur wenig des *spiro-Alkohols* IV, dagegen führt die Red. mit Zn in sd. Eg. glatt zu *cyclo-Hexanspirocyclohexan-3-on* (V). V gibt mit Na u. feuchtem Ä. reduziert *cyclo-Hexanspirocyclohexan-3-ol* (IV), dessen Konstitution aus der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  zu *cyclo-Hexan-1-essig-1-propionsäure* (VI) hervorgeht. Die Umsetzung von IV zu dem Bromderiv. VII verläuft außerordentlich schwierig, doch kann durch Red. mit Zn in A. *cyclo-Hexanspirocyclohexan* (VIII) neben einem ungesätt. KW-stoff IX oder X erhalten werden. Letzterer liefert dann schließlich mit  $\text{H}_2$  u. Pd VIII.

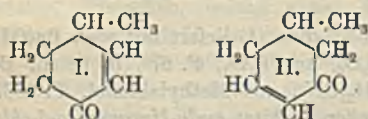


**Versuche.** *cyclo-Hexanspirocyclohexan-3,5-dion* (I) liefert mit wss.  $\text{Ba(OH)}_2$  verseift *cyclo-Hexan-1-aceton-1-essigsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , aus PAe., F. 67°, ll. in Ä., Bzl. u. A., wl. in W. u. PAe., *Semicarbazon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , aus Methylalkohol, F. 183,5° (Zers.). I gibt mit  $\text{PCl}_3$  in Chlf. 3 Stdn. rückfließend erhitzt *cyclo-Hexanspiro-5-chlor-Δ<sup>4</sup>-cyclohexen-3-on*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{OCl}$  (III), aus PAe., F. 47°, Kp.<sub>12</sub> 157°, *Semicarbazon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_3\text{Cl}$ , aus Methylalkohol, F. 219° (Zers.). Die Red. von III in sd. Eg. mit Zn-Staub (24 Stdn.) führt zu *cyclo-Hexanspirocyclohexan-3-on*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  (V), Kp.<sub>15</sub> 130°, Kp.<sub>772</sub> 225°,  $n_D = 1,48685$ ,  $d_{21,7} = 0,98417$ , *Semicarbazon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , aus A., F. 224,5° (Zers.), *Oxim*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}$ , aus PAe., F. 128°. V gibt in feuchtem Ä. mit Na reduziert *cyclo-Hexanspirocyclohexan-3-ol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$  (IV), Kp.<sub>15</sub> 127—128°, F. 58°, *p-Nitrobenzoat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}$ , aus A., F. 102°. Die Oxydation von IV mit  $\text{HNO}_3$  in der Hitze liefert *cyclo-Hexan-1-essig-1-propionsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (VI), aus Chlf. + PAe., F. 142,5°, *Ca-Salz*, *Athylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$ , Kp.<sub>14</sub> 179—183°. Die Einw. von HBr auf IV liefert ein unreines Bromderiv. (VII), ebenso gibt HCl kein einheitliches Prod. Das rohe Bromprod. gibt in 90% A. mit Zn-Staub reduziert ein Gemisch von VIII mit IX bezw. X u. dieses mit  $\text{H}_2$  u. Pd reduziert *cyclo-Hexanspirocyclohexan*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ , Kp.<sub>777</sub> 208°,  $d_{20,5} = 0,87833$ ,  $n_D = 1,47313$ . Ferner noch bei der Einw. von  $\text{PCl}_3$  auf I *cyclo-Hexanspiro-3,5-dichlor-Δ<sup>2,4</sup>-cyclohexadien*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$  (XI), Kp.<sub>21</sub> 152°, doch kann das Halogen weder durch saure, noch durch alkal. Red. befriedigend entfernt werden. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 245—53. Sunbury, Anglo-Persian Oil Co.) TAUBE.

**Raymond Delaby und Maurice-Marie Janot**, *Über cyclo-Hexylglycerin*. Während aus Vinylalkylcarbinolen,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{Alk}$ , u. Br in n. Rk. Alkylidibromhydrine,  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{Alk}$ , entstehen (vgl. DELABY, Ann. de Chimie [9] 19. 275; C. 1924. I. 2338), erhielten MOUREU u. GALLAGHER (Bull. Soc. Chim.

de Franco [4] 29. 1009; C. 1922. I. 741) aus Vinylphenylcarbinol u. Br Phenyltribromhydrin,  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Vff. haben daher das *Vinyl-cyclo-hexyl-carbinol*,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$ , nach gleicher Richtung untersucht. Es entsteht aus molekularen Mengen Acrolein u. cyclo-Hexyl-MgBr bei tiefer Temp. Kp.<sub>13</sub> 93—94°, D.<sub>0</sub> 0,9352, D.<sub>17.5</sub> 0,9202,  $n_D^{17.5} = 1,4811$ . *Allophanat*, F. 169—170°. Mit Br in Eg. erhält man in n. Rk. *cyclo-Hexyldibromhydrin*, F. 73,5° (Hg-Bad), ident. mit dem von VALEUR u. LUCE (Bull.Soc. Chim. de France [4] 27. 611 [1920]) beschriebenen „Bromid“. Dieses liefert mit K-Acetat in Eg. — unter teilweiser HBr-Abspaltung — ein Gemisch von Acetinen u. letzteres mit 1%<sub>ig</sub> methylalkoh. HCl *cyclo-Hexyl-glycerin*, nach Vakuumdest. (Kp.<sub>20</sub> 188—190°) sofort erstarrend. Prismen aus Essigester, F. 73,5° (Hg-Bad), weniger hygroskop. als die Alkylglycerine, wl. in A., unl. in Bzl., Chlf., l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Essigester. Ausbeute mindestens 30% (berechnet auf Carbinol). (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1146—47. 1925.) LINDENBAUM.

**Marcel Godchot und Pierre Bedos**, Beitrag zur Kenntnis der geometrischen Stereoisomerie in der cyclo-Hexanreihe. III. Über die Chlorierung des inaktiven *m*-Methyl-cyclo-hexanons und die Konstitution einiger Disubstitutionsprodukte des cyclo-Hexanols. (II. vgl. S. 1980.) (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. II. 639.) Nachzutragen ist: Vorliegende Arbeit enthält die in der 2. Mitt. angekündigte Beweisführung für die Konst. der 2-Chlor-5-methyl- u. 2,5-Dimethyl-cyclo-hexanole u. des 2,5-Dimethyl-cyclo-hexanons (Semicarbazon, F. 122°). Nachdem Verss., genanntes Keton oder das Dimethyl-cyclo-hexanol (Allophanat, F. 158°) zu oxydieren, die Chlormethyl-cyclo-hexanole zu *m*- oder *p*-Methyl-cyclo-hexanol zu reduzieren oder die Dimethyl-cyclo-hexanole zu einem Xylenol zu dehydrieren, keine brauchbaren Ergebnisse geliefert hatten, wurde folgender Weg gewählt: Oxydation der Chlormethyl-cyclo-hexanole zu einem Chlormethyl-cyclo-hexanon u. Abspaltung von HCl aus diesem, wobei ein 4-Methyl-cyclo-hexen-(2)-on-(1) (I.) oder ein 5-Methyl-cyclo-hexen-(2)-on-(1) (II.) zu erwarten war. KÖTZ u. STEINHORST haben inakt.



I. u. akt. II. dargestellt u. ihre Konst. bewiesen. Vff. waren daher genötigt, die Darst. des inakt. II. aus inakt. *m*-Methyl-cyclo-hexanon nachzuholen, wobei sie sich des Verf. genannter Autoren bedienten. Das fl.,

nicht absol. reine inakt. 2-Chlor-5-methyl-cyclo-hexanon,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$ , besaß Kp.<sub>8</sub> 80—86°, D.<sub>20</sub> 1,089,  $n_D^{20} = 1,47065$ , das andere, Kp.<sub>8</sub> 90°, bildet Nadeln aus Lg., F. 55—56°, von schwach minzenartigem Geruch, u. ist bereits von FAWORSKI u. BAJOWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1097 [1914]) beschrieben worden. — Das aus seinem Semicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_3$ , Blättchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 182°, regenerierte inakt. 5-Methyl-cyclo-hexen-(2)-on-(1),  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  (II.), ist eine bewegliche, schwach nach Pfeffer riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 170° (korr.), D.<sub>26</sub> 0,919,  $n_D^{26} = 1,44635$ . — Das durch Oxydation des Chlorhydringemisches aus  $\Delta^3$ -Methyl-cyclo-hexen erhaltene Chlormethyl-cyclo-hexanon konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, da es offenbar durch nicht zu entfernende Reste von Chlorhydrin verunreinigt war, die übrigens bei der weiteren Verarbeitung nicht stören. Wie unten gezeigt werden wird, liegt nur eines der beiden Stereoisomeren vor, u. zwar das vom F. 55—56°. — Eine einfache Überlegung sagt bereits, daß aus  $\Delta^3$ -Methyl-cyclo-hexen über die Chlorhydrine einerseits, aus *m*-Methyl-cyclo-hexanon durch Chlorierung andererseits hervorgehende Chlormethyl-cyclo-hexanone, die durch Abspaltung von HCl sämtlich II. liefern, nur 2-Chlor-5-methyl-cyclo-hexanone sein können. Trotzdem haben Vff. noch die drei auf den beschriebenen Wegen gewonnenen Chlormethyl-cyclo-hexanone mittels  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in die 2,5-Dimethyl-cyclo-hexanone übergeführt. Diese Ergebnisse (schon im kurzen Ref. mitgeteilt) bestätigen die Richtigkeit der Formeln. Da das nicht krystallisierende Chlormethyl-cyclo-hexanon aus dem Chlorhydringemisch (vgl. oben)

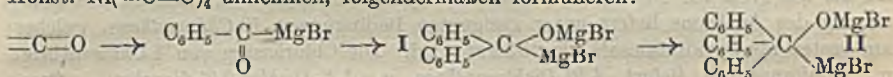
dasselbe Dimethyl-cyclo-hexanon (Semicarbazon, F. 122°) liefert wie das Chlormethyl-cyclo-hexanon vom F. 55—56°, so ist es mit diesem ident. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 83—99. Fac. des Sciences de Montpellier.) LINDENBAUM.

**S. Nametkin und A. Sseliwanowa**, *Untersuchungen in der iso-Bornylangruppe*. Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. vgl. C. 1924. II. 2747. Nachzutragen ist, daß das sek. Nitro-*i*-bornylan (I.),  $C_{10}H_{17}O_2N$ , bei Oxydation mittels  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. ein Ketongemisch (Kp. 205—206°) liefert u. nicht, wie erwartet wurde, das *i*-Bornylon. Dadurch wird nahegelegt, daß auch I. ein Gemisch ist, welches zustande kommt, weil  $HNO_3$  die beiden Ringe des *i*-Bornylans gleichzeitig anzugreifen vermag. Auch die Konst. des *i*-Bornylons wird durch diesen Befund in Frage gestellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 65—74. 1925. Moskau, 2. Univ.) BIKERMAN.

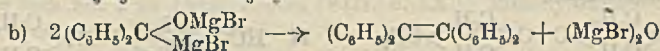
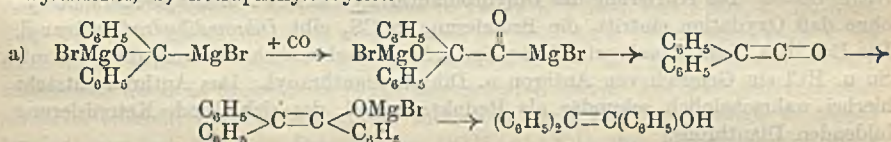
**S. Nametkin und L. Brüssowa**, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Campher-homologen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 80—86. 1925. — C. 1924. II. 2145.) BKM.

**S. Nametkin und A. Sabrodina (= Zabrodin)**, *Über die Nitrierung des Tri-cyclens und den Mechanismus der Einwirkung von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe verschiedener Reihen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 87—96. 1925. — C. 1925. I. 1182.) BIKERMAN.

**William L. Gilliland und Arthur A. Blanchard**, *Nickelcarbonyl, Kohlenoxyd und Grignardsche Reagentien*. Kohlenoxyd wurde in Form von Nickelcarbonyl mit Phenyl-MgBr in Rk. gebracht, u. zwar derart, daß das Nickelcarbonyl aus dem frei werdenden Ni u. zugeleiteten CO beständig regeneriert wurde. (Beschreibung der Apparatur s. im Original). Als Rk.-Prodd. wurde neben einem unkrystallisierbaren Öl *Triphenylmethan*, *Triphenylvinylalkohol*, *Pentaphenyläthan* u. *Tetraphenyläthylen* isoliert, deren Entstehung Vff. analog den Grignardschen Rkk. u. indem sie für Nickelcarbonyl die Konst.  $Ni(CO)_4$  annehmen, folgendermaßen formulieren:



II gibt bei der hydrolyt. Spaltung Triphenylmethan. Aus I entsteht a) Triphenylvinylalkohol, b) Tetraphenyläthylen:



Durch Einw. von CO auf II entsteht die Verb.  $(C_6H_5)_2C-C \begin{array}{l} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{array} MgBr$ . Diese gibt mit

2 Moll.  $C_6H_5MgBr$  eine Verb.  $(C_6H_5)_2C-C \begin{array}{l} \diagdown \\ C_6H_5 \\ \diagup \\ MgBr \end{array} < \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$ , aus welcher durch hydrolyt. Spaltung

Pentaphenyläthan gebildet wird. Wie man ersehen kann, ist die Zahl der möglichen Umsetzungen sehr groß. Wahrscheinlich besteht das unkrystallisierte Öl aus einem Gemisch verschiedener solcher Zwischenprodd., wie sie in diesem Schema angegeben sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 410—20. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) WIN.

**B. Helferich und H. Sieber**, *Berichtigung*. Die früher (vgl. HELFERICH u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 872. 1605; C. 1925. II. 279. 2271) als *salzsaures Triphenylcarbinol* beschriebene Verb. ist eine *Doppelverb. von salzsaurem Pyridin mit Triphenylcarbinol*,  $C_{19}H_{18}O.C_5H_5N.HCl$ ; aus Essigester oder Aceton, F. 174°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 600.) BUSCH.



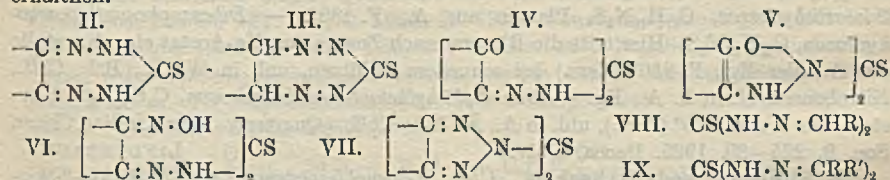
9-anthron gibt in Pyridin + Essigsäureanhydrid *1-Chlor-9-anthranylacetat*,  $C_{16}H_{11}O_2Cl$ , aus A., F. 110—112°; analog *4-Chlor-9-anthranylacetat*, F. 124—126°. Die Bromierung von 1-Chloranthron in  $CS_2$  liefert *1-Chlor-10-bromanthron*,  $C_{14}H_8OClBr$ , aus Chlf., F. 165° (Zers.), daraus durch Verseifen mit wss. Aceton *1-Chlor-10-oxyanthron*,  $C_{14}H_8O_2Cl$ , aus Bzl., F. 144—145°. Analog aus 4-Chlor-10-bromanthron *4-Chlor-10-oxyanthron*, aus Bzl., F. 144—145° (keine Schmelzpunktsdepression mit dem 1-Chlorderiv.). 10-Oxyanthron liefert mit HCl in Toluol *10-Chloranthron*,  $C_{14}H_8OCl$ , aus Bzl. mit  $C_6H_6$ , F. analysenrein 225° (Gasentw.); mit Pyridin in der Wärme *10-Oxyanthranyl-9-pyridiniumchlorid*,  $C_{19}H_{14}ONCl \cdot H_2O$ , aus sehr verd. HCl, F. 204° (Zers.). 4-Chlor-10-oxyanthron liefert in Bzl. mit HCl *4,10-Dichloranthron*,  $C_{14}H_6OCl_2$ , aus Chlf. u. P.Ae., F. 127—128°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 236—45. Journ. Cass Techn. Inst.)

TAUBE.

**Harry H. Reynolds und Lucius A. Bigelow**, *Eine Untersuchung über die Darstellung von Chinizarin*. Es wurde der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Ausbeute u. Reinheit des aus p-Chlorphenol, Phthalsäureanhydrid, Borsäure u. konz.  $H_2SO_4$  dargestellten *Chinizarins* untersucht. Dabei werden folgende Bedingungen als die günstigsten erkannt: Die geeignetste Temp. ist 200°. Durch Verlängerung der Reaktionszeit steigt die Ausbeute. Borsäure hat einen bemerkenswerten Einfluß auf die Rk., man nimmt am besten 2,5% der angewandten  $H_2SO_4$ . Es empfiehlt sich, 227% der berechneten Menge Phthalsäureanhydrid anzuwenden. Vf. gibt eine ausführliche Darst.-Methode an, nach welcher die Ausbeute an reinem Chinizarin, F. 194 bis 195° (korr.), 75% der Theorie betrug. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 420—22. Providence, Rhode Island.)

WINKELMANN.

**Praphulla Chandra Guha und Satis Chandra Dey**, *Über Heteroringbildungen mit Thiocarbohydrazid*. II. *Kondensationen mit Diketonen und Aldehyden*. (I. vgl. Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 1. 141; C. 1925. I. 1999.) Mit *o*-Diketonen reagiert Thiocarbohydrazid (I) in verschiedener Weise. Je 1 Mol. der Komponenten tritt zusammen in den Fällen *Benzil*, *Acenaphthenchinon*, *Campherchinon* u. *Alloxan*. Den neuen Verbb. kommt wahrscheinlich nicht die allgemeine Formel II., sondern III. zu, da sie nicht die Eigenschaften von Mercaptanen besitzen. Dagegen kondensieren sich vom *Phenanthrenchinon*,  $\beta$ -*Naphthochinon* u. *Isatin* je 2 Moll. mit 1 Mol. I. Da auch diese Verbb. in Alkali unl. sind, so wird man sie nicht nach IV., sondern nach V. zu formulieren haben. — Einige *o*-Diketonmonoxime liefern mit I n. *Hydrazone* (VI.), welche sich leicht zu *Bistriazolen* (VII.) anhydrisieren lassen. Aus *Phenanthrenchinonmonoxim* entsteht ohne Zwischenprod. sofort die Verb. VII. — *Aldehyde* u. *Ketone* kondensieren sich mit I zu *Dihydrazonen* (VIII. u. IX.). Monohydrzone sind nicht erhältlich.



**Versuche.** Die Kondensationen der Diketone u. Monoxime mit dem Hydrochlorid von I werden in sd. Eg. ausgeführt. — *3-Thioketo-6,7-diphenyl-1,2,4,5-heptatetrazin*,  $C_{15}H_{12}N_4S$  (nach III.). Aus Benzi. Ausbeute sehr gering. Nach Waschen mit W. u. Aceton hellgelbe Krystalle, F. 118—120°, ll. in A., Pyridin, unl. in W., Aceton, Bzl., verd. Säuren u. Laugen. — *3-Thioketoacenaphthen-1,2,4,5-heptatetrazin*,  $C_{13}H_8N_4S$ , aus Nitrobenzol oder Pyridin, dunkelbraun, F. 253°, unl. in A., Aceton, Bzl., Eg., verd. Säuren u. Laugen.  $H_2SO_4$ -Lsg. dunkelbraun. — *3-Thioketocampher-1,2,4,5-heptatetrazin*,  $C_{11}H_{16}N_4S$ , gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 290°, ll. in A., zl.

in Eg., unl. in Aceton, Bzl., Chlf., verd. Säuren u. Laugen.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. — *3-Thio-ketoalloxan-1,2,4,5-heptatetrazin*,  $C_8H_4O_2N_6S$ , orangegelbe Krystalle aus Pyridin, schm. nicht bei  $295^\circ$ , unl. in W., A., Aceton, Eg., Bzl., Nitrobenzol, verd. Säuren, ll. in h. Pyridin, Laugen.  $H_2SO_4$ -Lsg. braun. — *Diphenanthrenchinonthiocarbohydrazon*,  $C_{20}H_{18}O_2N_4S$  (nach V.), scharlachrote Krystalle, F.  $242^\circ$ , aus Pyridin hellrote Nadeln mit  $1C_6H_5N$ . — *Di- $\beta$ -naphthochinonthiocarbohydrazon*,  $C_{21}H_{14}O_2N_4S$ , graue, amorphe M. aus Pyridin (Tierkohle) + W., dann Nitrobenzol, schm. nicht bei  $290^\circ$ , unl. in W., A., Eg., Aceton, Bzl., verd. Säuren u. Laugen. Verkohlt mit konz.  $H_2SO_4$ . — *Disatinthiocarbohydrazon*,  $C_{17}H_{12}O_2N_6S$ , orangefarbige Nadeln aus Nitrobenzol, F.  $262^\circ$  (Zers.), ll. in Pyridin, sd. Nitrobenzol, swl. in A., unl. in W., Aceton, Bzl., Chlf., Eg., verd. Säuren, l. in verd. Laugen (rot).  $H_2SO_4$ -Lsg. violettrot. — *Diacetylmonoximthiocarbohydrazon*,  $C_9H_{16}O_2N_6S$  (nach VI.), aus Pyridin (Tierkohle) + W., amorph, F.  $285^\circ$  nach Verkohlen bei  $220^\circ$ , ll. in Eg., Pyridin, Laugen (rot), unl. in A., Aceton, Bzl., Chlf., verd. Säuren. — *Thioketobisdimethyltriazol*,  $C_9H_{12}N_6S$  (nach VII.). Aus dem vorigen mit Eg. + konz. HCl (Rohr,  $100^\circ$ , 6 Stdn.). Amorph, schm. nicht bei  $300^\circ$ , unl. — *Thioketobisphenanthrentriazol*,  $C_{20}H_{18}N_6S$ , Nadeln aus Nitrobenzol, F.  $230^\circ$ , ll. in sd. Nitrobenzol, Pyridin, unl. in A., Aceton, Bzl., Chlf., Eg., verd. Säuren, swl. in sd. verd. NaOH (rot).  $H_2SO_4$ -Lsg. braun. — *Isatoximthiocarbohydrazon*,  $C_{17}H_{14}O_2N_6S$ , gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F.  $228^\circ$  (Zers.), ll. in A., Eg., Nitrobenzol, verd. NaOH (rot), unl. in W., Aceton, Bzl., verd. Säuren.  $H_2SO_4$ -Lsg. tiefrot. — *Thioketobisisatintriazol*,  $C_{17}H_{10}N_6S$ . Aus dem vorigen mit alkoh. HCl (Rohr,  $100^\circ$ ). Grünlich gelbe Nadeln aus Pyridin, schm. nicht bei  $290^\circ$ , ll. in Pyridin, Nitrobenzol, wl. in Eg., unl. in A., Aceton, Bzl., Chlf., verd. Säuren u. Laugen.  $H_2SO_4$ -Lsg. rot.

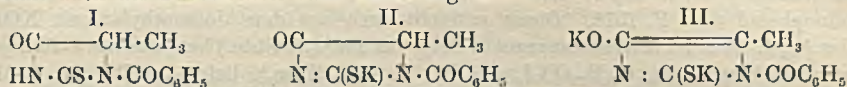
Die Kondensationen mit den Aldehyden u. Ketonen vollziehen sich in wss.-alkoh. Lsg., teilweise schon bei Zimmertemp. — *Dibenzylidenthiocarbohydrazid*,  $C_{15}H_{14}N_4S$  (nach VIII.), aus Eg., F.  $194^\circ$ , zl. in A., unl. in W., Ä. Gibt mit  $AgNO_3$  in A. einen gelben, gelatinösen Nd. — *Di-m-nitrobenzylidenthiocarbohydrazid*,  $C_{15}H_{12}O_4N_6S$ , nach Auskochen mit A. gelbes Pulver, F.  $227^\circ$ , meist swl. — *Dicinmethylidenthiocarbohydrazid*,  $C_{19}H_{18}N_4S$ , nach Auskochen mit A. gelbe Platten aus Nitrobenzol, F.  $235^\circ$  (Zers.), wl. oder unl. außer in sd. Nitrobenzol. — *Di-o-oxybenzylidenthiocarbohydrazid*,  $C_{15}H_{14}O_2N_4S$ , Platten aus Aceton, F.  $190^\circ$  (Zers.), l. in A., Aceton, unl. in Ä., Bzl., Chlf. — *Dianisylidenthiocarbohydrazid*,  $C_{17}H_{18}O_2N_4S$ , hellgelbe Platten aus verd. Aceton, F.  $158^\circ$ , unl. in W., Ä., Chlf., wl. in sd. Bzl. — *Difurfurylidenthiocarbohydrazid*,  $C_{11}H_{10}O_2N_4S$ , Platten aus Eg., F.  $250^\circ$  (Zers.), unl. in W., Ä., Bzl., wl. in Aceton, ll. in h. A. — *Dipiperonylidenthiocarbohydrazid*,  $C_{17}H_{14}O_4N_4S$ , gelbliche Platten aus Aceton oder Eg., F.  $195^\circ$  (Zers.), unl. in W., A., Bzl., Chlf., zl. in Aceton. — *Diacetonthiocarbohydrazon*,  $C_7H_{11}N_4S$  (nach IX.), Krystalle aus Aceton + W., F.  $195^\circ$  (Zers.). — *Diacetophenonthiocarbohydrazon*,  $C_{17}H_{18}N_4S$ , Platten aus A., F.  $185^\circ$ . — *Dibenzophenonthiocarbohydrazon*,  $C_{22}H_{22}N_4S$ . Hier tritt die Rk. erst nach Zusatz von Na-Acetat ein. Krystalle aus A. oder Eg., F.  $230^\circ$  (Zers.) bei schnellem Erhitzen, unl. in W., Ä., Bzl., Chlf., Nitrobenzol, zl. in h. A., Eg. — *Dimethyläthylketonthiocarbohydrazon*,  $C_8H_{16}N_4S$ , Krystalle aus W., F.  $220^\circ$  (Zers.), unl. in A., Ä., Bzl., Chlf. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 225—39. 1925. Dacca, Univ.)

LINDENBAUM.

**B. Sjollem** und **L. Seekles**, *Über Ketoenoldesmotropie des 5-Methyl-2-thiohydantoin*s. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 827; C. 1925. II. 1966.) Um die l. c. bereits vermutete Ketoenoldesmotropie des 5-Methyl-2-thiohydantoin's zu beweisen, haben Vf. eine opt.-akt. Form desselben vom l-Alanin aus nach dem Verf. von JOHNSON dargestellt. Tatsächlich verschwindet die Aktivität völlig, wenn man die wss. Lsg. mit 1 Mol. KOH versetzt. Der üblichen Anschauung entsprechend ist das Asymmetriezentrum infolge Enolisierung verloren gegangen. Da die Verb. nur schwach dreht (vielleicht wegen teilweiser Racemisierung bei der Darst.) u. daher keine ganz sicheren Schlüsse gestattet, wurde noch das *Benzoylderiv.* (I.) vom l-Benzoylalanin aus dar-

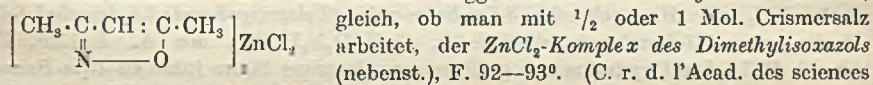


gestellt. Dasselbe liefert mit 1 Mol. KOH eine hellgelbe, noch die volle ursprüngliche Drehung zeigende Lsg. Erst mit einem zweiten Mol. KOH wird die Lsg. inakt. u. gleichzeitig farblos. Zweifellos bildet sich zuerst das Salz II., darauf das Enolsalz III., womit auch der Farbwechsel seine Erklärung findet.



Versuche. *l*-Benzoylalanin. Darst. nach FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2454 [1899]). Nach 6-maligem Umkrystallisieren des Brucinsalzes zeigte die daraus abgeschiedene Säure F. ca. 140°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -37,4^\circ$  (8,823<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. des K-Salzes). — *l*-Alaninhydrochlorid. Aus dem vorigen mit 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. HCl.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9,6^\circ$  (11,68<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. wss. Lsg.). *l*-Alanin wird daraus mit frisch gefälltem Pb(OH)<sub>2</sub> abgeschieden. — *l*-5-Methyl-2-thiohydantoin. Aus *l*-Alanin, NH<sub>2</sub>·SCN u. Acetanhydrid (0°, 1 Woche), dann in Eiswasser. Das *l*-Acetylderiv. (F. 163—166°) wird mit konz. HCl eingedampft. Aus A., F. 161°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -3,4^\circ$  (1,3125<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. wss. Lsg.). — *l*-1-Benzoyl-5-methyl-2-thiohydantoin. Ebenso aus *l*-Benzoylalanin (4 Tage). Lufttrockenes Rohprod. mit A. bei 0° bis zur Lsg., darauf mit Tierkohle schütteln, im Eisschrank über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdampfen. Hellgelbe Prismen, F. 158—159°, wl. in W., zl. in A., ll. in Aceton.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8,7^\circ$  (8,42<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Acetonlsg.). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 232—35. Utrecht, Univ.) LINDENBAUM.

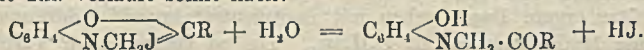
P. Billon, Über Verbindungen von Oximen mit Zinkchlorid. Bei der Darst. von Oximen aus Ketonen u. Crismersalz (Hydroxylaminchlorozinkat) sind noch niemals Zwischenprodd. isoliert worden. Solche erhält man bei Ausschluß von W., am besten, wenn man ganz ohne Lösungsm. arbeitet. Sie bestehen aus 2 Moll. Oxim + 1 Mol. ZnCl<sub>2</sub>, bilden Krystalle von scharfem F. u. sind meist l. außer in Lg., mittels dessen sie von freiem Oxim getrennt werden können. Man kann sie auch aus fertigem Oxim u. ZnCl<sub>2</sub> in absol. A. darstellen. Von W. werden sie in die Komponenten zerlegt, woraus folgt, daß ihre Existenz bisher unbemerkt bleiben mußte, weil man in wss.-alkoh. Lsg. gearbeitet hat. Bisher wurden krystallisiert erhalten die Verb. aus: Aceton, F. 104°; Methyläthylketon, F. 71°; Methyl-*i*-propylketon, F. 94°; Diäthylketon, F. 51°; Dipropylketon, F. 42°. Aus anderen Ketonen erhielt Vf. fl. Prodd., ist daher nicht sicher, ob es sich um definierte Verb. oder einfache Lsgg. handelt. Aus Acetylaceton entsteht,



182. 584—86.)

LINDENBAUM.

Leslie Marshall Clark, Quaternäre Salze des Benzoxazols. (Vgl. Clark, Journ. Chem. Soc. London 127. 973; C. 1925. II. 722.) Benzoxazoljodmethylat gibt in W. gel. eine gegen Lackmus saure Lsg., aus welcher nach Zugabe des Äquivalentes an Alkali *o*-Formylmethylaminophenol isoliert werden kann. Analog liefern *l*-Methylbenzoxazol- u. *l*-Phenylbenzoxazoljodmethylat *o*-Acetyl- bzw. *o*-Benzoylmethylaminophenol. Die Rk. verläuft somit nach:

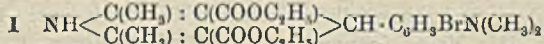


Die Reversion der Hydrolyse durch Rk. von *o*-Benzoylmethylaminophenol mit trockenem HJ gelingt nicht. Vers., durch Methylierung ein Zwischenprod. der nebenstehenden Formel zu fassen, schlugen fehl, es konnte lediglich *o*-Benzoylmethylaminocanisol isoliert werden, dessen Konstitution durch Synthese aus *o*-Nitroanisol bestätigt wurde. Die Benzoxazoliniumsalze unterscheiden sich somit von den Benzthiazoliniumsalzen durch ihre Unbeständigkeit in W. u. die Unmöglichkeit der Reversion aus den *o*-Acylmethylaminophenolen durch Säuren.

**Versuche.** Aus 1-Methylbenzoxazol u.  $\text{CH}_3\text{J}$  bei  $100^\circ$  (8 Stdn.) hergestelltes 1-Methylbenzoxazoljodmethylat,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONJ}$ , aus Aceton F.  $196^\circ$  (Zers.), liefert in W. gel. u. mit Na-Perchlorat gefällt 1-Methylbenzoxazolmethoperchlorat,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NCl}$ , aus Aceton + Ä., F.  $173^\circ$ . Dieses liefert in W.  $1\frac{1}{2}$  Stdn. erhitzt, o-Acetylmethylaminophenol vom F.  $151^\circ$ . Dieses entsteht auch aus dem Jodmethylat mit KOH oder  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Aus 1-Phenylbenzoxazol u.  $\text{CH}_3\text{J}$  bei  $100^\circ$  (36 Stdn.) hergestelltes 1-Phenylbenzoxazoljodmethylat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ONJ}$ , aus A., F.  $196^\circ$  (Zers.), liefert in W. mit KOH o-Benzoylmethylaminophenol; aus diesem mit Phenylcarbimid das Urethan,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus A., F.  $144^\circ$ . 1-Phenylbenzoxazoljodmethylat liefert mit Dimethylsulfat u. NaOH o-Benzoylmethylaminoanisol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , aus verd. A., F.  $115^\circ$ . Die Verb. wurde zur Identifizierung synth. aus o-Nitroanisol über die Aminoverb. hergestellt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 232—35. Hampton Wick.) TAUBE.

**P. J. van Ryn,** Die Nitrierung des 2,4,6-Trimethylpyridins (Kollidins). Die Nitrierung von Kollidindicarbonsäure mit  $\text{HNO}_3$  im Einschlußrohr bei  $200^\circ$  gab neben  $\text{CO}_2$  u.  $\text{NO}$  nur unverändertes Ausgangsmaterial. Bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (mit 7,5%  $\text{SO}_3$  Gehalt) auf Kollidin (3 Stdn. bei  $100^\circ$ ) wurde ein Mononitrokollidin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , erhalten, F.  $35,5^\circ$ . Die Einführung einer zweiten Nitrogruppe mißlang. Salze des Mononitrokollidins: Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , F.  $176^\circ$  nach Sintern bei  $170^\circ$ . Chlorplatinat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F. gegen  $200^\circ$ . Chloraurat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H AuCl}_4$ , F.  $128^\circ$ . — Methyljodidverb.  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ . Durch Erhitzen (4 Stdn.) mit  $\text{CH}_3\text{J}$  im Einschlußrohr auf  $100^\circ$ . Blättchen aus A., F.  $210—211^\circ$ . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 267—70. Leiden, Univ.) BRAUNS.

**Leonard Erie Hinkel und William Rees Madel,** Die Kondensation von 3-Brom- und 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd mit Acetessigester und Ammoniak. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 137; C. 1920. I. 894.) Untersucht wurde das Verhalten der 3-Brom- u. 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyde bei der Hantzschschen Pyridinsynthese. Das bei der Kondensation mit Acetessigester entstehende Dihydrolutidin (I) läßt sich mit gasförmiger salpetriger Säure in normaler Weise oxydieren,

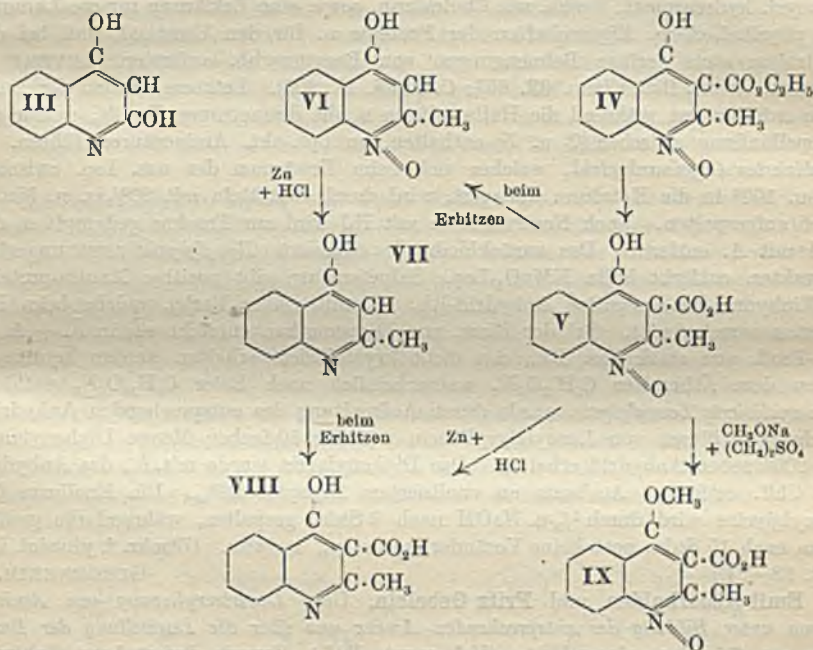


liefert jedoch kein Jodmethylat. Analog reagiert auch 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd. — 3-Brom-4-dimethylaminobenzaldehyd liefert in Acetessigester mit alkoh.  $\text{NH}_3$  zur Rk. gebracht 4-[m-Brom-p-dimethylaminophenyl]-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäurediäthylester,  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$  (I), aus A., F.  $133^\circ$ , ll. in verd. HCl. Die Oxydation mit gasförmiger salpetriger Säure führt zu 4-[m-Brom-p-dimethylaminophenyl]-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarbonsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ , aus A., F.  $91^\circ$ . Analog wie oben aus 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd 4-[m-Nitro-p-dimethylaminophenyl]-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäurediäthylester  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_3$ , aus verd. A., F.  $127^\circ$ . Durch Oxydation hieraus 4-[m-Nitro-p-dimethylaminophenyl]-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarbonsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_3$ , aus A., F.  $109^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 1926. 161—63. Swansea, Univ.) TAUBE.

**James Davidson Fulton,** Die Einwirkung von Acetyltetrabromid auf organische Basen. Tertiäre organ. Basen geben mit Acetyltetrabromid Additionsverb. der entsprechenden Hydrobromide mit  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ . Die so entstehenden Verb. sind in h. Methylalkohol u. A. ll., Umkrystallisieren aus Aceton oder Chlf. liefert fast quantitativ die reinen Hydrobromide, durch W. werden die Verb. zersetzt, indem  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  in Freiheit gesetzt wird. — Verb. aus Nicotin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ , F.  $178—180^\circ$  (Zers.). Sintern bei  $140^\circ$  u.,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ , F.  $182—183^\circ$  (Zers.). Bromaurat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot \text{AuBr}_3$ , F.  $183^\circ$ , l. in A., wl. in W. Verb. aus Pyridin,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ , F.  $108—109^\circ$ , Bromaurat,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{AuBr}_3$ , F.  $318—319^\circ$ . Verb. aus Chinolin,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ , Sintern bei  $115^\circ$ , F.  $136^\circ$ , Bromaurat,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr})_2 \cdot \text{AuBr}_3$ , F.  $171—172^\circ$ . Verb. aus i-Chinolin,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ , F.  $155—156^\circ$

(wahrscheinlich nicht ganz rein), Bromaurat,  $C_6H_7N \cdot HBr \cdot AuBr_3$ , F. 223°. Verb. aus Lutidin,  $(C_7H_9N \cdot HBr)_2 \cdot C_2H_2Br_4$ , F. 135—140°. Verb. aus  $\alpha$ -Picolin,  $C_6H_7N \cdot HBr \cdot C_2H_2Br_4$ , F. 104—105°. Piperidin, Coniin, Homopiperonylamin, Menthylamin, Hexamethylentetramin u. Phenylhydrazin geben wie oben behandelt nur die Hydrobromide, Antipyrin krystallisiert aus  $C_2H_2Br_4$  unverändert aus, ebenso erweist sich Pyrrol als indifferent. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 197—99. Glasgow, Univ.) TAUBE.

Calvin J. Overmyer, *Eine Synthese von Substitutionsderivaten des Indigos*. I. *o*-Nitrobenzoylessigsäure und verwandte Verbindungen. Es werden einige Verbesserungen für die Darst. von Indigo aus *o*-Nitrobenzoylessigsäure (I), ferner die Konst. u. Eigenschaften des aus *o*-Nitrobenzoylacetessigsäureäthylester (II) erhaltenen Reduktionsprod. u. einige verwandte Verbb. beschrieben. Bei der Red. von I mit Dextrose oder Zinkstaub in alkal. Lsg. betrug die Ausbeute an Indigo etwa 80%, bei Red. mit Ferrosulfat u. Ammoniak entstand 2,4-Dioxychinolin (III). Weitere Umsetzungen von Chinolinderivv., die bei Red. von II erhalten wurden, sind aus dem angegebenen Schema ersichtlich.



Experimentelles. **II** wurde nach BÜLOW u. HAILER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 915; C. 1902. I. 805) hergestellt, woraus nach der Methode von GABRIEL u. GERHARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1069; C. 1921. III. 333) *o*-Nitrobenzoyl-essigsäureäthylester krystallin erhalten wurde, der bei Behandlung mit  $H_2SO_4$  die Säure ergab. — 2,4-Dioxychinolin (**III**), Nadeln, ist in den üblichen Mitteln unl., gibt mit Ferrichlorid Rotfärbung. — 2-Methyl-4-oxychinolin-3-carbonsäureäthylesteroxyd (**IV**), aus **II** in verd. Na- oder Ammoniumhydroxydls. mit heißgesätt. Ferrosulfatls., Nadeln (aus A.), gab beim Verseifen 2-Methyl-4-oxychinolin-3-carbonsäureoxyd (**V**), Nadeln, F. 214°, welches durch Red. mit Zn u. HCl in 2-Methyl-4-oxychinolin-3-carbonsäure (**VIII**) überging; Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 245° (Zers.). Ll. in h. W., Bzl., Ä., l. in A. u. Alkalien. — 2-Methyl-4-oxychinolin (**VII**) wurde durch Erhitzen von **VIII** u. durch Red. von 2-Methyl-4-oxychinolinoxyd (**VI**) gewonnen. — 2-Methyl-

*4-methoxychinolincarbonensäureoxyd* (IX), farblose, krystallin. M., F. 190° (Zers.), l. in A. u. Alkalien. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 454—60. Brookline [Mass.] Oxford Univ.) WINKELMANN.

**Paul Fleury**, *Quantitative Untersuchung der Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Dialkylbarbitursäuren*. II. *Diallyl- und i-Propylallylbarbitursäure*. (I. vgl. S. 1998.) Der Inhalt dieser Arbeit ist schon nach einer anderen Zeitschrift referiert (vgl. S. 1463). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 99—108.) LINDENBAUM.

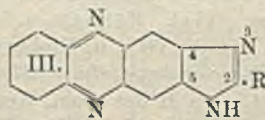
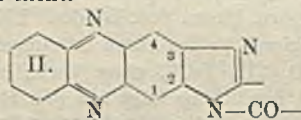
**Emil Abderhalden und Ernst Schwab**, *Studien über strukturisomere Formen der 2,5-Dioxopiperazine und der Polypeptide*. Enolisierte Dioxopiperazine (vgl. S. 1193) lassen sich leichter als die Ketoformen zu Dipeptiden aufspalten, welche unter Umständen in der Enolform erhalten werden können. Es wird vermutet, daß Proteine, welche gegenüber den Verdauungsfermenten sehr widerstandsfähig sind (Seidenfibroin, Keratin usw.), in der stabilen Ketoform vorliegen, während die leicht verdaulichen Eiweißkörper in der Enolform auftreten. In den Enolformen erblicken die Vff. mögliche Zwischenprodd. zur B. von Aminoalkoholen, Aminoaldehyden u. polycycl. hydroaromat. Verb. wie Cholesterin, sowie eine Erklärung für die Labilität der physikal.-chem. Eigenschaften der Proteine u. für den Umstand, daß bei der Hydrolyse stets geringe Beimengungen von Racemverb. auftreten (LEVENE u. PFALTZ, Journ. Biol. Chem. 63. 661; C. 1925. II. 302). Letztere würden der Enolform entstammen, während die Halbenolform u. die desmotropen Verb., welche die Doppelbindung zwischen C u. N enthalten, zu opt.-akt. Aminosäuren führen. — *Enolisiertes Glycinanhydrid*, welches sich beim Erwärmen der wss. Lsg. zwischen 90° u. 100° in die Ketoform umlagert, wird durch Schütteln mit 20%ig. n. NaOH rasch aufgespalten. Nach Neutralisation mit HJ wird zur Trockne gedampft u. das NaJ mit A. entfernt. Das zurückbleibende *enolisierte Glycylglycin* zeigt ungesätt. Charakter, entfärbt kalte KMnO<sub>4</sub>-Lsg.; Salpetersäure gibt positive Xanthoprotein- u. Ninhydrin-Rk., negative Anhydrid-Rk. L. mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen verschwindet. Bei der Einw. von Diazomethan entsteht ein in Ä. + A. II. Rk.-Prod. von stark bas. Rk., das nicht krystallisiert erhalten werden konnte u. neben dem Ätherester C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> wahrscheinlich noch Ester C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> enthält. Das *enolisierte Leucylglycin* wurde durch Aufspaltung des entsprechenden Anhydrids u. durch Erhitzen von Leucylglycylleucin mit der 10-fachen Menge Diphenylamin auf 200° neben Anhydrid erhalten. Das Diphenylamin wurde mit Ä., das Anhydrid mit Chlf. entfernt. Ausbeute an enolisiertem Dipeptid 20%. Die Enolform des Leucylglycins wird durch 1/2-n. NaOH nach 9 Stdn. gespalten, während die gesätt. Form nach 15 Stdn. noch keine Veränderung des p<sub>11</sub> auswies. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 88—94.) GUGGENHEIM.

**Emil Abderhalden und Fritz Gebelein**, *Über Decarboxylierung von Aminosäuren unter Bildung der entsprechenden Amine und über die Darstellung der Enolform von 2,5-Dioxo-piperazinen*. (Vgl. vorst. Ref.) Tyrosin liefert beim Erhitzen in der 20-fachen Menge Diphenylamin auf 240° *Oxyphenyläthylamin* in einer Ausbeute von 95% (vgl. hierzu JOHNSON u. DASCHAVSKY, Journ. Biol. Chem. 62. 197; C. 1925. I. 672). Glykokoll u. Alanin liefern unter den gleichen Bedingungen *Methyl-Äthylamin*. *d,l-Leucylglycin* spaltet zwischen 210—230° W. ab u. verwandelt sich in die Enolform des *d,l-Leucylglycinanhydrids* vom F. 240°. Die Doppelbindung ließ sich mit KMnO<sub>4</sub> nicht quantitativ titrieren. J wird nicht angelagert. Bei der Benzoylierung bei schwach soda-alkal. Rk. erfolgt Aufspaltung zum Dipeptid. *α-Amino-i-butyryl-α-amino-i-buttersäure*, ein Dipeptid, dessen Aminogruppen an einem tertiären Kohlenstoffatom haften, liefert entsprechend der Voraussetzung ein Anhydrid, das keine Enolbindung u. infolgedessen eine negative Xanthoprotein- u. KMnO<sub>4</sub>-Rk. aufweist. — *d,l-Leucyl-d,l-valin* verwandelt sich beim Erhitzen auf 180—190° fast quantitativ in die *Enolform des Anhydrids* C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vom F. 242°, *d,l-Alanyl-d,l-*

alanin zwischen 220—230° in das Anhydrid  $C_8H_{10}N_2O_2$  vom F. 262°, *d,l*-Leucyl-*d,l*-leucin bei 180—185° in das Anhydrid  $C_{12}H_{22}N_2O_2$  vom F. 266°. Beim Erhitzen von Tripeptiden mit Diphenylamin entstehen keine einheitlichen Verbb. Auch Glycylglycin u. Glycylalanin verhalten sich nicht wie die anderen Dipeptide. Eine Umlagerung der stabilen Dioxypiperazinform in die Enolform gelang nicht. —  $\alpha$ -Brom-*i*-butyryl- $\alpha$ -amino-*i*-buttersäure  $C_8H_{14}O_3NBr$  aus  $\alpha$ -Brom-*i*-butyrylbromid u.  $\alpha$ -Amino-*i*-buttersäure; weiße Blättchen aus verd. A., ll. in Ä. u. A., wl. in W., unl. in KW-stoffen, F. 169°.  $\alpha$ -Amino-*i*-butyryl- $\alpha$ -amino-*i*-buttersäure  $C_8H_{16}O_3N_2$ , derbe Krystalle, F. 244—246°, zl. in W. — Amino-*i*-butyrylamino-*i*-buttersäureanhydrid  $C_8H_{14}O_2N_2$ , B. beim Erhitzen des Dipeptids mit der 15-fachen Menge Diphenylamin auf 180°. Sublimiert bei 260°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 125—31.) GUGGENHEIM.

Emil Aberhalden und Hans Sickel, Beitrag zur Kenntnis des Prolins. Prolinchlorhydrat  $C_5H_9O_2N \cdot HCl$ ; derbe Krystalle aus W., F. 140°, Zers. bei 240°. — Prolin- $\alpha$ -thylesterchlorhydrat  $C_7H_{15}O_3N \cdot HCl$ , mit W. nur schwierig verseifbar. Mikrokristallin, sehr hygroskop. — Prolin- $\alpha$ -thylester. Kp.<sub>10-11</sub> 78—79°. Leicht bewegliche Fl. von eigentümlichem Geruch u. brennendem Geschmack. In organ. Lösungsmm. mischbar. Beim Stehen in W.-freiem Ä. erfolgt B. von geringen Mengen von Prolin-anhydrid  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , feine Nadelchen, F. 176°, nach vorherigem Sintern bei 165°, Rk. schwach sauer. Ninhydrin-, Xanthoprotein- u. Biuret-Rk. negativ. Dagegen positive Carbonyl-Rk. Geschmack bitter. Ll. in W. u. A., mäßig l. in Chlf. u. Aceton, in Essigester wl., swl. in Ä. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 95—100. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

Anukul Chandra Sircar und Pran Kumar De, Über heterocyclische Verbindungen. I. Vom 2,3-Diaminophenazin (I) aus sollen verschiedene Typen von Verbb. mit zwei ungleichartigen Heteroringen aufgebaut werden, um zu erfahren, ob letztere einen gegenseitigen Einfluß aufeinander ausüben. I ist zu Ringkondensationen weniger geeignet als *o*-Phenylendiamin, der Azinring scheint die Reaktionsfähigkeit der  $NH_2$ -Gruppen herabzusetzen. Mit Dicarbonsäureanhydriden u. Aldehyden entstehen Phenazinoimidazolderiv. (II. u. III.). Die Verbb. II. sind sämtlich gelb wie I. — Das Kondensationsprod. von I mit Oxalylechlorid ist nicht als  $\alpha, \beta$ -Dioxo-2,3-phenazinochinoxalintetrahydrid, sondern als tautomere Dioxypheiazinochinoxalin aufzufassen, da es nicht die Kondensationsfähigkeit der *o*-Diketone besitzt. — Mit  $HNO_3$  liefert I ein Azimid, mit Senfölen nur Thioharnstoffe, keine cycl. Guanidine. Mit Acetanhydrid oder Benzoylchlorid entstehen keine Imidazole. Mit Chlorameisensäureester oder  $SO_2$  reagiert I nicht.



Versuche. Campheroylen-2,3-phenazinoimidazol,  $C_{22}H_{20}ON_4$  (nach II.). I wird mit Camphersäureanhydrid bei 240° verschm.,  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 210° erhitzt, später mit Ä. extrahiert, Ä.-Rückstand mit W. ausgekocht. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 215—219° nach Sintern bei 202°, unl. in W., l. in A., Ä.  $H_2SO_4$ -Lsg. grünlichschwarz. — *o*-Benzoylen-2,3-phenazinoimidazol,  $C_{20}H_{16}ON_4$ . Mit Phthalsäureanhydrid (210—230°, 2 Stdn.). Nach Ausziehen mit W. u. Eg. hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 300°, unl. in W., Ä., swl. in A., Bzl., Eg., ll. in Pyridin, Nitrobenzol.  $H_2SO_4$ -Lsg. rot. — Naphthoylen-2,3-phenazinoimidazol,  $C_{21}H_{12}ON_4$ . Mit Naphthalsäureanhydrid (270 bis 280°,  $1\frac{1}{2}$  Stde.). Nach Auskochen mit A. u. Eg. hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 300°, unl. in W., A., Ä., Eg., wl. in Pyridin.  $H_2SO_4$ -Lsg. tiefviolett. — Diphenoylen-2,3-phenazinoimidazol,  $C_{26}H_{14}ON_4$ . Mit Diphensäureanhydrid (220—240°, 1 Stde.). Nach Ausziehen mit A. u. Pyridin grünlichgelbe Nadeln aus Nitrobenzol,

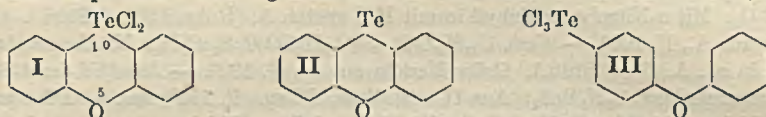
schm. nicht bei 290°, unl. außer in Nitrobenzol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. blutrot. — *4,5-Phenazino-2-phenylimidazol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4$  (nach III.). Mit sd. Benzaldehyd. Braune Nadeln aus A., schm. nicht bei 290°, unl. in W., l. in A. mit grüner Fluorescenz, Bzl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. blutrot. — *4,5-Phenazino-2-[4'-methoxyphenyl]-imidazol*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}_4$ . Mit sd. Anisaldehyd (1 Min.), mit Ä. fällen. Orangegelbe Platten aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 270°, unl. in W., Ä., l. in A., Eg., Pyridin, Nitrobenzol, w. verd. NaOH (rot).  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. tiefblau. — *4,5-Phenazino-2-[3'-nitrophenyl]-imidazol*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5$ . Mit m-Nitrobenzaldehyd in sd. verd. HCl + wenig A. (7 Min.). Nach Auskochen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  orangegelbe Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 300°, unl. in W., verd. HCl, zl. in A., l. in Eg., Nitrobenzol, w. verd. NaOH (rot). — *4,5-Phenazino-2-[4'-dimethylamino-phenyl]-imidazol*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5$ . Ebenso mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (15 Min.). Schokoladenbraune Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 290°, unl. in W., verd. HCl, Ä., wl. in A., ll. in Eg., Pyridin, Nitrobenzol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. blutrot. — *Dioxy-2,3-phenazinochinazolin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ . Mit Oxalylchlorid in sd. Nitrobenzol (15 Min.), mit Ä. fällen, aus  $\text{NH}_4\text{OH}$  + HCl umfallen. Amorph, braun, schm. nicht bei 280°, unl. außer in Alkalien.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. blutrot. — *2,3-Phenazinoazimid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5$ . Mit  $\text{KNO}_2$  in starker HCl (Zimmertemp.). Nach Waschen mit Na-Acetatlg. goldgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 280°, unl. außer in Pyridin, Nitrobenzol, verd. NaOH (tiefrot).  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. blutrot. — *3-Aminophenazin-2-o-tolylthioureid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{S}$ . [Die Bezeichnung „Ureid“ ist unzutreffend. D. Ref.] Mit o-Tolylsenfol in sd. Eg. (1/2 Stde.), mit W. u. etwas NaCl fällen. Violette Nadeln aus A., schm. nicht bei 300°, l. in A., h. W., verd. HCl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. grün. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 312—18. 1925. Dacca, Univ.)

LINDENBAUM.

**Ch. Courtot und Jan Krolkowski**, *Über eine neue Darstellung des  $\alpha$ -Indanons*. (Vgl. COURTOT u. DONDELINGER, S. 1168.) Dieselbe besteht in der Oxydation von  $\alpha$ -Chlorindan mit 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 50%ig.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. (entsprechend 1 Atom O) bei 55—57°. Ausbeute an  $\alpha$ -Indanon 90—95%. Man braucht nicht von reinem Inden, sondern kann von den ca. 10% Inden enthaltenden Phenolen des Steinkohlenteers ausgehen, die mittels NaOH u. verd. Säuren von Phenolen u. Basen befreit u. rektifiziert werden. Die von 175—185° sd. Indenole (enthaltend 56—62% Inden) werden bei 0° mit HCl-Gas gesätt. u. die überschüssige HCl unter 10—15 mm bei 40—50° entfernt. Aus der Gewichtszunahme, entsprechend der B. von  $\alpha$ -Chlorindan, berechnet sich die Menge des Oxydationsmittels, da die Begleitstoffe keinen O verbrauchen. Ausbeute ca. 72%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 320—23.) LINDENBAUM.

**Harry Dugald Keith Drew**, *Cyclische Organometallverbindungen. I. Tellurverbindungen*. (Vgl. MORGAN u. DREW, Journ. Chem. Soc. London 127. 2307; C. 1926. I. 1147.)  $\text{TeCl}_4$  u. Diphenyläther reagieren in der Hitze miteinander unter B. von *p*-Phenoxyphenyltelluritrichlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{TeCl}_3$ , einer Verb., in der die Gruppe  $-\text{TeCl}_3$  ein H des arom. Kernes ersetzt hat. Dies folgt aus den Resultaten der Red. mit K-Metabisulfit, welche *pp'*-Diphenoxydiphenylditellurid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Te}:\text{Te}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , liefert, eine Verb., welche in Bzl. n. kryoskopisches Verh. zeigt. Auf 200° erhitzt, liefert das Tellurtrichlorid unter HCl-Verlust *10,10-Dichlorphenox-tellurin* (I), welches durch Red. in *Phenoxtellurin* (II) übergeführt werden kann. II addiert leicht Br u. J unter B. der 10,10-Dihalogenverb., sowie  $\text{HNO}_3$  zu dem 10,10-Dinitrat. Wie MORGAN u. DREW (l. c.) gezeigt haben, nimmt die  $-\text{TeCl}_3$ -Gruppe bei Kondensationen mit Phenetol stets die p-Stellung zum Äthoxyl ein, was durch Analogieschluß für das Telluritrichlorid (s. oben) die Formel III verlangen würde. III könnte dann durch Umlagerung u. innere Kondensation I liefern. Zur Nachprüfung wurde die Einw. von konz.  $\text{HNO}_3$  auf das Ditellurid untersucht, welche zunächst das *Tellurittrinitrat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Te}(\text{NO}_3)_3$ , u. weiter *pp'*-Dinitrodiphenyläther liefert. Dies kann nach  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Te}(\text{NO}_3)_3 + \text{HONO}_2 = \text{Te}(\text{NO}_3)_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  oder nach  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Te}(\text{NO}_3)_3 + \text{HNO}_3 = \text{Te}(\text{NO}_3)_4 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  erklärt werden, ohne daß

somit eine Entscheidung bezüglich der Stellung des Te-Atoms möglich wäre. Als Nebenprod. der Kondensation von  $\text{TeCl}_4$  u. Diphenyläther sowie beim Erhitzen des Tellurtrichlorides mit überschüssigem Diphenyläther auf  $160^\circ$  entsteht *pp'*-Diphenoxydiphenyltelluridichlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{TeCl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Über die Stellung des Te-Atoms in *p*- oder *o*-Stellung läßt sich auch bei dieser Verb. nichts aussagen.]



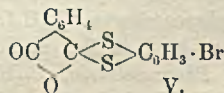
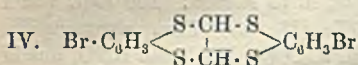
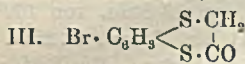
**Versuche.**  $\text{TeCl}_4$  u. Diphenyläther liefern 26 Stdn. in Chlf. rückfließend, erhitzt, *p*-Phenoxyphenyltelluritrichlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}_3\text{Te}$ , aus Chlf. oder  $\text{CCl}_4$ , F. unscharf  $156\text{--}157^\circ$ , unl. in PAe., wl. in  $\text{CCl}_4$ , l. in Chlf. u. Bzl. Die obige Verb. liefert erneut mit Diphenyläther 6 Stdn. auf  $140\text{--}165^\circ$  erhitzt, *pp'*-Diphenoxydiphenyltelluridichlorid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Te}$ , aus A. oder Methylalkohol, F.  $157\text{--}158^\circ$ , ll. in Bzl., Chlf. u. Ä., unl. in PAe. Die Red. des Trichlorides mit K-Metabisulfit führt zu *pp'*-Diphenoxydiphenyltellurid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Te}_2$ , aus PAe. oder A. dunkelrote Nadeln vom F.  $87\text{--}88^\circ$ , Sintern bei  $85^\circ$ , ll. in Bzl., Chlf.,  $\text{CCl}_4$  u. Ä., unl. in W. Mit Br entsteht in Chlf. ein Bromid vom F.  $180^\circ$ , wahrscheinlich ein Analogon des obigen Trichlorides.  $\text{TeCl}_4$  liefert mit Diphenyläther im  $\text{N}_2$ -Strom im Laufe von 13 Stdn. von  $100^\circ$  auf  $240^\circ$  erhitzt, 10,10-Dichlorphenotellurin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}_2\text{Te}$  (I) aus Toluol, F.  $265^\circ$ , unl. in Ä. u. PAe., wl. in Chlf. u. A., l. in Bzl. u. Toluol, ll. in Aceton. Die Red. von I mit K-Metabisulfit liefert Phenoxtellurin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OTe}$  (II), aus PAe. citronengelbe Nadeln vom F.  $78\text{--}79^\circ$ , unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. u.  $\text{CCl}_4$ . Mit konz.  $\text{HNO}_3$  aus II das Dinitrat, Zers. bei  $258^\circ$ . Ferner das 10,10-Dibromid, aus Chlf. Zers. bei  $290^\circ$ , u. 10,10-Dijodid, unscharfe Zers. bei  $270^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 1926. 223—31. Edgbaston, Univ. Birmingham.)

TAUBE.

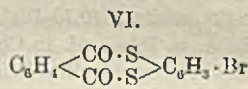
**Praphulla Chandra Guha und Manindra Nath Chakladar, Über Dithiobrenzcatechin.** Vff. haben Dithiobrenzcatechin (I) auf drei verschiedenen Wegen dargestellt. Das erste Verf. geht aus vom K-Salz der 5-Brom-2-zanthobenzolsulfonsäure,  $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{SO}_3\text{K})$  (vgl. ARMSTRONG u. NAPPER, Proceedings Chem. Soc. 16. 160 [1900]). *p*-Bromanilin-*o*-sulfonsäure wird in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diazotiert u. das isolierte Diazoanhydrid mit gesätt. wss. Lsg. von K-Äthylxanthogenat umgesetzt, schließlich bei  $70^\circ$ . Gelbliche Kryställchen aus W. — K-Salz der 4,4'-Dibromdiphenyldisulfid-2,2'-disulfonsäure,  $[\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})\cdot\text{S}]_2$ . Das vorige wird ca. 1 Stde. mit verd. KOH gekocht, dann lange Luft durchgeblasen u. eingeengt. — Disulfchlorid,  $[\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2\text{Cl})\cdot\text{S}]_2$ . Aus dem vorigen mit  $\text{PCl}_5$  (Wasserbad, 4—5 Stdn.), dann auf Eis. Aus Bzl. umkrystallisieren. — 4-Bromdithiobrenzcatechin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrS}_2$  (II). Aus dem vorigen mit Sn u. h. konz. HCl (5—6 Stdn.), mit Dampf dest. Aus A. + W., F.  $43\text{--}44^\circ$ , ll. in A., Ä. Pb- u. Hg-Salz hellgelb. — Dithiobrenzcatechin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2$  (I). Aus dem vorigen mit Zn-Staub u. sd. verd. KOH (9—10 Stdn.), ansäuern, ausäthern. Wie Thiophen o riechendes Öl, Kp.  $238\text{--}239^\circ$ , E.  $28\text{--}29^\circ$ , ll. in A., Ä. — Das zweite Verf. geht auch vom Bromxanthobenzolsulfonat aus. Dieses wird mit sd. wss.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zum K-Salz der 4-Benzol-1,2-disulfonsäure oxydiert u. letzteres wie oben in das Disulfchlorid übergeführt. Aus Bzl., F.  $100^\circ$ . Bei energ. Red. desselben mit Sn u. HCl, wobei ein rotes Zwischenprod. (wahrscheinlich ein Thiolacton) auftritt, erhält man II. Besser reduziert man das Brombenzoldisulfonat mit Zn-Staub u. KOH, fällt das Zn mit  $\text{CO}_2$  aus, engt ein u. krystallisiert das K-Salz der Benzol-*o*-disulfonsäure aus W. um. Dieses wird mit  $\text{PCl}_5$  in das Disulfchlorid (aus Bzl., F.  $143^\circ$ ) übergeführt u. letzteres mit Sn u. HCl zu I reduziert, wobei ebenfalls ein rotes Zwischenprod. auftritt. Man dest. das Rohprod. mit Dampf, bringt durch Eiskühlung zum Erstarren, filtriert schnell, krystallisiert aus A. + W. um u. dest. — Das dritte Verf. besteht darin, daß Na-Phenolat

mit S 6 Stdn. auf 170—180° erhitzt wird, wobei verschiedene Substanzen, darunter I, entstehen. Wegen sehr geringer Ausbeute ist dies Verf. nicht zu empfehlen.

*Disulfid des Dithiobrenzcatechins*,  $C_6H_4S_2$ . Aus I mit alkoh. J-Lsg. Ist nach Waschen mit A., KJ-Lsg. u. W. rein. F. 185—190°, unl. — *Dibenzoyldithiobrenzcatechin*,  $C_{20}H_{14}O_2S_2$ , aus Aceton, F. 77°. — *o-Nitrobenzylendithiobrenzcatechin*,  $C_6H_4:S_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Mit *o*-Nitrobenzaldehyd in mit HCl gesätt. A. (Rohr, 100°, 8 Stdn.). Gelbe Nadeln aus A., F. 106°. — *Verb.*  $C_{18}H_{10}OS_2 = (C_{10}H_6CO)C:S_2:C_6H_4$ . Mit Acenaphthenchinon in sd. A. (7—8 Stdn.). Gelbe Nadeln aus A., F. 190°. — *Disulfid des 4-Bromdithiobrenzcatechins*,  $C_6H_3BrS_2$ . Aus II mit alkoh. J-Lsg. F. 154°, unl. — *Dibenzoyl-4-bromdithiobrenzcatechin*,  $C_{20}H_{13}O_2BrS_2$ , F. 85°. — *4-Bromdithiobrenzcatechindiäthyläther*,  $C_{10}H_{13}BrS_2$ . Aus dem K-Salz von II: 1. mit  $C_2H_5Br$  in sd. 50%/ig. A.; 2. mit Chlorameisenester in sd. Bzl. unter Abspaltung von  $2CO_2$ . Krystalle aus verd. A., F. 54°. — *4-Brombenzol-1,2-dithiodiglykolsäure*,  $Br \cdot C_6H_3(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . Man erwärmt das K-Salz von II mit K-Chloracetat in W. u. säuert an. Platten aus W., F. 170°. — Kocht man aber ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. mit freier Chloressigsäure u. säuert an, so erhält man das *Thio-lacton*  $C_8H_6OBrS_2 + 2H_2O$  (III.), Krystalle aus W., F. 191°, l. in Laugen, unl. in Dicarbonat. — *Benzyliden-4-bromdithiobrenzcatechin*,  $Br \cdot C_6H_3:S_2:CH \cdot C_6H_5$ . Aus dem K-Salz von II mit Benzalchlorid in sd. Toluol oder aus II u. Benzaldehyd in alkoh. HCl (Rohr, 100°, 7—8 Stdn.). Aus Bzl., F. 170°. — *Glyoxaldi-4-bromdithiobrenzcatechin*,



V.



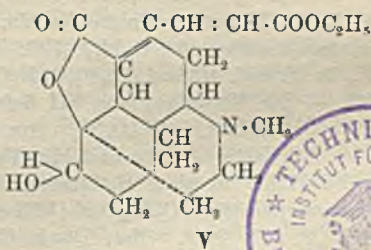
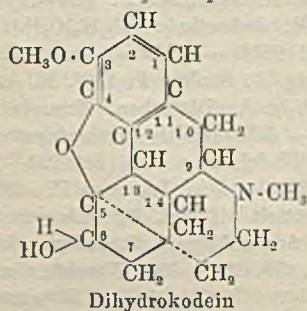
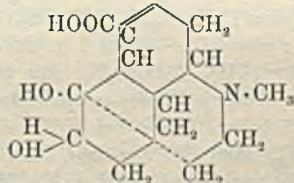
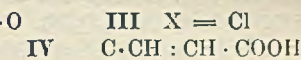
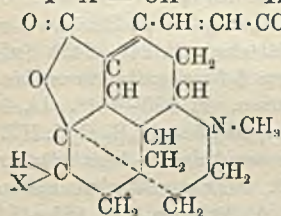
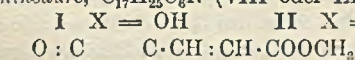
( $Br \cdot C_6H_3:S_2:CH-$ )<sub>2</sub> oder IV. (IV. wird bevorzugt). Aus dem K-Salz von II mit Acetylen-tetrachlorid in sd. Toluol, mit PAe. fallen. Prismen aus Bzl., F. 236—238°, unl. in A. — *4-Bromdithiobrenzcatechinsulfid*,  $Br \cdot C_6H_3:S_2:SO$ . Ebenso mit  $SOCl_2$ . Gelbliche Substanz, F. 220° (Zers.), unl. — *4-Bromdithiobrenzcatechinooxalat*,  $Br \cdot C_6H_3:S_2:(CO)_2$ . Mit Oxalylchlorid. Krystallin. Prod. aus A.-Bzl., sublimiert bei 150°. — *4-Bromdithiobrenzcatechinthiocarbonat*,  $Br \cdot C_6H_3:S_2:CS$ . Mit Thiophosgen, mit A. fallen. Gelbe Nadeln aus Aceton (Tierkohle), F. 140°. — *Verb.*  $C_{14}H_7O_2BrS_2$  (V. oder VI.). Aus II u. Phthalsäureanhydrid +  $ZnCl_2$  (125—136°, 3—4 Stdn.). Nadeln aus W., unl. in k. Alkali. Da die Verb. schon von sd. Eg. verseift wird, bevorzugen Vff. Formel VI. Es ist bemerkenswert, daß Brenzcatechin unter gleichen Bedingungen Alizarin u. Hystazarin liefert; hier zeigt sich die Reaktionsfähigkeit der SH-Gruppen. — *Verb.*  $C_{20}H_{11}OBrS_2 = (C_{12}H_5CO)C:S_2:C_6H_3 \cdot Br$ . Aus II u. Phenanthrenchinon in sd. A. (6 Stdn.). Hellgelbes krystallin. Pulver aus Eg., F. 195°. — *Verb.*  $C_{26}H_{14}Br_2S_4 = C_{12}H_6(C:S_2:C_6H_3 \cdot Br)_2$ . Ebenso in alkoh. HCl (Rohr, 100°, 7—8 Stdn.). Krystallin. Prod. aus A., F. 115°. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 318—35. 1925. Dacca, Univ.)

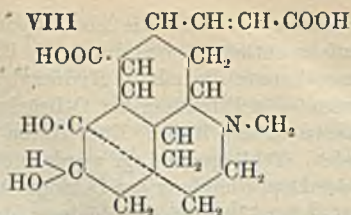
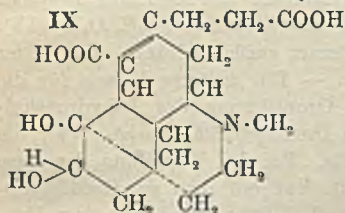
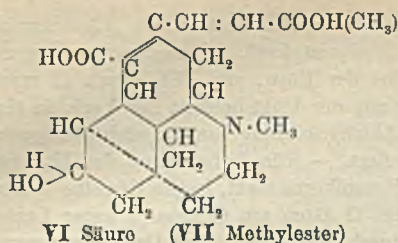
LINDENBAUM.

**Edmund Speyer und August Popp**, *Über die Einwirkung von Ozon auf Dihydrokodein und Äthyl-dihydro-morphin.* (Ein Beitrag zur Aufspaltung des Morphin-Moleküls.) Vff. setzen die Verss. PSCHORRS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3652; C. 1907. II. 1423) mit *Morphin* u. *Kodein* fort. Bei der Ozonisierung des *Kodeins* sowohl in neutraler als auch in ameisenaurer Lsg. konnte trotz durchgreifender Veränderung der Substanz ein krystallisierendes Prod. nicht isoliert werden. — Bei der Einw. von Ozon auf eine ameisen-saure Lsg. von *Dihydrokodein* färbt sich die Lsg. gelb, dann dunkler u. wird schließlich annähernd farblos, um nach Zugabe von  $NH_3$  wieder dunkelbraun zu werden. Mit Chlf. wurde ein in W. l. Öl *Ozo-dihydrokodein* (I) isoliert. Die Cl-, Br- u. Jodhydrate  $C_{18}H_{23}O_5N \cdot HCl(HBr, HJ)$  waren schön krystallisierende Verbb. Die tertiäre Natur des Stickstoffs zeigte sich in der glatten B. eines *Jodmethylats*,  $C_{18}H_{23}O_5N, CH_3J$ . In



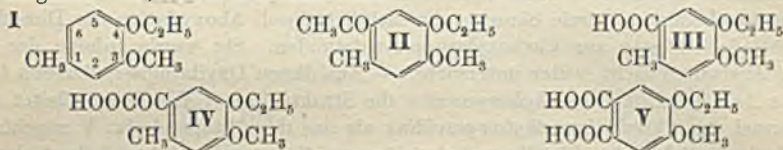
der neuen Verb. ist die im Dihydro-kodein vorhandene sekundäre Alkoholgruppe ebenfalls enthalten, was durch die B. einer *Monoacetylverb.* (II) nachgewiesen wurde. Ferner konnte die alkoh. Hydroxylgruppe bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  durch Cl ersetzt werden. Die Erhaltung der O-Brücke folgte aus der Unlöslichkeit der Verb. in fixen Alkalien in der Kälte. Eine Keton- oder Aldehydbildung konnte nicht festgestellt werden. Fehlingsche Lsg. wurde nicht reduziert. — Die Aufspaltung des Mol. fand an der Doppelbindung der C-Atome 3,4 des Benzolkerns statt, indem das eine O-Atom am C-Atom 3 unter Esterbildung, das andere O-Atom am C-Atom 4 unter Lactonbildung eingetreten war. Dieses konnte durch Verseifung des Ozonisierungsprod. nachgewiesen werden. Hierbei resultierte *Dihydromorphinsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$  (IV). Die bas. Eigenschaften dieser Aminosäure waren derart zurückgedrängt, daß weder Salzbildung noch eine Addition von  $\text{CH}_3\text{J}$  erfolgte. — Ein weiterer Beweis für die Sprengung der Doppelbindung wurde durch die Ozonisierung des Dihydroäthylmorphins erbracht. Es resultierte eine ölige Base *Ozodihydroäthylmorphin* (V), die ein kristallisiertes *Jodhydrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ ,  $\text{HJ}$ , lieferte. Bei der Verseifung der Base entstand eine *Aminosäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$  (IV), die ident. war mit dem aus Ozodihydrokodein erhaltenen Prod. — Die elektrolyt. Red. nach TAFEL ergab aus dem Ozodihydrokodein eine in W. ll. Aminosäure: *5-Desoxydihydromorphinsäure* (VI),  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$ . — Da das *Ozodihydroäthylmorphin* bei der elektrolyt. Red. zur gleichen Verb. führte, so läßt sich die Rk. durch eine Verseifung des Methylesters in Stellung 3 bei der elektrolyt. Red. in schwefelsaurer Lsg. unter gleichzeitiger Addition von 1 Mol.  $\text{H}_2$  an die Lactonbindung erklären. — Beim Schütteln des Ozodihydrokodeinchlorhydrates mit  $\text{Pd-H}_2$  fand eine Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2$  statt. Es resultierte *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-methylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$  (VII), deren bas. Charakter durch die B. eines Cl- u. Jodhydrates u. eines Pikrates nachgewiesen wurde. Die sekundäre Alkoholgruppe in 6 wurde durch die B. einer *Monoacetylverb.*, ferner eines Chlorderiv. bewiesen. Da die hydrierte Verb. bei der Verseifung in saurer u. alkal. Lsg. sehr leicht in VII überging, so muß die Addition von 1 Mol.  $\text{H}_2$  am Lactonring erfolgt sein. — Die Hydrierung des Ozodihydroäthylmorphins u. nachfolgende Verseifung der resultierenden Base lieferte wieder VII. — Bei der Einw. von  $\text{Pd-H}_2$  auf Dihydromorphinsäure fand eine Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2$  statt, u. es resultierte *Tetrahydromorphinsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$  (VIII oder IX).





— *Ozodihydrokodeinjodmethylat*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Aus 96%<sub>0</sub>ig. A. Trapezförmige Säulen. Sintern bei 152°. Zers. bei 155°. — *Chlorozodidihydrokodein (III)*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>NCl. Aus 96%<sub>0</sub>ig. A. verfilzte Nadeln. F. 157—158°. Sintern bei 152°. In A., Chlf., Ä. ll. In W. swl. *Chlorozodidihydrokodeinpikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub>Cl. Aus Eg. Nadeln. Zers. bei 249—250°. — *Acetylzodidihydrokodein (II)*. Dunkelbraunes Öl. Daraus *Pikrat*, C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>13</sub>N<sub>4</sub>. Aus verd. A. Nadeln. Zers. bei 208—209°. — *Dihydromorphinsäure (IV)*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N. Aus 96%<sub>0</sub>ig. A. Nadeln. Sintern bei 195°. Zers. bei 227°. In W. u. Eg. ll., in Aceton, Ä., Bzl. u. Chlf. swl.  $[\alpha]_D^{18} = +30,9^\circ$  (W.; c = 1,838). — *Ozodihydroäthylmorphin (V)*, rotgelbes, viscoses Öl. In W., A., Ä. u. Chlf. ll. *Ozodihydroäthylmorphinjodhydrat*, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N, HJ. Aus A. u. einigen Tropfen W. Nadeln. Zers. bei 255—256°.  $[\alpha]_D^{17} = +69,1^\circ$  (W.; c = 2,508). — *Dihydromorphinsäure* aus V ident. mit IV. — Die Red. von I mit Zn-Staub u. CH<sub>3</sub>COOH liefert ein Öl u. daraus ein *Chlorhydrat*, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N, HCl, Prismen. F. 232—233°. Ausbeute 5%<sub>0</sub> der Theorie. — Die elektrolyt. Red. von I führte zur *5-Desoxydihydromorphinsäure (VI)*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N. Aus wss. A. + Ä. Nadeln. Bei 245° Sintern; F. 248° (Zers.),  $[\alpha]_D^{17} = +28,3^\circ$  (W.; c = 5,0). *Pikrat*, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Aus A. Nadeln. Zers. bei 222—223°. — Die Red. des Hydrochlorids von I mit Pd-H<sub>2</sub> lieferte *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-methylesterchlorhydrat (VII)*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N, HCl. Aus wss. A. Blättchen. F. 247—248°.  $[\alpha]_D^{18} = +13^\circ$  (W.; c = 5,0). — Aus I u. Pd + H<sub>2</sub> resultierte *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-methylester (VII)*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Aus 96%<sub>0</sub>ig. A. Prismen. F. 150—151°. Ll. in W., Ä., Chlf. *5-Desoxy-dihydro-morphinsäure-3-methylester-jodhydrat*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N, HJ. Aus wss. A. Blättchen. Zers. bei 195°. *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-methylesterpikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>19</sub>N<sub>4</sub>. Aus Eg. Nadeln. Zers. bei 228—229°. *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-methylesterjodmethylat*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Aus wss. A. Prismen. F. 183—184°. — *Acetyl-5-desoxydihydromorphinsäure-3-methylester*. Öl. *Jodmethylat*, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>NJ, aus 70%<sub>0</sub>ig. A. Zu Drusen vereinigte Nadeln. Zers. bei 225°. — *Chloro-5-desoxydihydromorphinsäure-3-methylester*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>NCl. Aus 96%<sub>0</sub>ig. A. Säulen. F. 143°. In A., Ä., Chlf. ll., in W. swl. *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus 96%<sub>0</sub>ig. A. Blättchen. Zers. bei 213 bis 214°. — Die Verseifung von VII lieferte VI. — *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-äthylester*. Öl. *Pikrat*, C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Aus verd. A. Nadelchen. Zers. bei 234—235°. Auch der Äthylester lieferte nach der Verseifung VI. — Wss. Lsg. von IV mit H<sub>2</sub>-gesätt. Pd-Kohle in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre geschüttelt. 1 Mol. H<sub>2</sub> aufgenommen. *Tetrahydromorphinsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N (VIII oder IX). Aus 96%<sub>0</sub>ig. A. Stäbchen. Sintern bei 202°. F. 217—218°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 390—406. Frankfurt a. M., Univ.)

**F. v. Bruchhausen und Katsuji Saway**, *Über die Alkaloide von Corydalis cava: Corybulbin und i-Corybulbin*. Die Veröffentlichung der Verss. von SPÄTH u. DOBROWSKY (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1247; C. 1925. II. 1165) veranlaßt Vff. zum Abbruch ihrer Unterss. u. zur Mitteilung der bisherigen Resultate. — Zur Darst. der *Methyl-äthyl-äther-nor-m-hemipinsäure* gehen Vff. vom Kreosoläthyläther (I) aus. Dieser kondensiert sich mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  u.  $\text{AlCl}_3$  zum *3-Methoxy-4-äthoxy-6-acetotoluol* (II). Bei der Oxydation in sodaalkal. Lsg. mit Permanganat entsteht daraus *2-Methyl-4-methoxy-5-äthoxybenzoesäure* (III) u. *2-Methyl-4-methoxy-5-äthoxybenzoylameisensäure* (IV), die bei der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. Alkali glatt in III übergeht. Bei weiterer energ. Oxydation mit Permanganat entsteht *Methyl-äthyl-äther-nor-m-hemipinsäure* (V). Das hieraus hergestellte *Äthylimid* sehm. bei  $205^\circ$ , in Übereinstimmung mit den Angaben von SPÄTH u. DOBROWSKI.



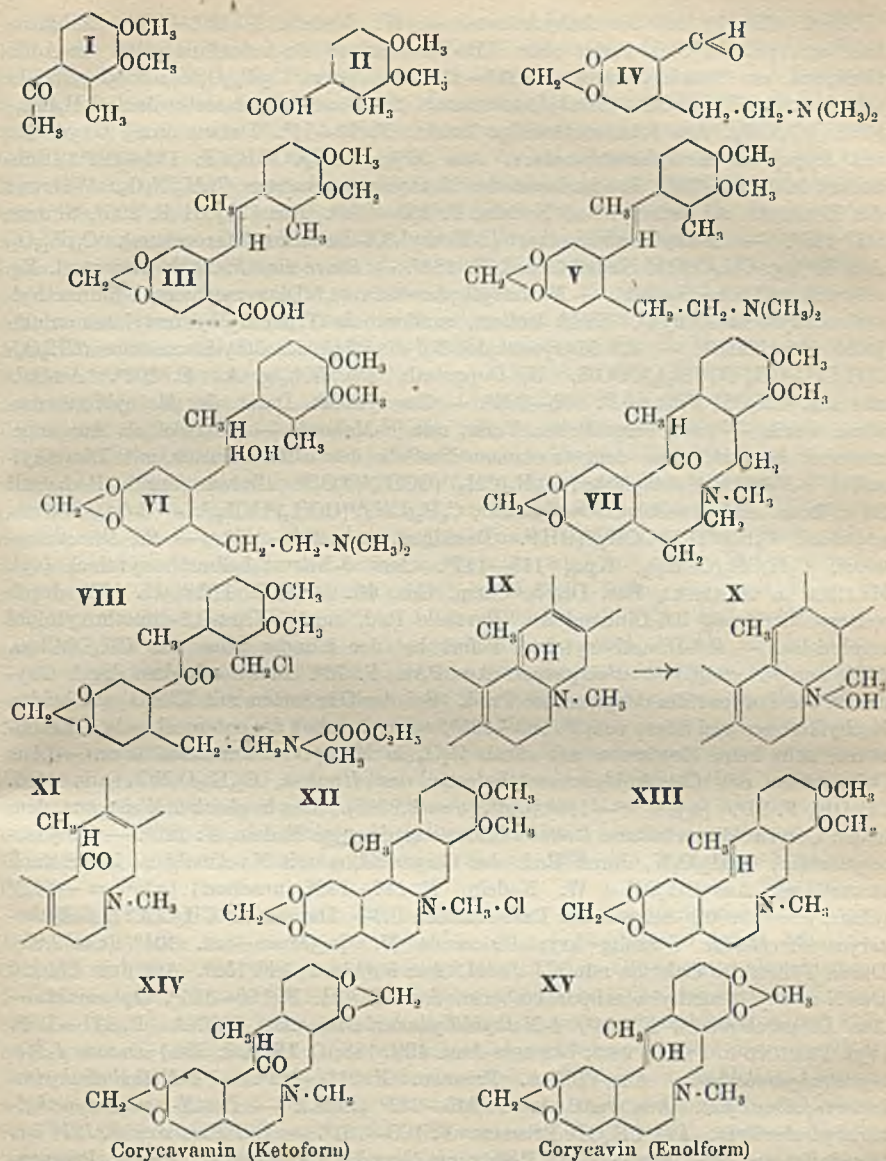
**Versuche.** *Kreosoläthyläther* (I), Kp.<sub>11</sub> 108—110°. *3-Methoxy-4-äthoxy-6-acetotoluol* (II), Kp.<sub>11</sub> 156—160°. Aus Bzn. Nadeln. F. 50—51°. — *Oxim*. Aus Bzn. F. 99 bis 100°. — *Semicarbazon*. Aus W.-A. Nadeln. F. 185—186°. — Die Oxydation von II mit  $\text{KMnO}_4$  gibt *2-Methyl-4-methoxy-5-äthoxybenzoesäure* (III),  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$  u. *2-Methyl-4-methoxy-5-äthoxybenzoylameisensäure* (IV),  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , die durch fraktionierte Ausschüttelung getrennt werden. — IV aus 30%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Nadeln. F. 75—77°. *Methylester*. Aus wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{OH}$ . F. 108—109°. — III aus 30%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Nadeln. F. 180—183°. *Methylester*. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelchen. F. 64—65°. — Oxydation von III in Sodalsg. mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. in der Siedehitze zu *Methyl-äthyl-äther-nor-m-hemipinsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (V). Trennung der entstandenen Dicarbonsäure vom unangegriffenen Ausgangsmaterial mittels der Ba-Salze. F. der freien Säure 184—185°. — *Äthylimid*. Sublimation bei  $185^\circ$ . Aus A. F.  $205^\circ$ . (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 602—05. 1925.)

BEREND.

**F. v. Bruchhausen**, *Über die Konstitution des Corycavidins und Corycavamins*. (Vgl. GADAMER u. v. BRUCHHAUSEN, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 260. 97; C. 1923. III. 68.) GADAMER gibt für Corycavidin die empir. Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$  an. 2 O-Atome wurden von ihm als Methoxylsauerstoffatome, 2 weitere O-Atome als einer Dioxymethylengruppe gehörig erkannt. Vorliegende Unterss. bestätigen die Ergebnisse GADAMERS. Um die Funktion des 5. O-Atoms aufzuklären, wurde eine Umlagerung mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  zur quartären Isoverb., wie sie bei den Zehnerringbasen bisher immer beobachtet war, versucht. Sie trat jedoch nicht ein; ebensowenig gelang die Feststellung einer CO-Gruppe mittels  $\text{NH}_2\text{OH}$  oder Semicarbazid. Die Methylierung u. Aufspaltung des Methosulfates des Corycavidins mit Na-Amalgam in saurer Lsg. führte zu einer tertiären Base, die opt. akt. war u. als ein Tetrahydro-methylderiv.  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}$  erkannt wurde. Verss., die gleichzeitig eingetretene Red. einer Carbonylgruppe zur sekundären Alkoholgruppe durch Veresterung der entstandenen Hydroxylgruppe mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  nachzuweisen, führten statt dessen unter Wasserabspaltung zu einer inakt. Anhydrobase. Dieser Vorgang erinnert an das Verh. des Toluylhydrates, das gleichfalls unter der Einw. verd. Säuren W. abspaltet u. in Stilben übergeht. Durch den Übergang des opt.-akt. Tetrahydroprod. in das inakt. Anhydroprod. wird der Ort der as. C-Atome festgelegt u. mit hoher Wahrscheinlichkeit auch der des ursprünglichen as. C-Atoms. Nach der Annahme eines toluylhydratartigen Körpers muß das ursprüngliche as. C-Atom zwischen 2 Phenylresten stehen. — Die Oxydation des Anhydroprod. durch Einw. von  $\text{KMnO}_4$  auf das neutrale

Acetat des Anhydrotetrahydromethylcorycavidins,  $C_{23}H_{29}O_4N$  ergab 5 Spaltstücke: einen mit W.-Dämpfen flüchtigen neutralen Körper vom F. 70—71° (I), eine in Ä. ll. Säure vom F. 183° (II), eine in Ä. swl. Säure vom F. 243° (III), einen N-haltigen Aldehyd: *N-Methylhydrastinin* (IV), eine N-haltige Säure mit innerer Salzbildung: *4,5-Dioxymethylen-2,β-dimethylaminoäthylbenzoesäure*. I ist ein Körper von der Formel  $C_{11}H_{14}O_3$ , dessen O-Funktionen als Methoxylsauerstoff u. Carbonylsauerstoff bestimmt wurden. Durch die Rk. mit Hypojodit, wobei neben Jodoform die Säure II entsteht, wurde der Körper als *Methylacetoveratron*,  $C_{11}H_{14}O_3$  erkannt. Zus. u. Eigenschaften von II stimmen mit den von PERKIN (vgl. Journ. Chem. Soc. London **109**. 815; C. **1917**. I. 236.) für *Methylveratrumsäure*,  $C_{10}H_{13}O_4$  gefundenen Werten überein. Zum Vergleich wurden Methylacetoveratron u. Methylveratrumsäure vom o-Kresol ausgehend durch Synthese u. auch durch Abbau des Corydalins dargestellt. — III ist eine hochmolekulare, N-freie Säure, wahrscheinlich durch Aboxydation der Dimethylaminoäthylseitenkette zur Carboxylgruppe entstanden. Sie wurde infolge der geringen Ausbeuten nicht weiter untersucht. — Aus diesen Oxydationsergebnissen folgt für das *Anhydrotetrahydromethylcorycavidin* die Strukturformel V. Daraus leitet sich die Formel des *Tetrahydromethylcorycavidins* als das dem Stilbenderiv. V zugehörige Toluylenhydrat VI ab. Die Formel des *Corycavidins* wurde rückschließend daraus als das dem Toluylenhydrat entsprechende Desoxybenzoinderiv. aufgefaßt gemäß VII. — Bei der Behandlung des Corycavidins mit Chlorkohlensäureäthylester trat eine ansehnliche Aufspaltung ein, was zu gewissen Bedenken gegen Formel VII Anlaß gab. Das hierbei erhaltene Urethan VIII war im Gegensatz zum Ausgangsmaterial linksdrehend u. enthielt locker gebundenes Cl im Mol., ein bisher in der Papaveraceenreihe nicht beobachteter Fall. Immerhin gibt Formel VII noch den besten Ausdruck für das Verh. des Corycavidins. Hiermit steht auch das Verh. der Methinbase, wie sie von GADAMER dargestellt worden war, in Einklang. Ferner wird durch diese Formulierung eine Erklärung der Tatsache erreicht, daß Corycavidin der Umlagerung in die Isoverb. Widerstand entgegengesetzt. Beim Corycavin, das sich leicht umlagern läßt, mußte aus opt. Gründen die Enolkonfiguration angenommen werden. Bei dieser Formulierung brauchte nur die OH-Gruppe an den Stickstoff überzutreten, um die Isoverb. zu liefern IX → X. Beim Corycavidin muß, gleichfalls aus opt. Gründen, die Ketoform XI angenommen werden, bei der die Möglichkeit einer Umlagerung erst dann besteht, wenn die Verb. in die Enolform IX übergegangen ist. Das Reduktionsprod., *Dihydrocorycavidin*, mußte dann in seine Isoverb. umgelagert werden können. Unter dem Einfluß von  $CH_3COCl$  trat diese Umlagerung in eine quartäre Form (XII), die sich von 4-Methyltetrahydroberberinchlormethylat nur durch die opt. Aktivität unterscheidet, in der Tat ein. Beim Verkochen mit NaOH entsteht aus beiden Prodd. die gleiche Des-Base vom F. 161°, der aus Analogieschlüssen u. aus opt. Gründen die Struktur XIII zuerteilt wird. Durch diese Identität findet die Formel VII für das Corycavidin ihre letzte Bestätigung. — *Corycavamin*,  $C_{21}H_{21}N$ . Das dritte Alkaloid der Coryceingruppe ist das von GADAMER (vgl. Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **240**. 81; C. **1902**. I. 819) entdeckte u. mit ZIEGENBEIN u. WAGNER untersuchte opt.-akt. *Corycavamin*. Es enthält 2 Dioxymethylengruppen. Der Stickstoff ist monomethyliert. Wegen der nahen Beziehung zum Corycavin wurde dem Corycavamin eine dem gleichfalls opt.-akt. Corycavidin analoge Struktur XIV zuerteilt, nach der es die desmotrope Form des Corycavins XV ist. Bewiesen wurde diese Formulierung durch Überführen des opt.-akt. Corycavamins beim Erhitzen im  $H_2$ -Strom in das opt.-inakt. Corycavin. Ein weiterer Beweis wurde durch die Darst. der Methinbase erbracht, die ident. ist mit dem aus Corycavin analog abgeleiteten Prod.

V e r s u c h e. Trennung des Corycavidins vom Corycavin über die Chlorhydrate. Corycavidin aus viel  $CH_3OH$  umkristallisiert. Empir. Formel des Corycavidins



$C_{22}H_{25}O_5N$  durch analyt. Daten des Vf. bestätigt.  $[\alpha]_D^{20} = +210,8^\circ$  ( $CH_2OH$ ;  $c = 1,5508$ ). — *Methosulfat*, aus W. zu Büscheln vereinigte Nadeln. F.  $220-222^\circ$ , unter vorherigem Sintern bei  $208^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$  (50%ig. A.;  $c = 1,732$ ). Daraus mit KJ *Jodmethylat*.  $[\alpha]_D^{20} = -11^\circ$  (50%ig. A.;  $c = 1,816$ ). — Aus dem Methosulfat mit Na-Amalgam *Tetrahydromethylcorycavidin*,  $C_{23}H_{31}O_5N$ . Amorph. *Hydrochlorid*, aus Aceton Prismen, F.  $190^\circ$ . Für die Rohbase  $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$  ( $CHCl_3$ ;  $c = 1,752$ ). Über das Chlorhydrat gereinigt  $[\alpha]_D^{20} = +39,9$  ( $CHCl_3$ ;  $c = 6,428$ ). Pt-Salz kugelartige Gebilde, F.  $164-165^\circ$  (Zers.). — *Anhydrotetrahydromethylcorycavidin*,  $C_{23}H_{29}O_4N$ . Durch Eindampfen einer salzsauren Lsg. von Tetrahydromethylcorycavidin auf dem

W.-Bad. Chlorhydrat der Anhydrobase aus W., Nadeln, F. 233—235°. Anhydrobase amorph. In Chlf. findet ohne HBr-Entwicklung Br-Aufnahme statt. Br-Additionsprod. aus Aceton Drusen, F. 213—214°. — *Nitrat*,  $C_{23}H_{29}O_4N \cdot HNO_3$ , gelbliche schiefwürlige Krystalle. — *Methylacetovertaron* (2,3-Dimethoxy-6-acetotoluol)  $C_8H_2CH_3 \cdot (OCH_3)_2COCH_3$ . Aus PAe. sechsstellige Tafeln. F. 70—71°. Daraus durch Oxydation mit Hypojodit *Methylveratrumsäure*. Aus 50%<sub>ig</sub>.  $CH_3COOH$ , F. 182—183°. Sublimiert leicht bei 75°. *Semicarbazon* des Methylacetovertarons  $C_{12}H_{11}N_3O_3$ . Während des Erhitzens auf dem W.-Bad Nadeln, F. 235—236°. Aus  $CH_3OH$  F. 203°, Sintern bei 198°. — *Methylveratrumsäure* (2-Methyl-3,4-dimethoxybenzoesäure),  $C_{10}H_{12}O_4$ . Aus 50%<sub>ig</sub>.  $CH_3COOH$  Nadelbüschel, F. 183°. — *Säure vom F. 243°*. Aus verd. Eg. schwach gelbliche Nadeln. — *N-Methylhydrastinin* (4,5-Dioxy-methylen-2- $\beta$ -dimethyl-aminoäthylbenzaldehyd). Nicht isoliert, sondern als Trimethylhydrastylammoniumjodid identifiziert. — *4,5-Dioxy-methylen-2- $\beta$ -dimethylaminomethylbenzoesäure* ( $CH_2O_2 \cdot C_6H_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CH_3]_2$ )COOH. Hg-Doppelsalz aus 50%<sub>ig</sub>. A., F. 202°. Au-Salz aus wss.  $CH_3OH$  Flietter, F. 202—203°. — Zur synthet. Darst. der Methylveratrumsäure wurde — nach vergeblichen Verss. mit  $\Psi$ -Mekonin — o-Kresol als Ausgangsmaterial benutzt. Aus dem trockenen Na-Salz des o-Nitrokresols mit Dimethylsulfat *o-Nitrokresolmethyläther*,  $C_6H_3(CH_3)^1(OCH_3)^2(NO_2)^3$ . Daraus durch Red. mit Sn u. konz. HCl *Amidokresolmethyläther*,  $C_6H_3(CH_3)^1(OCH_3)^2(NH_2)^3$ . — *3-Oxy-2-Methoxytoluol*,  $C_6H_3(CH_3)^1(OCH_3)^2(OH)^3$ . Destilliert bei 208—209°. — *2,3-Dimethoxytoluol*,  $C_6H_3CH_3(OCH_3)_2$ , Kp.<sub>16</sub> 115—117°. Aus 5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol (vgl. MAJIMA u. OKAZAKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1482; C. 1916. II. 175) durch weitere Nitrierung 5,6-Dinitroderiv. Partielle Red. zum 6-Nitro-2,3-dimethoxytoluol ergebnislos. — 2,3-Dimethoxytoluol liefert bei der Kondensation mit  $CH_3COCl$  u.  $AlCl_3$  nur *6-Aceto-2,3-dimethoxytoluol*. Aus PAe., F. 70°. Ident. mit dem durch Oxydation aus Corycavidin dargestellten Prod. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  aus beiden Methylketonen viel Säure vom F. 130—135°, wahrscheinlich die entsprechende  $\alpha$ -Keton-säure; geht beim Erwärmen mit alkal.  $H_2O_2$  in Methylveratrumsäure über. — Aus Corycavidin mit Chlorkohlensäureäthylester das *Urethan*,  $C_{25}H_{20}O_7NCl$ , aus verd.  $CH_3OH$ , F. 91°.  $[\alpha]_D^{20} = -111^\circ$  (Chlf.;  $o = 0,9765$ ). Das in gleicher Weise aus dem inakt. Corycavidin erhaltene *Urethan* bildet sternförmige Nadeln, F. 129°. — *Dihydro-corycavidin*,  $C_{22}H_{22}O_5N$ , durch Red. des Corycavidins mit Na-Amalgam in schwach saurer Lsg. Aus  $CH_3OH + W.$  Nadeln. F. 147—148° (unscharf)  $[\alpha]_D^{20} = -44,3^\circ$  (Chlf.;  $c = 0,7900$ ). Salze dieser Base sämtlich ll. — Daraus mit  $CH_3COCl$  *i-Dihydro-corycavidinchlorid*. Strahlig krystallisierende M.  $[\alpha]_D^{20} = +ca. 104^\circ$  ( $c = 2,95$ ). Durch Fallen des Chlorids mit KJ *Jodid*. Aus 50%<sub>ig</sub>. A. F. 152°. Aus dem Chlorid Des-N-methyl-4-methyltetrahydroberberin. Aus  $CH_3OH$ . F. 160—161°. Opt.-inakt. — Aus *Dihydroberberin*, F. 164°, *4-Methyl-dihydroberberin*. Aus Chlf.-A. F. 121—122°. (Vgl. FREUND u. FLEISCHER, LIEBIGS Ann. 409. 188; C. 1916. I. 756.) Daraus *4-Methyltetrahydroberberin*. Aus Chlf.-A. Prismen. F. 211—212°. — *4-Methyltetrahydroberberinjodmethylat*. Aus verd. A. F. 245—247° (Zers.). — *Des-N-methyl-4-methyltetrahydroberberin*. Aus  $CH_3OH$  Prismen. F. 160—161°. — Die Base vom F. 191° aus *Corydalis cava* ist i-Corycavidin. Reinigung über das Chlorhydrat. Aus Ä. Prismen. F. 193—194°. Opt.-inakt. — *Corycavamin*. Durch Erhitzen des Corycavamins im  $H_2$ -Strom auf 155° (5 Minuten) Corycavin. Aus Chlf. + A. Prismen. F. 216—218°. — *Methinbase*. Aus Chlf. +  $CH_3OH$ . F. 152—153°. Ident. mit dem von GAEBEL dargestellten Corycavinmethin. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 570—602. 1925.)

BEREND.

H. HÉRISSEY und J. CHEYMOL, Über die aus Gein (Geosid) erhaltenen Zucker; Gewinnung von Vicianose durch fermentative Spaltung dieses Glucosids. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 50—55. — C. 1926. I. 2358.) LINDENBAUM.

**A. W. van der Haar**, *Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper*. XV. *Über das Aescigenin*. (XIV. vgl. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **44**. 740; *C.* **1925**. II. 571.) Die Saponine des Kastanienbaumes (*Aesculus Hippocastanum* L.), kurzweg *Aescin* genannt, sind ein Gemisch, das MASSON (*Bull. Sciences Pharmacol.* **20**. 65; *C.* **1918**. II. 40) in die W. l. Aesculininsäure u. die W. unl. Aesculinsäure getrennt hat. Vf. schlägt vor, besser von einem W. l. u. W. unl. *Aescin* zu sprechen. Die von MASSON bei der Hydrolyse erhaltenen Sapogenine sind infolge unvollständiger Hydrolyse keine reinen Verbb. Vf. erhielt aus dem unl. Aescin das *Aescigenin*. Er fand, ebenso wie WINTERSTEIN (*Diss. Techn. Hochschule Zürich*, 1923) das Sapogenin schwer hydrolysierbar, hält aber die von WINTERSTEIN geäußerte Ansicht, das Endsapogenin sei ein Tiglinsäureester für unwahrscheinlich. Das *Aescigenin* ist ein dreiwertiger Alkohol der Formel  $C_{22}H_{36}O_4$  (aus den Analysen von ROCHLEDER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **45**. 675 [1862] **56**. 39 [1867], berechnet sich die Formel  $C_{22}H_{36}O_4$ ). F. 310—311° (WINTERSTEIN fand 304°),  $\alpha_D = 35,28^\circ$  in Eg. (WINTERSTEIN fand in A. 26,75°). Es gibt die Liebermannsche Cholestolprobe, die Salkowsky-Hessesche Rk. u. mit  $H_2SO_4$  die violette Saponinrk.; mit Br ein Bromsubstitutionsprod. vom F. 167—175°. Die Zinkstaubdest. gab terpenartige Verbb., die nicht rein erhalten wurden. — Darst. des Saponingemisches: 13 kg entfetteter Samen werden dreimal mit 95%ig. A. ausgekocht, zur Trockne verdampft, Rückstand in  $CH_3OH$  gelöst, das Saponin mit Ä. gefällt. Seine wss. Lsg. gibt nach der Dialyse u. dem Eindampfen das Saponin. — Hydrolyse des Saponins: Saponin wird mit 2%ig.  $H_2SO_4$  2 Stdn. gekocht, das ausgefallene Sapogenin mit 6%ig.  $H_2SO_4$  6 Stdn., dann mit 4%ig. in 40%ig. A., weiter mit 5%ig. in 70%ig. A. u. schließlich mit 5%ig. HCl in 50%ig. A. gekocht. Das filtrierte, getrocknete Sapogenin wird in absol. A. gel., mit n. alkoh. KOH u. Ä. versetzt u. das Filtrat nach dem Ansäuern mit HCl verdampft. Rückstand gibt nach dem Umkrystallisieren aus 70—90%ig. A. Sapogenin in glänzenden Nadeln. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **45**. 271—77. Utrecht.) BRAUNS.

**Helene Goldman**, *Über das Tartarylhamin von Stefan Hajdu*. Neue Analysen an dem von HAJDU (S. 706) hergestellten Präparat nach Beseitigung eines Gebrechens an dem von jenem benutzten App. für Elementaranalyse. C entsprach jetzt annähernd dem früher von einem auswärtigen Analytiker erhaltenen u. auch dem theoret. Wert, H blieb unter, Fe über diesem. (*Biochem. Ztschr.* **168**. 456. Budapest, K. Ungar. Univ.) SPIEGEL.

**Harold Ward Dudley** und **Otto Rosenheim**, *Die chemische Konstitution des Spermis*. II. *Die Methylierung des Spermis*. (I. vgl. *Biochemical Journ.* **18**. 1263; *C.* **1925**. I. 1090.) Die Methylierung erfolgte mit  $CH_3J$  in  $CH_2O$  unter allmählichem Zusatz von methylalkoh. KOH. Die HJ-Salze wurden in HCl-Salze verwandelt, aus der wss. Lsg. das  $HgCl_2$ -Doppelsalz des *Dekamethylspermis* abgeschieden u. mit  $H_2S$  zerlegt, aus der nun erhaltenen Lsg. das Pikrat abgeschieden, aus dem dann das HCl-Salz u. die anderen Salze bereitet wurden. — *Dekamethylspermin*,  $C_{20}H_{50}O_4$ . *Chlorid*, sehr hygroskop., gibt mit J-KJ-Lsg. schokoladenbraunen, krystallin. Nd., mit alkoh. Lsg. von  $ZnCl_2$  ebenfalls krystallin. Nd. *Chloraurat*,  $C_{20}H_{50}N_4(AuCl_4)_4$ , prismat. Nadeln (aus 15%ig. HCl), F. 278—280° (Zers.), wl. in W., ll. in wss. Aceton, woraus es in Tafeln krystallisiert. *Chloroplatinat*,  $C_{20}H_{50}N_4(PtCl_6)_2$ , stumpforangefarbene, in Form dem  $NH_4Cl$  ähnliche Kryställchen (aus 15%ig. HCl), F. 286—288° (Zers.), swl. in W. u. A. *Tetrapikrat*,  $C_{20}H_{50}N_4(C_6H_2O_2N_3)_4$ , Nadeln (aus W.), F. 272—274° (Zers.), swl. in W., bei Zimmertemp. ca. 1:6500. *HgCl\_2*-Doppelsalz, sternförmige Gruppen von Prismen (aus verd. HCl), swl. in k. W. (*Biochemical Journ.* **19**. 1032—33. 1925. Mount Vernon, Nat. Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

**Harold Ward Dudley** und **Otto Rosenheim**, *Mitteilungen über Spermin*. (Vgl. vorst. Ref.) Spermin hat sich als ident. erwiesen mit dem *Musculamin* von ÉTARD u. VILA (*C. r. d. l'Acad. des sciences* **135**. 698. **136**. 1285; *C.* **1902**. II. 1365. **1903**.

II. 127), mit dem *Neuridin* von BRIEGER (Ptomaine [1885]) u. dem *Gerontin* von GRANDIS (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 6. 213 [1890]). — Unterss. über die Verteilung des Spermins in tier. Geweben u. Hefe ergaben, daß es in Bullensamen, Rinderblut, Kuhmilch u. Hühneriern fehlt. Es kann danach weder für die Befruchtung allgemein, noch für Entw. u. Wachstum des jungen Tieres von wesentlicher Bedeutung sein. **J. C. Drummond** stellte fest, daß Spermin das Vitamin B nicht zu ersetzen vermag, **R. A. Peters**, daß es nicht antineurit. wirkt, **A. Harden**, daß es nicht als Coenzym bei der alkoh. Gärung fungiert. (Biochemical Journ. 19. 1034—36. 1925. Mount Vernon, Nat. Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

**Rudolf Engeland**, *Ein neues Hydrolysenprodukt aus Elastin*. Elastin enthält kein oder sehr wenig Tyrosin, trotz starker Millonscher Rk. Aus dem zum Sirup verdampften, dann mit W. bis zum 8-fachen Gewicht des angewandten lufttrockenen Elastins verd. Hydrolysegemisch wurden die bas. Prodd. durch 50%ig. Phosphorwolframsäure gefällt u. mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen. Der Nd. wurde mit Pb(OH)<sub>2</sub>, dann vorsichtig mit Ba(OH)<sub>2</sub> behandelt, aus der Lsg. Pb mit H<sub>2</sub>S entfernt, das im Vakuum zu dünnem Sirup eingeengte Filtrat mit Cu(OH)<sub>2</sub> gekocht. Aus dem wieder stark konz. Filtrat schied sich nach Zusatz von CH<sub>3</sub>·OH bis zu starker Trübung bei 0° ein tiefblaues Cu-Salz ab, das nach Wegwaschen nebenbei entstandener brauner Flocken in eiskaltem W. suspendiert u. mit H<sub>2</sub>S zerlegt wurde. Die resultierende Lsg. gab nach Einengen lange weiße Nadeln. Diese, aus verd. CH<sub>3</sub>·OH umkristallisiert, als *Hyphasmin* bezeichnet, hatte Zus. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> oder C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, wahrscheinlicher C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, wofür die Analyse des *Cu-Salzes*, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cu, dunkelblauer Nadeln, swl. in W., spricht. Die freie Substanz schmeckt etwas bitter, ist zl. in W. u. Eg., gibt bei Eindampfen der wss. Lsg. (Braunfärbung) oder bei Behandlung mit Oxydationsmitteln wie NaClO<sub>3</sub> + HCl charakterist., blumenartigen Geruch, mit konz. HNO<sub>3</sub> bei Kochen leichte, mit NH<sub>3</sub> intensiver werdende Gelbfärbung, mit MILLONS Reagens schon in der Kalte Rosafärbung (weniger intensiv als bei Tyrosin), mit Diazobenzolsulfosäure in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. Orangefärbung, mit Russulainfus in Ggw. von Luft Rotfärbung mit blauem Schein, nach Stdn. bläulichbraun werdend. Bei Erhitzen Verfärbung bei ca. 200°, Sintern ca. 220°. In Hühneriermembran konnte dieser Stoff nicht nachgewiesen werden. (Biochemical Journ. 19. 850—51. 1925. München.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

**Marc Bridel**, *Über das Vorkommen von zwei neuen Fermenten, der Primverosidase und Primverase im Emulsin aus Mandeln*. (Vgl. S. 1211.) Nachzutragen sind folgende experimentelle Angaben. Bei Einw. von 5 g Emulsin auf 5,0245 g *Monotropitoid* in 250 ccm dest. W. (+ Toluol) bei 30° wird nach 4 Wochen ein starker Geruch nach Salicylsäuremethylester bemerkt. Die Unters. der gebildeten Zucker ergab, daß die Spaltung nicht bei der Hydrolyse des Monotropitoides zu Salicylsäuremethylester + Primverose stehengeblieben war, sondern daß die Primverose weiter zu Xylose + Glucose gespalten wurde. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 67—69.) HESSE.

**Mihovil Gračanin**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Katalasewirkung bei autotrophen Pflanzen*. Untersucht wird die Tätigkeit der Katalase beim Keimen von *Pisum sativum*, *Avena sativa*, *Hordeum vulgare*, *Zea mays*, *Sinapis alba*, *Pisum arvense*. Von den auf feuchtem Filtrierpapier gekeimten Samen wurde jeden Tag eine Probe entnommen, bei 40° getrocknet, gemahlen u. die Fähigkeit dieses Mehles zur Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im *Katalasometer* von DUCHOU (Zemědělský-Archiv 12. 399 [1925]) bestimmt. Der App., welcher im Original abgebildet ist, gestattet unter vollständigem Verschuß das Perhydrol zu dem Mehl zu geben u. den gebildeten O<sub>2</sub> in einem Meßrohr aufzufangen.



Die Wrkg. der Katalase steigt mit der Dauer des Keimens u. erreicht am fünften Tage ein Maximum. Die für die einzelnen Samen erhaltenen Kurven sind sehr ähnlich; nur bei *Pisum sativum* u. *Sinapis alba* beobachtet man nach einem Tage eine Abnahme, der dann ein rasches Steigen der Katalasewrkg. folgt. — Über die Verteilung der Katalase werden folgende Angaben gemacht. Bei den geprüften Dikotyledonen (*Pisum sativum*, *Lupinus angustifolius*, *Sinapis alba*, *Citrus nobilis*) findet man die Katalase hauptsächlich im Embryo u. in den Kotyledonen. Bei der monokotyledonen *Zea mays* findet sich das Enzym im Endosperm u. im Embryo. Die Testa hatten meist nur einen unbedeutenden Katalasegehalt. — In den Kotyledonen von *Pisum sativum* u. *Pisum arvense* steigt der Katalasegehalt bis zum 5. Tage u. fällt dann ab; in den Wurzeln steigt der Katalasegehalt sofort u. bleibt dann auf annähernd konstanter Höhe. In den Stengeln steigt der Katalasegehalt vom ersten Tage ab u. zwar rascher als in den Wurzeln. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Versuchsanordnung infolge der Veränderung, die die Katalase beim Trocknen erleiden kann, nicht ganz einwandfrei ist. Insbesondere kann der Gehalt an Katalase dabei erhöht werden, vgl. v. EULER u. BORGSTAMM, *Biochem. Ztschr.* **102.** 124; *C.* **1920.** I. 744. — Es wird dann noch über eine unveröffentlichte Arbeit von J. VÁLEK berichtet. Danach findet man in völlig entwickelten Pflanzen von *Lupinus angustifolius*, *Medicago sativa* u. *Zea mays*, daß die Blätter u. Wurzeln mehr Katalase enthalten als die Stengel. (*Biochem. Ztschr.* **168.** 429—42. Prag, Pflanzenphysiol. Inst. von Dr. NĚMEC.) HE.

**Pierre Girard**, *Bemerkung über den Mechanismus der Wirkung von proteolytischen Fermenten*. Polemik gegen HUGOUNENQ u. LOISELEUR (S. 1665) u. Hinweis auf eine frühere Arbeit des Vfs. (vgl. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **7.** 75; *C.* **1925.** I. 1757). (*Bull. Soc. Chim. Biol.* **8.** 30—34.) HESSE.

**Ludwig Pincussen**, *Fermente und Licht*. VIII. **Franz Seligsohn**, *Katalase*. I. (VII. vgl. *Biochem. Ztschr.* **152.** 416; *C.* **1925.** I. 675.) Die Einw. von Strahlen auf ungereinigtes Blutkatalase verläuft nach den früher für andere Fermente gefundenen Gesetzen. Die Wrkg. der Strahlung ist um so größer, je verdünnter die Lsg.; sie ist am stärksten am Punkt der optimalen Fermentwrkg.; Salzzusatz zur Fermentlsg. bewirkt infolge Vergrößerung der Kolloidteilchen eine relative Minderung der Strahlenwrkg. Durch im Licht abgespaltenes J wird die Fermentwrkg. abgeschwächt; ist jedoch Salz im Überschuß vorhanden, so kommt diese Schädigung nicht zur vollen Auswirkung. — Es wird darauf hingewiesen, daß die in der Arbeit angegebene Methodik, insbesondere die Zeiten, genau eingehalten werden müssen. (*Biochem. Ztschr.* **168.** 457—63.) HESSE.

**Ludwig Pincussen**, *Über Veränderungen des Fermentgehaltes des Blutes*. **Franz Seligsohn**, II. Mitt. *Die Beeinflussbarkeit der Katalase*. (I. vgl. *Biochem. Ztschr.* **168.** 457; *C.* **1925.** II. 1888; vgl. auch vorst. Ref.) Untersucht wurde der Einfluß von subcutan injizierten Pharmacia, deren Einfluß auf das vegetative System bekannt ist, auf Katalase. Durch Injektion von Pilocarpin wurde die Katalasemenge in der entnommenen Blutprobe vergrößert. Adrenalin schädigt dagegen das Ferment. Darauf folgende Injektion von Insulin steigerte in einem Falle die Schädigung, während in einem zweiten Beispiel das Insulin die durch Adrenalin bewirkte Schädigung aufhob. Wurde erst Insulin u. dann Adrenalin injiziert, so fand man eine Schädigung durch Insulin, die durch Adrenalin fast völlig ausgeglichen wurde. — Injektion von KCN-Lsg. führte zu nicht eindeutigen Ergebnissen. Meist wurde zunächst eine Vergrößerung der Katalasewrkg. beobachtet, die dann bald verschwand. (*Biochem. Ztschr.* **168.** 464—73. Berlin, Urbankrankenhaus.) HESSE.

**Ludwig Pincussen**, *Über Veränderungen des Fermentgehaltes des Blutes*. III. Mitt. *Die Beeinflussung der Katalase durch Strahlung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Verss. mit Kaninchen angestellt; die Bestrahlung erfolgte nicht mehr mit künstlichem Licht, sondern mit Sonnenlicht. — In allen Fällen fand man nach der Be-

strahlung eine deutliche Abnahme des Katalasegehaltes des Blutes. Es scheint, daß das Höhenklima keinen spezif. Einfluß hat. (Biochem. Ztschr. 168. 474—80. Davos, Schweizer. Inst. f. Hochgebirgsphysiologie.) HESSE.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**S. L. Jodidi**, *Stickstoff-Stoffwechsel in Maissamen bei Ausschluß von Licht*. Durch den Keimungsvorgang — bei Ausschluß von Licht — werden in 8 Tagen bis zu 48% des Sameneiweiß in wasserlösliche N-Verbb. umgewandelt. Vom Keimungsbeginn bis zum 8. Tage nehmen Säureamide u. Aminosäuren zu, Humin- u. Eiweiß-N dagegen ab. (Journ. Agricult. Research 31. 1149—64. 1925. Unit. Stat. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

**J. A. Larsen**, *Methoden zur Stimulation von Samen der „western white-pine“*. Die verzögerte Keimung der genannten Samen kann lediglich durch die Undurchdringlichkeit der Samenhülle verursacht sein, weil sich die Erscheinung durch chem. Angriff (45 Min. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), durch mechan. Abschleifen u. durch niedere Temp. beseitigen ließ. (Journ. Agricult. Research 31. 889—99. 1925. Priest River Forest Exp. Stat.) TRÉNEL.

**E. Petersohn**, *Weitere Versuche über die Heranziehung der Katalysenwirkung von Samenkörnern zwecks Beurteilung der Keimfähigkeit und der Ursachen des Verlustes derselben*. Vf. benutzt die katalyt. Wrkg. „die keimfähige Samen auf die Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (etwa 2%/ig.) ausüben, zur Erkennung der durch Hitze abgetöteten Samen von Rot- u. Weißkohl, Möhren. Bei Kümmel, Gurken u. Spinat versagte die Methode. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A 6. 291—94.) TRÉNEL.

**Meirion Thomas**, *Der einschränkende Einfluß von Kohlenstoffdioxyd*. V. Eine quantitative Untersuchung über die Produktion von Äthylalkohol und Acetaldehyd durch Zellen der höheren Pflanzen in Beziehung zur Konzentration von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxyd. Vf. hat mit der Neubergschen Methode die Anhäufung von A. u. Acetaldehyd in Äpfeln mit der Zeit unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Keine dieser Verbb. häuft sich als Zwischen- oder Endprod. der Atmung von Apfelzellen in der Luft an oder wird durch das Apfelgewebe oxydiert. Bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> ist die Atmung von zymas. Typus („anaerobe Zymasis“), indem sich A. u. Spuren Aldehyd in den Zellen anhäufen. CO<sub>2</sub> kann selbst in Ggw. von reichlichem O<sub>2</sub> die Atmung der Apfelzellen ebenfalls zu zymas. Typ umwandeln („CO<sub>2</sub>-Zymasis“); bei CO<sub>2</sub>-Konz. über 50% begann bei allen untersuchten Äpfeln diese Zymasis sofort, während sich bei Konz. von 10—30% sehr verschiedene Widerstandsfähigkeit ergab. Während bei anaerober Zymasis das Verhältnis A.:Aldehyd 50:1 ist, ist es bei CO<sub>2</sub>-Zymasis in Ggw. von O<sub>2</sub> 2:1. Da der Aldehyd giftiger als A. ist, können Gemische von CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> schädlicher auf Äpfel wirken als anaerobe Bedingungen. (Biochemical Journ. 19. 927—47. Cambridge, Food Investigation Board; Low Temp. Res. Station.) SPIEGEL.

**C. G. Deuber**, *Kaliumferrocyanid und Ferri-Ferrocyanid als eisenhaltige Pflanzennährstoffe*. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> erzeugte bei Sojabohnen u. Spirodela polyrhiza bis Konz. von 0,066 p. p. m. Fe n. Wachstum, das durch höhere Konz. nur wenig verzögert wurde. Die Wachstumskurve von Sojabohne mit MERCK'S Ferri-Ferrocyanid als Eisenquelle zeigte zwei Maxima bei pH 5 u. pH 7,6 u. ein Minimum bei pH 6,4. (Soil Science 21. 23—26. Univ. of Missouri.) TRÉNEL.

**Victor Henri**, *Die spezifische photochemische Wirkung bei der Kohlensäureassimilation nach den Versuchen von Wurmser*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von O. WARBURG (vgl. S. 1823) bzgl. Bemerkungen über die Verss. von WURMSER u. erläutert die Berechnungsmethoden der Absorption des Chlorophylls. Für die Assimilation im Rot ergibt sich eine Energieausbeute von 60%, im Grün nach WURMSER eine Energieausbeute von 70%, nach WARBURG u. NEGELEIN 44%. Die Kohlensäureassimilation stellt eine Folge rein photochem. u. Dunkelrkk. dar u. unterscheidet

sich von den rein photochem. Rkk. dadurch, daß bei diesen stets die Energie eines Quants größer ist als die zur Rk. erforderliche Energie, während zur Assimilation 112 300 cal nötig sind u. die Energie eines Quants im Rot nur 43 200, im Grün 51 200 cal entspricht, womit die Frage nach der Anwendbarkeit oder Nichtanwendbarkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes hinfallig wird. (Naturwissenschaften 14. 165—67. Zürich, Inst. f. physikal. Chemie.)

JOSEPHY.

**Otto Warburg**, *Erwiderung auf die Arbeit von Victor Henri: Die spezifische photochemische Wirkung bei der Kohlendureassimilation nach den Versuchen von Wurmser.* (Vgl. HENRI, vorst. Ref.) Vf. bleibt der Ansicht, daß die Verss. von WURMSER keine sicheren Resultate liefern können. Den Ansichten HENRIS über die Kohlendureassimilation stellt Vf. folgende Theorie gegenüber, die davon ausgeht, daß die Assimilation ein Vorgang ist, der sich an festen Grenzflächen abspielt. Vf. denkt sich das Chlorophyll an dem Chlorophyllkern in monomolekularer Schicht adsorbiert u. daran wieder die CO<sub>2</sub> adsorbiert. Durch Belichtung wird das Chlorophyll aktiviert, reduziert die CO<sub>2</sub> u. kehrt selbst wieder in den Ausgangszustand zurück. Dieser Vorgang muß sich mehrmals wiederholen, bis die CO<sub>2</sub> die Reduktionsstufe der Glucose erreicht hat. Nach vollendeter Assimilation löst sich das Endprod. ab u. wird durch ein neues CO<sub>2</sub>-Mol. ersetzt. Nach dieser Auffassung reagieren die aktivierten Chlorophyllmoleküle, die zur vollständigen Red. der CO<sub>2</sub> nötig sind, nicht gleichzeitig mit der CO<sub>2</sub>, sondern nacheinander u. red. die CO<sub>2</sub> stufenweise. Ferner schließt Vf. aus der roten Fluorescenz des Lichts, die unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichts ist, daß jeder Absorptionsvorgang, unabhängig von der Farbe des einstrahlenden Lichts, immer den gleichen aktivierten Zustand des Chlorophylls hervorbringt. Dann ist die Zahl der absorbierten Quanten, die zur Red. des CO<sub>2</sub>-Mol. nötig ist, für alle Wellenlängen gleich, u. die spezif. photochem. Wrkg. muß sich mit der Wellenlänge so ändern, wie es das Einsteinsche Äquivalentgesetz verlangt. (Naturwissenschaften 14. 167—68. Berlin-Dahlem.)

JOSEPHY.

**Elliot Q. Adams**, *Die Energieausnutzung bei der Photosynthese durch Chlorella.* Vf. schreibt dem *b*-Chlorophyll die Formel C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Mg zu, die mit der Willstätterschen Formel innerhalb der Fehlergrenzen der organ. Elementaranalyse übereinstimmt, u. nimmt folgenden Reaktionscyclus bei der CO<sub>2</sub>-Assimilation an: 1. a-Chlorophyll + H<sub>2</sub>O + 2 Quanten (λ = 666 μμ) → C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Mg + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2. C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Mg + CO<sub>2</sub> → *b*-Chlorophyll; 3. *b*-Chlorophyll + H<sub>2</sub>O + 2 Quanten (λ = 640 μμ) → C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Mg + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 4. C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Mg + H<sub>2</sub>O → a-Chlorophyll + *Formaldehyd*. Die Energie der 4 absorbierten Quanten beträgt 174,4 Cal/mol, die Wärmetönung der Rk. CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O = 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HCHO ist —171,0 Cal/mol, woraus sich unter Benutzung der Daten von WARBURG u. NEGELEIN (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 7. 415; C. 1923. II. 1130) über die Photosynthese durch die Alge Chlorella die Energieausnutzung in bezug auf die Formaldehydbildung im Rot im Mittel zu 91,6%, maximal zu 98,6% ergibt. Die Absorption von 2 Quanten durch das a- bzw. *b*-Chlorophyll wird mit der Ggw. von 2 konjugierten Ketten in ihren Moll. erklärt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 292—94. Cleveland [Ohio], Nela Research Labor.)

KRÜGER.

**Maneck Merwanji Mehta**, *Biochemische und histologische Studien über Holzbildung. I. Teil. Die Natur des Lignins: seine physiologische Bedeutung und seine Bestimmung in Stämmen.* Nach dem negativen Verh. bei der Xanthogenatrk. kann *Lignocellulose* weder eine esterartige noch eine Adsorptionsverb. sein. Auf Grund von Betrachtungen über die reaktiven Gruppen ihrer Konstituenten scheint das Lignin in chem. Bindung mit Cellulose u. anderen Polysacchariden zu einem aromat. Glucosid getreten zu sein. Der aromat. Bestandteil ist unmittelbar vor der Verholzung nicht von der Natur des „Hadromals“ (CЗАРЕК), da er nicht mit Phloroglucin, wohl aber mit Vanillin in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagiert. Vanillin hat sich als empfindlichstes Reagens für Lokalisierung der aromat. Substanzen erwiesen, die später durch Oxydation in

Substanzen von Art des Hadromals verwandelt werden, die sich direkt mit Cellulose unter B. von Lignocellulose verbinden u. mit Phloroglucin positiv, mit Vanillin negativ reagieren. — Die Lignocellulose wird durch Erhitzen mit 4%ig. NaOH-Lsg. unter 10 at Druck in 1 Stde. vollständig in ihre Komponenten gespalten ohne radikale Spaltung des Lignins, das durch Säure aus der alkal. Lsg. gefällt u. durch Ausziehen mit A. quantitativ in reinem Zustande gewonnen werden kann. Im Holz findet sich Lignin zum Teil durch A. ausziehbar, hauptsächlich aber in durch Alkali spaltbarer Verb. mit Polysacchariden. Zum Nachweis des Lignins ist eine Lsg. von Phosphorwolframsäure u. Phosphormolybdänsäure in Phosphorsäure ein höchst empfindliches Reagens, das mit ihm in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. eine tiefblaue Färbung gibt. Unterss. über die Verteilung des Lignins in der schott. Tanne mit diesem Reagens ergaben die Ggw. von Lignin in jungen Zweigen wie auch in Blättern u. Knospen. — Das aus Holz isolierte Lignin ist braun, amorph, schwach sauer, von angenehm arom., zuweilen an Vanillin erinnernden Geruch, F. 170°, unl. in W., l. in verd. Alkalien u. A., J-Zahl 139, Säurewert 477. Mit alkal. Erdmetallen liefert es unl. Salze von unbestimmter Zus. — Bei der Spaltung der Lignocellulose durch Alkali bleibt ein Rückstand von reiner  $\alpha$ -Cellulose. (Biochemical Journ. 19. 958—78. 1925. Univ. of Birmingham.) SPIEGEL.

**Maneck Merwanji Mehta**, *Biochemische und histologische Studien über Holzbildung*. II. *Histologische Studien über die Polysaccharide und die aromatischen Bestandteile der Zellwand*. (I. vgl. vorst. Ref.)  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Cellulose,  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Hydrocellulose, Mannan, Galaktan, Pektin, Amylohemcellulose, Gummis, Stärke, Lichenin u. Chitin wurden in möglichst reiner Form hergestellt u. auf Färbbarkeit geprüft.  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Cellulose zeigten größere Affinität gegen Farbstoffe als  $\alpha$ -Cellulose, Oxycellulosen wurden im Gegensatz zu den Cellulosen u. zu Hydrocellulose durch Rutheniumrot gefärbt. Von Hydrocellulose konnten 2 Arten unterschieden werden, von denen sich nur eine mit J-KJ-Lsg. färbt. Die mikrochem. Struktur von Nadeln u. Stamm der Kiefer wurde durch Entfernung spezif. Bestandteile durch Behandlung mit Lösungsm., wie NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-Oxalat, NaOH, HCl u. A. u. folgende Färbungen verschiedener Art untersucht. Die mittlere Lamelle junger Stämme zeigte sich aus neutraler Pektinsubstanz zusammengesetzt, während sie bei alten aus Lignin, Gummis u. Hemicellulose ohne Pektin besteht. Die Holzbildung beginnt sehr früh im Pflanzenleben u. findet sich in Grundgewebe, Fibrovaskulärbündeln, Mark u. Cuticularzellen. (Biochemical. Journ. 19. 979—97. 1925. Univ. of Birmingham.) SPIEGEL.

**A. Lacassagne** und **A. Paulin**, *Zerstörung des bakteriolytischen Prinzips durch die korpuskuläre Strahlung des Radiums*. Unter geeigneter Vers.-Anordnung wird das bakteriophag. Prinzip durch Ra-Em. wie die Toxine u. ultrafiltrierbare Vira zerstört. (C. r. soc. de biologie 93. 1502—03. 1925.) OPPENHEIMER.

**H. Bechhold** und **L. Villa**, *Die Sichtbarmachung subvisibler Gebilde*. (Vgl. S. 2387.) Das zunächst durch eine dichte Chamberlandkerze filtrierte Virus wird durch ein Ultrafilter filtriert, das den subvisiblen Erreger oder dergleichen zurückhält, feindisperse Bestandteile der Lsg. (Proteine u. dergleichen) aber durchläßt. Das so abge sonderte Virus wird durch AuCl<sub>3</sub> vergoldet, das überschüssige AuCl<sub>3</sub> auf einem Ultrafilter ausgewaschen, das vergoldete Virus auf Objektträger ausgestrichen, getrocknet u. verbrannt, dann durch Red. einer AuCl<sub>3</sub>-Lsg. zu kolloidalem Au in Ggw. von K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> verstärkt. Das Gebilde, eine Pseudomorphose des ursprünglichen Objekts, wird dadurch im Ultramikroskop für das Auge sichtbar. Pockenvirus bleibt auch hiernach unsichtbar, der d'Herellesche Bakteriophage wird, wenn in Haufen, gerade sichtbar. Dieser hat danach erheblich größeren Durchmesser als Hämoglobin u. Albuminteilchen u. als die kleinsten Kollargolteilchen (mittlerer Durchmesser 35  $\mu\mu$ ). In der Größe zweier verschiedener Bakteriophagenstämme konnte trotz sehr verschiedener Phagierwrkg. kein Unterschied festgestellt werden. Die Bakteriophagen erscheinen nach diesem Verf. im Dunkelfeld als mäßig leuchtende, gelbliche bis rötliche Scheiben, die

wahrscheinlich Zerfallsprodd. des *B. coli* sind. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 601—13. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) SPIEGEL.

**Vera Reader**, *Eine Mitteilung über die in gewissen Bakterien vorhandenen Lipochrome*. In *Sarcina aurantiaca* wurden 2 Lipochrome gefunden, *Caroten* u. *Lycopin*, von denen das zweite überwiegt. *Streptothrix corallinus* enthält nur ein Lipochrom, anscheinend von den bekannten verschieden, für das der Name „*Coralin*“ vorgeschlagen wird. Keiner dieser Organismen vermag merkliche Mengen von *Vitamin A* zu bilden. Cholesterine u. Phytosterine scheinen in *Streptothrix corallinus* u. anderen nicht vorzukommen. *Hefe* enthält Spuren von Caroten. (Biochemical Journ. 19. 1039—46. 1925. Univ. of London.) SPIEGEL.

**E. G. Pringsheim**, *Über das Gesetz vom Minimum in Pilzkulturen*. Vf. diskutiert das „Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren“ nach MITSCHERLICH u. bestätigt es auf Grund eigener Verss. mit Pilzkulturen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A 6. 280—84.) TRÉNEL.

**M. Eisler** und **N. Kovács**, *Über Giftentstehung und Giftgewinnung aus Bakterien*. Wie andere Forscher aus *Vibrien*, *Dysenteriebacillen* u. *Staphylokokken*, konnten Vf. auch aus *Tetanus*-, *Botulinus*- u. *Diphtheriebacillen* durch Extraktion aus den Bakterienleibern Prodd. darstellen, die mit den Bouillongiften der betreffenden Bakterien ident. sind; dies ist bei allen bisher darauf untersuchten Mikroorganismen der Fall, die ein l. in die Bouillon übergehendes Gift produzieren, man kann daher annehmen, daß diese Bouillongifte nicht durch einen besonderen Sekretionsprozeß entstehen, sondern lediglich aus den Bakterienleibern extrahiert werden. Dafür spricht besonders das Ergebnis von Verss. an *Vibrio Kadikjō*; der höchste Giftgehalt der Bouillon fiel nicht mit der Höchstzahl lebender Keime zusammen, sondern fand sich zu einem Zeitpunkte, in dem die Zahl der lebenden schon stark abgenommen hatte, also fortgeschrittener Zerfall u. Auslaugung der *Vibrien* eine wesentliche Rolle spielte. Im gleichen Sinne fielen Verss. mit getrockneten u. selbst auf 100° erhitzten *Tetanusbacillen* aus u. gleichfalls Verss. über den Zusammenhang von Wachstum u. Giftbildung, der aber immer nur für einen bestimmten Stamm gilt. — Anderer Art sind die Endotoxine. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 46. 238—64. Wien, Staatl. Serotherapie. Inst.) SPIEGEL.

**Hans Fischer**, *Bemerkung zur III. Mitt. über Koproporphyrinsynthese durch Hefe und ihre Beeinflussung*. (Vgl. S. 1826.) Nach Züchtung von *Saccharomyces anamensis* in Bierwürze lassen sich wie bei gewöhnlicher Hefe Häm in u. Spuren von Koproporphyrin nachweisen. Bei Züchtung von Hefe auf blutfarbstoff- u. porphyrinfreien Nährböden erfolgt keine Änderung des Cytochromgehaltes. Die Angaben von KEILIN (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 98. 312; C. 1925. II. 1770), sowie von ANSON u. MIRSKY (Journ. of Physiol. 60. 50; C. 1925. II. 577) konnten bestätigt werden, jedoch ist der Hämochromogenstreifen bereits nach 1/4 Stde. verschwunden. Da bei der Eg.-Ä.-Methode zur Extraktion 12 Stdn. stehen gelassen wird, wurde daher in den früheren Verss. das „Häm in“ nicht gefunden, wohl aber Porphyrin. Wurde der Häm in-Ä. aus Löwenbräufischhefe nach Abtrennung der Porphyrinfraction auf Porphyrin verarbeitet, so ergaben sich Zahlen, die nahezu auf ein Gemisch von Kopro- u. Kämmerers-Porphyrin stimmten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 144—45. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

#### E., Tierchemie.

**Ch. Hollande**, *Die Uratzellen der Acrididen (Orthopteren) und der Ursprung dieser Urate*. Wie bei gewissen Schmetterlingen lassen sich auch bei Heuschrecken Uratzellen nachweisen. Die Urate stammen nicht aus dem Blut, sondern sind Umwandlungsprodd. der umgebenden Zellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1175 bis 1176. 1925.) OPPENHEIMER.

**Ragnar Berg**, *Das Vorkommen seltener Elemente in den Nahrungsmitteln und menschlichen Ausscheidungen.* (Vgl. Ztschr. f. Untors. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 378; C. 1925. II. 2112.) Vf. fand bei der genauen Unters. von Nahrungsmitteln eine Reihe von Metallen vor. Der früher als MnS angesprochene Nd. enthält Ni bis zu 2 mg auf 100 g Substanz, Spuren Co u. ziemlich viel Zn (in manchen Nahrungsmitteln, wie Spinat u. grünen Bohnen bis 20 mg ZnO in 100 g Substanz), Spuren von Thallium u. Pb, Cu bis zu Mengen von 1 mg in 100 g Substanz u. Spuren von Ti. Nach Unters. des Vfs. scheinen diese Schwermetalle auch in den menschl. Ausscheidungen vorzukommen. Über ihre Bedeutung für das Leben läßt sich noch nichts sagen. (Biochem. Ztschr. 165. 461—62. 1925. Physiol. chem. Lab. Weißer Hirsch.) LASCH.

**Emile André und Th. François**, *Beitrag zur Kenntnis der Öle von Seetieren. Über das Pottwöl und den Walrat.* (Vgl. S. 1827.) Die Angaben sowohl über das aus der Kopfhöhle als auch über das aus dem Unterhautfett (Speck) des Pottwals stammende Öl gehen auseinander. Nach den einen sollen es fl. Wachse, frei von Glyceriden, sein, nach anderen sollen sie bemerkenswerte Mengen letzterer enthalten. Vff. haben ein *Spermacetöl* des Handels (I), ein *Specköl* (II) u. ein *Muskelfleischöl* (III), letztere beiden von einer Jagdexpedition stammend, untersucht. Ein Prod. letzterer Art ist bisher noch nie zur Unters. gekommen. In allen drei Prodd. wurde neben hochmolekularen Alkoholen Glycerin gefunden, u. zwar enthielten an Glycerin u. Alkoholen: I 1,8 u. 36,4, II 1,3 u. 40,0, III 5,5 u. 17,5%. Daraus folgt, daß I u. II zwar überwiegend Wachse darstellen, aber doch 13—18% Glyceride enthalten, während III zu mehr als der Hälfte aus letzteren besteht u. sich daher den gewöhnlichen Fetten nähert. — Im Anschluß hieran haben Vff. festgestellt, daß auch der feste Walrat des Handels Glycerin enthält, allerdings nur ca. 0,7%, entsprechend 7—8% Glyceriden. — Nach diesen Unters. nehmen die aus dem Körper des Pottwals gewonnenen Fettstoffe eine Mittelstellung zwischen den n. Fetten u. den Wachsen ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 497—99.) LINDENBAUM.

**A. Desgrez und J. Meunier**, *Über die das Oxyhämoglobin des Pferdes begleitenden Mineralbestandteile.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 608. 1923; C. 1923. III. 321.) Bei der ersten Krystallisation des Hämoglobins haften am Molekül: K, Na, Ca, Li u. geringe Spuren Mn. Das Spektrum läßt das Überwiegen von K erkennen. Bei einer zweiten Krystallisation wird die Menge des letzteren vermindert ohne merkliche Abnahme des Ca. Bei Lufttrocknung des Prod. der 2. Krystallisation entstehen 2 Formen; die eine l. in W., ohne Li mit Ca, die andere unl. in W. mit dem gesamten Li. K ist in keiner der beiden Typen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1029—31. 1925.) OP.

**B. Moldawski**, *Über Inosit im Pepsin.* Vf. extrahierte aus käuflichem Pepsin (von WITTE in Rostock) 85,3% Rohrzucker. Er macht wahrscheinlich, daß das von RAKUSIN u. IWANOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 234; C. 1923. III. 1038) aus Pepsin gewonnene Kohlehydrat gleichfalls Rohrzucker u. kein Inosit war. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 13—16. 1925. Charkow, Univ.) BIKERMAN.

**Tamura Shizuaki**, *Über den Gehalt des Muskels und Blutes an Fett und Lipoiden bei mit poliertem Reis gefütterten und bei unterernährten Hühnern.* Fütterung mit poliertem Reis hat Abnahme des Muskelfetts zur Folge. Cholesterin ist im Muskel weder bei Hunger- noch erkrankten Tieren vermindert. Fettgehalt des Blutes nur im Hunger etwas vermindert. Cholesterin hat im Blut sowohl beim Hunger wie in der Avitaminose gegen die Norm etwas zugenommen. (Acta scholae med. Kioto 6. 461—65. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 541. 1925. Kyoto, Med.-chem. Inst. Ref. H. LANGE.) OPP.

**Willy Stamm**, *Die Abspaltung freier Phosphorsäure aus überlebendem Gehirnbrei und ihre Beeinflussung durch Pharmaka.* Steriler Kalbsgehirnbrei bildet in Lockelsg. bei 38° in einigen Stdn. pro 10 g Substanz ca. 7 mg anorgan. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. ca. 5 mg N aus nicht koagulabler Substanz. O<sub>2</sub> ist ohne Einfluß. Kälte hemmt diese Prozesse vollkommen. Da Lactacidogen nicht nachweisbar war, stammt P wahrscheinlich aus den

Phosphatiden. Die  $P_2O_5$ -Abspaltung wird beschleunigt durch  $CHCl_3$ , Urethan, gehemmt durch Chinin, Kokain, Strychnin, Coffein, Scopolamin, Atropin. Morphin, NaBr ohne Wrkg.; bei Verwendung von isoton. NaF- u.  $CaCl_2$ -Lsg. anstatt Lockelsg. Hemmung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 133—48. Greifswald, Pharmakol. Inst.) MEIER.

#### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**P. Junkersdorf**, *Tierversperimentelle Untersuchungen über die stoffwechselphysiologische Wirkung bestimmter Hormone*. I. Mitt. **P. Török**, *Die Wirkung des Adrenalins im Hungerzustande*. Der Verlauf der Adrenalinhyperglykämie, Glykosurie, Blut-N, Harn-N u. die Verteilung des Glykogens u. Fettes auf Leber u. Muskel werden bestimmt. Leberglykogen niedriger, Fettgehalt höher als bei reinem Hunger. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 211. 414—32. Bonn, Physiolog. Inst.) MEIER.

**P. Junkersdorf**, *Tierversperimentelle Untersuchungen über die stoffwechselphysiologische Wirkung bestimmter Hormone*. II. Mitt. **Arno Kohl**, *Die Wirkung des Cholins im Hungerzustande*. (I. vgl. vorst. Ref.) Cholingabe beim hungernden Tier bewirkt Hypoglykämie u. Veränderung des Blut-N, des Wassergehaltes u. der Viscosität des Blutes. Leberglykogen höher als bei Hungertieren, Fettgehalt der Leber geringer als im Muskel, erst bei langdauerndem Hunger Glykogen vermindert u. Fett erhöht. Abhängigkeit des Grades u. Eintritts der Wrkg. vom Ernährungszustande. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 211. 612—35.) MEIER.

**Ernst Laqueur, P. C. Hart, S. E. de Jongh und I. A. Wyesbeek**, *Über die Herstellung, die chemischen und pharmakologischen Eigenschaften des Hormons des Ovarialsystems*. Vff. konnten die Angaben von ALLEN u. Mitarbeitern (vgl. Am. Journ. Anat. 34. 133; C. 1925. II. 660) über ein solches Hormon bestätigen u. es aus einem Prod., das mit dem der Amerikaner ident. oder doch in der Wrkg. sehr nahe verwandt ist, in eiweißreicher, in W. l. Form gewinnen. Sie bezeichnen als „Menformon“ ein Präparat, das in 1 mg mindestens 10 Mäuseeinheiten enthält, d. h. kleinste Mengen, die bei mindestens 2 von 3 gleichzeitig gespritzten kastrierten Mäusen binnen 72 Stdn. eine unverkennbare Änderung des Vaginalepithels hervorzurufen vermögen. Die Herst. aus Follikelfl. beruht vor allem auf der Entfernung des Eiweißes, wofür verschiedene Verff. erprobt wurden.

**Chemische Eigenschaften (mit Dingemans)**. Aus den gereinigten Präparaten war selbst bei 20 u. mehr Mäuseeinheiten keine wägbare Menge Trockensubstanz zu erhalten, aus weniger reinen von 10 ccm 2,2 mg, worin einzelne Krystalle. Eiweiß war selbst in ziemlich unreinen Präparaten nicht mehr nachzuweisen, N ein wenig vorhanden, aber kein P u. kein oder < 5% Cholesterin. Trikresol u. 0,9% NaCl ändern Aussehen u. Wrkg. der Lsg. nicht, die auch bei 3 Wochen langem Stehen bei 37° nicht abnahm.

**Physiologische Wirkung**. Bei Mäusen u. Kaninchen keine schädliche Wrkg., auch beim Menschen keine Allgemeinerscheinungen. Halbwegs reine Präparate sind ohne Einfluß auf Blutdruck, Herz, Blutgefäße, Atmung u. Blutzuckergehalt. In Mengen von 15 Mäuseeinheiten regt Menformon am isolierten jungfräulichen Uterus Kontraktionen an, an der Gebärmutter in situ war bisher ein Einfluß nicht festzustellen. Dagegen wird das Wachstum der Geschlechtsorgane bei jungen weiblichen Ratten u. Meerschweinchen deutlich gefördert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1270—80. 1925. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

**Robert E. Mark**, *Hyperthyreoidisationsversuche an Hunden*. III. Mitt. *Schilddrüse und Kohlenhydrattoleranz*. (II. vgl. S. 970.) Bei Zuführung einer größeren Menge Zucker (10—20 g pro kg) steigt beim Hunde der Blutzucker höher u. schneller an, sinkt aber auch rascher zur Norm als beim n., wenn Schilddrüsensubstanz gefüttert wird, beim schilddrüsenlosen Hunde langsamer u. geringerer Anstieg als n. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 211. 523—47. Wien, Physiol. Institut.) MEIER.

**Robert K. S. Lim und A. C. Liu**, *Ermüdung der Magensekretion*. Durch häufig wiederholte Histamininjektionen läßt sich weder die Magensaftsekretion, noch HCl u. Pepsingehalt des Saftes vollkommen zum Verschwinden bringen, trotzdem große Mengen u. bis zu mehr als 20% Cl des Körpers ausgeschieden werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **211**. 647—62. Peking, Union med. College. Abt. f. Physiol.) MEIER.

**Adam Cairns White**, *Insulin und Blutfett*. Wenn beim n. Hunde durch Insulin deutliche Hypoglykämie hervorgerufen wird, findet sich in der Regel, im Grade u. in der Anfangszeit wechselnd, eine Zunahme des Blutfettes, die mehr die Fettsäuren als das Cholesterin betrifft, bei diesem auch nicht konstant ist. Darreichung von Glucose mit oder nach dem Insulin scheint in diesen Verhältnissen nichts zu ändern. (Biochemical Journ. **19**. 921—26. 1925. Univ. of Edinburgh.) SPIEGEL.

**Liborio Gomez**, *Der Kohlenstoff-Stickstoffquotient des Blutes unter normalen und unter experimentell gesetzten pathologischen Zuständen*. Das Verhältnis C : N im Gesamtblut ist bei n., Phlorrhizin, Phosphor vergifteten Hunden etwa das gleiche = 3,5, Rest-C (C im enteweißten Blutfiltrat vermindert um Zucker-C) : Rest-N schwankt sowohl bei n. als vergifteten zwischen 2 u. 4. (Biochem. Ztschr. **167**. 424—32. Berlin, Experiment. biol. Abt. d. path. Inst.) MEIER.

**H. K. Barrenscheen, H. Kahler und H. Hechl**, *Beiträge zum Problem des Blutzuckers*. I. Mitt. *Über das Verhalten von Reduktion und Polarisation des Blutzuckers nach peroraler und intravenöser Glucosezufuhr*. Die aus Polarisation u. Red. berechneten Zuckerwerte im Blut weichen beim nüchternen n. Menschen in der Weise voneinander ab: Reduktionswert > Polarisation, nach 50—100 g Glucose per os ebenso, bei 30 g Glucose intravenös Polarisation > Red., beim Diabetiker nüchtern: Polarisation = Red., bei 50—100 g Glucose per os Polarisation > Reduktionswert. (Biochem. Ztschr. **167**. 77—91. Wien, III. Med. Univ.-Klinik.) MEIER.

**T. Seo**, *Über experimentelle Erzeugung von chronischer Sympathicotonie beim Kaninchen*. Nach Unterbindung des Pankreasausführungsganges ist die Rk. des Blutzuckers auf Cholin, Acetylcholin, Physostigmin abgeschwächt. Das Verhältnis K : Ca ist größer als n. Anorgan. Phosphate im Blut vermindert, Adrenalinegehalt vermehrt, Blutzucker höher als in Gewebssäften, n. umgekehrt. Die Erscheinungen werden als sympath. Reizung gedeutet. (Biochem. Ztschr. **163**. 271—91. 1925. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus.) MEIER.

**L. Berczeller und H. Wastl**, *Über die Viscosität von Blutkörperchensuspensionen*. II. Die Viscosität von Blutkörperchenbrei (ca. 5% Plasma) zeigt bei verschiedenen Tierarten u. nach Gewinnungsweise erhebliche Unterschiede. (Biochem. Ztschr. **167**. 195—202. Wien, Physiolog. Inst.) MEIER.

**Paul Szilárd**, *Eine Methode zur isolierten Gewinnung der weißen Blutkörperchen*. Auflösung der roten Blutkörperchen u. Thrombocythen mit einem Gemisch Weinsäure u. Essigsäure 1 : 4, nach Neutralisation kurzdauerndes Zentrifugieren 1000 bis 1500 Touren unter möglicher Vermeidung von Abkühlung. Im Sediment sind nur wenig geschädigte Leukocyten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **211**. 597—611. Budapest, II. Med. Klinik.) MEIER.

**Josef Csapó**, *Der Alkaliegehalt des Bluteserums gesunder und kranker Kinder*. Die unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre aus 1 cem Kinderserum dialysierende Alkalimenge entspricht 4,8 cem 1/100-n. Lauge, bestimmt aus Säurebindungsvermögen vor u. nach Dialyse. Es besteht zwischen dieser u. dem Eiweißgehalt n. Weise ein ziemlich konstantes Verhältnis, was bei Krankheiten (Tuberkulose, Appendicitis) geändert sein kann. (Biochem. Ztschr. **167**. 38—42. Budapest, Univ. Kinderklinik.) MEIER.

**M. Dörle und H. v. Weiss**, *Über den Zusammenhang von Fettspaltvermögen und Cholesterinspiegel im Bluteserum bei Hypertonien*. Arteriosklerose u. Hypertonie haben bei hohem Cholesteringehalt geringes Fettspaltungsvermögen des Serums. Jodbehand-



lung bewirkt dann, wenn klin. Besserung eintritt, Sinken des Cholesterins u. Steigerung des Fettspaltungsvermögens. (Biochem. Ztschr. 167. 395—400. Freiburg, Med. Poliklinik.)

MEIER.

**O. Arnd** und **E. A. Hafner**, *Über die Refraktion der Serumeiweißkörper und die Individualität von Albumin und Globulin*. Die spezif. Refraktion des Gesamtserumeiweißes schwankt zwischen 0,00181 u. 0,00238. Bei der Best. muß die individuelle Restrefraktion stets berücksichtigt werden, da sie sogar bei demselben Individuum erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Die spezif. Refraktion der Serumeiweißfraktionen (für die Trennung von Globulin u. Albumin wird als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Trennung gleichwertig Halbsättigung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 37° angewandt, da dann N-Best. nach KJELDAHL möglich ist) schwankt ebenfalls erheblich, doch zeigen die Werte für Globulin u. Albumin desselben Serums deutlichen Unterschied. Bei Einw. von Substanzen auf Serum wurde aus der Änderung der Menge der Aussalzfraktionen eine Verschiebung zwischen Globulin u. Albumin geschlossen, doch ist dies nicht berechtigt, da sich unter solchen Umständen auch die spezif. Refraktion, d. h. die Eiweißkörper chem. ändern. Im Falle der Lecithinschutzwrkg. auf Globulin wird dies auf eine Komplexverb. bezogen. Die Trennung von Eiweißkörpern durch Aussalzen wird auf die Polarisierbarkeit der ausfallenden Körper zurückgeführt, da bei Einbringen einer großen Zahl von Ionen in die Lsg. eines Nichtelektrolyten, dessen DE. geringer ist als die des Lösungsm., dieser leichter polarisiert wird u. zu Orten geringster Feldstärke wandert, was schließlich zur Zweiphasenbildung u. Aussalzung führt. Bei Anwendung gleicher Konz. desselben fallenden Ions werden also wahrscheinlich Stoffe derselben Polarisierbarkeit ausfallen u., da diese von der Struktur des Moleküls abhängig ist, auch chem. ähnliche sein. Die Tatsachen, die in chem., physikalischchem., biochem. u. biolog. Hinsicht für die Ähnlichkeit der Körper in einer Fraktion bzw. der Ungleichheit von verschiedenen Fraktionen abgesehen von ihren Dispersitätsgrad sprechen, werden eingehend erörtert. (Biochem. Ztschr. 167. 440—73. Basel, Physiol. chem. Anstalt.)

MEIER.

**R. Ottenberg** und **F. A. Stenbuck**, *Die isoelektrische Zone des Typhusagglutinins*. Durch Elektrophorese ergibt sich der isoelekt. Punkt des Typhusagglutinins zwischen  $\text{pH} = 4,4$  u. 4,6. (Journ. Gen. Physiol. 9. 345—50. New York, Mount Sinai Hospital.)

MEIER.

**Adolf Hartwich**, *Einfluß pharmakologisch wirksamer Substanzen auf die isolierte Froschniere*. I. Mitt. *Methodik, Einfluß des mechanischen und osmotischen Druckes, der Wasserstoffionenkonzentration, des Zuckers und des Magnesium- und Natriumsulfats*. Der Einfluß oben genannter Faktoren auf die Durchströmungsmenge, Harnmenge u. die Ausscheidung von Traubenzucker wird untersucht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 81—98. Halle, Pharmakol. Inst.)

MEIER.

**S. Hamano**, *Photoaktivierung von Vitamin A, Cholesterin, von Fetten und anderen Substanzen durch Ultraviolettstrahlen*. Cholesterin, Lebertran, Butter, Ölsäure, Zimtsäure, Abietinsäure, Campher, Borneol, Menthol werden nach Ultraviolettbestrahlung photoaktiv. Cholesterin wird besonders stark aktiv, wenn die Bestrahlung im Quarzrohr in Luft erfolgt, viel weniger in  $\text{H}_2$  oder im Vakuum oder im Glasrohr. Die Photoaktivität geht nach einigen Tagen im Dunkel verloren. Die antirachit. Wrkg. des Cholesterins geht mit der Aktivität fast parallel. (Biochem. Ztschr. 163. 438—44. 1925. Tokio, Biochem. Abt. des physik.-chem. Inst.)

MEIER.

**Wilhelm Stepp** und **Ernst Woenckhaus**, *Untersuchungen zur Frage der antirachitischen Wirksamkeit der Lipide*. Wird einem bei jungen Ratten schwere Rachitis hervorrufenden Futter Cephalin, Cerebron, Cholesterin u. Lecithin zugesetzt, so verschwindet diese Wrkg. Der Träger dieser antirachit. Wrkg. ist das Cerebron, Cephalin hat keine Bedeutung, Lecithin- u. Cholesterin-Fortlassung bewirkt starke Wachstumshemmung bei n. Knochenwachstum. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 149—69. Gießen, Med. Klinik.)

MEIER.

**William Robert Fearon**, *Eine Untersuchung einiger biochemischer Farbenreaktionen. III. Farbenreaktionen im Zusammenhang mit Vitamin A.* (Vgl. Biochemical Journ. 12. 179; C. 1919. I. 369.) Bei der Drummondschen Rk. ist die Violettfärbung das wesentliche. Als Lösungsm. wird PAe. (Kp. 40—60°) bevorzugt, als Kondensationsmittel eignet sich statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. a. sehr gut P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bei dessen Anwendung der Farbstoff nicht in das Lösungsm. geht, sondern sich als dunkel purpurner Nd. abscheidet u. so abgetrennt werden kann. Hierfür wird am besten die Rk. in dem vitaminhaltigen Öl ohne Lösungsm. ausgeführt, nach 7 Min. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nebst dem entstehenden Pigment abzentrifugiert, mit trockenem PAe. gewaschen bis zum Ausbleiben der Cholesterinrk., dann in solchem suspendiert u. in viel W. eingetragen, wobei das Pigment wieder in seine in PAe. l. Komponenten zerlegt wird. Das abzentrifugierte Öl ist frei von wachstumsfördernden Eigenschaften, das Vitamin geht also in das Pigment ein, das wahrscheinlich ein Kondensationsprod. mit einem Sterin ist, konnte aber aus den Spaltprod. dieses Pigments nicht wiedergewonnen werden. Benutzt man 12<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. von Trichloressigsäure in trockenem PAe. als Kondensationsmittel, so werden mit vitaminhaltigem Öl u. Pyrogallol oder anderen Polyphenolen stabile, für colorimetr. Best. geeignete Farbstoffe gebildet. (Biochemical Journ. 19. 888—95. 1925. Dublin, Trinity Coll.)

SPIEGEL.

**Leon A. Tscherkes**, *Studien über B-Avitaminose. I.* Bei Fehlen von Vitamin B zeigen Tauben bei reiner Fettdiät oder bei fettreicher Nahrung langsamer Krankheitserscheinungen als bei Eiweiß oder Kohlehydratdiät bei gleichem kalor. Wert der Nahrung. Zufügung von Eiweiß oder Kohlehydrat zu diesem Wert bewirkt immer, Zulage von Fett zu Eiweiß u. kohlehydratarmer Diät nicht immer Beschleunigung des Eintritts der Erkrankung. Fett stellt also die geringsten Anforderungen an Vitamin B. (Biochem. Ztschr. 167. 203—19. Odessa, Institut f. allgemeine u. exper. Pathologie.)

MEIER.

**Maurice Walter Goldblatt**, *Beobachtungen über die Wirkung verschiedener Kohlenhydrate auf die Ketosis des Hungerns bei menschlichen Individuen.* Glucose, Fructose, Saccharose u. Maltose zeigten antiketogene Wrkg., Galaktose, Mannose, Lactose u. Glycerin nicht. Nach dem Hungern zeigte sich ein gewisser Mangel an Speicherungs- u. Oxydationsvermögen gegenüber Kohlenhydraten, die nach deren Einführung sich wieder herstellen. Die Erhöhung des Respirationsquotienten auf Zuckerzufuhr tritt erst einige Zeit, nachdem der Blutzucker auf die Maximalhöhe gelangt ist, ein. Die höchste antiketogene Wrkg. des Zuckers, durch negative Nitroprussidrk. gekennzeichnet, findet sich in der Periode sinkenden Blutzuckers, also während Speicherung u. Oxydation. (Biochemical Journ. 19. 948—57. 1925. London, St. Thomas's Hosp.)

SPIEGEL.

**Rudolf Schoen und Nicolaus Kaubisch**, *Die Wirkung zentral erregender Mittel auf den respiratorischen Stoffwechsel.* Durch Kaffein wird der O<sub>2</sub>-Verbrauch des Menschen um ca. 15<sup>0</sup>/<sub>10</sub> gesteigert, durch Coramin, Cardiazol, Hexeton ca. 15—20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, durch Lobelin ca. 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, durch Strychnin ca. 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Vorhergehende Morphingabe erhöht die Wrkg. Respirator. Quotient nimmt bei Camphogen, Cardiazol, Coramin ab, bei Lobelin, Hexeton, Strychnin zu; die Steigerung bei den letzten ist aber zum Teil durch die bei der angeregten Atmung mehr ausgetriebene CO<sub>2</sub> bedingt. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 150. 251—65. Würzburg, Med. Klinik.)

MEIER.

**Otto Fürth und Josef Marian**, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Kohlehydrat und Phosphorsäurestoffwechsel. I. Mitt. Über die Spaltung der Hexosediphosphorsäure im Säugetierorganismus.* Durch P-, Na-Best. u. Elementaranalyse wird die Formel für hexosediphosphorsaures Na als C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>Na)<sub>2</sub> bestätigt. Best. des Reduktionsvermögens vor u. nach Hydrolyse u. Oxydation des Zuckers mit Hehnerscher Dichromatlg. entspricht nur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$  der theoret. zu erwartenden Zuckermenge. Eine Erklärung hierfür wird in einer besonderen Struktur des Zuckers ver-

mutet. Tieren injiziert ist die Substanz wenig giftig u. bewirkt keine Reizerscheinungen, ein großer Teil des  $\text{PO}_4$  wird retiniert, es tritt keine alimentäre Glykosurie ein. (Biochem. Ztschr. 167. 123—53. Wien, Chem. Abt. Physiol. Institut.) MEIER.

**Rintaro Tateyama**, *Über den Zuckerabbau in der menschlichen Plazenta*. Placentargewebe vermag aus Glucose, Glykogen, Rohrzucker, hexosephosphorsaurem Na, Milhzucker, Stärke *Acetaldehyd* zu bilden, aus Alanin in geringem Maße. (Biochem. Ztschr. 163. 292—96. 1925. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus.) MEIER.

**David Paton Cuthbertson**, *Die Verteilung von Phosphor und Fett im ruhenden und ermüdeten Muskel der Katze, mit einer Mitteilung über die Verteilung von Phosphor im Blut*. Im Muskel scheinen als Folge der Ermüdung folgende Veränderungen aufzutreten: Prakt. keine im Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$ , Zunahme des anorgan.  $\text{P}_2\text{O}_5$  im bewegten Muskel (I) bis zu 34% bei Abnahme im während der Reizperiode ruhig gebliebenen (II) bis zu 11%, Abnahme des Lactacidogen- $\text{P}_2\text{O}_5$  in I bis 60% bei Zunahme in II um 20—50%, geringe Zunahme der gesamten säurelöslichen Fraktion, keine oder sehr geringe Änderungen in der Summe von anorgan. u. Lactacidogen- $\text{P}_2\text{O}_5$ , im organ. säurelöslichen außer Lactacidogen u. im Phosphatid- $\text{P}_2\text{O}_5$ . Bzgl. der P-Verb. im Blute fand sich bei Ermüdung Zunahme des anorgan.  $\text{P}_2\text{O}_5$  bis 100%, des gesamten säurelöslichen um 12—37%, Abnahme des organ. säurelöslichen um 7—36%, Zunahme des W. bei längerer Reizung. — Die P-haltigen Eiweißstoffe des Skelettmuskels gehören zu den *Nucleoproteinen*. Ein Vers., die Frage der Ausnutzung von Fett u. Phosphatid bei Muskelarbeit zu lösen, scheiterte. Nach sorgfältiger Extraktion des Muskelgewebes mit A. u. Ä. fand sich kein „maskiertes Fett“. (Biochemical Journ. 19. 896 bis 910. 1925. Univ. of Glasgow.) SPIEGEL.

**Masayuki Okagawa**, *Das Verhalten der Milchsäure bei der künstlichen Durchströmung von Froschmuskeln*. Bei fortgesetzter Durchströmung von Froschmuskeln nimmt die abgegebene Menge Milchsäure mit der Zeit ab, dies geschieht auch, wenn die Muskeln gereizt werden, wobei anfangs höhere Werte vorhanden sind. Trotz der geringeren Abgabe ist die Arbeitsleistung gleich der anfänglichen. Da einer bestimmten Arbeit eine bestimmte Menge gebildeter Milchsäure entspricht, wird geschlossen, daß in den späteren Perioden die oxydative Synthese ausgiebiger Milchsäure in Glykogen zurückverwandelt. Bei Durchströmung unter Ausschaltung von Oxydation durch  $\text{N}_2$  u. KCN bleibt die Ausscheidung hoch. Lactacidogen nur bei übermäßiger Reizung geringe Abnahme, dabei Zunahme der Milchsäure im Muskel, sonst nicht gegen den Ruhewert verändert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 211. 577—96. Greifswald, Pharmakol. Inst.) MEIER.

**Masayuki Okagawa**, *Über Rhodanwirkungen am Muskel und gegenseitige Verstärkung von Kontraktursubstanzen*. Kombination verschiedener Kontraktursubstanzen verstärkt ihre Wrkg., z. B.  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaJ}$  oder Dimethylguanidin +  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$ , Acetylcholin, Na-Citrat oder Coffein.  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaJ}$  u. Dimethylguanidin verstärken sich in ihrer Wrkg. auf Muskelzuckungen, nicht auf die Kontraktur. In Ca-freier Lsg. ist die Kontrakturwrkg. immer verstärkt. Novocain hemmt die  $\text{NaSCN}$ -Kontraktur nicht, nur die Zuckungen.  $\text{NaSCN}$  hebt die Narkose des Muskels auf. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 99—113. Greifswald, Pharmakol. Institut.) MEI.

**Percival Walter Clutterbuck** und **Henry Stanley Raper**, *Das Schicksal von Phenylbernsteinsäure und  $\beta$ -Phenylhexansäure im Tierkörper*. Auf Grund der Beobachtungen über Oxydation von  $\text{NH}_4$ -Salzen von Fettsäuren durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Biochemical Journ. 19. 385; C. 1925. II. 1516) schien es möglich, daß Säuren mit 4 oder mehr C-Atomen in n. Kette u. einem  $\text{C}_6\text{H}_5$  in  $\beta$ -Stellung durch  $\gamma$ -Oxydation im Tierkörper Phenylbernsteinsäure liefern könnten. Diese wird, wie der Vers. an einem Hunde zeigte, nicht leicht oxydiert, sondern nach subcutaner Injektion zu 61% durch den Harn ausgeschieden. Nach Einspritzung von  $\beta$ -Phenylhexansäure erschienen 45%

davon im Harn unverändert oder als Glucuronsäureverb., Phenylbernsteinsäure ließ sich nicht nachweisen. Es findet also hier keine  $\gamma$ -Oxydation statt. (Biochemical Journ. 19. 911—14. 1925. Univ. of Manchester.) SPIEGEL.

**Josef v. Kukuljevič**, *Versuche mit Tophosanyl Richter*. Zusammenfassende Mitt. Bericht über günstige Ergebnisse mit Tophosanyl Richter, eine sterile Lsg. von phenylcholin-carbonsaurem Na u. Natrium salicylicum (Herst.: Chem. Fabrik A.-G. GEDEON RICHTER) an Menschen u. Tieren. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 157—58. Kerzthely.) GROSZFELD.

**Otto Krayer**, *Die pharmakologischen Eigenschaften des reinen Apokodeins*. Reines Apokodein (amorph u. krystallisiert) ist ca. 5-mal so wirksam wie bisherige Handelspräparate, qualitativ ist seine Wrkg. von diesen nicht wesentlich verschieden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 60—67. Freiburg i. Br., Pharmakol. Institut.) MEIER.

**Erich Hesse**, *Beiträge zur Pharmakologie des Tetrophans*. Die durch Tetrophan bedingte Muskelstarre am Warmblüter hat eine zentral u. eine direkt im Muskel gelegene Komponente, die erstere die allgemeine, die zweite lokale Starre hervorrufend. Die Starre ist von Aktionsströmen, im glykogenreichen Muskel von einer Milchsäureanhäufung, im glykogenarmen Muskel des Hungertieres nicht von einer solchen gegenüber der Milchsäureanhäufung in n. Muskeln nach kurzem Tetanus begleitet. Die Starre kann durch *Novocain*, *Tutokain* u. *Papaverin* antagonist. beeinflusst werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 68—80. Breslau, Pharmakol. Institut.) MEIER.

**M. Masslow**, *Zur Frage der krampfstillenden Wirkung von Adonis Vernalis und Digitalis*. Durch *Adonidin* u. schwächer durch *Digitalis*stoffe werden durch *Kokain*, *Campher* u. *Pikrotoxin* hervorgerufene Krämpfe abgeschwächt. Strychninkrämpfe u. fibrilläre Zuckungen nach *Physostigmin* werden nicht beeinflusst. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 114—25. St. Petersburg.) MEIER.

**Chubyung Pak**, *Versuche über den Übertritt chemischer Substanzen aus der Gefäßbahn in die Gewebe*. Werden der Durchströmungsfl. bei der Durchströmung von Froschschenkeln Substanzen zugesetzt, so kann aus der Zeit, in der in der ausströmenden Fl. die Konz. der einströmenden Fl. erreicht ist, auf den Durchtritt der Substanz ins Gewebe geschlossen werden. Alkaloide wie *Strychnin*, *Physostigmin*, *Chinin*, *Hydrastinin*, *Morphin*, *Pilocarpin*, *Atropin*, *Adrenalin* treten ebenso rasch aus wie etwa  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Traubenzucker u. Harnstoff. Bei *Morphin*, *Atropin*, *Pilocarpin* wird sogar in 20 Stdn. der Gehalt der einströmenden Fl. nicht erreicht, was auf einer Speicherung bzw. Zerstörung im Gewebe bezogen wird. Beim *Adrenalin* ist dies nicht bei der Durchströmung von Muskeln, dagegen aber in ausgesprochener Weise bei Durchströmung der Leber der Fall. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 42—59. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.) MEIER.

**E. Geiger** und **L. Orosz**, *Über die Wirkung von Strophantin auf die absolute Kraft des Froschherzens*. Strophantin erhöht die absol. Kraft des n. Herzens u. des durch Arbeit ermüdeten Herzens nicht, vermag aber die durch Urethan herabgesetzte absol. Kraft zu erhöhen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 32—37. Pécs, Elisabeth Univ., Pharmacol. Inst.) MEIER.

**Felix Basch**, *Über Schwefelwasserstoffvergiftung bei äußerlicher Applikation von elementarem Schwefel in Salbenform*. Mit Schwefelsalbe behandelte Kaninchen an mechan. gereizter Haut gehen durch Resorption von S unter den Erscheinungen einer chron.  $\text{H}_2\text{S}$ -Vergiftung zugrunde. Im Blut u. Harn läßt sich  $\text{H}_2\text{S}$  nachweisen. Nebenbefund: Bei Durchleitung von elektrolyt.  $\text{H}_2$  durch n. Blut entsteht reichlich  $\text{H}_2\text{S}$ , nicht bei Durchleiten von  $\text{CO}_2$ . (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 126—32. Wien, Pharmakol. Inst.) MEIER.

**Paul Noether**, *Tetania parathyreoopriva und Guanidinvergiftung*. Bei parathyreoopriver Tetanie von Katzen konnte im Harn keine Erhöhung der Guanidinbasen nachgewiesen werden. Guanidinbest. nach GREENWALD (Journ. Biol. Chem. 59. 329;

C. 1924. II. 692). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 38—41. Freiburg, Pharmakol. Inst.) MEIER.

**Benj. H. Schlomovitz** und **S. A. Machlis**, *Über den Einfluß der Temperatur auf den Krampfanfall bei Strychninvergiftung*. Die Zeit bis zum Eintritt des Krampfanfalls bei mit Strychnin vergifteten Fröschen nimmt mit Erhöhung der Temperatur ab. Der Temperaturkoeffizient liegt zwischen 2 u. 3. Die Erhöhung der Herzfähigkeit u. die vermehrte Blutzirkulation bei steigender Temp. sind ohne wesentlichen Einfluß. Die Möglichkeiten, welche Rk. es ist, die diesem Gang folgt, werden erörtert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 1—31. Wisconsin, Univ., Pharmacol. Lab.) MEI.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Kurt Thormann**, *Neue Porzellengeräte für unser Laboratorium*. (Vgl. S. 532.) Vf. beschreibt folgende Neuheiten der Porzellanfabrik PH. ROSENTHAL & Co., A. G., Marktredwitz: Heißwassernutsche nach MAYER, Porzellanplättchen für Farbenprüfung, ferner Fäßchentiegel, Krystallisier- u. Abdampfschale u. Exsiccatoreneinsatz nach THORMANN. (Österr. Chem.-Ztg. 29. 28—29. Leipzig.) JUNG.

**M. S.**, *Ein praktischer Kälteerzeugungsapparat für das Laboratorium*. Der App. (Herst.: CHERRYMAN Ice Vacuum Company, Berlin SW 68) stellt ein Glasgefäß mit doppelter Wandung dar, das in ein Dewargefäß eingeführt werden kann. Der äußere Raum nimmt eine  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Kältemischung bzw. Eis auf. (Ztschr. f. medicin. Chemie 4. 5.) JUNG.

**I. Pastak**, *Mikrokryoskopie. Bestimmung des Molekulargewichts in Trinitrotoluol*. Das 2,4,6-Trinitrotoluol ist infolge der Verwandtschaft der Formeln ein vortreffliches Lösungsm. für Polynitroverb. u. kann daher zur Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. letzterer dienen, wenn man bei der relativ (gegenüber dem Campher) niedrigen Konstante (115) gewisse Vorsichtsmaßregeln beachtet. Man verschm. in einem großen Capillarrohr unter Rühren mit einem Glasfaden gewogene Mengen Substanz u. Trinitrotoluol miteinander bis zu völliger Lsg., wobei man zwischendurch mehrmals wieder erstarren läßt. Dann zerbricht man das Rohr, verreibt die M. u. füllt sie in 4—5 Capillarröhrchen. Ebensolehe Röhrchen bereitet man mit reinem Trinitrotoluol, wählt von beiden Sorten zwei möglichst gleiche aus u. bestimmt unter Benutzung eines mindestens 0,2° anzeigenden Thermometers u. sehr langsamem Erhitzen mit einem Mikrobrenner den Unterschied der FF. Man nimmt das Mittel aus mehreren Bestst. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 82—83. Brünn, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**The Svedberg** und **Robin Fahraeus**, *Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von Proteinen*. (Vgl. SVEDBERG, Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 53—64; C. 1925. II. 531.) Vf. zeigt, wie man aus dem mit Hilfe der Ultrazentrifuge ermittelten Sedimentationsgewicht das Mol.-Gew. von Proteinen berechnen kann. Er gibt eine ausführliche Beschreibung der Apparatur, eine Ableitung der zur Berechnung dienenden Formel u. als Beispiel die Mol.-Gew.-Best. von Kohlenoxyd- u. von Methämoglobin (aus Pferdeblut) an. Die Vers. deuten darauf hin, daß Hämoglobin aus 4 Molekülkomplexen mit dem Gew. 16 700 besteht, so daß das Mol.-Gew. des Hämoglobins in wss. Lsg. wahrscheinlich 66 800 ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 430—38. Upsalain Schweden, Univ.) WINKELMANN.

**R. B. Mac Mullin**, *Ein automatischer Apparat zur Schmelzpunktbestimmung von organischen Verbindungen*. Vf. hat das Verf. zur Best. des F., welches DUBOSE (Rev. des produits chim. 28. 115; C. 1925. I. 2097) angegeben hat, verbessert, indem er das Quecksilberbad elektr. erhitzt. Beim Schmelzen der Substanz ertönt nicht nur ein Lautwerk, sondern es wird gleichzeitig ein Relais bedient, das den Heizstromkreis ausschaltet. Der F. wird durch ein selbstregistrierendes Maximumthermometer angezeigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 439—42. New York.) WINKELMANN.

**Philip Drinker, R. M. Thomson und Jane-L. Finn**, *Photometrische Verfahren zur Untersuchung und Bestimmung von Suspensionen von Staub, Nebeln und Rauch*. (Journ. Chem. Metallurg. Mining. Soc. South Africa 26. 46—57. 1925. Boston. — C. 1926. I. 1675.) JUNG.

**Joseph Kenyon**, *Photoelektrische Polarimetrie*. Vf. beschreibt eine Vorr. zur photoelektr. Polarimetrie, die im wesentlichen aus einem Spektrometer besteht, dessen Collimator durch ein Polarimeter ersetzt ist. Als Photometer dient eine Selen- oder Alkalimetallzelle. Neu ist die Art, wie die Beobachtungen gemacht werden. (Nature 117. 304. London, Battersea Polytechnic.) JOSEPHY.

**Aristides Kanitz**, *Direkte Ableseung des  $p_H$  beim Kompensationsverfahren mit Meßdraht*. Wird an die Enden eines 1 m langen Meßdrahtes ein 20-faches des Spannungsfalles, der zwischen zwei Zehnerpotenzen der  $[H^+]$  liegt, angelegt, so ist die doppelte Länge des Meßdrahtes durch 100 dividiert in mm, bei Stromlosigkeit gemessen gegen eine n. H-Elektrode, gleich dem  $p_H$ . (Biochem. Ztschr. 167. 474—78.) MEIER.

**B. Solowiew**, *Eine Mikroelektrode zu gleichzeitiger  $p_H$ -Bestimmung in vielen und verschiedenen Objekten*. Glasglocke, in deren Deckel mehrere Platinelektroden eingelassen sind, wird über einen Paraffin überzogenen Klotz luftdicht gestülpt, so daß die Pt-Elektroden in Tropfen der Untersuchungsfl. eintauchen, die getrennt auf Glas-tischen liegen. Die Tropfen sind durch Agarröhrchen mit KCl-Lsg. verbunden, die mit KCl-Elektrode verbunden ist. Durch den ganzen App. wird  $H_2$  durchgeleitet. Soviel Elektroden u. Tischchen im Innern sind, soviele verschiedene Fl. können gemessen werden. (Biochem. Ztschr. 167. 54—57. Kiew, Patholog. anatom. Inst.) MEIER.

**F. Arndt und P. Nachtwey**, *Reinisolierung von Pyridin über das Perchlorat*. *Pyridin, Ammoniak und Indicatoren*. *Pyridinium-perchlorat als saure Urtilersubstanz*. *Pyridiniumperchlorat* bildet wasserfreie Krystalle, die in k. W. zwl. sind. 100 ccm der bei 16° gesätt. Lsg. in W. enthalten 9,49 g; bei Versetzen von Pyridin mit 20%  $HClO_4$  schon weitgehende Ausscheidung. F. 288° ohne Zers. Kleinere Mengen besser aus A. krystallisierbar. Diese Schwerlöslichkeit u. Krystallisierbarkeit zeigt nur das Perchlorat des einfachen Pyridins, nicht die der Homologen. Man kann daher durch Ausfällung als Perchlorat Pyridin vollkommen selektiv von seinen Homologen trennen. Man versetzt das homologenhaltige Pyridin mit 6-n. HCl bis zum Verschwinden des bas. Geruches, fügt etwas mehr als das dem HCl-Vol. gleiche Vol. 6-n. Lsg. von techn.  $NaClO_4$  zu, läßt k. stehen, saugt scharf ab, wäscht Nd. mit wenig W. von 0° u. trocknet bei 120°. Prod. ist reines Pyridiniumperchlorat, enthält nur etwas NaCl. Wird das Doppelte des HCl-Vol. an  $NaClO_4$ -Lsg. verwendet, so ist Nd. chloridfrei. Hierbei beträgt die Ausbeute bei reinem Pyridin 93—95%, bei Basengemisch von 20% Pyridingehalt 42%. Man verwendet daher ein durch Fraktionierung angereichertes Pyridin oder von entwässertem rohen Basengemisch den bis 130° sd. Anteil. — Zur Freimachung des Pyridins aus dem Perchlorat wird dieses entweder mit der äquivalenten Menge 50% NaOH versetzt u. die entstandene homogene Fl. unter vermindertem Druck destilliert, wobei Pyridin u. W. gemeinsam übergehen; Destillat wird mit viel festem KOH entwässert. Oder man bringt das Perchlorat in einen Dest.-App., leitet unter Kühlung trockenes  $NH_3$  hindurch, so daß nur ein langsamer Strom unverbraucht austritt: B. von fl. Pyridin u.  $NH_4ClO_4$ , das in der Fl. durchscheinend ist. Nach Aufarbeitung ist der Kp. des wasserfreien Prod. innerhalb  $\frac{1}{10}^{\circ}$  konstant. Kp.<sub>739,5</sub> 114,2°; Kp.<sub>755</sub> 115,0°. D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9819, D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,9765, F. —40 bis —39°.

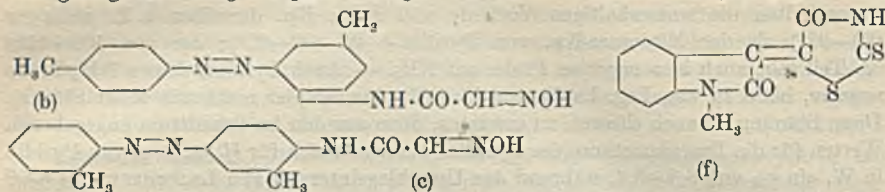
Das so gewonnene Pyridin ist frei von  $NH_3$ . Die Angaben von BARTHE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 659; C. 1905. II. 259), daß reines Pyridin Lackmus nicht bläue, sich aber von  $NH_3$  durch Dest. nicht befreien lasse, fanden Vf. nicht bestätigt. Eine Probe auf  $NH_3$  in homologenfreiem Pyridin (Ausfällung des Pyridins mit  $CdCl_2$ , des Cd<sup>++</sup> mit  $Na_2CO_3$ , Prüfung des Filtrats mit NESSLERS Reagenz), die noch einen

Gehalt von 0,01—0,02%  $\text{NH}_3$  sicher erkennen läßt, gab mit jedem Pyridin, das in wasserfreiem Zustand bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck destilliert war, negativen Befund, auch wenn vorher bei 0° mit  $\text{NH}_3$  gesätt. war (Durchleiten von Luft bei 60—70°). Wird dagegen wasserhaltiges Pyridin mit  $\text{NH}_3$  gesätt. u. dest., so enthalten die wasserhaltigen Vorläufe viel  $\text{NH}_3$ ; Kp. derselben z. T. niedriger (80—92°) als der Minimum-Kp. von Pyridin + W. (92—93°); der von 100—115° sd. Teil gibt auch hier negative Probe auf  $\text{NH}_3$ . — Auch Pyridin, dessen  $\text{NH}_3$ -Probe negativ, bläut in wss. Lsg. Lackmustinktur (Lackmuspapier nicht mit voller Stärke). Diese Bläung ist auch theoret. zu erwarten, denn aus den im Schrifttum angegebenen Werten für die Basenkonstante des Pyridins berechnet sich für  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von Pyridin in W. ein  $p_{\text{H}}$  von 9,3—9,4, während das Umschlagsintervall von Lackmus zu  $p_{\text{H}}$  5—8 angegeben wird. Mit Puffergemischen nach SÖRENSEN finden Vff. die blaue Endfarbe der Lackmuslsg. Kubel-Tiemann bei  $p_{\text{H}}$  ca. 8,7, der Lackmuslsg. May bei  $p_{\text{H}}$  ca. 8,5. Dieselbe Farbe gibt  $\frac{1}{10}$ -n. Pyridinlsg., deren  $p_{\text{H}}$  hier also  $> 8,7$  angezeigt wird; potentiometr. finden Vff. Werte zwischen 9,4 u. 9,5. Dagegen wird von anderen Indicatoren dieser  $p_{\text{H}}$  nicht angezeigt. Z. B. wird Phenolphthalein von  $\frac{1}{10}$ -n. Pyridinlsg. nur ganz schwach rosa gefärbt entsprechend  $p_{\text{H}}$  von ca. 8,4; bei weiterem Zusatz von Pyridin geht die Farbe noch mehr zurück. Vff. nehmen hier einen durch Einw. von Pyridin auf den Indicator verursachten „Basenfehler“ an, ähnlich dem „Alkaloidfehler“ vieler Indicatoren. Dieser „Basenfehler“ macht sich aber nur innerhalb des Umschlagsintervalls des Phenolphthaleins geltend; wird durch eine Spur  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH der  $p_{\text{H}}$  der Pyridinlsg. über 10 gebracht, so tritt volle Rötung auf. Daher sind Pyridin-salze starker Säuren mit Lauge u. Phenolphthalein scharf titrierbar. Pyridinium-perchlorat kann also als saure Ursubstanz dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 448—55. Breslau, Univ.)

ARNDT.

**Karl Naegeli**, *Über ein neues Indicatorprinzip in der Acidimetrie und Alkalimetrie. Trübungsindicatoren.* Das Prinzip der Trübungsindicatoren beruht auf der Fähigkeit kolloider Systeme, bei gewissen  $p_{\text{H}}$  ihren Dispersitätsgrad derart zu verringern, daß eine Trübung oder Flockung entsteht. Es ist dabei gleichgültig, ob die Dispersitätsänderung von einem Farbenumschlag begleitet ist oder nicht. Die kolloiden Systeme können in kolloide Ampholyte, kolloide Elektrolyte u. nichtionogene Kolloide eingeteilt werden. Die ersteren enthalten Körper, welche ein Flockungsoptimum zeigen, wie denaturiertes Albumin, Globuline. Diese eignen sich aber zur Titration schwacher Säuren u. Basen nicht, da ihr isoelekt. Punkt zu nahe beim Neutralpunkt liegt. Zu der zweiten Art gehören die hochmolekularen Säuren u. Basen (Halbkolloide), wie Kongorot, Palmitin- u. Stearinsäure, durch Lauge peptisierte Harnsäure, ferner Chol- u. Harzsäuren, Amylopektin u. Eiweißstoffe. Von den anorgan. Verb. gehören zu dieser Reihe Zinn-, Kiesel-, Wolfram-, Tellur-, Perjod-, Blei-, Borsäure u. andere. Es wird die Konstitution dieser Lsgg., ihre Dissoziation u. das Massenwirkungsgesetz für kolloide Elektrolyte besprochen. Bei ihnen gibt sich ein scharfer Punkt bei einer gewissen  $p_{\text{H}}$  beim Zugeben von Säure zu einer alkal. Lsg. oder umgekehrt zu erkennen, bei welchem starke Teilchenvergrößerung ohne Änderung der  $p_{\text{H}}$  eintritt, so daß eine Trübung oder Flockung mit oder ohne Farbänderung entsteht. Die nichtionogenen Kolloide (Sole von Au, Ag,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ) lassen sich prinzipiell auch als Trübungsindicatoren verwenden. Es werden die einzelnen Titrationsfehler (Salz-, Alkoholfehler usw.) besprochen. Als Indicatoren wurden verwandt: *i*-Nitrosoacetyl-*p*-aminoazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{NOH}$  (a), *i*-Nitrosoacetyl-*p*-toluolazo-*p*-toluidin (b) u. *i*-Nitrosoacetyl-*o*-toluolazo-*o*-toluidin (c), *o*-Aminobenzalrhodanin (d), Isatinrhodanin (e) u. Methylisatinrhodanin (f). d—f wurden nur auf ihren Umschlagspunkt hin untersucht. Die Umschlagspunkte wurden mit verschiedenen Pufferlsgg. bestimmt. Die Umschlagsintervalle sind sehr klein, fallen aber für die einzelnen Pufferlsgg. nicht zusammen.

Es wurden weiterhin die Einflüsse der Temp., Indicatorkonz., Reihenfolge der Zusätze, Konz. der Lsg. u. der Na-Ionen auf den Umschlagpunkt bestimmt. Praktisch spielt nur die Konz. des Indicators eine Rolle. Ein Verdünnen der Pufferlsg. hat eine geringe Änderung der  $pH$  zur Folge. Es wurden titriert  $B(OH)_3$ ,  $As_2O_3$ , Phenol,



*p*-Chlorphenol, Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Asparagin u. Diäthylbarbitursäure. Die Ergebnisse sind für diese Stoffe nicht durchweg konstant, doch liegen sie in einem engen Streuungsgebiet. Bei weiterer Ausarbeitung hofft Vf. auch die Ausnahmen vollends in das Schema einzuordnen. Die Verfolgung der Flockung u. Mk. zeigt, daß die Indicators fast immer sofort krystallisiert zur Abscheidung kommen. Sie sind empfindlich gegen  $NH_4^+$  u.  $CO_3^{--}$ -Ionen. Alkaliionen flocken entweder nicht oder nur in hohen Konz. Zweiwertige Ionen sind sehr stark wirksam. Die Flockungen, außer den durch  $NH_4^+$  -u.  $H^+$ -Ionen erzeugten, lösen sich beim Verdünnen der Lsg. Nichtelektrolyte sind ohne Wrkg., Schutzkolloide beeinflussen nur die Art der Fällung, nicht aber den Flockung- bzw. Trübungspunkt. (Kolloidchem. Beihefte 21. 305 bis 411. Zürich.)

ENZSLIN.

**Adalbert Elek und Harry Sobotka**, *Die Kjeldahl-Pregl-Methode angewandt auf Nitroverbindungen*. Eine Kombination des Kjeldahlverf. zur N-Best. mit PREGLS mikroanalyt. Methode wird beschrieben. Zum Aufschließen wurde konz.  $H_2SO_4$  unter Zusatz von  $K_2SO_4$ , etwas Glucose u. Kupfersulfat verwendet. Bei verschiedenen N-haltigen organ. Verbb. wurden gute Resultate erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 501—03. New York, ROCKEFELLER Inst.)

WINKELMANN.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Kinichi Someya**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der volumetrischen Analyse*. III. Die Bestimmung der Phosphorsäure unter Verwendung von Bleiamalgam. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 14. 569—76. 1925. — C. 1926. I. 446.)

LÜDER.

**Robert Schwarz und Adolf Schinzinger**, *Über eine neue Methode der Silicat-analyse*. Vff. arbeiten eine Methode aus, bei der der Aufschluß der Silicate mit Lithiumcarbonat erfolgt. 1 g Substanz wird mit 4 g  $Li_2CO_3$  1 Stde. im geschlossenen Pt-Tiegel geglüht. Bei der Weiterarbeit erfolgt die Abscheidung des  $SiO_2$  — danach Ausfällung des beim Aufschluß in Lsg. gegangenen Pt durch  $H_2S$  —, des  $Al_2O_3$  u. CaO wie beim Sodaaufschluß. Das Mg wird titrimetr. nach KLINGENFUSS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 195; C. 1924. II. 1716) als  $AsO_4Mg(NH_4)$  bestimmt. Aus der verbleibenden, stark salzsauer gemachten Lsg. wird das überschüssige As durch  $H_2S$  entfernt, die Lsg. mit 5 g  $(NH_4)_2HPO_4$  versetzt u. eingengt. Der größte Teil des Li-Phosphats wird durch A. ausgefällt u. die Lsg. hernach bis zur Trockene eingedampft. Der geglühte Rückstand wird mit W. aufgenommen, filtriert, angesäuert, mit Ammoniumacetat versetzt, mit  $NH_3$  neutralisiert, mit  $FeCl_3$  versetzt, gekocht, filtriert u. eingengt. Der von Ammonsalzen befreite Glührückstand wird wiederum mit W. aufgenommen, mit Amylalkohol versetzt u. unter Durchleiten von Luft langsam eingengt. In dem Maße, wie das W. übergeht, scheidet sich NaCl u. KCl aus, während LiCl in Lsg. bleibt. Ersteres Salzgemisch wird, nachdem alles W. entfernt ist, in einen gewogenen Glasfiltriertiegel filtriert, mit Amylalkohol gewaschen u. bei  $140^\circ$  getrocknet.



Sodann erfolgt die Best. des K als Perchlorat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 214 bis 20. Freiburg i. B., Univ.) ULMANN.

**Mykola Wikul**, *Eine rein empirische Methode für die quantitative Bestimmung des Kaliums*. Vf. arbeitet eine Modifikation der Kobaltinitritmethode zur gravimetr. Best. des K aus. Hierbei wird die zu bestimmende K-Lsg. mit so viel NaCl versetzt, daß auf 10 ccm Lsg. 3—4 g kommen, darauf bis fast zum Sd. erhitzt u. mit einem Überschuß des Kobaltinitritreagens gefällt. Nach erneutem Erhitzen zum Sd. wird durch in k. W. stellen abgekühlt, filtriert, der Nd. mit verd. Eg. u. A. gewaschen, getrocknet u. gewogen. Trotz Unkenntnis der genauen molekularen Zus. des Nd., welcher eine Adsorptionsverb. darstellt u. der die hypothet. Formel  $C_4H_4O_6 \cdot CoO \cdot Na + 7K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$  entspricht, gelingt die Berechnung der vorhandenen K-Menge aus dem Gewicht des Nd. mit Hilfe des Faktors 0,1598. Die Resultate dieser Arbeitsweise sind, wie Bestst. an Lsgg. mit verschieden großem K-Gehalt zeigen, befriedigend. Zur Darst. des Reagens werden 180 g  $NaNO_2$  in 250 ccm W. mit einer Lsg. von 90 g  $Co(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$  in 250 ccm W. gemischt u. in kleinen Mengen 50 g Weinsäure eingetragen. Nach 48 Stdn. Stehen, bis zur „Reife“, im offenen Gefäß, wird vom ausgefallenen voluminösen Nd. abfiltriert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 338—42. Poděbrady bei Prag, Landw. Akad.) ULMANN.

**Kinichi Someya**, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Vanadium in Ferrovanadium*. Zur Best. des V im Ferrovanadium wird die Probe in  $H_2SO_4$  gel., oxydiert u. titriert mit  $K_2Cr_2O_7$ - u.  $FeSO_4$ -Lsg. unter Verwendung von Diphenylamin als Indicator. Die Methode gibt im allgemeinen gute Resultate, es sei denn, daß der V-Gehalt geringer als 1% ist oder die Legierung Cr, W usw. enthält. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 14. 577—91. 1925. Sendai, [Japan].) LÜDER.

**Swoboda**, *Österreichische Normen der Analyse von Metallen. Analyse von Edelmetall*. (Österr. Chem.-Ztg. 29. 35—38.) JUNG.

**Alan Richard Powell und Walter Raymond Schoeller**, *Über eine neue Methode zur Trennung von Tantal und Niob, sowie zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Tantalmenigen in Niobverbindungen*. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 221—38. — C. 1926. I. 738.) ULMANN.

**G. Tammann und K. Kollmann**, *Zur Bestimmung des Goldes, gelöst in Quecksilber*. Vf. geben eine quantitative Methode zur Au-Best. in Hg an; anwendbar bei bis zu  $2 \cdot 10^{-3}$  % Au. Werden zu einem Au-Amalgam elektrolyt. kleine wachsende Mengen von Zn zugefügt, wobei gut durchgeschüttelt werden muß, so erhöht sich das Potential des Amalgams nur wenig, da B. von AuZn eintritt. Wird dagegen die der Au-Menge äquivalente Zn-Menge überschritten, so findet ein Potentialsprung statt, wodurch die Berechnung der vorhandenen Au-Menge ermöglicht wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 269—70. Göttingen, Univ.) ULMANN.

**E. Duhme und A. Lotz**, *Zur Frage des analytischen Nachweises von Gold in Quecksilber*. Bei dem Vers., sehr geringe in Hg gel. Au-Mengen durch Auflösen in  $HNO_3$  u. Beobachtung des Rückstandes u. Mk. zu erkennen, entziehen sich diese Mengen längere Zeit nach dem Erhitzen des Hg dem Nachweis. Nach monatelangem Stehen des Hg gelingt dann der Nachweis von Au, ohne daß eine elektr. Behandlung des Hg stattgefunden hat. (Naturwissenschaften 14. 165. Siemensstadt, SIEMENS & HALSKE A.-G. u. Siemens-Schuckertwerke.) JOSEPHY.

**Eugenio Saz**, *Bestimmung des Zinns in einem Kassiterit mit einer eingestellten Lösung von Kaliumbichromat*. Der Kassiterit wird im Ni-Tiegel mit 5 Gew.-Teilen  $Na_2O$  u. 1 Teil  $Na_2CO_3$  aufgeschlossen u. das Na-Stannat nach dem Lösen mit W. vom unl. Rückstand getrennt. Dieses wird mit Zn u. NaOH zum Metall reduziert, unter Abschluß der Luft. Vf. erreicht dies dadurch, daß er erst die Luft im Reaktionsgefäß durch den sich entwickelnden  $H_2$  verdrängt u. dann beim Abkühlen durch gleichzeitiges Eintreten von  $NaHCO_3$ -Lsg. u. konz. HCl eine  $CO_2$ -Atmosphäre schafft. Die HCl löst

gleichzeitig das Sn als 2-wertiges Metall, das nach dem Abkühlen unter Zugabe von Diphenylamin als Indicator mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $K_2Cr_2O_7$  titriert wird. Beim Endpunkt der Titration tritt ein Farbumschlag von grün in blaviolett ein, der ziemlich scharf ist. Kontrollanalysen, bei denen Sn als Metazinnensäure bestimmt wurde, lieferten übereinstimmende Resultate mit den volumetr. Analysen, wenn bei diesen die Bedingungen, die Vf. näher angibt, innegehalten wurden. (Quimica e Industria 3. 33—36. Sarria Instituto Quimico.) HANTKE.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**R. Böhlig**, *Neuzeitliche Bauweise von Säuretürmen*. Beschreibung des ganz aus säurefesten Materialien bestehenden Säureturms System BÖHLIG. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 14—16. Frankfurt a. M.) St.

**Paul Bornkessel**, Berlin-Frolman, *Glashähne oder Ventile für allerhand Glasapparate, Pumpen o. dgl.*, dad. gek., daß die beiden die Dichtungsflächen tragenden eingeschlifften Körper aus Glassorten verschiedener Härtegrade bestehen, um das Einschleifen während der Benutzung zu erleichtern u. so Undichtigkeiten des App. zu verhindern. (D. R. P. 425 103 Kl. 67a vom 24/9. 1924, ausg. 10/2. 1926.) KAUSCH.

**Elektrotechnische Werkstätten Witten Börnecke & Borchart**, Witten, Ruhr, *Mischen von Gasen oder Flüssigkeiten*, bei dem die Regelung der Gas- oder Flüssigkeitsmengen durch Druckregler bewirkt wird, dad. gek., daß die Einstellung der Regeldrucke der einzelnen Regler u. damit der Gas- oder Flüssigkeitsmengen in Abhängigkeit voneinander erfolgt. (D. R. P. 425 169 Kl. 12e vom 2/12. 1924, ausg. 12/2. 1926.) KA.

**George Richard Schueler**, Kingston-upon-Hull, Engl., *Vorrichtung zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen mittels Schleuderkraft*, gek. durch zwei in einem Gehäuse angeordnete, sich in der gleichen Richtung, aber mit verschiedenen Geschwindigkeiten drehende Teile, zwischen welche das zu zerlegende Gemisch geführt wird, u. von denen der obere Teil den Umfang u. die obere Seite des unteren Teiles einschließt, wobei der obere Teil mit Öffnungen zum Auslassen der ausgeschiedenen Fl. versehen ist, während die festen Bestandteile zwischen dem Rande des oberen Teiles u. dem Umfang des unteren Teiles nach unten entweichen. — 2. dad. gek., daß die Auslaßöffnungen in dem oberen umlaufenden Teile von einer zwischen diesem u. dem unteren umlaufenden Teile gelegenen, gewölbten Kammer ausgehen, die das Gemisch durch in dem oberen Teile vorgesehene Kanäle zugeführt erhält u. sich nach unten in einen den Rand des unteren Teiles umgreifenden Flansch fortsetzt, der zwischen sich und dem Rand einen Ringraum frei läßt, durch den die von der Fl. befreiten, festen Bestandteile auf den Boden des Gehäuses fallen. — 3. dad. gek., daß in der gewölbten Kammer an dem unteren, sich drehenden Teile geneigte Flügel o. dgl. angebracht sind, welche die festen Bestandteile in den Ringraum drücken. — 4. dad. gek., daß an den übergreifenden Rand des oberen umlaufenden Teiles sich ein kegelförmiger Ring anschließt, der durch Flügel oder Schaber an dem unteren umlaufenden Teile von Stoffansatz frei gehalten wird u. die festen Bestandteile auf den Gehäuseboden, beispielsweise in eine ringförmige Rinne fördert, aus der sie durch drehbare Arme der Austragöffnung zugeführt werden, während die Fl. in einer mit Auslässen versehenen Sammelrinne aufgefangen wird. (D. R. P. 425 796 Kl. 12d vom 17/6. 1924, ausg. 26/2. 1926. E. Prior. 4/7. 1923.) KAUSCH.

**Laughlin Filter Corporation**, New York, übert. von: **William C. Laughlin**, Glendale, Californien, *Trennen fester Stoffe von Flüssigkeiten durch Zentrifugalkraft*. Man verwendet ein rotierendes Gefäß, das am Umfange eine Trennkammer u. eine

axiale Austrittsöffnung hat. Außerdem sind rotierende Vorr. vorgesehen, die die festen Stoffe von der Trennkammer einwärts nach der Austrittsöffnung leiten, sowie an diesen Vorr. solche, die die klare Fl. ablenken. (A. P. 1 572 611 vom 21/6. 1924, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Hermann Rohmann**, Saarbrücken, und **Elektrische Gasreinigungs G. m. b. H.**, Charlottenburg, *Elektrische Gasreinigung mittels Wechselstromes* durch Aufladung der Staubteilchen usw. zwischen Sprühelektroden von hoher Spannung u. darauffolgender Niederschlagung der Staubteilchen an Abscheidungselektroden von niedriger Spannung, dad. gek., daß zwischen den beiden Spannungen eine Phasenverschiebung hervorgerufen wird, deren Größe zur Erzielung einer möglichst guten Abscheidung eingestellt wird. (D. R. P. 425 026 Kl. 12e vom 30/10. 1921, ausg. 11/2. 1926.) KAUSCH.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Elektrische Reinigung von Gasen*, bei dem die Gase durch ein Rohr getrieben werden, 1. dad. gek., daß die Gase in schraubenförmiger Wirbelung durch das Rohr strömen u. bei der Einw. eines unter Hochspannung stehenden, vornehmlich als Sprühelektrode ausgebildeten Leiters, der in der Mitte des Rohres angebracht ist, ausgesetzt sind. — 2. dad. gek., daß die Rotationsrichtung des Gases gleichsinnig mit der den Leiter umgebenden elektr. Kraftlinienwirbelrichtung gewählt wird. — 3. dad. gek., daß abwechselnd auf jede Gasreinigungsperiode eine Rohrwandungsreinigungsperiode folgt, in welcher in den Gasstrom im gleichen Wirbelsinn Sand o. dgl. eingeblasen wird, der nach Art eines Sandstrahlgebläses die Rohrwandungen von den anhaftenden Staubteilen säubert. — 4. dad. gek., daß dem Gas während der Reinigung trockener Sand oder ähnliche Stoffe beigemischt werden, welche die Rohrwand von den anhaftenden Abscheidungen säubern. (D. R. P. 425 039 Kl. 12e vom 15/10. 1922, ausg. 11/2. 1926.) KAUSCH.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Sprühelektrode für die elektrische Gasreinigung*, bei Gasen, die ätzende Bestandteile enthalten, 1. dad. gek., daß sie aus einem Schmelzfluß aus Glas, Porzellan, Quarz, Steingut oder ähnlichen Stoffen u. elektr. leitenden Stoffen (Metallen) besteht. — 2. dad. gek., daß ein Kern aus Nichtleitern mit einem Überzug aus einem Schmelzfluß nach 1. versehen ist. (D. R. P. 425 273 Kl. 12e vom 29/8. 1923, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Elektrische Niederschlagseinrichtung mit röhrenförmigen Niederschlagselektroden und linearen parallelen Sprühelektroden*, 1. dad. gek., daß die Niederschlagselektroden aus nebeneinander angeordneten, mit Öffnungen versehenen Röhren bestehen u. daß diese Röhre gegen die Horizontale geneigt sind u. die Sprühelektroden oberhalb der oben offenen Röhren verlaufen. — 2. dad. gek., daß die Sprühelektroden so ausgebildet sind, daß sie nur in Richtung auf die oben offene Seite der Röhren eine Sprühwirkung ausüben, nach der entgegengesetzten Seite hin aber ein rein elektrost. Feld erzeugen. — 3. dad. gek., daß die Sprühelektrode mit U-förmigem Querschnitt ausgebildet ist. — 4. dad. gek., daß an den Niederschlagsröhren Klappen für das Ablassen des in den Röhren liegenden Staubes in den Hauptsammelbehälter angebracht sind. — 5. dad. gek., daß der gemeinsame Sammelraum für das niedergeschlagene Gut mit einem die Verbrennung des Niederschlagsgutes unterbindendem Gas angefüllt ist. (D. R. P. 425 274 Kl. 12c vom 15/9. 1923, ausg. 15/2. 1926.) KA.

**Kirchhoff & Co.**, Hannover, *Elektrodenreinigung bei elektrischen Gasreinigern*, dad. gek., daß die Sprühelektroden zwischen u. an den Niederschlagselektroden kreisend auf u. ab bewegt werden. (D. R. P. 425 025 Kl. 12e vom 9/10. 1923, ausg. 20/2. 1926.) KAUSCH.

**Rudolf Holzer**, Rotenbach, O.-A. Neuenbürg, *Verfahren und Vorrichtung zur Ausscheidung von Fremdbestandteilen aus Luft, Gas o. dgl. mit einer vom Staubträger in*

*Bewegung gesetzten Filterfläche.* 1. Verf. dad. gek., daß der Staubträger der Filterfläche eine seiner Geschwindigkeit angepaßte, durchaus gleichmäßige Bewegung erteilt, um die Durchgangsreibung zwischen dem zu reinigenden Staubträger u. der Filterfläche zu vermindern u. aufzuheben u. den Staubträger mit ausgeglichener Geschwindigkeit durch die Filterfläche gleiten zu lassen. — 2. Vorr. dad. gek., daß im Innern der Filtertrommel, die von einem in Form eines Löffelturbinenrades gehaltenen Windrad angetrieben wird, Ablenkflächen oder Leitschaufeln, z. B. Ablenkrollen, für die durch das Filter gleitende Luft o. dgl. angeordnet sind, die gleichzeitig durch die Hemmung des sich bildenden u. kreisenden Luftkegels widerstandsvermindernd wirken. (D. R. P. 425 542 Kl. 12e vom 21/3. 1924, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

**J. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Reinigung von mit löslichen, unlöslichen oder beiderlei fremden Bestandteilen behafteten Salzen.* 1. Verf. dad. gek., daß man das unreine Salz in einem Fallrohr durch einen aufsteigenden Strom der gesättigten Lsg. eines reinen Salzes gleicher Zusammensetzung hindurchrieseln läßt, worauf das gereinigte Salz nach dem Absetzen, gegebenenfalls unter Zuführung von W. in gelöstem Zustande, weitergefördert wird, während neue Mengen des unreinen Salzes, z. B. mit Hilfe der zur Reinigung benutzten Waschlsg., dem Fallrohr zugeleitet werden. — 2. Vorr. dad. gek., daß das Fallrohr wellenförmig gebogen ist. (D. R. P. 425 503 Kl. 12c vom 1/7. 1924, ausg. 19/2. 1926.) KAUSCH.

### III. Elektrotechnik.

**J. R. Partington** und **N. L. Anfilogoff**, *Eine Verbesserung des elektrischen Vakuumofens.* Der Otto-Ruff-Typ ist für hohe Temp. geeignet umgeändert worden. Ein entsprechend feuerfester Tiegel u. die Möglichkeit der Analyse der entstandenen Gase ist vorgesehen. (Trans. Faraday Soc. 21. 360—70. 1925. Univ. London.) WIL.

**André Samuel**, *Über einen neuen elektrischen Isolator.* Wird die Kondensation des Formaldehyd mit Kresol in dem Augenblick unterbrochen, wenn das Prod. viscos u. noch in A. u. Aceton II. ist, so erhält man bei der Behandlung mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> einen Stoff, welcher dem Kondensationsprod. ohne S sehr ähnlich ist. Die Aufnahme an S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> beträgt etwa 12% der angewandten Menge Formaldehyd + Kresol. Auch muß für die Entfernung der entstandenen HCl gesorgt werden. Durch Lösen u. Wiederausfällen entsteht ein weißes Pulver der D. 1,18. Es wird „Thiolit“, entsprechend seiner Herkunft genannt. Derselbe ist geruchlos u. erweicht bei 80°. Beim raschen Erhitzen auf 150° unter Druck vollzieht sich die Polymerisation augenblicklich zu einer glasigen M. ohne jegliche Gasentw. Das Prod. ist dann sehr hart u. in allen Lösungsmm. unl. Es ist unschmelzbar u. nicht brennbar u. erweicht nicht in der Hitze. Das nicht polymerisierte Pulver löst sich in A., KW-stoffen, Aceton, Äthylacetat, Furfurol, Mesityloxid, cyclo-Hexanol, Pyridin usw. Ein Stück Cu mit einer dünnen Schicht Thiolit überzogen zeigt Reibungselektrizität wie Bernstein. Der Widerstand des Thiolits beträgt ungefähr 300 · 10<sup>6</sup> Megohm/cm. Die spezif. Induktion ungefähr 4,5. Eine Scheibe von 4,1 mm Dicke wird von 58000 Volt eben durchschlagen, eine solche von 0,1 mm Dicke von 6500 Volt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 206—08.) ENSZLIN.

**F. Trey**, *Über Unipolaritätserscheinungen an gepressten Pulvern.* (Vgl. SCHMIDT, Ann. der Physik [4] 75. 337; C. 1925. I. 196.) Vf. untersuchte künstliche Detektoren, bestehend aus gefällten u. gepressten Metallsulfiden u. verglich dieselben mit den entsprechenden natürlichen Krystallen. Im ganzen wurden folgende 17 Krystalle (KRANTZ, Bonn) untersucht: *Silberglanz* (Freiberg i. Sa.), *Kupferglanz* (Butte, Montana), *Kupferglanz* (Eisenfeld, Siegen), *Kupferkies* (Moonto, Südastralien), *Kupferkies* (Siegen), *Glanzkobalt* (Riddarhyttan, Schweden), *Glanzkobalt* (Kobalt, Ontario), *Kobaltnickelkies* (Littfeld, Westfalen), *Kobaltnickelkies* (Schwabengrube, Müsen), *Zinnkies* (St. Agnes, Cornval), *Bornit* (Afrika), *Bornit* (Butte, Montana),

*Schwefelkies* (U. S. A.), *Schwefelkies* (Schweiz), *Eisenpyrit*, *Wismutglanz* (Brasilien), *Bleiglianz*. Die Verss. zeigen, daß Silberglanz u. gepresstes Silbersulfidpulver elektrolyt. leiten; die Unipolarität wird durch die Polarisation bedingt. Ebenso verhalten sich Glanzkobalt, Kobaltsulfidpulver, Zinnsulfidpulver. Von den Haloidsalzen leitet das AgJ am besten. Auch hier ist wieder die Polarisation Ursache der Unipolarität. Die Schleifencharakteristiken beim Bleiglianz u. gepreßten PbS-Pulver werden durch eine Polarisation in einer oberflächlichen Feuchtigkeitsschicht hervorgerufen. Die eigentliche Detektorwrkg. kann nicht auf eine Polarisation zurückgeführt werden. — Gepulverter Bleiglianz u. gefälltes PbS lassen nach dem Pressen den Strom in beiden Richtungen gleich gut durch u. gehorchen dem Ohmschen Gesetz. Werden beide über 150° erhitzt, so tritt eine starke Unipolarität auf. Die Unipolarität rührt nicht daher, daß sich eine oberflächliche Schicht von PbSO<sub>4</sub> bzw. PbO bildet; sie ist überhaupt nicht an eine oberflächliche Schicht gebunden. Bleiglianzkristalle leiten den Strom besser, wenn die Pt-Spitze + ist; werden dieselben gepulvert u. auf über 150° erhitzt oder verwendet man gefälltes PbS, das auf über 150° erhitzt ist, so ist die Leitfähigkeit größer, wenn die Pt-Spitze — ist. Schwefelkies, Eisenpyrit u. Eisensulfid verhalten sich wie Bleiglianz u. PbS. Kupferglanz, Kupferkies, Bornit u. Kupfersulfidpulver gehorchen dem Ohmschen Gesetz. Bei Wismutglanz u. Wismutsulfidpulver ist der Widerstand so groß, daß ihre Detektorwrkg. nicht untersucht werden konnte. Es wurde ferner die Tatsache bestätigt, daß ein spitzes Drahtende zur Erzielung einer Detektorwrkg. nicht unbedingt erforderlich ist. (Physikal. Ztschr. 26. 849—62. 1925.)

K. WOLF.

**Alfred Soulier**, Arcueil, Frankreich, *Elektrolytischer Kondensator*, bestehend aus einer Fl., die Pikrinsäure oder ein Salz dieser enthält. (E. P. 216 139 vom 14/5. 1924, ausg. 16/7. 1924. F. Prior. 14/5. 1923.)

KAUSCH.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **August Weyl**, Charlottenburg), *Reinigung von Fillerdiaphragmen bei elektrolytischen Prozessen*, dad. gek., daß von Zeit zu Zeit, zweckmäßig unter Herabsetzung der Stromstärke, vor das Diaphragma eine Reinigungslg. gebracht wird, welche die Elektrolytsg. u. eine zusätzliche saure bzw. alkal. Lsg. enthält, deren Säure- bzw. Alkaligehalt so bemessen ist, daß dadurch die an der Kathode bzw. Anode entstehenden Alkali- bzw. Säurekonzentrationen neutralisiert werden oder ein geringer Überschub an Säure bzw. Alkali vorhanden bleibt. (D. R. P. 425 275 Kl. 12h vom 3/12. 1924, ausg. 15/2. 1926.)

KAUSCH.

**Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **Howard T. Reeve**, East Orange, V. St. A., *Kathoden für Vakuumröhren*. (A. P. 1 565 200 vom 12/10. 1920, ausg. 8/12. 1925. — C. 1924. II. 1382 [Oe. P. 96 439].)

KÜHLING.

**Fritz Bandach**, Aschersleben, *Trockenelement mit Eisen- und Kohlelektroden*, dad. gek., daß die durchlochte, innen mit einer Rostschicht überzogene Schwarzblechlektrode als Elementgefäß dient u. mit angefeuchtetem feinkörnigem Koks gefüllt ist. — Das Element kann sowohl als Trocken- wie als nasses Element verwendet werden u. zeichnet sich dadurch aus, daß es dauernd durch den O<sub>2</sub> der Luft, auch während des Betriebes regeneriert wird. (D. R. P. 424 740 Kl. 21b vom 20/7. 1924, ausg. 6/2. 1926.)

KÜHLING.

**William H. Wood**, South Euclid, V. St. A., *Sammlerplatten*. Die fertig formierten Platten werden gespült u. einige Zeit in h. konz. Lsgg. von krystallwasserhaltigen Salzen stark elektropositiver Elemente, besonders MgSO<sub>4</sub>, eingehängt. Sie werden dadurch von überschüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befreit u. gehen in „knochentrockenen“ Zustand über, in dem sie sehr haltbar sind. (A. P. 1 570 115 vom 7/8. 1922, ausg. 19/1. 1926.)

KÜHLING.

**Prest-O-Lite Co., Inc.**, New York, übert. von: **Raymond C. Benner**, Bayside, New York., *Masse für die positiven Elektroden von Sammelbatterien*. Man behandelt

PbO<sub>2</sub> im Gemisch mit einer Pb-Verb. geringerer D. als das PbO<sub>2</sub> (PbSO<sub>4</sub>) mit einer Alkalilsg. (A. P. 1 572 512 vom 6/11. 1923, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Prest-O-Lite Co., Inc.**, New York, übert. von: **Helene Gillette Weir**, Newark, N. J., *Sammlerbatterieelektroden*. Man stellt zunächst eine Paste her, die sulfatisierbares Pb u. eine Pb-Verb. enthält, deren D. geringer als die der herzustellenden aktiven M. ist. Das Gemisch wird auf einer Unterlage aktiviert. (A. P. 1 572 586 vom 6/11. 1923, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Canadian National Carbon Co., Ltd.**, Toronto, Kanada, übert. von: **Union Carbide and Carbon Research Laboratories Inc.** und **George W. Heise**, New York, *Depolarisator*. (Can. P. 248 855 vom 2/1. 1924, ausg. 21/4. 1925. — C. 1924. II. 2198 [A. P. 1 484 782].) KÜHLING.

**Thermo Electric Battery Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Otto Hermann**, Chicago, *Thermoelektrisches Element* bestehend aus einer Legierung aus 81% Ni, 17% Mo u. 2% V. (A. P. 1 572 117 vom 4/5. 1925, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Canadian Westinghouse Comp., Ltd.**, Hamilton, Kanada, übert. von: **Leon Mc Culloch**, Wilkinsburg, V. St. A., *Elektronen aussendendes Element*. Wehneltkathoden werden mit einem Überzug von Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versehen, in einer Atm. von CO<sub>2</sub> erhitzt, um die Nitrate in Carbonate zu verwandeln u. das Erzeugnis in einer oxydierenden Atm. erhitzt. (Can. P. 250 297 vom 9/12. 1922, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

**Thomas Frederick Wall**, Sheffield, *Einführung von Kapazitätseffekten in Wechselstromsysteme*. Man verwendet einen oxydierendes Agens enthaltenden Elektrolyten (Platten, die Pb<sub>2</sub>O oder Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Gemische dieser aufweisen u. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetaucht werden). (E. P. 215 897 vom 14/3. 1923, ausg. 12/6. 1924.) KAUSCH.

**Hans Weber**, Berlin-Tempelhof, *Vorrichtung zur Verhütung der Korrosion an der Bleiauskleidung der Holzkästen für elektrische Bleisammler*, dad. gek., daß zwischen dem Holzkasten u. der Bleiauskleidung eine chem. nicht angreifbare u. elektr. isolierende Schicht aus Weich- oder Hartgummi angebracht ist. — Da erfahrungsgemäß die Korrosion nur am Boden u. dem untersten Teil der Seitenwände stattfindet, so wird die Schicht zweckmäßig nur dort angebracht. (D. R. P. 424 856 Kl. 21b vom 15/6 1924, ausg. 6/2. 1926.) KÜHLING.

## V. Anorganische Industrie.

**Ferdinand Roth**, *Über die Chloratbildung bei fabrikmäßiger Erzeugung von Elektrolytchlor*. Die verschiedenen bei der Elektrolyse von NaCl verlaufenden Rkk. werden besprochen. Will man Chloratbildung bei der Herst. von Hypochloritbleichlauge vermeiden, so muß stets ein Überschuß an CaO vorhanden sein u. die Temp. darf 37° nicht überschreiten. Chloratbildung macht sich durch Rotfärbung infolge Entstehung von HMnO<sub>4</sub> bemerkbar. (Zellstoff u. Papier 6. 71—72.) SÜVERN.

**J. A. Almquist** und **R. L. Dodge**, *Ultra-Reinigung von Gasgemischen*. (Vgl. S. 199.) Es wird die vorübergehende u. die bleibende Vergiftung von Katalysatoren durch geringe Mengen von Giften in den Reaktionskomponenten u. ihre Verhinderung besprochen. Bei der Synthese des NH<sub>3</sub> aus N<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> bei 100 at u. erhöhter Temp. bei Anwesenheit von geschmolzenem Eisenoxyd mit 2,33% Al u. 0,60% K<sub>2</sub>O als Katalysator treten als vorübergehende Gifte O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO u. CO<sub>2</sub>, welche mit H<sub>2</sub> unter B. von W. reagieren u. ihrem Gehalt an O<sub>2</sub> entsprechend verzögernd wirken, auf. Als bleibende Gifte sind S, P u. Cl anzusehen. CO läßt sich nur sehr schwer entfernen. Es werden an Hand der Patente verschiedene Methoden aufgeführt, von denen die Entfernung durch ammoniakal. Cu<sup>+</sup>-Lsg. für die wirkungsvollste gehalten wird. CO<sub>2</sub> läßt sich durch Waschen mit W. u. alkal. Lsgg. zurückhalten. O<sub>2</sub> wird durch reduzierende Lsgg. oder Cu u. andere leicht oxydierbare Metalle zurückgehalten.

S wird mit Ausnahme des COS meist im Laufe der Entfernung der anderen Verunreinigungen unschädlich gemacht. COS kann durch Absorption an Koks mit wss. NH<sub>3</sub> zurückgehalten werden. Die freien Halogene reagieren mit geschmolzenem Na oder Lsgg. von NaOH. Die Entfernung des P kann durch h. Cu oder saure Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lsgg. geschehen. Ebenso kann CrO<sub>3</sub> verwandt werden. In dem zur NH<sub>3</sub>-Synthese bis jetzt nach dem Boschverf. hergestellten Wassergas kommt P kaum vor, doch ist er in dem bei der Einw. von Wasserdampf auf P zur Herst von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> entstehenden H<sub>2</sub> vorhanden. W. wird am sichersten durch fl. Absorptionsmittel zurückgehalten. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 89—92.)

ENSZLIN.

**W. Landgraeber**, *Graphit, sein Vorkommen und seine Aufbereitung*. (Brennstoffchemie 6. 355—56. 1925.)

BIELENBERG.

**Ryziger**, *Natürliche und gezüchtete Perlen*. Vf. beschreibt an Hand von Abbildungen die Unterschiede im Gefüge der natürlich gewachsenen u. der infolge eines künstlichen Eingriffs in der Muschel gezüchteten *Perlen*, die Unterscheidung der Perlen in natürliche u. gezüchtete nach verschiedenen Verff. (Best. der D., der opt. Eigenschaften, des Verh. gegen X-Strahlen u. a.), die sich in ihren Ergebnissen gegenseitig stützen, u. erläutert, warum der Verkauf der gezüchteten Perlen als „Perlen“ schlechthin als Betrug anzusehen ist. (Ann. des Falsifications 19. 5—15.)

RÜHLE.

**Friedrich Riedel**, Essen, Ruhr, *Erzeugung von Schwefel aus schwefelhaltigen Gasen*, 1. dad. gek., daß die S-haltigen Gase als Verbrennungsluft — mit oder ohne Zusatz gewöhnlicher Luft — in einem Kohlenstaub- oder Ölbrenner — mit oder ohne Beimischung von Kontaktstoffen — verbrannt werden. — 2. dad. gek., daß für die Fortbewegung des Kohlenstaubes an Stelle von Luft O<sub>2</sub>-arme Gase, z. B. Verbrennungsgase, oder O<sub>2</sub>-freie Gase, z. B. N<sub>2</sub> verwendet werden. (D. R. P. 425 664 Kl. 12i vom 24/8. 1924, ausg. 23/2. 1926.)

KAUSCH.

**Adolf Bähr**, Hamburg, *Herstellung von Nitriten aus nitrosen Gasen*, 1. dad. gek., daß man die getrockneten u. mit entkohlensäuerter u. getrockneter Luft verdünnten Gase durch ein Absorptionsmittel leitet. — 2. dad. gek., daß man die Abgase einem Reduktionsverf. unterwirft u. die entstandenen NO-Gase mit entkohlensäuerter u. zum mindesten vorgetrockneter Luft durch Absorptionsmittel leitet. (D. R. P. 424 950 Kl. 12c vom 2/5. 1925, ausg. 8/2. 1926.)

KAUSCH.

**Adolf Welter**, Lothar Welter, Krefeld-Rheinhafen, und **Anton Weindel**, Essen-Ruhr, *Halbarmachung von kohlen-saurem, doppelkohlen-saurem, carbaminsaurem Ammoniak u. dgl.*, dad. gek., daß man unter Benutzung des im Patent 336612 (C. 1921. IV. 329) beschriebenen Verf. die möglichst trockenen feinpulverigen Ammoniaksalze für sich oder mit anderen organ. oder anorgan. Salzen gemischt in dem oberen Teil eines Turmes oder einer Kammer einsaugt oder einbläst, gegebenenfalls wss. Lsgg. von Salzen anorgan. Säuren, Zellstofflauge oder Gemischen solcher oder ähnlicher Stoffe in denselben Teil des Turmes hinein fein zerstäubt u. die MM. durch entgegengeführte, gegebenenfalls gasförmige Säuren enthaltende Luft so herunterfallen läßt, daß die eingehüllten Ammoniaksalzteilechen trocken u. nicht mehr backend im unteren Teil des Turmes anlangen. — Es können salzsäurehaltige Abgase verwendet werden. (D. R. P. 425 335 Kl. 16 vom 3/12. 1924, ausg. 16/2. 1926.)

KÜHLING.

**Emil Hene**, Staßfurt, *Herstellung von Entfärbungskohle (aktiver Kohle) aus mineralischer Kohle*, z. B. Braunkohle o. dgl., mit Sulfaten, 1. dad. gek., daß ein mechan. Gemenge von Kohle u. einem ungel. Sulfat oder Bisulfat der Alkalien oder einem Bisulfat der Erdalkalien bei einer Temp. 600° C geglüht wird. — 2. dad. gek., daß die Bildungsgemische der Sulfate oder Bisulfate der Alkalien oder Erdalkalien mit der Kohle gemengt u. geglüht werden. — 3. dad. gek., daß an Stelle von Braunkohle entgaste Braunkohle, Grudekoks oder ein durch Auslaugen oder Erhitzen von Braunkohle

oder kohlenstoffhaltigen Stoffen gewonnenes Erzeugnis Verwendung findet. (D. R. P. 425 261 Kl. 12i vom 12/3. 1922, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

**Gesellschaft für chemische Produktion m. b. H.**, Mannheim-Waldhof, *Herstellung einer hochaktiven Adsorptionskohle*. (D. R. P. 425 702 Kl. 12i vom 23/2. 1924, ausg. 26/2. 1926. Tschechoslowak. Prior. 22/2. 1923. — C. 1924. II. 224.) KAUSCH.

**Karl Swoboda**, Kapfenberg, *Herstellung von Bügelkohle* aus Holzkohle unter Verwendung von Wasserglas als Bindemittel, dad. gek., daß man die Zusatzmenge des Wasserglases soweit erhöht, daß dessen verbrennungsverzögernde Wrkg. ausreichend zur Geltung gelangt, um die sonst notwendigen besonderen Zusätze zu vermeiden. (Oe. P. 96 790 vom 9/12. 1921, ausg. 25/4. 1924.) OELKER.

**Celite Co.**, Los Angeles, Californ., übert. von: **Clark S. Teitsworth**, Lompoc, Californ., *Absorptionsmaterial*. Man läßt  $\text{SiO}_2$  sich zu einem Gel in Berührung mit einem porösen Stoff abscheiden. (A. P. 1 570 537 vom 27/3. 1924, ausg. 19/1. 1926.) KAUSCH.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Herstellung von lagerbeständigen Alkalipercarbonaten*, dad. gek., daß man diesen Salzen während oder nach ihrer Erzeugung geringe Mengen von Stoffen zusetzt, welche, wie z. B. Alkalisilicate oder Magnesiumsilicate, befähigt sind, das Alkalipercarbonat gegen Zers. zu schützen. (D. R. P. 425 598 Kl. 12i vom 16/11. 1915, ausg. 22/2. 1926.) KA.

**Emil Hene**, Staßfurt, *Herstellung von Sulfiten, Bisulfiten und Metabisulfiten der Alkalien*, insbesondere des Kaliums, durch Einwirkenlassen von  $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$  auf Alkalisulfat, dad. gek., daß aus Lsgg. von  $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$  für sich oder unter Zusatz von festem  $\text{CaSO}_3$  bzw. dessen Bildungskomponenten mit Hilfe von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in Lsg. oder in Form von Syngenit oder in fester Form  $\text{KHSO}_3$ -Lsgg. mit relativ viel Ca-Ionen hergestellt, die nach der Filtration erhaltenen Lsgg. mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in Lsgg. mit verhältnismäßig wenig Ca-Ionen umgewandelt u. die hierbei erhaltenen K-reichen Ndd. mit Hilfe einer Lsg. von  $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$  oder deren Bildungskomponenten, gegebenenfalls unter neuem Zusatz von  $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$  oder seinen Bildungskomponenten, in Lösungen mit verhältnismäßig viel Calcium umgewandelt werden, die von neuem in der angegebenen Weise zur Herst. Ca-armer  $\text{KHSO}_3$ -Lsgg. Verwendung finden können. — 2. dad. gek., daß die Rk. unter Kühlung, unter Druck oder unter Anwendung beider durchgeführt wird. — 3. dad. gek., daß als Zusatz zur Rk. ein  $\text{CaSO}_3$  Anwendung findet, das aus  $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$ -Lsgg. durch Austreiben der überschüssigen  $\text{SO}_2$  erhalten wurde. — 4. dad. gek., daß die erhaltene  $\text{KHSO}_3$ -Lsg. dadurch von Fe u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  befreit wird, daß die Laugen erhitzt u. von dem ausgeschiedenen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. Fe durch Absetzen oder Filtrieren befreit werden. (D. R. P. 424 949 Kl. 12i vom 2/3. 1924, ausg. 10/2. 1926.) KAUSCH.

**Waldemar Recha**, Gonzenheim b. Bad Homburg, *Kontinuierliche Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfat*, dad. gek., daß  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in einem Trog eines rotierenden Filters erhitzt wird oder diesem bei einer Temp. von über  $32,4^\circ$  zugeführt wird u. das dabei sich ausscheidende wasserfreie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in bekannter Weise abgesaugt wird. (D. R. P. 424 983 Kl. 12i vom 4/10. 1924, ausg. 10/2. 1926.) KAUSCH.

**Rumford Chemical Works**, übert. von: **Ellery Lewis Wilson**, Providence, V. St. A., *Entwässern von Calciumsulfat*. Als Nebenprod. chem. Verff. gewonnener Calciumsulfatschlamm wird zentrifugiert u. dann vor dem Glühen einem Preßdruck ausgesetzt. Diese Druckbehandlung bewirkt die Entstehung eines Erzeugnisses von sehr gleichmäßiger Zus. (A. P. 1 570 583 vom 22/8. 1924, ausg. 19/1. 1926.) KÜHLING.

**American Dressler Tunnel Kilns, Inc.**, New York, übert. von: **Conrad Dressler**, New York, *Trocknen und Calcinieren von Gips*. Der Gips wird in einem Strom durch eine verlängerte Heizkammer mit 2 Heizzonen geführt, in deren erster das Gut mit einem Gleichstrom hoch erhitzter Gase, in der zweiten mit einem Strom wenig hoch erhitzter Gase behandelt wird. (A. P. 1 571 189 vom 25/2. 1920, ausg. 2/2. 1926.) KAUSCH.



**Karl Ebers**, Deutschland, *Verbesserung der Farbe von rohem Schwerspat*. Der Schwerspat wird mit Flußspat u. gegebenenfalls Salpeter gemischt, die Mischung mit  $H_2SO_4$  erhitzt u. dann ausgewaschen. (F. P. 600 847 vom 16/7. 1925, ausg. 16/2. 1926. D. Prior. 17/7. 1924.) KÜHLING.

**Soc. Bournisien, Beau et Cie.**, Paris, *Füllstoff für die Wände von Geldschranken u. dgl.* Es werden Oxyde von Th, Zr, Ce, Y usw. oder diese Oxyde enthaltende Gemische verwendet. Die Stoffe sind schlechte Wärmeleiter u. leuchten bei hohen Temp. mit großem Glanz. (E. P. 244 720 vom 22/10. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. 16/12. 1924.) KÜHLING.

**S. J. P. Società Italiana Potassa**, Rom, *Gewinnung von Kali und Tonerde* aus mit Kalk bei hoher Temp. bis zum Schmelzen des Gemisches behandeltem *Leucit*, dad. gek., daß das geschmolzene Erzeugnis zu möglichst großen Klumpen gegossen u. derart langsam abgekühlt wird, daß es von selbst zu Pulver zerfällt. (D. R. P. 425 797 Kl. 12l vom 24/1. 1924, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

**American Sheet and Tin Plate Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Rudyard Porter und Joshua C. Whetzel**, Pittsburgh, *Gewinnung von Oxyden aus Eisenoxyd enthaltenden Metallen*. Die Metalle werden in h. konz. Ätzalkalilsgg. u. dann in h. Säurebäder ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ) eingebracht. (A. P. 1 572 848 vom 27/8. 1924, ausg. 9/2. 1926.) KA.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**P. Nicolardot**, *Nomenklatur und Klassifikation optischer Gläser*. Vf. zeigt an Hand einiger Nomenklatorsysteme die Mangelhaftigkeit der Nomenklatur opt. Gläser. ZSCHIMMER teilt die Gläser nach ihrer Zus. in Silicate, Borate, Aluminoborate ein u. jede dieser Klassen wieder in 4 Untergruppen nach ihrem Alkaligehalt. ZSCHOCKE (Glasfabrik Sendling) nimmt die Klassifikation nach dem Bedarf der Optiker vor. Kron u. Flint werden als Gruppenbezeichnungen angewendet, dem werden noch die Bezeichnungen Barion u. Barint zur Seite gestellt. Barion ist schweres Baryt-Kronglas mit schwacher Dispersion u. hohem Brechungsindex, Barint ist Baryt-Flintglas mit schwacher Dispersion u. hohem Brechungsindex. — PEDDLE schlägt vor, die Namen Kron u. Flint beizubehalten u. die Bezeichnungen der näheren Zus. hinzuzufügen, z. B. Na-Ca-Silicat, Na-K-Zn-Borat. (Rev. gén. des Colloides 4. 9—13.) LASCH.

**J. Bronn**, *Geschmolzener Magnesit*. (Vgl. S. 1469.) Es wird der Einfluß anderer Stoffe ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) auf den F. des  $MgO$  ( $\sim 2800^\circ$ ) besprochen. Bei Anwesenheit von fein verteilter Kohle soll die Temp. bei Verwendung von geschmolzenem Magnesit nicht über  $1900^\circ$  gesteigert werden. Seine D. beträgt 3,5—3,6 u. seine Härte etwas weniger als 7. Bei Ofenausfütterungen ist er als Stampfmasse mit Teer oder Pech als Bindemittel zu verwenden. (Metall u. Erz 23. 91—95. Hannover, Rombacher Hüttenwerke.) ENSZLIN.

**John Langbein**, Hamburg, *Herstellung einer politurfähigen Glasur auf Zement, Stein oder Holz*, dad. gek., daß man das Casein ersetzt durch alkal. gel. bzw. gewechte natürliche oder künstliche Harze, Harzverb. oder gel. Seifen, die mit Hydroxyden, Hydraten, Oxyden, Salzen, Erden, Säuren unter Zusatz von flüchtigen Ölen u. Schlacken als flockenartige M. ausgeschieden sind, oder durch mit Hydroxyden, Hydraten, Oxyden, Salzen, Erden unter Zusatz von flüchtigen Ölen u. Schlacken zusammengesmolzene Harze oder Harzverb., u. daß man das flüchtige Öl durch fette Öle, die in Ä., A., KW-stoff oder einem flüchtigen Öl gel. sind, ersetzt. — Die Glasuren binden besser mit Zement ab als mit Cascin erzeugte. (D. R. P. 425 207 Kl. 80b vom 30/11. 1920, ausg. 13/2. 1926.) KÜHLING.

**Corning Glass Works**, Corning, N. Y., übert. von: **William Chittenden Taylor**, Corning, *Glas enthaltend  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ , ein Halogen u. eine färbende Metallverb. ( $Co_2O_3$ )*. (A. P. 1 572 625 vom 7/1. 1921, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Fred M. Locke und Fred J. Locke**, Victor, N. Y., *Keramisches Material* aus einer Mn-Verb. ( $MnO_2$ ) u. verhältnismäßig viel Ton. (A. P. 1 572 730 vom 17/10. 1924, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Wesley C. Pruitt**, übert. von: **Herman C. Helmle**, Springfield, *Masse zum Ausbessern von Straßenpflaster aus Zement*. Man vermischt Rohkautschuk mit Harz, dest. Öl von 37—40° Bé,  $TiO_2$ ,  $BaSO_4$  u. Ruß; die Mischung wird auf 120—130° erwärmt u. in fl. Zustand in die Sprünge gegossen. (A. P. 1 570 219 vom 2/8. 1923, ausg. 19/1. 1926.) FRANZ.

**Arno Andreas**, Münster i. W., *Herstellung von Leichtsteinen und Leichtplatten* aus einer gepreßten Torf-, Kork- o. dgl. -platte u. einer Mörtelschicht für Bauzwecke, insbesondere Dacheindeckungen nach Patent 423540, dad. gek., daß die Mörtelschicht durch mechan. Druck oder Schlag, z. B. durch Walzen, aufgepreßt wird. — Der große Verlust an Rohstoff, der beim Arbeiten nach dem Torkretverf. entsteht, wird vermieden. (D. R. P. 425 206 Kl. 80b vom 19/4. 1925, ausg. 17/2. 1926. Zus. zu D. R. P. 423540; C. 1926. I. 1695.) KÜHLING.

**Williamsport Building Products Co.**, Williamsport, Pennsylvan., übert. von: **Oscar Frosell**, Hackensack, N. J., *Plastische Masse* bestehend aus calcinierter mit W. unter Zusammenpressen u. Erhitzen hydratisierter MgO. Zweckmäßig wird die Herst. der M. in Ggw. geringer Mengen  $(NH_4)Cl$  durchgeführt. (A. P. 1 572 714 vom 25/3. 1921, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Earl Holley**, übert. von: **Daniel H. Meloche**, Detroit, Michigan, *Schutzüberzug für Metallformen*, welcher aus einem indifferenten, feuerfesten Isoliermaterial, z. B. gebranntem Ton, in Mischung mit Ruß u. einer kleinen Menge eines l, als Bindemittel dienenden Silicats zusammengesetzt ist. (A. P. 1 568 234 vom 12/1. 1924, ausg. 5/1. 1926.) OELKER.

**Universal Rubber Pavijors (Manchester 1923) Ltd.** und **Arthur Edward Brown**, England, *Bituminöse, für den Bau, die Erhaltung und Ausbesserung von Straßen geeignete Mischungen*. Bitumen wird mit feingemahlenem Ton u. Kautschukabfällen o. dgl. gemischt. (F. P. 600 293 vom 3/7. 1925, ausg. 3/2. 1926. E. Prior. 3/7. 1924.) KÜHL.

**Joseph Hay Amies**, Philadelphia, *Bituminöse Straßenüberzugsmasse*. Erde wird auf etwa 2000° F erhitzt u. mit mit sd. W. macerierter Erde gemischt, dann werden zu 9 Kubikfuß der hoherhitzten M. 20—30 Pfund feingekörnter Kalk sowie Bitumen hinzugesetzt. (A. P. 1 570 028 vom 1/4. 1924, ausg. 19/1. 1926.) KAUSCH.

**Karl Rösler**, Bochum, *Herstellung plastischer Massen, insbesondere zur Herstellung von Teermakadam*, in denen Teer, Pech, Öle, Cumaronharz u. ähnliche Stoffe sowie Schwefel enthalten sind, dad. gek., daß an Stelle des Schwefels ausgebrauchte Gasmasse in entsprechend größerer Menge benutzt u. die M. zwecks Vulkanisierung erhitzt wird. — Die keinen Schwefel enthaltenden Bestandteile der Gasmasse sind unschädlich, für viele Zwecke sogar sehr nützlich. (D. R. P. 425 216 Kl. 80 b vom 28/12. 1924, ausg. 17/2. 1926.) KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Dana G. Coe**, *Bedeutung der verschiedenen Methoden des Düngerstreuens für den Ernteertrag bei bestimmten Bodenbedingungen*. Infolge steigenden Verbrauchs von künstlichen Düngemitteln gewinnt die Frage der geeignetsten Düngerunterbringung im Ackerboden auch für die Ver. Staaten von Amerika Bedeutung. Die Unters. zeigen, daß alle Methoden, die die Düngesalze mit den Samen in direkte Berührung bringen, nicht empfehlenswert sind, weil dadurch die Keimung verzögert, bei hohen Gaben sogar verhindert wird. (Soil Science 21. 7—21. Idoma State Coll.) TRÉNEL.

**C. H. Arndt**, *Der Salzbedarf von Lupinus albus*. Die günstigste Salzkonz. für das Wachstum von Lupinus albus in Gewächshausverss. ist 0,0084-n. (auf Kationen

berechnet). K, Ca, Mg sollen sich wie 5 : 3 : 4 u. NO<sub>2</sub>', HPO<sub>4</sub>'', SO<sub>4</sub>'' wie 5 : 9 : 4 verhalten. Ein günstiges Wachstum wurde durch folgende Nährlsg. erzielt: 0,0035-n. KNO<sub>3</sub>, 0,0021-n. CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0,0028-n. MgSO<sub>4</sub>. Krit. [H'] bei p<sub>H</sub> 3,4—3,6. Hohe Phosphatkonz. können leicht Chlorose verursachen. (Soil Science 21. 1—6. Univ. of Pennsylvania.)

TRÉNEL.

**A. L. Prince** und **H. W. Winsor**, *Der den Pflanzen zugängliche Stickstoff in Küchenabfällen und Harnstoff im Vergleich zu üblichen Düngemitteln*. Vegetationsverss. mit Sandkulturen von Gerste, Raps u. Zuckerrohr erweisen den geringen Düngewert von Küchenabfällen. Harnstoff übertraf in seiner Wrkg. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in allen Fällen u. in einigen selbst NaNO<sub>3</sub>. Nach 8 Tagen waren vom Harnstoff ammonifiziert: in Sandkulturen 6,9%, in Sand mit Boden zur Hälfte gemischt 87% u. im reinen Boden 92%. In einem sauren Boden, der in 15 Jahren hohe Gaben von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. keinen Kalk erhalten hatte (p<sub>H</sub> 4,8), wurde die Zers. des Harnstoffs erheblich verzögert (nach 11 Tagen waren erst 52% ammonifiziert); mit steigenden Kalkgaben stieg auch die Ammonifikation in diesem Boden wieder an. (Soil Science 21. 59—68. New Jersey, Ag. Exp. Stat.)

TRÉNEL.

**Ray E. Neidig** und **Robt. S. Snyder**, *Mineralische Bestandteile der Sonnenblume, die als Futtermittel angebaut wird*. Der analyt. Vergleich der Aschen von Sonnenblume u. Mais zeigt, daß erstere dem Boden erheblich mehr Nährstoffe — besonders K u. Ca — entzieht als letztere. (Journ. Agricult. Research 31. 1165—71. 1925. Univ. of Idaho.)

TRÉNEL.

**J. Arlington Anderson**, *Der Einfluß von verfügbarem Stickstoff auf die Zersetzung von Cellulose im Boden*. I. Vf. verfolgt die Zers. von fein zerteiltem Filtrierpapier (Munktell No.10) in einem schweren Lehmboden bis zu 98 Tagen unter Zusatz von steigenden N-Gaben in Form von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaNO<sub>3</sub>. Die Cellulosezers. ist den N-Gaben bis zu einem Maximum proportional. Unter den Bedingungen des Vers. wird dieser Punkt erreicht, wenn N : (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>)<sub>x</sub> = 1 : 35 ist. Die Kurve, die die Abhängigkeit der Cellulosezers. vom N-Bedarf der Mikroorganismen darstellt, biegt steil auf. NH<sub>4</sub> kann direkt N-Quelle für die Cellulose zersetzenden Mikroorganismen sein, ohne daß Nitrate gebildet werden; auch Nitrifikation u. Ammonifikation können in Ggw. von Cellulose vorstatten gehen. Die Mindererträge auf Böden, die Cellulose enthalten, erklären sich daraus, daß die Pflanze im Wettbewerb um den N den Mikroorganismen unterlegen ist. II. Eine zweite Versuchsreihe mit organ. N-Trägern wie Alanin, Asparagin, Tyrosin, Pepton, Casein, Stalldünger zeigt, daß der N organ. Verb. für die Cellulosezers. in größerem Maßstabe in Frage kommt, als Vf. vorausgesehen hat. (Soil Science 21. 115—26. Central Swedish Agric. Exp. Stat.)

TRÉNEL.

**Edmund Burke**, *Der Einfluß von Nitratstickstoff auf den Eiweißgehalt und auf den Ernteertrag von Weizen*. Vf. hat von 1911—1917 den Feuchtigkeits- u. Nitratgehalt von Montanaböden untersucht, die — teils ununterbrochen, teils mit eingelegter Brache — mit Weizen bestellt worden waren. Die Brachfelder, die stets höhere Ernten u. Weizen mit höherem Eiweißgehalt brachten, zeigten auch den höheren Gehalt an Nitrat-N u. bis zur Tiefe von 3 Fuß auch höheren Feuchtigkeitsgehalt; Vf. mißt dem Nitratfaktor die größere Bedeutung bei. (Journ. Agricult. Research 31. 1189—99. 1925. Montana Agric. Exp. Stat.)

TRÉNEL.

**C. H. Spurway** und **R. H. Austin**, *Nachwirkungen einer Neutralsalzbehandlung auf die Bodenreaktion*. Je 20 g der Bodenproben, die in verschiedenen Tiefen entnommen waren, wurden 1 Stde. mit 50 ccm einer 2-n. CaCl<sub>2</sub> bzw. MgCl<sub>2</sub>, KCl, NaCl-Lsg. behandelt, auf einem Filter sorgfältig ausgewaschen u. in der wss. Suspension die [H'] mittels der H<sub>2</sub>-Elektrode bestimmt. Die [H'] aller Bodenproben, auch der sauren, wurde durch die angegebene Behandlung ins alkal. Gebiet — bis zu p<sub>H</sub> 10 bei den tiefsten Horizonten — verschoben. Den geringsten Einfluß hatte CaCl<sub>2</sub>, die

anderen Salze ordnen sich mit steigender Wrkg. in die Reihe Mg, K, Na. (Soil Science 21. 71—74. Michigan Ag. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**D. C. Parman**, Benzol als „Larventod“ gegen den „Schraubenwurm“. Durch Benzol werden die Larven der *Cochliomyia macellaria* Fab. meistens in 40 Min. getötet. In die Wunde gebracht, wirkt es blutstillend u. hält die Fliegen ab. In keinem Falle von etwa 3000 behandelten verschiedenen Tieren wurde eine giftige Nebenwrkg. festgestellt. (Journ. Agricult. Research 31. 885—88. 1925. Unit. Stat. Dep. of Agric.) TRÉ.

**E. B. Powell**, Ein neuer Bodenprobenehmer. Beschreibung eines Geräts zur Entnahme von einwandfreien Bodenbohrkernen. (Soil Science 21. 53—56. Missouri Ag. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**Ercole Cerasoli**, Italien, Düngemittel, bestehend aus Kieselgur, Melasseschlernpe, Zellstoffablaugung u. geringen Mengen Zement, Gips, hydrat.  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{CaO}$ . (F. P. 600 678 vom 10/7. 1925, ausg. 12/2. 1926.) KÜHLING.

**Marcel Pierron**, Frankreich, Behandlung von Rohphosphaten. An  $\text{CaCO}_3$  reiche oder mit  $\text{CaCO}_3$  vermischte Rohphosphate werden gebrannt, gemahlen u. mit W. abgelöscht. Die Erzeugnisse sind fein verteilt u. leicht assimilierbar. (F. P. 600 734 vom 11/10. 1924, ausg. 13/2. 1926.) KÜHLING.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik** (Erfinder: **Wilhelm Wild** und **Karl Eyer** Ludwigshafen a. Rh., Überführung von Kalksalpeter in ein streufähiges Düngesalz. (D. R. P. 423 958 Kl. 16 vom 4/7. 1924, ausg. 14/1. 1926. — C. 1926. I. 2139.) KÜ.

**Emanuel David**, New York, übert. von: **Howard Sanderson**, Baldwin, N. Y., Dünger bestehend aus Kakaobohnenschalen enthaltender (das Pflanzenwachstum fördernder) M. (A. P. 1 571 970 vom 24/1. 1924, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Giuseppe Traversari**, Italien, Insektenvertilgungsmittel, bestehend aus einer Mischung von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , Kampher u. Kolophonium. (F. P. 581 697 vom 15/5. 1924, ausg. 3/12. 1924.) KÜHLING.

**Leopold Gründl**, Wien, Schädlingsvertilgungsmittel. Tabakauszug, ein wasserl. gemachtes Teerol, Gallusgerbsäure oder eine pflanzliche Gerblsg. u. ein wss. Auszug aus Gallenpilz (*Boletus felleus* Bull.) werden gemischt u. dem Gemisch W. u. ein Konservierungsmittel, vorzugsweise Salicylsäure, zugesetzt. (Oe. P. 101 676 vom 14/2. 1924, ausg. 25/11. 1925.) KÜHLING.

**Herbert Yeomans**, Smethwick, England, Ungeziefervertilgungsmittel, bestehend aus  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , Mehl u. gegebenenfalls  $\text{CaO}$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{CaO}$ , Stärke, Borsäure oder Borax. (E. P. 228 293 vom 21/11. 1923, ausg. 26/2. 1925.) KÜHLING.

**William Stakely Cox**, College Park, V. St. A., Schädlingsbekämpfungsmittel, bestehend aus einer Mischung von  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  u. Parisergrün. (A. P. 1 469 773 vom 25/4. 1921, ausg. 9/10. 1923.) KÜHLING.

**Établissements Loyer** und **Soc. chim. de Massy-Palaiseau Réunis**, Frankreich, Unkrautvertilgungs- und Düngemittel, bestehend aus einer Mischung von  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  u. einem Kalium- oder Natriumsalz bzw. einer Mischung von  $\text{NaClO}_3$  u.  $\text{NaNO}_3$ . Das Mittel wird in wss. Lsg. verwendet u. kann auch durch eine Mischung von  $\text{NaClO}_3$  u. einem Ammoniumsals, z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ersetzt werden. (F. P. 573 527 vom 15/2. 1923, ausg. 25/6. 1924 u. F. P. 29 455 [Zus.-Pat.] vom 13/2. 1924, ausg. 7/8. 1925.) KÜ.

**Établissements Loyer** u. **Soc. chim. de Massy-Palaiseau Réunis**, Frankreich, Unkrautvertilgungsmittel. Zur Vertilgung von Unkraut werden Phenolsulfosäuren, besonders Kresolsulfosäuren verwendet. (F. P. 572 888 vom 20/1. 1923, ausg. 14/6. 1924.) KÜHLING.

**William Freeland Waddell**, Glasgow, Mittel zur Tötung und Vertreibung von Ratten, Mäusen, Maulwürfen und anderen Nagetieren, bestehend aus einer Mischung von Casein, Kaliumphosphat, Calciumphosphat, Leim, Schmierseife, Alaun u.  $\text{CaSO}_4$ . (E. P. 228 292 vom 19/11. 1923, ausg. 26/2. 1925.) KÜHLING.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Wilhelm Herz**, *Eine Kennziffer für den Erfolg einer Aufbereitung*. Mathemat. Ableitung einer neuen Kennziffer für die Aufbereitung. Diese Kennziffer geht dem ökonom. Erfolg parallel, erreicht daher ein Maximum. Es werden prakt. Beispiele mit ihr durchgerechnet. (Metall u. Erz 23. 81—91. Bochum.) ENSZLIN.

**Charles E. Locke**, *Erzzerkleinerung und Flotation*. Vf. hebt in seinem Fortschrittsbericht über das Jahr 1925 die große Bedeutung der Flotation für die Aufbereitung hervor. Während auf dem Gebiete der Erzzerkleinerung prinzipiell neue Vorrichtungen nicht erschienen sind, sind Verbesserungen einiger Siebe, Klassierer u. Eindicker erzielt worden. Hinsichtlich der Flotation u. der selektiven Schwimmaufbereitung werden insbesondere die Arbeiten von PARSONS, FAHRENWALD, KEYES, HEAD besprochen. Die Kohleaufbereitung hinkt noch stets der Erzaufbereitung nach; es liegen einige Verbesserungen der Rüttelsiebe vor, während eine Reihe von Unterr. im Gange sind bzgl. der Anwendung der Flotation auf Kohlen der U. S. A. (Engin. Mining Journ.-Press 121. 109—11. Cambridge [Mass.], Technol. Inst.) K. WOLF.

**P. Geimer**, *Messungen im Hochofenbetriebe vom Standpunkte des Hochofners*. Vf. zeigt an Hand von Diagrammen die Notwendigkeit, im Hochofenbetriebe jeden wichtigen Vorgang durch dauernde Messungen zu kontrollieren. Die heute üblichen Verff. zur Messung geben brauchbare Aufschlüsse zur Beurteilung des Hochofenganges. Am wichtigsten ist die Überwachung der Gichtgaszus., für die die Meßtechnik noch selbsttätige App. zu konstruieren hat. Auch Tiefenanzeiger u. Gichtgas-Temp.-Mess. sollten nirgends fehlen. (Stahl u. Eisen 46. 173—82. Troisdorf.) LÜDER.

**George E. Lamb**, *Ein konkurrenzfähiger elektrischer Ofen*. Vf. beschreibt einen elektr. Lichtbogenofen zum Schmelzen von Fe u. Stahl, der besonders rationell arbeitet. (Foundry 54. 95—99. Cleveland [O.]) LÜDER.

**Seikichi Satō**, *Dilatometrische Untersuchung der  $A_3$ - und  $A_4$ -Umwandlung in reinem Eisen*. Es wurde die Umwandlung von reinem Fe von  $\beta$ -Fe in  $\gamma$ -Fe u. von  $\gamma$  in  $\delta$ -Fe dilatometr. verfolgt. Bei jener erfolgt eine Verkürzung, bei dieser wieder eine Verlängerung. Die Ausdehnungskurve innerhalb der  $\delta$ -Modifikation stellt eine Fortsetzung der  $\alpha$ -Kurve dar; was auch als Beweis dafür anzusehen ist, daß  $\alpha$ -Fe u.  $\delta$ -Fe die gleiche Modifikation darstellen. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 513—27. 1925. Sendai [Japan]). LÜDER.

**Seiji Kaya**, *Die Soliduslinie im System Eisen-Kohlenstoff*. Es wurde die Soliduslinie des Systems Fe-C im Bereiche von 0,23—1,60% C sowie die  $\gamma$ -Mischkrystallgrenze von 1,02—1,57% C durch Messung der elektr. Leitfähigkeit bestimmt. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 529—36. 1925. Sendai [Japan].) LÜDER.

**Heinz Bablik**, *Das Beizen von Eisen mit Salz- und Schwefelsäure*. Das Beizen von Fe mit HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> setzt sich aus 2 Rkk. zusammen: Das FeO wird einerseits durch die Säure gel., andererseits durch den entwickelten H abgesprengt. HCl bewirkt in höherem Maße den ersten, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> den zweiten Vorgang. Die Beizgeschwindigkeit steigt im allgemeinen mit der Temp. u. Säurekonz., u. zwar bei HCl bis zum Verdampfen; bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegt bei 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Wirkungsmaximum. — Ferner wird die Wirkungsweise von VOGELS Beizzusatz beschrieben u. die Wirtschaftlichkeit seiner Anwendung nachgewiesen. Die günstige Wrkg. wird auf Capillarkräfte zurückgeführt. (Stahl u. Eisen 46. 218—22. Brunn a. G. [Niederösterreich].) LÜDER.

**W. E. Day, jr.**, *Kohlung durch feste Härtepulver*. Allgemeine Besprechung der Vorgänge dabei. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 240—58. International Motor Co., New Brunswick, N. J.) WILKE.

**H. J. French und O. Z. Klopsch**, *Anfangstemperatur und Massenwirkungen beim Abschrecken*. Die Abschreckverss. wurden mit hoch C-haltigem Fe (0,85—1,15%) ausgeführt. Beim Abschrecken von Eisenkugeln, -Stäben u. -Platten ist die Abküh-

lungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Dicke, größer als 1 u. weniger als 2. Für eine bestimmte Größe wird die höchste Abkühlungsgeschwindigkeit in Kugeln, dann im Stabeisen u. Platten erreicht oder bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit verhält sich der Durchmesser der Kugeln zu dem Durchmesser der Stäbe u. Stärke der Platten wie 4:3:2, vorausgesetzt, daß die Länge der Zylinder gleich dem 4-fachen Durchmesser u. die Länge u. Breite gleich der 4-fachen Stärke der Platten ist. Mit unbegrenzt langen Zylindern u. sehr langen u. breiten Platten ist dies Verhältnis 3:2:1. Die Abkühlungszeit ist umgekehrt proportional der gewählten Abkühlungsgeschwindigkeit, vorausgesetzt, daß sie in einem Zeitraum gemessen wird, in dem keine große Wärmeentw. durch Transformationen vorkommen. Die Beziehungen zwischen Größe u. Gestalt des abgeschreckten Stahles u. der Abkühlungsgeschwindigkeit oder -Zeit lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken, in denen  $V$  die Geschwindigkeit in Grad/sek. sei,  $T$  die Zeit in Sek.,  $D$  die festgestellte Dimension in inches,  $S$  die Oberfläche in sq. in.,  $W$  das Vol. in cub. in. u.  $C, C_1, C_2$  u.  $n$  Konstanten:  $V D^n = C$ ,  $T/D^n = C_1$ ,  $T = C C_1/V$ ,  $V = (S/W)^n \times C_2$ . Die erhaltenen Abkühlungsgeschwindigkeiten, wenn jede der einfachen Formen unter bestimmten Bedingungen abgekühlt wurde, ist eine Funktion der Oberfläche bezogen auf die Volumeneinheit. Wenn zwei einfache Formen gleiche Oberflächen auf die Volumeneinheit bezogen haben, sind ihre Abkühlungsgeschwindigkeiten im Innern gleich. — Erhöhung der Anfangstemp. beim Abschrecken in gewöhnlichen Ölen u. W. von Raumtemp. erhöht die Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Größe dieser Änderung ist zwischen 720 u. 800° beträchtlicher als über 800° bei gleicher Temperaturerhöhung. Anschließend ist die Aussprache angeführt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 33—74. 142—43. Bureau of Standards, Washington, D. C.)

WILKE.

**Nikolaus Czako**, *Die Industrie der Ferrolegerungen*. Vf. gibt eine Übersicht über die Industrie der Ferrolegerungen. Es werden besprochen: die Rohstoffbasis, die zur Herst. angewandten metallurg. Verff. u. die Verwendung von *Ferromangan, Ferrosilicium, Ferroaluminium, Ferrotitan, Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferromolybdän, Ferrovanadin, Ferronickel* u. *Ferrokobalt*. (Gießereiztg. 23. 89—94. Köln a. Rh.) LÜ.

**E. C. Bain**, *Die Natur der Eisen- und Chromlegierungen*. Es wird die B. u. Erhaltung der festen  $\delta$ -Eisenlsg. bei Raumtemp. beschrieben. Die Legierungen werden über den Bereich der Austenitbildung erhitzt, die Austenittransformation durch W.-Abschreckung unterdrückt u. die feste  $\delta$ -Eisenlsg. unverändert in einer beständigen Form festgehalten, die ident. mit  $\alpha$ -Fe oder Ferrit ist. Der Name  $\delta$ -Fe bezeichnet nur, daß das Material auf eine höhere Temp. erhitzt worden ist, als zum Bestehen von Austenit in Berührung mit  $\alpha$ -Fe notwendig ist. Physikal. sind beide ident.  $\alpha$ -Fe kann bis zu 60% Cr in fester Lsg. aufnehmen u. bildet wahrscheinlich auch mit höherem Cr-Gehalt feste Lsgg. Die festen Lsgg. von Cr in Fe, die weniger als rund 14% Cr enthalten, zeigen die  $\alpha$ - $\gamma$ - u.  $\gamma$ - $\delta$ -Transformationen beim Erhitzen. Die Temp. der  $\alpha$ - $\gamma$ -Transformation wird mit steigendem Cr-Gehalt höher, während die  $\gamma$ - $\delta$ -Transformation dabei fällt. Der Temperaturbereich für stabiles  $\gamma$ -Fe wird daher bei 10% Cr klein u.  $\gamma$ -Fe wird nicht bei keiner Temp. in Legierungen gebildet, die mehr als 14% Cr enthalten, außer durch Einw. von C. C ist für gewöhnlich in jeder Legierung dieser Art enthalten u. vergrößert den Bereich der Austenitbildung, in dem die  $\gamma$ - $\delta$ -Temp. erhöht u. die  $\alpha$ - $\gamma$ -Temp. erniedrigt wird. C vermag sogar in Legierungen mit 30% Cr etwas  $\gamma$ -Fe zu erzeugen. In Legierungen mit höherem Cr-Gehalt (25%) sind die festen  $\alpha$ - u.  $\delta$ -Fe-Lsgg. ident., es zeigt sich keine Transformation. Bei diesem Cr-Gehalt ist 0,40% C erforderlich, um merkbare Mengen Austenit zu bilden. Sowohl C als auch Cr machen den Austenit träge zur  $\alpha$ -Fe-Bildung (Martensit) beim Abkühlen. Ungefähr 12% C sind nötig, um nach dem Wasserabschrecken jede merkliche Austenitbildung bei Raumtemp. zu verhindern, sogar wenn der C-Gehalt 0,35% beträgt. Die Fe-Cr-Legierungen mit weniger als 10% Cr verhalten sich also ähnlich wie niedrig ge-

kohltes Fe beim Abschrecken. Erst über 10% Cr erhält man genügend beständiges δ-Fe. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 9—32. Union Carbide and Carbon Research Lab., Long Island City [N. Y.])  
WILKE.

**E. Bauer**, *Schwindung und Spannung im Gußeisen*. Vf. beschreibt die verschiedenartige Auswirkung der Schwindung, die von der Art, Form u. Stärke der Gußstücke abhängig ist, sowie die Maßnahmen zur Vorbeugung u. Abwehr der Begleiterscheinungen. An Hand von systemat. Verss. an verschiedenen Profilen lassen sich Schwindungskurven aufstellen, die eine ungefähre Vorausbest. der in einem Konstruktionsteil auftretenden Schwindungen ermöglichen. Auf einzelne Fälle geht Vf. näher ein u. bringt eine Reihe von Abbildungen. (Gießereiztg. 23. 61—73. 95—102. 121—28. Lünen a. d. Lippe.)  
LÜDER.

**Dan M. Avey**, *Erhitze das Flußeisen stärker*. Vf. beschreibt einen Regenerativofen von BOSSHARDT für Flußeisen, mit dessen Hilfe das Bad auf Temp. bis 2000° erhitzt werden kann. Es werden die Vorteile dieses Verf. u. der Arbeitsgang genau erörtert u. Analysen des Roh- u. des Fertigeisens angegeben. Der Arbeit sind ferner eine Reihe erläuternder Bilder beigelegt. (Foundry 54. 88—91. 124. Cleveland [O.]) LÜ.

**J. P. Gill** und **M. A. Frost**, *Die chemische Zusammensetzung von Werkzeugstählen*. Bei C-Werkzeugstählen findet man einen Si-Gehalt von 0,10—0,35, 0,10—0,40% Mn, 0,02—0,035% S u. P. Si macht bei hoch C-haltigen Stählen brüchig u. vermindert die Schneidschärfe der Kanten, was bei 0,40% Si ungefähr bemerkbar ist. Mn vergrößert die Gefahr des Brechens beim Härten, 0,30% wird ungefähr der höchst zulässige Gehalt sein, da 0,45% schon zerstörend wirken. Cr u. W sollte auf ein Gesamtgehalt von 0,10% u. tiefer gehalten werden. Soll Ni zugesetzt werden, so dürfen höchstens 0,10% angewandt werden. Nicht deformierbare, ölgehärtete Stähle enthalten 0,80—0,95% C, 1,01—1,65% Mn, 0,15—0,34% Si, höchstens 0,025% S u. P, außerdem C, W u. V. Anschließend werden die Zuss. von hoch C- u. niedrig W-haltigen Stählen, bei hohen Temp. Arbeitenden, hoch C- u. hoch Cr-haltigen u. Schnelldrehstählen besprochen. Trotzdem das vorliegende Material sehr umfangreich u. nicht einheitlich ist, halten Vff. eine Normierung auf diesem Gebiet in jetziger Zeit für verfrüht, da dies den Fortschritt hemmen würde. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 75—98. Vanadium-Alloys Steel Co., Latrobe, Pa.)  
WILKE.

**Howard Scott**, *Längenänderungen, die beim Anlassen und Altern von Werkzeugstahl auftreten*. Von den benutzten Stählen hatten nur einige einen W-, Va-, Mo- oder Ni-Gehalt. Die bekannte Zunahme des spezif. Vol. beim Abschrecken konnte bestätigt u. die dabei auftretenden Breiten-, Längen- u. Höhenänderungen noch näher untersucht werden. Alle abgeschreckten u. nicht angelassenen Stähle zogen sich mit der Zeit etwas zusammen, u. zwar war die Kontraktion bei 100° bedeutend größer als bei Raumtemp. Nach 6 Monaten war sie bei gewöhnlicher Temp. so groß wie nach 1 Stde. bei 100°. Werkzeuge, die in der Luft abgekühlt waren, dehnten sich auch mit der Zeit aus, aber ohne großen Unterschied zwischen 100° u. Raumtemp. Es wird gezeigt, daß die Kontraktion mit längerer Zeit ident. mit der Anfangskontraktion beim Anlassen ist u. die Ausdehnung mit der Ausdehnung beim Anlassen, die der Anfangskontraktion folgt. Das die Praxis berührende Hauptproblem ist, Ausdehnung zu vermeiden, die bei in Öl gehärteten Stählen eine beträchtliche Größe erreichen kann; hiernach ist ein Weg zur Bearbeitung dieses Problems angezeigt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 277—304. Westinghouse Electric and Manufacturing Co., East Pittsburgh, Pa.) WIL.

**M. A. Grossmann** und **E. C. Bain**, *Über die Natur einiger wenig Wolfram enthaltenden Werkzeugstähle*. 2 Stähle wurden auf mechan. u. physikal. Eigenschaften untersucht. Stahl 1 war in Öl gehärtet (1,08% C, 0,35% Mn, 0,36% Si, 2,66% W, 0,50% Cr u. 0,29% V), Stahl 2 mittels W. (1,23% C, 0,25% Mn, 0,14% Si, 2,46% W u. 0,14% Cr). Der mit Öl gehärtete Stahl bestand aus Martensit u. Austenit, während der mit W. gehärtete diese Struktur nur an der Oberfläche zeigte, das Innere bestand

zum größten Teile aus Troostit. Die Härtekurven des in Öl gehärteten Stahls zeigen eine zweite Härte bei 260° u. eine geringe bei 600°. Die Kerbzähigkeitskurven lassen eine Anfangszähigkeit beim Anlassen des Stahles erkennen, dann bei 260° Brüchigkeit u. dann wieder ausgesprochene Zähigkeit. Die beste Vereinigung von Härte u. Zähigkeit wird man also erlangen, wenn man von 910—925° in Öl abschreckt u. bei 175° anläßt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 259—76. United Alloy Steel Co., Canton, Ohio u. Carbon Research Laboratories, Long Island City, N. Y.)

WILKE.

**H. Hanemann** und **A. Schrader**, *Über Martensit*. Vff. geben eine Übersicht über frühere Unterss. betreffs der Struktur von *Martensit* u. *Austenit* im gehärteten Stahl ihre therm. Ausdehnung u. krit. Punkte. Die bisher allgemein anerkannte Meinung, die sich auf diese Verss. stützt, ist, daß Martensit  $\alpha$ -Fe sei, dessen Raumbitter durch eine instabile Lsg. von C im Gitter gestreckt worden sei. Es wird nun gezeigt, daß die Tatsachen der Austenit-Martensitstrk. sich nicht mit der  $\alpha$ -Fe-Hypothese vereinigen lassen u. Vff. geben Verss. wieder, die zur  $\varepsilon$ - $\eta$ -Hypothese führen. Es konnte erwiesen werden, daß die Martensitbildung in fl. Luft nicht den gesamten Austenit verbraucht, daß die dabei gebildeten Martensitnadeln an C ärmer sind als der umgebende Austenit. Daß Martensitnadeln von  $\alpha$ -Fe verschieden sind, ergibt dann noch aus folgendem: Wird Fe mit nur 0,05—0,20% C plötzlich stark geschreckt, so kann die Ferritbildung vollkommen unterdrückt werden. Für gewöhnlich sind neben den Martensitnadeln dann einige Ferritnadeln ( $\alpha$ -Fe) vorhanden. Diese Ferritnadeln sind von Martensit deutlich in ihrer Härte u. ihrer Farbe nach dem Ätzen verschieden. Alle diese Beobachtungen führten Vff. dazu, anzunehmen, daß der Martensit aus 2 bisher unbekanntenen Phasen des Fe-C-Diagramms besteht, die vom  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Fe verschieden sind. Die neuen Phasen  $\varepsilon$  u.  $\eta$  sind im metastabilen Gleichgewicht mit dem Austenit u. bilden ein peritektoides Gleichgewicht. Ein Martensitdiagramm oder metastabiles System II (das Zementitsystem ist metastabiles System I), das tiefer als Zementitsystem liegt — der höchste Punkt ist 685° — wird angegeben. Die Transformationen dieses Martensitsystems können nur eintreten, wenn durch sehr schnelles Abkühlen das Zementitsystem nicht in Wirksamkeit gekommen ist; kein Troostit darf sich bei  $A'$  gebildet haben. Trifft dies alles zu, dann folgt die feste  $\gamma$ -Lsg. den Linien des metastabilen Systems II. Die Wärmeentw. bei diesen schnellen Abkühlungen — es waren etwa 4 Sek. bei Anwendung von Öl — wurde mittels Elektrocariograph aufgenommen. Der Unterschied zwischen den  $\alpha$ - u.  $\varepsilon$ -Fe liegt in dem Betrag, den jede Form an C in fester Lsg. halten kann,  $\varepsilon$ -Fe löst bis zu 0,10% C,  $\alpha$ -Fe nur 0,006%. Außerdem hat  $\varepsilon$ - eine andere Farbe beim Ätzen als  $\alpha$ -Fe, u. es sind scharfe Grenzen zwischen den beiden Phasen vorhanden. Die Eigenschaften eines Fe mit 0,05% C, 0,37% Mn, 0,053% P u. 0,048% S sind: auf 950° angelassen u. langsam abgekühlt ( $\alpha$ -Fe): 52,500 Zug, 30% Dehnung, Brinell 122; schnell von 950° abgeschreckt ( $\varepsilon$ -Fe): 85,000, 15%, 160.

Die Mikrostruktur ist wie folgt: Fe mit weniger als 10% hat teilweise Nadel- u. teilweise polygonale Struktur, was aus dem unvollständigen Gleichgewicht zu erklären ist. Beim Anlassen der Fe mit 0,10—0,90% C lassen sich die Nadeln in 2 Arten teilen, solche mit niedrigem C-Gehalt u. solche mit hohem, die letztere Art nimmt mit dem C-Gehalt auf 0,90% hin zu. Wir haben eine Mischung von  $\varepsilon$  u.  $\eta$  mit einigen kleinen Austenitteilchen. Im Stahl von mehr als 0,90% C bildet sich auch Austenit, das mit steigendem C-Gehalt zunimmt. Wir sind im  $\eta$  +  $\gamma$ -Bereich. Über 1,40% C haben wir nur Nadelstruktur, an Stelle der martensit., weil beim Abschrecken der Stahl das 3-Phasengleichgewicht des neuen Systems nicht mehr berührt, sondern gleich in das 2-Phasengebiet  $\eta$  +  $\gamma$  gelangt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 169—239. 364. Berlin-Charlottenburg.)

WILKE.

**Masuo Kawakami**, *Die Bestimmung der Niederschlagswärme von Zementit aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Martensiten*. An 8 verschiedenen C-Stählen mit 0,30—1,32% C wurde die



Reaktionswärme bei der Ausscheidung von  $\text{Fe}_3\text{C}$  aus  $\alpha$ -Martensit gemessen. Die freiwerdende Wärme wächst mit dem C-Gehalt u. beträgt bei eutektoidem Stahl 3,7 Grammcalorien. Die entsprechende Wärmetönung sowohl in  $\alpha$ - als auch in  $\beta$ -Martensit wurde an 5 Legierungen gemessen. Sie ist bei  $\beta$ -Martensit halb so groß wie bei  $\alpha$ -Martensit. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 559—68. 1925. Sendai [Japan].) LÜD.

**D. H. Miller**, *Die Aluminiumschweißung nach zwei Methoden*. Das Schweißen von Al kann mit oder ohne Flußmittel vorgenommen werden. Im ersten Falle entfernt man die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Häutchen durch Rühren mit Fe-Stäben in der Schweißung. Beim zweiten Verf. sorgt das Flußmittel für die Entfernung des Oxydes u. das Zusammenfließen der zu schweißenden Teile. (Foundry 54. 117—18. Cleveland [O.]) LÜD.

**Kurt Brauer**, *Zinnfolie und Aluminiumfolie als Verpackungsmittel*. Vf. berichtet über frühere Unterss. WACKENRODERS. Hundefütterungsverss. ergaben die Ungiftigkeit von *Sn-Folien*; diese erwiesen sich als schmiegsamer als *Al-Folien*. *Al-Folien* wurden von schwach alkal. Fl., besonders  $\text{NH}_4\text{OH}$ , stark angegriffen, *Sn-Folien* nicht. Die Nachprüfung mit neueren Fabrikaten ergab, daß *Al-Folien* schmiegsamer geworden sind, ohne die Geschmeidigkeit der *Sn-Folien* zu erreichen; sie weisen noch feine Risse auf u. reißen an scharfen Kanten öfters ein. Weder *Al-* noch *Sn-Folien* verfärbten sich in  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiger Luft. (Ztschr. f. medicin. Chemie 4. 2—4. Cassel.) JUNG.

**Ernest V. Pannell**, *Die Aluminiumlegierungen gelangen zu größerer Anwendung*. Vf. gibt eine Zusammenstellung von *Al-Legierungen* mit Zusätzen von Cu, Zn, Si, Ni u. Mg unter Angabe der Bezeichnungen, unter denen sie im Handel vorkommen, u. ihrer hauptsächlichsten Eigenschaften. (Foundry 54. 105—07, Cleveland [O.]) LÜ.

**Hikojo Endo**, *Die Beziehungen zwischen dem Gleichgewichtsdiagramm und der Magnetisierbarkeit von binären Legierungen*. Vf. untersuchte an den binären Systemen *Cu-Sn*, *Cu-Zn*, *Bi-Sn*, *Zn-Sn*, *Pb-Tl*, *Bi-Pb*, *Sb-Sn*, *Sb-Cu*, *Bi-Zn*, *Sb-Pb*, *Bi-Te* u. *Cu-Mn* die Beziehungen von Zustandsdiagramm u. Magnetisierbarkeit  $\chi$ . Die Kurven von  $\chi$  waren gerade Linien, wenn die Legierung ein heterogenes Gemenge zweier Kristallarten darstellte. Eine stetige Kurve deutet auf Mischkristalle. Chem. Verbb. werden durch scharfe Knickpunkte gekennzeichnet. Die Systeme *Pb-Sb* u. *Bi-Te* wurden auch therm. mkr. u. auf ihre elektr. Leitfähigkeit untersucht. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 479—512. 1925. Sendai [Japan].) LÜD.

**Paul Cebrat**, *Verschiedene Arten von Maschinen zur Herstellung nahtloser Rohre*. Vf. beschreibt die verschiedenen Verff. zur Erzeugung nahtloser Fe-Rohre, MANNESMANN usw., ihre Vorzüge, Nachteile u. Wirtschaftlichkeit. (Iron Age 117. 473—76. New York.) LÜD.

**H. A. Schwartz**, *Die Temperaturen der langlebigen Gußformen bestimmen die Eigenschaften des Gusses*. Die Härte eines Gußstückes hängt von der Graphitausscheidung im Fe ab. Diese kann durch entsprechende Zus. beeinflußt werden u. vor allem durch die Abkühlungsgeschwindigkeit des gegossenen Stückes, u. zwar wird das Gußstück, das in der langlebigen Form länger belassen wird, härter, da sich weniger Kohlenstoff ausscheidet, entsprechend der längeren Zeit der schnellen Abkühlung, als ein kürzere Zeit in der Form belassenes. Um eine bestimmte Härte im Gußstück zu erhalten, ist es daher notwendig, bei einer vorherbestimmten Temp. des Gußstückes das Stück aus der Form zu entfernen. Diese Temp. liegt höher, wenn größere Weichheit u. niedriger, wenn höhere Härte gewünscht werden. Entsprechend dem Querschnitt u. der Materialverteilung, ob mehr oder weniger abgeschiedener C gewünscht wird, werden die aus der Form entfernten Gußstücke weiter abgekühlt. Es ist nun hierauf ein neues Verf. ausgearbeitet worden, das sich aber nur für Massenproduktion eignet u. ganz gleichartige Prodd. liefert. Es ist dabei eine sichere u. prakt. Einrichtung vorgesehen, durch die die Gußstücke, sobald eine bestimmte Temp. erreicht ist, aus der Form

entfernt werden. Auf diese Weise werden in größeren MM. Gußstücke mit derselben Härte u. allgemeinen Struktureigenschaften erreicht. Man hat es dann wieder in der Hand, durch geeignete Abänderungen eine neue Serie von Massenartikeln mit andern Eigenschaften zu erzeugen. (Foundry 54. 147. 149—50.) WILKE.

**Hans Rudolf Karg**, *Das Aluminieren bezw. Chromatisieren von Roststäben mittels des Metallspritzverfahrens.* (Vgl. S. 1882.) Vf. beschreibt das Aluminieren von Roststäben durch das Spritzverf. u. die erhöhte Widerstandsfähigkeit dieser Stäbe. Gegenteilige Erfahrungen werden auf die Verschiedenartigkeit der Brennstoffe u. sonstigen örtlichen Bedingungen zurückgeführt. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 57—61. Berlin-Neukölln.) LÜDER.

**William E. Greenawalt**, Denver, Colorado, *Metallurgisches Verfahren zur Extraktion von Kupfer aus seinen Erzen.* Man unterwirft die aus den Erzen extrahierten Cu-Lsgg. abwechselnd einem Reduktionsmittel u. der Elektrolyse zum Abscheiden des Cu u. zur Regenerierung der Säure u. wiederholt alle Operationen (Auslaugen, Reduzieren u. Elektrolisieren) bis die Lsg. durch die Verunreinigungen ganz unrein geworden ist. Hierauf wird ein Teil der Lsg. einer Elektrolyse ausgesetzt, die Säure reduziert u. dann dieser Teil wieder reduziert u. elektrolysiert. (A. P. 1 572 114 vom 2/9. 1924, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Soc. Metallurgica Chilena „Cuprum“**, Valparaiso, Chile, *Auslaugen oxydischer Erze und sonstiger metallurgischer Produkte.* (D. R. P. 425 363 Kl. 40a vom 27/9. 1923, ausg. 16/2. 1926. — C. 1923. II. 32.) KÜHLING.

**Adolf Barth**, Frankfurt a. M., *Ausbringen von Metallen aus Gekräzten und Aschen*, dad. gek., daß man das zerleinerte oder in zerkleinert Form vorliegende metallhaltige Gut zunächst auf mechan. Wege in Bestandteile von größerer u. geringerer Schwebefähigkeit zerlegt, worauf man durch chem. oder elektrochem. Lösungswrkg. in den vortrennten beiden Sorten das Metall besonders herauslöst. — Das Verf. verläuft schnell u. gibt gute Ausbeuten. (D. R. P. 425 028 Kl. 40 a vom 9/11. 1923, ausg. 9/2. 1926.) KÜHLING.

**Edward Livingston Ford**, Youngstown, V. St. A., *Puddelverfahren.* (D. R. P. 425 277 Kl. 18 b vom 19/3. 1924, ausg. 15/2. 1926. A. Prior. 9/4. 1923. — C. 1924. II. 1021.) KÜHLING.

**Westinghouse Electric & Manufacturing Co.**, übert. von: **William J. Merten**, Pittsburgh, V. St. A., *Härtungsbad*, bestehend aus 15—24% Alkalichlorid, 5—20% Alkalicyanid, 5—20% eines Erdalkalioxyds (CaO) u. W. (A. P. 1 571 290 vom 4/5. 1925, ausg. 2/2. 1926.) KÜHLING.

**Georg Stig** und **Einar Stig**, Odda, Norwegen. *Herstellung stickstoffarmer, chromhaltiger Eisen- und Stahllegierungen.* (D. R. P. 424 957 Kl. 18 b vom 13/3. 1924, ausg. 8/2. 1926. N. Prior. 27/3. 1923. — C. 1924. II. 756.) KÜHLING.

**George Coleman Nixon**, Syracuse, New York, V. St. A., *Mittel zur Oberflächenhärtung von Stahl und Eisen.* Es besteht aus einem Gemisch von Koks, Steinkohle usw. u. Alkaliphosphaten, man tränkt z. B. Koks mit etwa 10% Trinatriumphosphat. (A. P. 1 566 766 vom 20/10. 1923, ausg. 22/12. 1925.) FRANZ.

**Thomas J. Bray**, jr., Youngstown, Ohio, *Stahlerzeugung.* Man desoxydiert den Stahl und führt in seine Schmelze eine geringe Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein. (A. P. 1 572 179 vom 5/6. 1922, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Niels C. Christensen**, Salt Lake City, Utah, *Gewinnung von Blei und Zink aus gemischten Blei-Zink-Sulfiderzen.* Man mischt die feingemahlene Erze mit einer sauren, konz. Salzlauge, hierbei lösen sich das Pb u. ein Teil des Zn als Chloride u. der S wird als H<sub>2</sub>S ausgetrieben. Letzterer wird mit Kalk behandelt u. das Ca(SH)<sub>2</sub> zum Fällen zuerst des Pb u. dann des Zn benutzt. (A. P. 1 572 268 vom 31/12. 1923, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Ernst Pokorný**, Halle a. S., *Abscheiden von Kupfer und Wismut aus Molybdänglanz*, 1. dad. gek., daß der Molybdänglanz bis zur vollständigen Aufslg. der Kupfer- u. Wismutteilchen in Ggw. von W. der Einw. von Chlorgas ausgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß der Molybdänglanz nur so lange mit Cl<sub>2</sub> behandelt wird, bis sich die Oberfläche der Kupfer- bzw. Wismutmineralteilchen verändert, u. dann flotiert wird. — Höhere Temp. begünstigt die Einw. des Cl<sub>2</sub>. (D. R. P. 425 364 Kl. 40 a vom 16/6. 1923, ausg. 17/2. 1926.) KÜHLING.

**William E. Greenawalt**, Denver, Colorado, *Metallurgisches Verfahren der Kupfergewinnung*. Cu-Erze werden mit einer Säure ausgelaugt u. die erhaltenen Lsgg. in einer Reihe von elektrolyt. Einheiten, deren jede einen Reduktions- u. einen Elektrolysierraum enthält, unter Aufrechterhaltung eines konstanten Durchflusses elektrolysiert. (A. P. 1 572 115 vom 1/12. 1924, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Norske Molybdenprodukter A/S**, Oslo, *Herstellung von Molybdänverbindungen*, 1. dad. gek., daß Molybdän-Schwefelverbb. mit B, Ti, Zr einzeln oder beliebig kombiniert, reduziert u. B, Ti, Zr in solchem Überschuß verwendet werden, daß Molybdänboride, -titanide usw. entstehen; gleichzeitig können Th, V, die Metalle der Chrom- u. Eisengruppe mit ihren unmittelbaren Nachbarn zugesetzt werden, die Zusätze zu den Molybdän-Schwefelverbb. können elementar. oder in Verbb. erfolgen. — 2. dad. gek., daß geringe Mengen C, Si, N<sub>2</sub> oder P rein oder in Verbb. zugesetzt werden, um Härte u. Festigkeit zu erhöhen. — Die Erzeugnisse sind beständige, sehr harte Körper, welche als Schleifmittel u. dgl. verwendet werden können. (D. R. P. 424 990 Kl. 40 b vom 15/5. 1921, ausg. 9/2. 1926.) KÜHLING.

**Harry Hey**, Melbourne, Austral., *Gewinnung von Blei und Silber aus Schwefelerzen und metallurgischen Produkten*. Man erhitzt die Erze in Ggw. von HCl-Gas in nichtoxyd. Atm., um das Pb u. das Ag zu chlorieren, dann laugt man die beiden Chloride aus. (A. P. 1 572 388 vom 20/1. 1921, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Fred. M. Ekert**, Laubendorf b. Nürnberg, *Als Dampfdichtung geeignete Legierungen aus Nickel, Kupfer und Blei*, gek. durch eine Zus. von 15—40 Teilen Ni, 4 bis 15 Teilen Sn, 10—30 Teilen Cu, 30—65 Teilen Pb, 1—10 Teilen Zn u. 1—10 Teilen Mn, Cr, W, Co oder V. — Zur Herst. schm. man zunächst Ni, Cu u. Zn unter Luftabschluß zusammen u. setzt der Schmelze ebenfalls unter Luftabschluß die übrigen Bestandteile der Legierung zu. (D. R. P. 424 970 Kl. 40 b vom 22/2. 1924, ausg. 8/2. 1926.) KÜHLING.

**Aluminium Die-Casting Corporation**, New Jersey, übert. von: **Roderick L. Johnston**, Plainfield, N. J., *Legierung bestehend aus 89% Al, 5—10% Sn u. 1—15% Si*. (A. P. 1 572 357 vom 26/12. 1922, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Aluminium Manufacturers Inc.**, Cleveland, Ohio, übert. von: **Ernest Raymond Crosby**, Cleveland, *Metalllegierung bestehend aus Al mit 3—8% Si u. etwa 3% Sn*. (A. P. 1 572 382 vom 7/7. 1921, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, übert. von: **Aladar Pacz**, Cleveland, Ohio, *Aluminiumlegierung bestehend aus 70 Teilen Al, 15—27,5 Teilen Cu u. 2,5 bis 15 Teilen Si*. (A. P. 1 572 502 vom 12/9. 1919, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**Aluminium Co. of America**, Pennsylvania, übert. von: **Aladar Pacz**, Cleveland Heights, Ohio, *Aluminiumlegierung enthaltend 2,5% Ni u. 10% Si*. (A. P. 1 572 503 vom 31/5. 1921, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**De Bats Metals Co.**, Bloomfield, N. J., übert. von: **Jean H. L. de Bats**, East Orange, N. J., *Legierung bestehend aus 15—30% (des Ganzen) Ni u. mindestens je 15% (des Ganzen) zweier Metalle der Cr-Gruppe (zusammen 70—85% des Ganzen)*. (A. P. 1 572 593 vom 24/1. 1924, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

**International Nickel Co.**, New York, übert. von: **Paul D. Merica**, New York, *Nickellegierung*. Man desoxydiert geschmolzenes Ni oder Monelmetall, am besten mit

Mg, u. mischt die Schmelze dann mit geschmolzenem Al bzw. Al, Mn u. Cu. (A. P. 1 572 744 vom 26/6. 1923, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

José Sellés, Frankreich, *Lötmittel für Aluminium*. KCl, NaCl, LiCl u. KF werden zusammengeschmolzen u. die Schmelze gepulvert. In die M. wird ein erhitzter Aluminiumstab getaucht, der von der M. überzogen wird. Zum Löten bestreicht man die zu verbindenden Stellen mit dem Stabe, indem man sie gleichzeitig erhitzt. (F. P. 600 299 vom 3/7. 1925, ausg. 3/2. 1926.) KÜHLING.

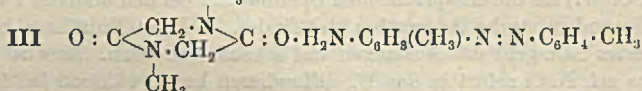
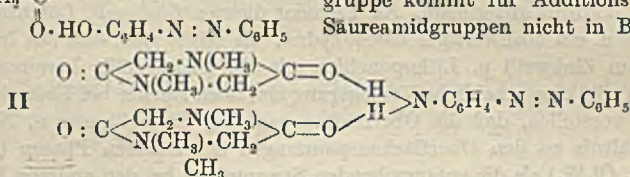
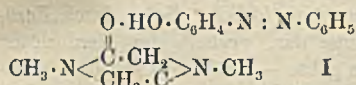
César Parolini, Frankreich, *Überziehen von Gegenständen mit Metallen auf galvanoplastischem Wege*. Die Gegenstände werden zunächst mit Metall- oder Metalloxydpulvern eingestäubt, in ein Versilberungs- oder anderes Metallisierungsbad getaucht, mit W. gewaschen u. dann in üblicher Weise auf galvanoplast. Wege mit Metall überzogen. (F. P. 600 674 vom 10/7. 1925, ausg. 12/2. 1926.) KÜHLING.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

M. G. Kotibhasker, *Die Reduktionskraft von Sulfitablauge und ihre Verwendung beim Färben und Bleichen*. Das Färben von Indigo unter Verwendung der Sulfitablauge als Reduktionsmittel wird mit dem Färben unter Hydrosulfitzusatz verglichen, Angaben über Abziehen von Indigo u. anderen Küpenfarbstoffen u. Pararot. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 361—62. 1925.) SÜVERN.

Paul Pfeiffer und Olga Angern, *Zur Theorie des Anfärbens von Wolle und Seide*. Zur Aufklärung der Färbevorgänge haben Vff. mit einfachen chem. Verbb., die die wichtigsten Atomgruppierungen der Wolle u. Seide enthalten, Modellvers. angestellt, um so die ehem. Kräfte kennen zu lernen, die für den Färbeprozess in Betracht kommen. Da in der Wolle u. Seide bas. NH<sub>2</sub>-Gruppen, saure Carboxylgruppen u. Säureamidgruppierungen enthalten sind, wurde das Verh. von Aminosäuren u. Säureamiden gegen Farbstoffe untersucht (vgl. PFEIFFER u. WITTKA, Chem.-Ztg. 40. 357; C. 1916. I. 1207) im Anschluß an frühere (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 265; C. 1925. II. 39; im Original steht fälschlich Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 98) Verss. — Als Farbstoffe wurden einfache Oxy- u. Aminoazobenzole, als Aminosäuren Phenylalanin u. Sarkosin gewählt. — Es wurden salzartige Mol.-Verbb. erhalten, in denen die phenol. OH-Gruppe des Farbstoffes die NH<sub>2</sub>-Gruppe der Aminosäure absättigt. Das Sarkosinanhydrid gibt mit sauren wie mit bas. Azofarbstoffen gut charakterisierte Mol.-Verbb., die durch Aufnahme der F.-Kurven usw. sicher gestellt wurden. Die Verbb. aus Benzolazophenol, Benzolazoresorcin u. Benzolazosalicylsäure mit Sarkosinanhydrid sind nach dem Verhältnis 1 Anhydrid : 2 Farbstoff zusammengesetzt. Durch W. werden die 3 Additionsprod. wieder in die Komponenten gespalten. Als Haftstellen im Sarkosinanhydridmolekül müssen die Carbonyl-O-Atome betrachtet werden, so daß sich für die Sarkosinanhydridverb. des *p*-Oxyazobenzols Formel I ergibt. — Von bas. Azofarbstoffen wurden *p*-Aminoazobenzol u. *o*-Toluolazo-*o*-toluidin untersucht; ihre Sarkosinanhydridverb. entsprechen II u. III, wonach der H der NH<sub>2</sub>-Gruppe für die Additionsrkk. maßgebend ist. — Aus den Resultaten ziehen Vff. den Schluß, daß beim Anfärben der Seide u. Wolle mit bas. u. sauren Farbstoffen rein chem. Kräfte zum mindesten stark beteiligt sind, u. daß es ganz allgemein auf die Entstehung von Mol.-Verbb. zwischen Faser u. Farbstoff zurückzuführen ist, die salzartig sein können, es aber nicht immer zu sein brauchen. Mit der Adsorptionstheorie von GEORGIEVICS steht die chem. Auffassung nicht im Widerspruch; während jene aber die Frage nach der Natur der Affinität zwischen Faser u. Farbstoff offen läßt, zeigen die Modellvers., daß chem. Kräfte im Spiel sind, vergleichbar den sogenannten Nebervalenzkräften, die zwischen den einzelnen Moll. in den Verbb. höherer Ordnung tätig sind. — Besonders scharf tritt bei den Verss. der Vff. die Bedeutung der auxochromen OH-Gruppe hervor. Azobenzol, das Chromogen der Azofarbstoffe, ist eben deshalb kein Farbstoff, weil es keine chem. Affinität zu den wichtigsten anlagerungsfähigen Gruppen der Seide u. Wolle besitzt; erst der Eintritt

einer OH-Gruppe ruft diese Affinität hervor. — Die Existenz von Verb. aus Sarkosin-anhydrid u. Aminoazokörpern zeigt, daß sich die NH<sub>2</sub>-Gruppe weitgehend der OH-Gruppe anschließt, also bei den Farbprozessen die Bindung zwischen Faser u. bas. Farbstoff bedingt. Die Dimethylamino-gruppe kommt für Additionsvorgänge an Saureamidgruppen nicht in Betracht.



Versuche. Verb. C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus Phenylalanin + Benzolazophenol (1 : 1) in W. + 96<sup>o</sup>/<sub>10</sub> g. A.; goldgelbe Nadeln, F. 188<sup>o</sup> (Zers.), wenn man bis 170<sup>o</sup> vorwärmt u. schnell erhitzt; wird durch W., A., Bzl. leicht gespalten. — Verb. aus Sarkosin + Benzolazophenol (1 : 1), B. in A. + wenig W.; goldgelbe Blättchen, Zers. 188<sup>o</sup> (Vorwärmen auf 170<sup>o</sup>; schnelles Erhitzen), wird durch W. gespalten. — Verb. aus Sarkosin + Benzolazoresorcin (2 : 1), B. in A. + wenig W.; goldgelbe Nadeln, Zers. 180—183<sup>o</sup> (Vorwärmen bis 160<sup>o</sup>, schnell weiter erhitzen); durch W. Spaltung. — Verb. aus Sarkosin-anhydrid + Benzolazophenol (1 : 2) (I), B. in h. A.; orangefarbene Blättchen; die F.-Kurve ergibt bei 129<sup>o</sup>, entsprechend einer Verb. mit dem Molekularverhältnis 1 : 2 ein ausgesprochenes Maximum. — Sarkosinanhydrid + Azobenzol ergibt nach der F.-Kurve keine Verb., ebensowenig Sarkosinanhydrid + p-Methoxyazobenzol. — Verb. aus Sarkosinanhydrid + Benzolazoresorcin (1 : 2), B. in w. 96<sup>o</sup>/<sub>10</sub> g. A.; bordeauxrote Blättchen, geben auf Ton braungelben Strich; F. 170<sup>o</sup> (Vorwärmen auf 160<sup>o</sup>); wird durch W. gespalten. — Verb. aus Sarkosinanhydrid + Benzolazosalicylsäure (1 : 2), B. in h. A.; Bernsteinfarbene Krystalle, sintert bei 150<sup>o</sup>; schm. klar bei 154<sup>o</sup>; wird durch W. gespalten. — Verb. aus Sarkosinanhydrid + p-Aminoazobenzol (2 : 1) (II), B. in sehr wenig A.; orangefarbene Blättchen, werden bei 106<sup>o</sup> weich, F. 110<sup>o</sup>; wird durch W. zers. Die F.-Kurve besitzt einen starken Knick; aus der Lage desselben u. der Form der Auftaukurve ergibt sich, daß eine Verb. im molekularen Verhältnis 2 : 1 existiert. — Verb. aus Sarkosinanhydrid + o-Toluolazo-o-toluidin (1 : 1) (III). B. in A.; orangefarbene Prismen, Strich auf Ton gelborange, F. 125<sup>o</sup>, wird bei 124<sup>o</sup> weich; W. spaltet sie auf. Die F.-Kurve zeigt bei dem Molekularverhältnis 1 : 1 ein deutliches Maximum. — Zwischen Sarkosinanhydrid u. p-Dimethylaminoazobenzol existiert keine Verb. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 253—59. Bonn, Univ.)

BUSCH.

Hans Wagner, Über die Lichtechtheit der Körperfarben. (Farben-Ztg. 31. 1023 bis 26. 1073—76. Stuttgart. — C. 1926. I. 1886.)

SÜVERN.

E. Figg, Prüfungsergebnisse bei Anstrichen, die sich abwechselnd in Wasser und Luft befinden. Besprechung einer größeren Reihe von Untersuchungsergebnissen. Bereits nach 18 Wochen war die Unbrauchbarkeit verschiedener Anstriche, welche Lacke als Bindemittel enthielten, zu erkennen. Bas. Pb-chromat scheint Vorzüge vor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht zu besitzen, Asphaltlacke erwiesen sich durchweg als schlecht. Guter Rostschutz kann durch einen Grundanstrich mit Mennige in rohem Leinöl, Überzug mit Pb-Weiß u. Rebschwarz (vegetable black) im gleichen Bindemittel oder durch zwei Anstriche von Zn-Weiß u. Zn-Staub in rohem Leinöl erhalten werden. Bis zu 56 Wochen erwiesen sich Zn-Weiß-Zn-Staub-Mischungen allen anderen Kombinationen als überlegen. Wesentlich ist, daß der Anstrich möglichst lange seine Elastizität

behält. (Journal of the Oil and Colour Chemists' Association 1925. 314; Farbe u. Lack 1926. 64—66.) SÜVERN.

**Hans Wolff und G. Zeidler**, *Über die Adsorption löslicher Salze durch Farbfilme*. Die Anstrichfarben stellen kolloidale Systeme dar, weshalb das Herauslösen wasserl. Salze aus Filmen nicht so leicht von statten geht. — NaCl wird mit dem Farbkörper u. Leinölfirnis angerieben. Als Pigment dienen *Zinkweiß*, *Lithopone*, *Bleiweiß*, *Eisenglimmer* u. ein hochwertiges *Eisenoxydrot*. Es zeigte sich, daß das NaCl aus dem Eisenrot, dem Zinkweiß u. Lithoponefilm mit W. leicht völlig herausgelöst wurde. Bei Bleiweiß tritt eine erhebliche Verzögerung ein, noch stärker bei Eisenglimmer. Man könnte sich vorstellen, daß die Oberflächenspannung Eisenglimmer u. NaCl geringer ist im Verhältnis zu den Oberflächenspannungen der anderen Phasen (Öl-Glimmer, Glimmer-W., Öl-W.) als die entsprechenden Spannungen bei den anderen Farbkörpern, so daß eine besonders starke Adsorption stattfindet. — Beim Einrühren konz. NaCl-Lsgg. statt festes Salz geht das Auslaugen viel schneller vor sich. Es wird dies so erklärt, daß das gel. NaCl sofort in das W. diffundieren kann, während bei festem Salz das W. erst in den Film eindringen muß, oder durch die verschiedenen Oberflächenspannungen an den Phasengrenzflächen Farbkörper-Salzlsg. bzw. Farbkörper-NaCl. — Es wird geschlossen, daß ein völliges Herauslösen des NaCl etwa durch Regen im Falle des Glimmerfilms kaum möglich ist. (Korrosion u. Metallschutz 1. 211—13. 1925. Berlin-Waidmannslust, Chem. Inst. d. chem. Fabriken Dr. JOACHIM WIERNIK u. Co. A.-G.) LASCH.

**A. Eibner**, *Beiträge zur Wertbestimmung weißer Farbstoffe, zum Vortrage P. Wolski*. Zu dem Vortrag von WOLSKI (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 834 [1925]) bemerkt Vf., daß für die *Best. der Deckfähigkeit von Ölfarben* nur der Naturvers. des mehrmaligen Überstriches der streichfertig gestellten Farbe auf nicht saugender Unterlage bis zur erreichten Deckwrkg. maßgebend ist. Ein Kunstvers., wonach die Deckwrkg. oder die Durchsichtigkeitsgrenze mit einmaligem Anstrich zu erreichen gesucht wird, ist fehlerhaft. Es besteht kein Bedürfnis, ein Verf. einzuführen, das die bekannte Tatsache, daß *Zinkweiß* dem *Bleiweiß* an Deckfähigkeit unterlegen ist, nicht erkennen läßt. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 261—62. München, Vortr. auf der Hauptvers. des V. d. Chem. Nürnberg, 1925.) BUSCH.

**W. Reglin**, *Beurteilung der Verstreichbarkeit, der Dichtigkeit und der Körnung von Anstrichfarben*. Ungleichmäßigkeiten in der Dichtigkeit des Anstrichs, Deckfähigkeit, Verschiedenheiten in der Körnung des Farbkörpers lassen sich beim Durchleuchten eines Anstrichs auf gelatiniertem Papier erkennen u. beurteilen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 334—35.) JUNG.

**H. R. Hirst**, *Ein vorgeschlagenes System von Prüfungen der Echtheit von Farbstoffen auf Wolle*. Für die einzelnen Echtheiten werden zum Vergleich heranzuziehende Farbstoffe angegeben. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 347—54. 1925.) SÜVERN.

**George S. Bohart**, Washington, District of Columbia, V. St. A., *Färbeverfahren*. Man tränkt das Gewebe mit einer alkal. Lsg. von *Azulminsäure* u. behandelt hierauf mit einer verd. Säure oder der sauren Lsg. eines Schwermetallsalzes (*Can. P. 246 313* vom 15/11. 1923, ausg. 27/1. 1925.) FRANZ.

**Gustav Digel, Emil Makowski und Gustav Fritzsche**, Hamburg, *Herstellung von Färbungen auf harzgedeckten Flächen*. 1. dad. gek., daß auf die zu färbende, gegebenenfalls zuerst mit einem widerstandsfähigen Überzug versehene Fläche ein Harz oder Wachs aufgestrichen u. an den zu färbenden Teilen ein mit dem Harz oder Wachs eine Farbwrg. erzeugender Stoff zur Einw. gebracht wird, während die nicht behandelten Teile den unveränderten Ton der harzgedeckten Flächen beibehalten. — 2. dad. gek., daß die durch Einw. eines zweiten Stoffes eine Färbung gebende Harz-

oder Wachsschicht zwischen zwei Schichten eingeschlossen wird, welche durch die Bestandteile der Harz- oder Wachsschicht u. die der farberzeugenden Stoffe nicht zerstört werden. (D. R. P. 425 204 Kl. 75c vom 24/1. 1925, ausg. 13/2. 1926.) KAUSCH.

**Pierre Joseph François Souviron**, Frankreich, *Herstellung roter Antimonsulfidfarbstoffe*. Die Fällung von Antimonsalzen mittels Thiosulfate erfolgt in Ggw. eines Aluminiumsalzes. Die Erzeugnisse zeichnen sich durch lebhaftes Färbung u. große Beständigkeit gegen Wärme u. Licht aus. (F. P. 600 894 vom 18/7. 1925, ausg. 17/2. 1926.) KÜHLING.

**Shuck, Maclean & Co., Ltd. und William Percy Price**, London, *Herstellung von Druckfarbe, die das Wischen oder Feuchten entbehrlich macht*. (D. R. P. 425 615 Kl. 15l vom 3/3. 1925, ausg. 22/2. 1926. E. Prior. 13/3. 1924. — C. 1925. II. 2327.) KAUSCH.

**Harry T. Bennett, George B. Murphy und Le Roy G. Story**, Tulsa, Oklahoma, *Überführung von Säureschlamm, der asphaltähnliche Stoffe enthält, in Anstrichmittel u. dgl.* durch Mischen des Schlammes mit einem Lösungsm., das A. enthält (z. B. Bzl. u. A.) u. einem Kohlenteerprod. (A. P. 1 568 261 vom 20/2. 1924, ausg. 5/1. 1926.) KAUSCH.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**Hans Weller**, *Die Preglesche mikroanalytische Bestimmung des Stickstoffs im Kautschuk (Methode Dumas)*. VI. schlägt zur Best. der Inhomogenität der Kautschukmischungen vor, die Preglesche Mikro-N-Best. anzuwenden. Durch Beispiele wird belegt, daß es gelingt, rasch u. mit großer Genauigkeit festzustellen, ob eine Kautschukmischung inhomogen ist. (Gummi-Ztg. 40. 1198—99.) EVERS.

**K. D. P. Ltd.**, London, *Konzentrieren von Kautschukmilch*. Man setzt eine dünne Schicht von Kautschukmilch der Wärme aus u. führt die verdickte Schicht wieder in die ursprüngliche Kautschukmilch zurück. Man leitet z. B. durch eine drehbare, teilweise mit Kautschukmilch gefüllte Trommel erwärmte Luft. (E. P. 243 016 vom 13/11. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 14/11. 1924.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Waldemar Zieser**, Elberfeld), *Kautschuklösungen*, insbesondere zur Herstellung von Kautschuküberzügen und -waren, gek. durch einen Gehalt an *piperidylidithiocarbaminsauren Salzen*, gegebenenfalls unter Zusatz von Zn-Verbb. — Nach dem Verdunsten des Lösungsm. hinterbleibt eine Kautschukschicht, die schon bei mäßiger Temperaturerhöhung vulkanisiert werden kann. (D. R. P. 413 470 Kl. 39b vom 5/2. 1921, ausg. 20/2. 1926.) FRANZ.

**Thomas W. Miller**, Ashland, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man stellt zwei Teile Kautschukmischungen her, die die Vulkanisiermittel, Beschleuniger usw. in solchen Mengen enthalten, daß ein Anvulkanisieren beim Vermischen in den Knetvorr., Walzen usw. nicht eintreten kann; nach Beendigung des Mischens werden die beiden Teile zu Fellen ausgewalzt, dann durch abwechselndes Übereinanderlegen der Kautschukfelle die Gegenstände hergestellt; nach einiger Zeit wird bei gelinder Wärme vulkanisiert. (A. P. 1 569 662 vom 24/5. 1923, ausg. 12/1. 1926.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, übert. von: **Winfield Scott**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man kondensiert 3 Moll. Acetaldehyd mit 2 Moll. Anilin etwa 2 Stdn. unter Rückfluß u. gibt dann  $\frac{2}{3}$ —2 Moll. CH<sub>2</sub>O als 10% ig. Lsg. zu; nach Beendigung der Rk. wird das W. im Vakuum entfernt u. das erhaltene gelbe harzähnliche Prod. pulverisiert. (A. P. 1 571 739 vom 19/12. 1922, ausg. 2/2. 1926.) FRANZ.

**The Atlantic Dyestuff Company**, Boston, übert. von: **Albert C. Burrage, jr.**, Hamilton, Massachusetts, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisations-

beschleuniger verwendet man *Diphenyl-o-tolylguanidin*. (Can. P. 245 929 vom 27/2. 1924, ausg. 6/1. 1925.) FRANZ.

**The Atlantic Dyestuff Company**, Boston, übert. von: **Albert C. Burrage, jr.**, Hamilton, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern*. Man läßt auf diarylsubstituierte Thioharnstoffe PbO u. ein arom. Amin einwirken; bei der Einw. von PbO u. o-Toluidin auf *Diphenylthioharnstoff* erhält man *Diphenyl-o-tolylguanidin*. (Can. P. 245 930 vom 27/2. 1924, ausg. 6/1. 1925.) FRANZ.

**The Atlantic Dyestuff Company**, Boston, übert. von: **Albert C. Burrage, jr.**, Hamilton, Massachusetts, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Zum Vulkanisieren von Kautschuk verwendet man ein Gemisch von Vulkanisationsbeschleunigern, die bei verschiedenen Temp. wirksam sind, z. B. ein Gemisch von arom. Thioharnstoffen mit anderen Beschleunigern, oder ein Gemisch von Methylenparatoluidin u. Tri-o-tolylguanidin. (Can. P. 247 108 vom 19/2. 1923, ausg. 24/2. 1925.) FRANZ.

**The Dovan Chemical Corporation**, übert. von: **Morris L. Weiss**, New York, V. St. A., *Beschleunigung der Vulkanisation von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man ein aryldisubstituiertes Guanidin, das in o-Stellung eine Alkylgruppe enthält. (Can. P. 247 133 vom 12/6. 1924, ausg. 24/2. 1925.) FRANZ.

**S. J. Peachey**, London, und **A. Skipsey**, Woking, Surrey, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Der nach dem Verf. des E. P. 230 637; C. 1925. II. 1098, mit Hilfe von Phosphorsulfiden vulkanisierte Kautschuk wird einer Nachbehandlung mit gasförmigem NH<sub>3</sub> oder einer wss. Lsg. von NH<sub>3</sub> unterworfen. (E. P. 242 464 vom 9/12. 1924, ausg. 3/12. 1925.) FRANZ.

**Gummiwaren-Fabrik M. Steinberg**, Lindenthal b. Köln a. Rh., *Herstellung gefärbter Kautschukgegenstände nach dem Tauchverfahren*. Man taucht die Kautschukgegenstände in ein Bad, auf dessen Oberfläche sich die gemusterte oder marmorierte Farbschicht befindet; zum Glänzendmachen taucht man den Kautschukgegenstand zum Schluß in eine klare Lsg. (E. P. 242 900 vom 28/5. 1925, ausg. 10/12. 1925. Prior. 17/4. 1925.) FRANZ.

**The B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Allan B. Merrill**, Akron, Ohio, *Vereinigen von Kautschuk mit Metall*. Man überzieht das Gefäß aus Eisen, Stahl usw. mit einer Mischung von Rohkautschuk, gelöst in Gasolin, Kalk, Schwefel u. einem zur Erzeugung von Hartkautschuk geeigneten Vulkanisationsbeschleuniger, nach dem Verdunsten des Lösungsm. wird auf die klebrige Schicht die Weichkautschukmischung aufgebracht u. vulkanisiert; das Verf. eignet sich zum Überziehen von Gefäßen, Walzen usw. mit Kautschuk. (A. P. 1 570 445 vom 14/7. 1924, ausg. 19/1. 1926.) FR.

**The Hevea Corporation**, New York, übert. von: **F. R. Henderson & Co., Inc.**, New York, übert. von: **Chauncey C. Loomis**, Yonkers, und **Gerald E. Perry**, Brooklyn, New York, V. St. A., *Säumen von Geweben*. Man bringt zwischen die übereinander gelegten Kanten der Gewebe eine Kautschuklsg. oder Kautschukmilch u. preßt. (Can. P. 252 179 vom 8/6. 1923, ausg. 28/7. 1925.) FRANZ.

**S. M. Kirkpatrick**, Glasgow, *Kautschukmischungen*. Man vermischt rohe oder vulkanisierte Kautschukmilch mit einem Konservierungsmittel, Wasserglas, Kaliseife, W. u. gegebenenfalls Gummi arabicum; die M. eignet sich zum Vermischen mit Zement, Mörtel, Ton usw. (E. P. 242 345 vom 6/8. 1924, ausg. 3/12. 1925.) FRANZ.

**H. Beckmann**, Berlin-Zehlendorf, *Poröse Kautschukmassen*. Man verwandelt Kautschukmilch, die mit einem Vulkanisationsmittel vermischt ist, durch Zusatz von Mg- oder Erdalkalisalzen in ein zusammenhängendes Gel u. vulkanisiert unter solchen Bedingungen, daß ein Verdampfen der flüchtigen Anteile der Mischung vermieden wird; das erhaltene Vulkanisat enthält eine große Anzahl mkr. kleiner Poren. (E. P. 240 430 vom 1/9. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 27/9. 1924.) FRANZ.

**C. Pickstone**, Radeliffe, Lancashire, *Kautschukmassen*. Man vermischt Kautschuk mit gepulvertem Schiefer, Bitumen u. Vulkanisierungsmitteln, nach dem Vulkanis-



sieren erhält man hartkautschukähnliche Prodd. (E. P. 241 993 vom 31/7. 1924, ausg. 26/11. 1925.) FRANZ.

**Paragon Rubber Manufacturing Co. Ltd.** Hull, u. **W. A. M. Valon**, Hessele, Yorkshire, *Gegenstände aus Hart- und Weichkautschuk*. Man setzt der den Hartkautschuk bildenden Mischung einen Vulkanisationsbeschleuniger zu u. vulkanisiert dann die Hart- u. Weichkautschukschichten gleichzeitig; das Verf. eignet sich zur Herst. von Rohren, Batteriegefäßen usw.; man stellt zunächst die innere Wandung eines Batteriegefäßes aus einer Hartkautschukmischung, die mit einem Vulkanisationsbeschleuniger versetzt ist, her, bringt dann die Weichkautschukmischung u. schließlich die äußere aus der gleichen Hartkautschukmischung bestehende Schicht auf, das Ganze wird dann gepreßt u. erhitzt. (E. P. 242 687 vom 12/7. 1924, ausg. 10/12. 1925.) FRANZ.

**Taylorall, Inc.**, Cincinnati, übert. von: **Benjamin P. Taylor**, Wyoming, Ohio, V. St. A., *Kautschukklebmittel*. Man vermischt Kautschukmilch mit W. u. Furfurolo u. setzt gegebenenfalls noch *Mono-* oder *Trichloronaphthalin* oder ihre Gemische zu, den Mischungen kann man erforderlichenfalls noch Schwefel, ZnO u. Vulkanisationsbeschleuniger zusetzen. (A. P. 1 566 566 vom 5/4. 1924, ausg. 22/12. 1925.) FRANZ.

**General Rubber Co.**, übert. von: **M. C. Teague**, New York, *Kautschukklebmittel*. Man vermischt eine wss. Kautschukemulsion, z. B. Kautschukmilch, mit einer Emulsion eines Kunstharzes, z. B. Cumaronharz, in W.; man emulgiert das Harz mit Hilfe geringer Mengen eines tier., pflanzlichen oder mineral. Öles usw. oder Seife in W., gegebenenfalls unter Zusatz von Traganth, Agar-Agar, Irischmoos, Casein, Saponin u. Wasserglas. Der Mischung kann man Füllstoffe, Vulkanisierungsmittel oder Konservierungsmittel, wie NaF, Na-Benzooat zusetzen. (E. P. 240 141 vom 19/8. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 18/9. 1924.) FRANZ.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**Miguel Masriera**, *Eine neue Methode des Trocknens in der Technik*. Vf. schildert einen App. zur *Trocknung von Milch* u. ä., der auf der Verwendung einer Zerstäuber-scheibe beruht. Diese bringt die zu trocknende Substanz in eine derartige Verteilung, daß die einzelnen Partikeln Dimensionen von 10—50  $\mu$  erhalten. Die Trocknung selbst geschieht durch einen Strom von warmer Luft. (Quimica e Industria 3. 38—41. Zurich.) HANTKE.

**Ralph Hoagland** und **Wilmer C. Powick**, *Chemische Untersuchung des Fleisches von abgemagertem Vieh*. Das Fleisch wird durch hohen Wassergehalt u. geringen Nährwert gekennzeichnet. (Journ. Agricult. Research 31. 1001—13. 1925. Unit. St. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

**Winifred Mary Clifford**, *Die Wirkung kurzer Perioden von kalter Lagerung auf Rind- und Hammelfleisch*. Bei 25 u. 35° F. erschien das Fleisch bis zum 3. Tage im Aussehen noch wie frisch geschlachtetes. Bei 25° F. zeigte es am 6. Tage Eisnadeln u. das charakterist. Aussehen von Gefrierfleisch, bei 35° F. hielt es sich in w. engl. Außen-temp. nicht so lange. Im 35°-Fleische nach 3 Tagen u. im 25°-Fleische nach 13 Tagen war keine Änderung des Gehaltes an Gesamt-N, l. N, Amino-N, Carnosin oder Kreatin festzustellen. (Biochemical Journ. 19. 998—1003. 1925. Kensington [London], Kings Coll. f. women.) SPIEGEL.

**Alexander Torovil Robert Mattick** und **Norman Charles Wright**, *Der Einfluß der Eingabe gewisser Salze auf die Ausbeute und Zusammensetzung der Milch*. Es wurde versucht, durch Darreichung von CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> den Gehalt an Ca im Blutplasma einer Kuh u. die Zus. ihrer Milch zu verändern. Die erste Art der Änderung gelang sehr schwer, die zweite gar nicht. Im Falle des NH<sub>4</sub>Cl verursachte die schwere Stoffwechselstörung in Gemeinschaft mit der W. entziehenden Wrkg. des

Salzes fast völlige Unterdrückung der Milchsekretion, in späteren Stadien von zeitweiser Zunahme der Konz. der Milchbestandteile begleitet. (Biochemical Journ. 19. 915—20. 1925. Reading, Univ. Coll.) SPIEGEL.

**R. Herzner**, Über die Bestimmung wasserlöslicher Proteine in Getreidemehlen. Wegen der Wechselwrg. zwischen Lecithin u. Protein (vgl. FANTO u. HERZNER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 153; C. 1925. II. 619) u., weil nur freies Lecithin dafür in Frage kommt, empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: 10 g Mehl 12 Std. mit Ä. ausziehen, Rückstand mit 100 ccm W. u. 4 ccm Ä. schütteln, zentrifugieren u. aliquoten Teil eindampfen u. nach KJELDAHL den N bestimmen. (Fortsehr. d. Landwirtschaft 1. 151—52.) GROSZFELD.

**J. Straub**, Laboratoriumsmitteilungen über das Jahr 1925 vom Warenprüfungsamte in Amsterdam. Besondere Verss. über den Nachweis von Milch mastitiskranker Kühe. Solche Milch kann außer verändertem auch vollständig n. Gefrierpunkt zeigen; die einzelnen Viertel des Euters ergeben bisweilen recht verschiedene Milch. Reduktaseprobe u. Bakterienzahl drücken verschiedene Eigenschaften von Milch aus. Milchfettbest. mit dem Laktoskop ist nur auf etwa 0,15% genau u. bei pasteurisierter Milch unbrauchbar. — Zum Nachweise von Milchfett in Margarine erwies sich die Kirschnersche Zahl als die beste. — Zur Best. von Nitraten bewährte sich die Allensche Methode (Dst. mit MgO + Devardas Legierung). — Weitere Einzelheiten über Best. von HCN, Citronenöl, Kreatinin, Farbstoffen, Mehl, Brot, Zucker, Sirupen, Gewürzen, Kaffee, Tee u. Kakao. (Chem. Weekblad 23. 142—45. Amsterdam, Warenprüfungsamt.) GROSZF.

**Harry R. Fulton** und **John J. Bowman**, Washington, Col., V. St. A., Konservieren von frischen Früchten u. dgl. Man behandelt die Früchte usw. oberflächlich mit einer Lsg., welche annähernd 5 Gewichtsteile Borax u. 1,39 Gewichtsteile wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 100 Gewichtsteile W. enthält. (A. P. 1 571 938 vom 14/9. 1925, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

**Harry M. Heimerdinger**, Blackfoot, Idaho, V. St. A., Nahrungsmittel, welches aus einer gekochten, getrockneten, stärkemehlhaltigen Substanz, z. B. getrocknetem Kartoffelbrei, in feiner Verteilung besteht, welche eine verhältnismäßig große Menge Mineralsalze, Protein u. Stärkeumwandlungsprodd., sowie 5—8% W. enthält. (A. P. 1 571 945 vom 21/10. 1925, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

**Emma Rose Mc Sorley**, Woodhaven, New York, Teig zur Herstellung von Makkaroni und Nudeln, welcher aus Sojabohnenmehl, Weizenmehl, Eiern, S u. einem Alkali zusammengesetzt ist. (A. P. 1 570 443 vom 6/3. 1925, ausg. 19/6. 1926.) OELKER.

**Ladislau Berczeller**, Wien, Herstellung von Mischbrot aus Sojabohnen. Ein aus Sojabohnen ohne jede Vorbehandlung gewonnenes Sojabohnenmehl wird mit gewöhnlichen Brotrohstoffen zu einem Teig verarbeitet, der dann in Ggw. stärkeabbauender, insbesondere diastat. Zusätze bei niederer Temp. langsam verbacken wird. Die saure Rk. der Sojabohnen wird durch Zusatz von Alkalien zum Mehl oder Teig aufgehoben. (Oe. P. 97 252 vom 7/3. 1921, ausg. 25/6. 1924.) OELKER.

**John A. Rice**, Berkeley, Calif., Herstellung von künstlichem Schnee. Man vermischt ein in W. gewichtetes Protein, z. B. Casein in Ggw. von Lab mit einem Schaum erzeugenden Mittel, z. B. einer Harzseifenlg., schlägt die Mischung zu Schaum u. setzt CaCl<sub>2</sub> oder ein anderes Ca-Salz hinzu. (A. P. 1 569 396 vom 31/12. 1923, ausg. 12/1. 1926.) OELKER.

**J. D. Riedel Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, Herstellung stark wirkender Süßstoffe aus o-Benzoesäuresulfimid und p-Phenetolcarbamid, dad. gek., daß man beide Stoffe in solchen Mengenverhältnissen miteinander mischt, daß die Mischung von gleicher oder größerer Süßkraft ist als die Süßkraft der dem Gewichte der Mischung entsprechenden Menge o-Benzoesäuresulfimid. (D. R. P. 425 605 Kl. 53 k vom 11/12. 1920, ausg. 22/2. 1926.) OELKER.

**Tobacco Treating Co., Inc.**, New York, übert. von: **Alfred Charles Buensod**, New York, *Behandlung von grünem Tabak*. Man unterwirft die grünen Tabakblätter Strömen von Luft von 95—110° F. u. einer Feuchtigkeit von 70—75%, bis das gesamte Fleisch der Zellen verzehrt ist. (A. P. 1 568 316 vom 30/12. 1921, ausg. 5/1. 1926.) KAUSCH.

**Eugen Spitalsky**, Moskau, *Ununterbrochene Herstellung von Fleisch- oder Fischmehl*, gek. durch die Verb. folgender Teile in der angegebenen Reihenfolge: einer oder mehrerer untereinander verbundener, mit Förderschnecke versehener Gefriertrommeln, einer Mühle zum Zerkleinern des gefrorenen Gutes, eines dem Gefrierteil entsprechend ausgebildeten Auftauteiles u. einer Kühlanlage, deren Kühlmittel im Gegenstrom durch den Gefrierteil, den ersten Teil des Auftauteiles u. zurück zur Kühlanlage, u. deren Kühlwasser vom letzten Teil des Auftauteiles zum Kühler fließt. (D. R. P. 424 351 Kl. 53 i vom 30/5. 1923, ausg. 23/1. 1926.) OELKER.

**Bartol Plisic**, Whitehall, Montana, *Herstellung von Butter*. Man erwärmt die zu verbutternde Milch auf Bluttemp., kirnt sie dann in üblicher Weise, gießt die erhaltene kremartige M. in einen Kessel, läßt die Butter sich in diesem abscheiden, verflüssigt sie nach Abscheidung der Buttermilch u. bringt sie dann durch Abkühlung wieder zur Erstarrung. (A. P. 1 572 123 vom 25/4. 1925, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**B. M. Margosches** und **Karl Fuchs**, *Zur chemischen Natur der Fette*. III. *Bedeutung des Abstandes zwischen der Überjodzahl und der Jodzahl eines Fettes; die Differenz-Jodzahl*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1064; C. 1925. II. 990.) Der Abstand zwischen Überjodzahl (P.-J.-Z.) u. Jodzahl (J.-Z.) ist bei den verschiedenen Sorten eines Fettes innerhalb enger Grenzen konstant, gleichgültig, ob die J.-Z. des betreffenden Fettes den niedersten, höchsten oder einen innerhalb des J.-Z.-Bereiches liegenden Wert ergibt. Die Differenz dieser 2 Werte, als *Differenz-Jodzahl* (D.-J.-Z.) bezeichnet, dürfte sich deshalb als besonders kennzeichnende *Fettkonstante* erweisen.

Versuche. Die D.-J.-Z. ist besonders charakterist. für die Gruppe der *Trane*. Sogenannte Trane, wie z. B. der *Döglingstran*, werden durch diese Zahl als nicht in die Gruppe der Trane gehörend gekennzeichnet. — *Olivenöl*, J.-Z. 80,6; 82,6; 89,0; 84,3; P.-J.-Z. 111,9; 115,0; 124,1; 119,7; D.-J.-Z. 31,3; 32,4; 35,1; 35,4. — *Erdnußöl*, J.-Z. 91,7; 102,4; P.-J.-Z. 130,7; 141,2; D.-J.-Z. 39,0; 38,8. — *Rüböl*, J.-Z. 102,6; 99,7; P.-J.-Z. 142,6; 141,5; D.-J.-Z. 40,0; 41,8. — *Mandelöl*, J.-Z. 97,5; 101,5; P.-J.-Z. 143,3; 147,5; D.-J.-Z. 45,8; 46,0. — *Sesamöl*, J.-Z. 110,2; 108,0; P.-J.-Z. 155,4; 154,8; D.-J.-Z. 45,2; 46,8. — *Cottonöl*, J.-Z. 97,0; 108,3; P.-J.-Z. 146,8; 159,9; D.-J.-Z. 49,8; 51,6. — *Leinöl*, J.-Z. 165,9; 175,0; P.-J.-Z. 218,3; 229,1; D.-J.-Z. 52,4; 54,1. — *Holzöl*, J.-Z. 171,7; 178,8; P.-J.-Z. 224,9; 231,1; D.-J.-Z. 53,2; 52,3. — *Sojabohnenöl*, J.-Z. 134,7; 136,8; P.-J.-Z. 191,4; 193,5; D.-J.-Z. 56,7; 56,7. — *Sonnenblumenöl*, J.-Z. 134,0; 123,5; P.-J.-Z. 198,5; 187,0; D.-J.-Z. 64,5; 63,5. — *Mohnöl*, J.-Z. 133,6; 132,7; P.-J.-Z. 198,1; 196,5; D.-J.-Z. 64,5; 63,8. — *Ricinusöl*, J.-Z. 87,7; 90,3; P.-J.-Z. 162,2; 165,4; D.-J.-Z. 74,5; 75,1. — *Waltran*, J.-Z. 108,1; P.-J.-Z. 138,7; D.-J.-Z. 30,6. — *Lebertran*, J.-Z. 115,1; P.-J.-Z. 145,7; D.-J.-Z. 30,6. — *Fischtran*, J.-Z. 152,9; P.-J.-Z. 184,6; D.-J.-Z. 31,7. — *Sardinentrans*, J.-Z. 174,7; P.-J.-Z. 204,3; D.-J.-Z. 29,6. — *Döglingstran*, J.-Z. 69,0; P.-J.-Z. 77,0; D.-J.-Z. 8,0. — *Cocosöl*, J.-Z. 7,1; 9,0; P.-J.-Z. 9,8; 11,5; D.-J.-Z. 2,7; 2,5. — *Palmkernöl*, J.-Z. 14,0; P.-J.-Z. 16,6; D.-J.-Z. 2,6. — Auch für die *Systematik der Fette* dürfte die D.-J.-Z. von Wert sein. — Die früher (l. c.) angeführten Werte für *Sesamöl*, *Baumwollsamensöl* u. *Sonnenblumenöl* besitzen im Gegensatz zu obigen keine Bedeutung, da verunreinigte Prodd. vorlagen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 375—76. Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.) BUSCH.

**Douglas-Pectin Corporation**, übert. von: **R. Douglas** und **H. G. Loesch**, Rochester, N. Y., *Öl- und Fettemulsionen*. Als Emulgierungsmittel werden Pectinlsgg. verwendet. (**E. P. 221 466** vom 27/2. 1924, ausg. 29/10. 1924. A. Prior. 4/9. 1923.) OE.

**Kunerolwerke Emanuel Khuner & Sohn, A.-G.**, Wien, *Gleichzeitige Reinigung und Entsäuerung von Ölen und Fetten*. Man behandelt die Öle u. Fette mit neutralisierend wirkenden Oxydationsmitteln, vorzugsweise Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wobei diese Oxydationsmittel in gel. Form verwendet werden. (**Oe. P. 96 831** vom 13/11. 1922, ausg. 10/5. 1924.) OELKER.

**Willy Franke**, Breslau, *Kühlvorrichtung zur Herstellung von Seifenpulver*, wobei die zu trocknende M. auf eine drehbare Walze oder Trommel mit Innenkühlung aufgetragen u. die trockene M. durch Abstreichmesser entfernt wird, dad. gek., daß ein Kühlluftstrom von einem Ventilator aus unmittelbar gegen die auf der Walze oder Trommel abgelagerte Seifenmasse geleitet u. dann durch die von der Walze oder Trommel abgenommene Seifenpulvermasse hindurchgeführt wird. (**D. R. P. 388 678** Kl. 23 f vom 26/6. 1922, ausg. 28/1. 1926.) OELKER.

**Willy Franke**, Breslau, *Kühlvorrichtung zur Herstellung von kristallisiertem Seifenpulver* nach Pat. 388 678, dad. gek., daß die Trommel etwa bis zur halben Höhe von einem Gehäuse umgeben wird, an dem der Kühlstrom entlang geführt u. dicht unterhalb des Schabers gegen die ihm entgegenfallende Seifenpulvermasse getrieben wird, die dadurch seitlich auf eine Rutsche abgelenkt wird. (**D. R. P. 404 014** Kl. 23 f vom 18/12. 1923, ausg. 27/1. 1926. **Zus. zu D. R. P. 388 678**; vorst. Ref.) OELKER.

**Raymond Vidal**, Frankreich, *Seifen und nichtkaustisches Reinigungsmittel*. Man führt freie Fettsäuren in Kali-, Natron- oder Ammoniakseifen ein u. gibt gegebenenfalls 5% Acetaldehyd zu. (**F. P. 29 885** vom 25/6. 1924, ausg. 10/8. 1925. **Zus. zu F. P. 577 389**; C. 1925. I. 1660.) KAUSCH.

**David Raymond Kellogg**, Edgewood, V. St. A., *Mittel zur Reinigung und zum Schutze der Haut vor Beschmutzung*, bestehend aus einer Mischung von Bentonit, W. u. Seife. (**E. P. 236 069** vom 26/8. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KÜHLING.

**Marie Edouard Joseph Cathala**, Frankreich, *Haarwaschmittel*, bestehend aus einer Mischung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Als Verdünnungsmittel kann A. gebraucht werden u. es können Riechstoffe zugefügt werden. (**F. P. 598 518** vom 11/9. 1924, ausg. 18/12. 1925.) KÜHLING.

**Marius Chevalier**, Var, Frankreich, *Waschen von Leinen in der Kälte*. Man verwendet eine Seife, die mit einem in W. unl. Fettlösungsm., wie Bzn. vermischt worden ist. (**F. P. 600 541** vom 2/5. 1925, ausg. 9/2. 1926.) FRANZ.

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

**Ernst Blau**, *Neuzeitliche pneumatische Baumwolltransport-, Misch- und Entstaubungsanlagen*. Beschreibung verschiedener Anlagen der Firma PAUL POLLRICH & Co., G. m. b. H., Düsseldorf. (Melliands Textüber. 7. 122—24.) SÜVERN.

**A. T. King**, *Die spezifische Schwere von Wolle und ihre Beziehungen zum Schwellen und zur Sorption in Wasser und anderen Flüssigkeiten*. Angaben über die Wrkg. der Sorption auf die Best. der D., über Durchdringung durch Lösungsmm. u. Öle, über den Einfluß von Salzen auf das Schwellen u. die Sorption u. über Dichtebestst. zur Ermittlung der Wiederaufnahme von Lösungsmitteldämpfen u. der Zus. von Woll-Baumwollgemischen. (Journ. Textile Inst. 17. T 53—67.) SÜVERN.

**E. Belani**, *Die Gasmachine als Kraftquelle für die Zellstoff- und Papierindustrie*. Betriebswirtschaftlicher Vergleich von Betriebsmitteln, welche als Kraftquelle in Betracht kommen. Die Gaskraftanlagen mit Urteergewinnung u. Abwärmeverwertung

ermöglichen eine so hohe Ausnützung der Brennstoffe, wie keine der heute bestehenden Dampf- oder Dieselmotorenanlagen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 17—19. Villach.) SÜVERN.

**Max Wintermeyer**, *Die stetigen Schleifer*. Angaben über die Entw. der Voithschen stetigen Schleifer u. über ihre Wirkungsweise. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 65—73. Heidenheim a. d. Brenz.) SÜ.

**E. Öman**, *Theorie der Harzleimung*. Von Theorien über Harzleimung wird zunächst ILLIGS Auffassung, dann die Resinattheorie u. WURSTERS Freiharztheorie, weiter SCHWALBE u. ROBSAHMS Unterss. über die Einw. von Alaun auf Sulfitzellstoff u. die kolloidchem. Auffassungen über den Verlauf der Leimung von STÖCKIGT, KLINGNER u. LORENZ besprochen. Vf. ist, da Harz von der Faser aufgenommen werden kann, ohne daß sich Al im W. vorfindet, der Ansicht, daß die Faser zunächst Al aufnimmt u. positive Ladung erhält, worauf sich das negativ geladene Harz mit der positiv geladenen Faser vereinigt. Die Fähigkeit der Faser, Harz aufzunehmen, ist unter wechselnden Bedingungen höchst verschieden. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 49—58.) SÜVERN.

**H. Wenzl**, *Bleichstudien an Holzzellstoffen*. (Vgl. auch S. 794.) Stärker hydrolysierte Hypochloritlsgg. vermögen wirksamer zu bleichen. Die Auflösefähigkeit für die Zellstoffinkrusten ist bei Alkalihypochloriten größer als bei Erdalkalihypochloriten. Neutralsalze vermögen die Löslichkeit der durch Oxydation abgebauten Inkrusten in der Bleichflotte zu beeinflussen, sie beeinflussen ferner die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> im Bleichbad u. können damit den Bleichvorgang stören. Weißmessungen ergeben, daß Chlorkalksorten mit größerem Chloridgehalt bei gleichem Verbrauch an wirksamem Cl<sub>2</sub> schlechteren Effekt erzielen lassen. Größere Zusätze an Neutralsalzen verringern im allgemeinen bei gleichem Aufwand an wirksamem Cl<sub>2</sub> den Bleich-effekt. Die Stufenbleiche unter Einschaltung einer Zwischenwäsche mit W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder verd. HCl bedeutet bei gleichem Aufwand an wirksamem Cl<sub>2</sub> hinsichtlich der durchgehenden Bleiche in bezug auf das erzielte Weiß keinen Erfolg. Mit CaCO<sub>3</sub> beschwerte Faser ergibt mangelhaften Bleicheffekt. Die Chlorrückgangsquote gestattet, den Verlauf des Bleichvorgangs in jedem einzelnen Abschnitt zu beurteilen. Der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt der NaOCl-Lsgg. ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Bleichgeschwindigkeit u. das Bleichergebnis. Die Wirksamkeit der CO<sub>3</sub>"-Ionen wurde erneut geprüft u. bestätigt. Chloride u. Sulfate vermögen den Bleichvorgang nur verzögernd zu beeinflussen. Soweit durch sie eine Ausfällung des in Lsg. befindlichen Carbonats bewirkt wird, ergibt sich eine mäßige Beschleunigung des Bleichverlaufs. Zusatz von Nitrat u. Chlorat bewirkt Verzögerung. Ggw. von Acetat führt zu rascher Cl<sub>2</sub>-Abnahme unter wesentlicher Verschlechterung des Bleicheffekts. Die Ggw. u. Wirksamkeit von Salzen niederer Fettsäuren in ausgebrauchten Bleichbädern u. deren Wirksamkeit im beschriebenen Sinne ist anzunehmen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 81—88. Frankfurt a. M.) SÜVERN.

**Chr. Lucke**, *Ein Rückblick auf die alte Papiermacherskunst im Kurfürstentum Sachsen*. Geschichtliche Angaben auf Grund von Aufzeichnungen aus den Jahren 1630—1840. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 36—37.) SÜVERN.

**H. Postl**, *Nadelpapier*. Einzelheiten über Herst. des schwarzen, für die Verpackung der Nadeln dienenden Papiers. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 23. Biedermannsdorf b. Wien.) SÜVERN.

**Curt Rühl**, *Über die Verwendung von Wärme und Kraft in der Papierfabrikation*. Die Verwendung der Abgaswärme zur Speiswassererzeugung oder zum Trocknen der Rinde, Minderung der Wärmeverluste infolge Übergangs in die Luft durch geeignete Leitungsquerschnitte u. hohen Dampfdruck, genaue Betriebskontrolle, die verschiedenen Möglichkeiten der Dampfausnutzung ohne oder mit eigener Kraftanlage, die

Vorteile der Gegendruckanlagen, zentralisierte u. dezentralisierte Kräfteerzeugung, der Wärmeverbrauch bei der Papiertrocknung, Kondensatverwertung, der Dampfbedarf zur Heizung u. Lüftung u. Wärmebilanzen werden besprochen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 97—106. Charlottenburg.) SÜVERN.

**K. J. Breuer**, *Isolationsstoffe aus imprägniertem Hartpapier*. (Schluß zu Kunststoffe 15. 34; C. 1925. II. 1113.) Angaben über elektr. u. mechan. Festigkeit. (Kunststoffe 16. 23—24.) SÜVERN.

**E. Zopf**, *Elektrische Gasreinigung unter besonderer Berücksichtigung der Zellstoffindustrie*. (Vgl. S. 2224.) Beschreibung von Cottrell-Möller- u. Lurgianlagen u. Zusammenfassung der für die Zellstoffindustrie durch die elektr. Gasreinigung sich ergebenden Vorteile. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 38—43.) SÜVERN.

**Arthur St. Klein**, *Alkalibedarf bei der Erzeugung von Holzzellstoff*. Aus einer Reihe von Zahlen verschiedener Fabriken geht hervor, daß die Angabe, der Alkalibedarf sei 20% des Holzgewichts, wozu noch 25% dieser Alkalimenge benötigt werden, um die Phenole u. Alkohole in Lsg. zu halten, viel zu hoch ist. Als Durchschnittsverbrauchszahl für den Aufschluß von Fichtenholz können etwa 16—18 kg je 100 kg trocknen Holzes angesehen werden. (Zellstoff u. Papier 6. 70—71. Dahlem.) SÜVERN.

**Rudolf Sieber**, *Über Alkaliverluste im Betriebe der Sulfatzellstofffabrikation*. Die Möglichkeiten von Verlusten in der Kaustizieranlage, beim Lösen der feuerfl. Schmelze, durch den Schornstein u. in den Waschanlagen werden besprochen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 6—7. Kramfors.) SÜVERN.

**Carl Kullgren**, *Die Veränderung der Alkalität der Lauge während der Kochung von Natron- und Sulfatzellstoff*. Die gewöhnlichen, für die Best. der freien Alkalimenge in den Kochlauge angewandten Methoden ergeben keine sicheren Resultate. Die einzig anwendbare Methode ist die von KOELLICHEN (Ztschr. f. physik. Ch. 1900. 33. 129.) Die Ursachen der höheren Ausbeute an Zellstoff beim Kochen mit Sulfatlauge gegenüber reiner NaOH-Lsg. werden besprochen. Dem NaSH kommt eine besondere Wrkg. im Kochprozeß nicht zu. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 20—23.) SÜVERN.

**L. Wolkow**, *Zellstoffherstellung aus minderwertigem Papierholz*. Beim Lagern des Papierholzes entstandene Blau- u. Rotfäule, die mit 50% die Querschnittfläche des Papierholzstammes ausfüllen, bilden kein Hindernis, einen Zellstoff zu gewinnen, der dem aus gesundem Papierholz oder einem guten finn. nicht nachsteht. Solcher Zellstoff ist vom chem. Standpunkt aus als n. zu betrachten. Auch aus dem Wipfel des Stammes läßt sich ein hinsichtlich Reinheit u. mechan. Beschaffenheit zufriedenstellender, ganz leidlicher Zellstoff ohne erhöhte Harzstörung gewinnen. (Zellstoff u. Papier 6. 75—76.) SÜVERN.

**A. W. Allen**, *Wirtschaftliche Ausnutzung von Sulfitablauge*. (Vgl. S. 1738.) Eine Quadrupleffekt-Verdampferanlage ist beschrieben. Die konz. Ablauge wird in Mischung mit Öl unter den Kesseln verbrannt. Von dem sauren Kondensat der Verdampfung wird ein Teil zur Bereitung der sauren Kochlauge verwendet. (Paper Trade Journ. 82. 48—50.) SÜVERN.

**H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nippe**, *Über Fluoreszenzversuche an technischen Sulfitzellstoffen*. Die bei ultravioletter Bestrahlung von ungebleichtem Sulfitzellstoff auftretende Fluoreszenz nimmt in ihrer Intensität mit steigenden Cl<sub>2</sub>-Verbrauchszahlen zu. Dasselbe Leuchten zeigt wss. Sulfitablauge. Gebleichte Zellstoffe fluorescieren nur schwach grünlich. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 106—07.) SÜVERN.

**von Laßberg**, *Ablaugeneindampfung*. Nach Besprechung verschiedener möglicher Eindampfverf. für Ablauge wird auf die Brühdampfkompressionseindampfung,

die besonders für das Eindampfen von Ablauge geeignet erscheinen, näher eingegangen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 58—61.) SÜ.

**H. Serger**, *Cellophan, ein neuartiges Verpackungsmaterial*. Cellophan, ein durchsichtiger, aus reiner Cellulose bestehender Pergamentpapierersatz, dehnt sich wie letzteres mit W. aus, bildet eine halbdurchlässige Membran u. ist vorzüglich für *Deckblätter in der Marmeladen- u. Konfitürenfabrikation* geeignet, weniger gut als Verpackung für Brot u. Pflaumen, weil es eine Austrocknung derselben nicht verhindert. (Konserven-Ind. 13. 99—101.) GROSZFELD.

**Benno Schmidt**, *Aus der Frühzeit der Wachstuchherstellung*. Angaben über Wachstuchherst. in Frankfurt u. den Nachbarstädten, Leipzig u. ihre Ausdehnung auf andere Städte. (Kunststoffe 16. 28—29.) SÜVERN.

**Robert George Fargher und Maurice Ernest Probert**, *Die chemische Analyse von Baumwolle. Aschengehalt und Aschenalkalität typischer Baumwollen*. Mit Aschenalkalität bezeichnet Vf. die Anzahl Milliaquivalente Säure, die zum Neutralisieren der Asche von 100 g reiner Baumwolle erforderlich sind. Durch Dividieren der Aschenalkalität durch den Aschengehalt erhält man die Alkalität des Gramms Asche. Die Menge Mineralstoffe in nord- u. südamerikan., ägypt. u. Sea-Islandbaumwolle liegt zwischen 1 u. 1,3%, höhere Zahlen finden sich zuweilen bei amerikan. Saaten, die in anderen Ländern gezogen sind u. bei ind. Baumwolle. Die Alkalität im Gramm Asche ist für die verschiedenen Sorten Baumwolle konstant, sie liegt bei nord- u. südamerikan. Baumwolle im allgemeinen niedriger als bei ind., ägypt. u. Sea-Island-Baumwollen u. außerhalb Amerikas gezogenen. (Journ. Textile Inst. 17. T 46 bis 52.) SÜVERN.

**S. G. Barker und A. T. King**, *Ein Vergleich von Messungen des Durchmessers von Wolfasern mittels der Mikrowage und des Projektionsmikroskops mit Anwendungen auf die Bestimmung der Dichte und Markzusammensetzung*. Die beiden Methoden geben für markfreie Wollen gut übereinstimmende Zahlen u. die gravimetr. Methode ist ein zweckmäßiges Mittel zur Best. des Faserdurchmessers. Bei markhaltigen Fasern ist der berechnete Durchmesser geringer als der beobachtete, die Differenz wächst mit dem Markgehalt. Angaben über Querschnittsberechnungen. (Journ. Textile Inst. 17. T 68—74.) SÜVERN.

**E. Schülke**, *Bestimmung statt Schätzung des Rendements bei Schweißwolle*. Vorschläge für rasch durchführbare Bestst. des Gehalts an absolut trockner u. reiner Wolle, die genauer sind als die meist angewendete einfache Handwäsche. (Melliands Textilber. 7. 121.) SÜVERN.

**Rudolf Lorenz**, *Über Methoden zur Bestimmung der Korngröße von Füllstoffen*. (Forts. u. Schluß von S. 1739.) Die opt. Meßmethoden, mkr. Ausmessung u. ultramkr. Auszählung werden nur als halbquantitativ angesehen. Siebmethoden kommen gerade für Papierfüllstoffe weniger in Betracht, weil geeignete Siebgrößen fehlen. Schlammverff. sind ebenfalls nur für gröberes Material, als es in den Papierfüllstoffen vorliegt, zu empfehlen. Allen Anforderungen gerecht werden die Sedimentierverff., am vorteilhaftesten ist die photograph. Aufnahme u. graph. Wiedergabe nach GESSNER. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 33—36. 74—76. 91—92. Tharandt i. Sa.) SÜVERN.

**Fritz Rühlemann**, *Über die Festigkeitsbestimmung von Zellstoff*. Das Arbeiten mit dem Festigkeitsprüfer „Deforten“ ist beschrieben. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 1—6. Wolfsgrün.) SÜVERN.

**Helmer Roschier**, *Über die Trockengehaltsbestimmung des in der hydraulischen Presse gepreßten Holzschliffes*. Anweisung für zweckentsprechende Probenentnahme. (Zellstoff u. Papier 6. 76—77.) SÜVERN.

**O. S. Rhodes**, *Eine Probe zur Unterscheidung von Viscose- und Kupferseide*. Tiefere Färbungen als mit der von K. GÖTZE (S. 1071) empfohlenen ammoniakal.

Ag-Lsg. erhält man, wenn man  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  versetzt u. nach Verschwinden des zunächst auftretenden Nd.  $\text{NaOH}$ -Lsg. zugibt. Mit dem Reagens gibt auch Nitroside Braunfärbung. (Journ. Textile Inst. 17. T 75—76.) SÜVERN.

**Randal Thomas Mowbray Berkeley** und **Ernest Stenhouse**, Foxcombe, England, *Schützen von Holz, Pelzen, Leder u. dgl. vor pflanzlichen und tierischen Schädlingen*. Die zu schützenden Gegenstände werden mit einer Lsg. von  $\text{CH}_2\text{O}$  in Kerosen oder Terpentin behandelt. (E. P. 221 599 vom 3/7. 1923, ausg. 9/10. 1924.) KÜHL.

**Alfred Boothe Callaghan**, New York, V. St. A., *Überzugsmasse*. Man vermischt Glimmer mit Ton, Casein, Alaun u. Weinstein. (Can. P. 246 616 vom 2/5. 1921, ausg. 3/2. 1925.) FRANZ.

**Clarence D. Shaffer**, Kalamazoo, Michigan, V. St. A., *Wasserdichtmachende Masse*. Man vermischt eine Lsg. von Kolophonium in Gasolin mit einer Lsg. von Paraffin in Gasolin u. Kautschuklsg. (Can. P. 250 249 vom 27/5. 1924, ausg. 2/6. 1925.) FR.

**Grant Hammond**, New Haven, Conn., V. St. A., *Entfernen von Druckerschwärze u. dgl. aus Papier*. Man behandelt das Papier in einem Holländer bei Temp. unter  $110^\circ\text{F}$ . mit  $\text{NaOH}$ , wäscht den so erhaltenen Papierbrei aus u. versetzt ihn bei gewöhnlicher Temp. mit einem geringen Überschuß eines sauren Alkalisulfits, wie  $\text{NaHSO}_3$ , wodurch die M. gleichzeitig gebleicht u. neutralisiert wird. (A. P. 1 572 478 vom 12/3. 1925, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

**Grant Hammond**, New Haven, Conn., V. St. A., *Entfernen von Druckerschwärze aus Altpapier*. Man behandelt das Papier mit einer Lsg., welche eine seifenartige Substanz, vorzugsweise Naphthaseife u. Glucose o. dgl. enthält, u. wäscht die M. hierauf mit W. aus. (A. P. 1 572 479 vom 24/5. 1922, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

**U. S. Cartridge Company**, übert. von: **James H. Carmichael**, Lowell, Massachusetts, V. St. A., *Wasserdichte Papierrohre*. Man überzieht das Papier bis auf einen schmalen Rand mit einem polymerisierbaren Öl, rollt das Papier mit der geölten Seite nach außen zu einem Rohr, trocknet u. erhitzt zur Polymerisation des Öles längere Zeit in einem Ofen. (A. P. 1 571 706 vom 18/2. 1925, ausg. 2/2. 1926.) FRANZ.

**Otto Wild**, Ebersberg, Oberbay., *Herstellung von mehrfarbigen Überzug- o. dgl. Papieren*, dad. gek., daß die für das Druckverf. notwendige positive Platte irgendeines Masters in irgendeiner Farbe gedruckt wird u. die negative Platte mit einer gewissen Registerdifferenz in abweichender Farbe u. gegebenenfalls entsprechender Musterung auf den Grunddruck aufgedruckt wird. — Es entstehen hierbei Drucke von plast. Wirkg. (D. R. P. 422 759 Kl. 15k vom 10/11. 1922, ausg. 9/1. 1926.) FRANZ.

**U. S. Envelope Company**, Springfield, Mass., übert. von: **Charles E. Swett**, West Roxbury, Mass., V. St. A., *Herstellung von transparentem Papier*. Das mit Harzen o. dgl. imprägnierte Papier wird einer wiederholten abwechselnden Erhitzung u. Kühlung unterworfen. (A. P. 1 570 098 vom 18/5. 1922, ausg. 19/1. 1926.) OELKER.

**U. S. Envelope Company**, Springfield, Mass., übert. von: **Charles E. Swett**, West Roxbury, Mass., V. St. A., *Herstellung von Transparentpapier*. Man behandelt Papier mit einer alkoh. Lsg. von Gerbsäure u. Terpentin. (A. P. 1 571 976 vom 11/8. 1924, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

**Gregg A. Russell** und **Hugh C. Russell**, übert. von: **Robert Morgenier**, Oakland, Calif., *Herstellung von Papierstoff aus Reishülsen*. Man kocht die Hülsen in einer  $\text{NaOH}$ -Lsg. von  $10^\circ\text{Bé}$  etwa 2 Std., entfernt dann die Fl. u. bearbeitet die M. in einem Holländer. (A. P. 1 570 389 vom 7/12. 1920, ausg. 19/1. 1926.) OELKER.

**Linn Bradley**, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsburgh, N. Y., *Herstellung von Zellstoff*. Man unterwirft zerkleinertes Holz der Einw. einer  $\text{NaOH}$  u.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  enthaltenden Kochlauge. (A. P. 1 572 840 vom 28/3. 1921, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.



**Heinrich Renck**, Hamburg, Deutschland, *Celluloiddruckplatten*. Die Celluloidplatte wird auf der Oberfläche durch Behandeln mit einem Lösungsm., Eg., erweicht, hierauf mit einer Lsg. von Gelatine, die Eg. enthält, überzogen u. dann die Dichromat-Gelatineschicht aufgebracht. (A. P. 1565815 vom 4/11. 1924, ausg. 15/12. 1925.) FR.

**Leon Lilienfeld**, Wien, Österreich, *Kunstfäden*. Man verwendet einen Cellulosealkyläther, der in W. über 16° unl., in W. unter 16° quellbar ist, in Mischung mit einem Weichmachungsmittel. (Can. P. 249 776 vom 21/6. 1923, ausg. 19/5. 1925.) FR.

**Jean Robert Lavaud**, Belgien, *Schwerverbrennlichmachen von Nitrocellulosefäden*. Man behandelt Nitrocellulosefäden mit einer 10% ig. Essigsäure oder einer 5% ig. Ameisensäurelsg. 30—40 Minuten bei einer Temp. von 30°, nach dem Spülen in einer Schleuder geht man in eine 10% ig. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  bei einer Temp. von 25—30°, nach 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. geht man in eine 5% ig. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und nach dem Spülen in ein viertes Bad aus 10% ig. Lsg. von  $\text{AlCl}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , schließlich geht man durch ein Bad, das aus 8 Teilen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2 $\frac{1}{2}$  Teilen  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{CO}_2$ , 3 Teilen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 1 $\frac{1}{3}$  Teilen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  besteht; nach 30 Minuten wird gespült u. getrocknet. (F. P. 600 852 vom 17/7. 1925, ausg. 17/2. 1926. Belg. Prior. 23/4. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Company**, übert. von: **John I. Crabtree**, Rochester, New York, *Konservierungsmittel für Filme*. Um die Biogsamkeit der Filme zu erhalten, behandelt man sie mit einer Lsg. von Glycerin u. Glykol in W. (A. P. 1 568 658 vom 3/3. 1925, ausg. 5/1. 1926.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Harry J. Hoffman**, Stamford, Connecticut, V. St. A., *Elektrisch nicht erregbare Filme*. Man überzieht den nicht vollkommen trocknen Film mit der Lsg. von Elektrolyten, die die Leitfähigkeit des Filmes erhöhen, in einem Lösungsm., das auch Lösungsm. für die zur Herst. des Filmes dienenden Celluloseester ist, man verwendet z. B. eine Lsg. von  $\text{NH}_4$ -Nitrat, -Acetat, -Jodid, -Sulfocyanat, KJ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  usw. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton. (A. P. 1 570 062 vom 12/10. 1921, ausg. 19/1. 1926.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Earle C. Pitman**, Parlin, New Jersey, V. St. A., *Elektrisch nicht erregbare Filme*. Der Cellulosenitratfilm, der aus einem Cellulosenitrat mit mehr als 11,5% N hergestellt ist, wird auf der Rückseite mit einem Film aus einem Cellulosenitrat mit geringerem N<sub>2</sub>-Gehalt, Glycerin, Natriumacetat, Saponin überzogen. (A. P. 1 570 076 vom 16/9. 1920, ausg. 19/1. 1926.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Earle C. Pitman**, Parlin, New Jersey, V. St. A., *Elektrisch nicht erregbare Filme*. Der Film, der aus einem Celluloseacetat mit mehr als 55% gebundener Essigsäure besteht, wird auf der Rückseite mit einem Film aus Celluloseacetat mit weniger als 55% gebundener Essigsäure, Glycerin u. Ammoniumacetat überzogen. (A. P. 1 570 077 vom 16/9. 1920, ausg. 19/9. 1926.) FRANZ.

**Leon Lilienfeld**, Wien, Österreich, *Plastische Massen*. Man verwendet eine Mischung von einem Cellulosealkyläther, einem Lösungsm. u. einem Phenolester. (Can. P. 249 773 vom 16/6. 1922, ausg. 19/5. 1925.) FRANZ.

**Earl E. Snook**, Billings, Montana, V. St. A., *Plastische Massen*. Man vermischt Leim, Gelatine mit W., gekochtem Leinöl, „Titanox“, Kreide, Chromgelb u. Salicylsäuremethylester. (A. P. 1 568 098 vom 16/2. 1925, ausg. 5/1. 1926.) FRANZ.

**Jean Paiseau**, Paris, *Fischschuppentinktur*. Die Rohstoffe, Fischschuppen, Schwimmbblasen, Häute usw. werden mit Stoffen behandelt, welche die die Kristalloide umhüllenden organ. Stoffe auf einmal entfernen; man behandelt die Rohstoffe z. B. mit einer wss. neutralen Seifenlsg., erwärmt 1—3 Stdn. auf 35—60°, läßt dann absetzen u. wäscht dann mit dest. W., an Stelle der Seife kann man Saponin, Fermente, Pan-

kreatin, Diastase verwenden. (Oe. P. 97 113 vom 26/8. 1921, ausg. 10/6. 1924. Schwz. P. 98 796 vom 22/8. 1921, ausg. 16/4. 1923.) FRANZ.

**Sydney Rauschenberg**, San Diego, California, V. St. A., *Mittel zum Verzieren von Oberflächen*. Man erhitzt Muscheln, insbesondere Perlmuttermuschel, in einem Ofen, bis die einzelnen Schichten abblättern, die glänzenden Teile werden ausgesucht u. durch Behandeln mit W., dem etwas Alkali zugesetzt sein kann, gereinigt; das erhaltene Prod. kann mit einem Lack vermischet zur Erzeugung von Überzügen usw. verwendet werden. (A. P. 1 570 183 vom 17/5. 1924, ausg. 19/1. 1926.) FRANZ.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**W. Steuer**, *Die Untersuchung von Grubenwetterern*. Zur Unters. von Grubenwetterern auf CH<sub>4</sub> kann die vom Vf. früher (vgl. S. 800) vorgeschlagene Methode zur Best. von CH<sub>4</sub> in Leuchtgas verwendet werden. (Glückauf 62. 22—24. Breslau, Techn. Hochschule.) BIELENBERG.

**Hermann Becker**, *Die Bewertung von heißen und kalten Braunkohlen- und Steinkohlengeneratorgasen auf Grund der Bezugzahl*. Die Bezugzahl ist der Quotient eingeführte Wärmemenge.

$$\frac{\text{Dieser Wert ist für Kaltgas:}}{\text{kg Abgas}} \quad \frac{\text{Heizwert der in den Ofen eingeführten Gase}}{\text{kg Abgas}}$$

für Heißgas wird der Zähler durch vier Faktoren (Heizwert des Gases u. des Teeres, fühlbare Wärme des Gases u. der Feuchtigkeit), der Nenner durch zwei Faktoren (Abgase u. Feuchtigkeit) beeinflusst. Vf. zeigt die Bewertung der Gase unter diesen Gesichtspunkten an verschiedenen prakt. Beispielen. (Braunkohle 24. 793—99. 1925. Köln.) BIEL.

**E. Klapper**, *Verschwehung von Staubkohle*. Die Rohkohle wird gebrochen u. gemahlen, gelangt dann in den Oberteil eines Ofens, von wo sie als Staubwolke gegen einen von unten eingeleiteten Strom eines neutralen Heißgases herabsinkt. Wenn die Kohle auf den Boden des Ofens ankommt, ist sie bereits verkocht; der Vorgang ist kontinuierlich. Der staubförmige Halbkoks soll für Staubfeuerung sehr geeignet sein; die Teerausbeute soll besonders hoch, das Schmelgas sehr heizkräftig sein. (Asphalt-Teerind.-Ztg. 26. 6—7.) BIELENBERG.

**A. Thau**, *Die Verschwehung als Vorstufe zur Verkokung*. Vf. weist zunächst auf die verschiedenartige Verwendung des Wortes Bitumen hin u. bezeichnet im vorliegenden Falle als Bitumen die Bestandteile der Kohle, die bei der Erwärmung erweichen u. die B. eines gebackenen Kokes bewirken. Die Anschauungen von ILLINGWORTH über den Einfluß der Temp. auf dieses Bitumen u. die Bedeutung des Verh. des Bitumens gegenüber höheren Temp. auf die B. des Kokes werden besprochen. Weiter werden die Eingliederung einer Schwelanlage in den Kokereibetrieb u. mehrere Verff. für die mehrstufige therm. Behandlung der Kohle erörtert. Schließlich folgt eine Besprechung des Salerni-Schmelofens. (Glückauf 62. 1—11. Halle a. S.) BIEL.

**Hans Broche und Theo Bahr**, *Über das Ölbitumen und das Festbitumen der Steinkohle. Zugleich Bemerkungen zu der Arbeit von W. A. Bone, A. R. Pearson und R. Quarendon: „Die Extraktion von Steinkohlen mit Benzol unter Druck.“* Vff. schildern zunächst noch einmal ihre bereits früher (Brennstoffchemie 5. 299; C. 1924. II. 2720) beschriebene Arbeitsweise u. stellen die Abweichungen derselben von der von BONE, PEARSON u. QUARENDON (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 105. 608; C. 1924. II. 776) angewandten klar. Der Unterschied besteht wesentlich darin, daß BONE u. seine Mitarbeiter die erhaltenen Bitumina zu Koks pulver u. nicht zu den extrahierten Kohlen gaben. — Vff. machen weitere Mitteilungen über die Zerlegung von Öl- u. Festbitumen sowie über die Extraktion von Steinkohle mit PAe. bei 285°. Ferner wird der Einfluß

der Korngröße der extrahierten Kohle u. der Verkokungsmethode auf die Beschaffenheit des Koks besprochen. (Brennstoffchemie 6. 349—54. 1925. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Institut f. Kohlenforschung.) BIELENBERG.

**Erich Stach**, *Die Untersuchung des Clarains oder Anthraxylons in der Kohle*. Die mkr. Unters. von Dünnschliffen gibt keine sicheren Anhaltspunkte für das Ausgangsmaterial des Clarains. Besser geeignet ist das Veraschungsverf. nach GÜMBEL oder die von TURNER u. RANDALL angewandte Methode (oberflächliche Veraschung eines Kohlenanschliffs u. Unters. desselben u. Mk. im auffallenden Licht). Mit den beiden genannten Verff. hat Vf. zeigen können, daß die oberbayr. Pechkohle eine Humuskohle ist u. daß bei der B. des Clarains die verholzende Substanz eine herrschende Rolle gespielt hat. (Glückauf 61. 1398—1402. 1925. Berlin, Preuß. Geol. Landesanstalt.) BIELENBERG.

**A. R. Powell und J. H. Thompson**, *Die Entschwefelung von Koks durch Wasserdampf*. Verss., Koks durch Behandeln mit W.-Dampf zu entschwefeln, waren von Erfolg gekrönt. Es gelingt zwar nicht, den S vollständig auszutreiben, jedoch lassen sich durch abwechselnde Behandlung mit Dampf unter Druck u. nachfolgendem Vakuum 20—25% des gesamten S entfernen. Vakuum gewechselt mit natürlichem Dampfstrom gibt eine Umsetzung von 15—20% S, ein unterbrochener Dampfstrom eine solche von 10—15%. Die geeignetste Temp. liegt bei 750°, die Dauer des Prozesses beträgt 2—4 Std. (Stahl u. Eisen 46. 226—28. Pittsburg [Pa.].) LÜDER.

**André Duparque**, *Über die mikroskopische Struktur der Steinkohlen*. Bei der Unters. der Steinkohlen mit dem Erzmikroskop konnten zweierlei Arten von Stoffen festgestellt werden. Einmal solche vegetabilen Ursprungs (I) (Ligninsubstanz, Algen u. Sporen), dann eine teigige, strukturlose M. (II), welche wahrscheinlich sekundärer Entstehung ist. Bei den *Bogheadkohlen* tritt II stark zurück. Ihr Gasgehalt beträgt etwa 400 cbm pro t. Die *Cannelkohlen* sind gasärmer (300—330 cbm pro t). Sie werden durch Mikrosporen gebildet u. II beträgt manchmal 25% ihrer M. Die *Gayetkohlen* sind mit ihnen verwandt. Bei ihnen treten II mehr hervor, auch sind sie gasärmer. Die *Glanzkohle* scheint aus Ligninsubstanz zu bestehen, welche durch II verkittet ist. Die *Durainkohle* hat eine ähnliche Zus. wie die Cannelkohle. Die gewöhnliche Steinkohle gibt etwa 230—255 cbm Gas pro t. Bemerkenswert ist die Proportionalität des Gasgehalts mit der M. der Substanz I. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ist nach der Ansicht des Vfs. wachsartigen oder ölartigen Stoffen, deren Zus. der aliph. Körper ähnlich ist, zuzuschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 475—77.) ENSZLIN.

**K. Deimler**, *Zahlenmäßige Bestimmung der verschiedenen Größen bei der Auftrocknung, unter besonderer Berücksichtigung der Braunkohle*. Fortsetzung u. Schluß (vgl. S. 2269.) (Braunkohle 24. 876—83. Halle a. S.) BIELENBERG.

**H. I. Waterman und A. F. H. Blaauw**, *Weitere Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte, die bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Paraffin unter hohem Druck bei 450° erhalten werden. Beitrag zur Kenntnis der Hydrierung nach Bergius*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 259; C. 1925. II. 2301.) Vff. erhitzten Rangoon-paraffin (84,6% C, 14,8% H) im Autoklaven unter H<sub>2</sub> 90 Min. auf 450°, wobei der Druck bis auf 290 at stieg, u. erhielten aus 400 g durchschnittlich 360 g fl. Prod. von D.<sup>19</sup> 0,722—0,733, die durch Dest. bis 150° in eine Fraktion I (ca. 40%) u. in eine höher sd. Fraktion II getrennt wurden. II bestand aus nicht oder nur wenig zersetztem Paraffin u. erstarrte bei 12°. Durch sorgfältigste Fraktionierung konnten in I große Mengen aufeinanderfolgende Glieder aliph. KW-stoffe (Pentan bis Nonan), vermischt mit ca. 10% Olefinen nachgewiesen werden. Bzl. war nicht, Toluol nur in ganz geringer Menge nachweisbar. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 284—95. Delft, Techn. Hochschule.) BRAUNS.

**E. O. Rasser**, *Holzkonservierung*. Verschiedene für Holzkonservierung vorgeschlagene Mittel werden besprochen. (Kunststoffe 16. 26—28.) SÜVERN.

**R. Kattwinkel**, *Über die Untersuchung und Bewertung von Koks kohlen*. Die Methoden der Unters. von Koks kohlen — Tiegelprobe, Dest. u. Backfähigkeit — sowie von Koks — D., Porosität u. Zerreiblichkeit — werden erläutert. Abänderung der Methode zur Best. der Backfähigkeit nach MEURICE u. App. dazu. Ergebnisse der Unters. einer Anzahl westfäl. Normal-Koks kohlen u. Koks e, Ableitung einer Kennziffer für Koks kohlen daraus. Die zur Klassifizierung der Kohlen gut geeigneten Prüfmethode n geben für die Koks bildung im Betriebs ofen keine ausreichende Erklärung. Ebenso versagt die aus dem Verh. bei der Tiegelverkoks ung hergeleitete Bitumentheorie von FISCHER teilweise, weil die Bedingungen des prakt. Verkoks ungsprozesses im Tiegel nicht reproduzierbar sind. Beim Entstehen von stückfestem u. geschmolzenem Koks aus Sand- u. Sinterkohle entgegen der Theorie FISCHERS müssen experimentell schwer nachweisbare Kräfte einwirken, vielleicht beeinflussen — in Annäherung an die Anschauungen von SIMMERSBACH — isomere Veränderungen des C-Moleküls während der Gärungszeit stark die Koks eigenschaften. (Gas- u. Wasserfach 69. 145—50. Gelsenkirchen.) WOLFFRAM.

**F. Moll**, *Untersuchung auf Imprägnierung von Holz mit Metallsalzen durch Röntgenstrahlen*. Entgegnung an SCHANTZ (S. 1079). SCHANTZ hat offenbar irrtümlicherweise die abweichende Farbtonstärke des Splintholzes für den Einfluß des HgCl<sub>2</sub> angesehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 335—36. Berlin.) JUNG.

**J. H. Steinkamp**, *Das registrierende Gascalorimeter von „Fairweather“*. Die „Gasregulation Act. 1920“ verpflichtet die engl. Gaswerke mit einer jährlichen Gasabgabe von mehr als 28000 cbm zur Aufstellung eines registrierenden Calorimeters zwecks Nachweis, daß der vorgeschriebene Heizwert nie länger als 2 Stdn. um mehr als 5% unterschritten wird, da sonst in jedem Falle eine Buße von 5 £ verwirkt ist. Das infolgedessen offiziell eingeführte registrierende Calorimeter von „Fairweather“ wird ausführlich beschrieben. (Het Gas 46. 115—17.) WOLFFRAM.

**Charles J. Hoover**, New York, *Feueranzünder*. Er besteht aus etwa 8% Steinkohle, 60% Sägemehl, 2% Lycopodium u. 30% Rohterpentin. (A. P. 1 570 585 vom 18/3. 1925, ausg. 19/1. 1926.) FRANZ.

**Walther & Cie. A.-G.**, Köln-Delbrück, **Wilhelm Otte**, Essen, und **Max Birkner**, Bergisch-Gladbach, *Zweistufige Verbrennungsverfahren, insbesondere für minderwertige, wasserreiche, holzige und bituminöse Brennstoffe*, wobei in der ersten Verbrennungsstufe der Rohbrennstoff ganz oder teilweise entgast oder auch teilweise vergast und der so behandelte Brennstoff zur Vorbereitung für die zweite Verbrennungsstufe gemahlen wird, dad. gek., daß die Entgasung oder auch teilweise Vergasung des Brennstoffs unter sofortiger Nutzbarmachung der frei werdenden Wärme erfolgt und sich die Kohlenstaubverbrennung unmittelbar an den Mahlvorgang und damit an die erste Verbrennungsstufe anschließt, um so das Gesamtverfahren in kontinuierlichem Betriebe durchzuführen. (Schwz. P. 113 125 vom 13/5. 1924, ausg. 2/1. 1926.) OELKER.

**Louis Chavanne**, Frankreich, *Vergasung fester Brennstoffe*. Man führt die Brennstoffe in briquetierter Form an einer u. die feinen Anteile an einer anderen Stelle in den Ofen ein u. gewinnt die Gase aus verschiedenen Regionen. (F. P. 597 096 vom 29/7. 1924, ausg. 12/11. 1925.) KAUSCH.

**Koppers Co.**, V. St. A., *Vergasung von Kohle mit Zuführung von Wasserdampf*, wobei die Vergasung der Kohlenmasse im unteren Teile des Generators, wo der Dampf eingeführt wird, vollendet wird. (F. P. 597 415 vom 9/8. 1924, ausg. 20/11. 1925.) KAUSCH.

**Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels** (Erfinder: **George Baume** und **Arnold Justin Rothen**), Frankreich, *Wässerige Emulsionen von Teer*,

*Bitumen oder Ölen.* Man setzt zu dem Emulsionswasser Saponit, Kali-, Natron- oder Ammoniakseifen. (F. P. 597 925 vom 14/8. 1924, ausg. 2/12. 1925.) KAUSCH.

**Charles Ab-der-Halden**, Frankreich, *Kontinuierliche Destillation von Teeren u. dgl.* Man führt zweckmäßig erhitzten Roh-Teer in den Rückstand von der Dest. ein, den man auf geeignete Temp. erhitzt u. lebhaft durch Wasserdampf oder Gas umrührt, worauf das Prod. unten in eine Rektifikationskolonne eingebracht wird, in der die Verdichtung der Dämpfe u. die Zurückführung des Kondensats durch Einführung von kaltem W. an einer oder verschiedenen Stellen der Kolonne bewirkt wird. Ferner wird eine chem. Umsetzung des Kondensats durch direkte Einführung des Reagens in die Kolonne herbeigeführt. (F. P. 598 531 vom 13/9. 1924, ausg. 18/12. 1925.) KA.

**Alphonse Mailhe**, Frankreich, *Entparaffinierung von primärem Teer.* Man behandelt den Teer mit CH<sub>3</sub>OH in der Kälte oder bei 40—60°, um im ersten Fall die nicht gelösten Paraffine durch Filtration usw. abzuschneiden, im zweiten Fall läßt man die gesamte Lsg. des Teers abkühlen, bis sich die Paraffine vollständig abgeschieden haben. Der CH<sub>3</sub>OH wird durch Dest. der von den Paraffinen abgetrennten alkohol. Lsg. zurückgewonnen. (F. P. 597 919 vom 13/8. 1924, ausg. 2/12. 1925.) KAUSCH.

**Koppers Co.**, V. St. A., *Entfernung von Naphthalin u. dgl. aus Verbrennungsgasen.* Man benutzt ein Lösungsm. für das Naphthalin u. dgl., indem man es dem Gase in einem Turm entgegenrieseln läßt u. läßt es zirkulieren. Gleichzeitig führt man dem Turm frisches Lösungsm. zu. (F. P. 597 430 vom 6/4. 1925, ausg. 20/11. 1925.) KA.

**Augustin Amédée Louis Joseph Damiens**, Sévres, Frankreich, *Abscheiden von Kohlenoxyd aus Industriegasen* mittels einer Cu<sub>2</sub>O-Verb. nach D. R. P. 422621, dad. gek., daß man mit einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von unter 66° Bé bei einer Temp., die je nach dem Verdünnungsgrade bis 100° u. noch höher gehen kann, arbeitet, gegebenenfalls unter Anwendung eines erhöhten Druckes, worauf man gegebenenfalls die Cu<sub>2</sub>O-Verb. sowie das CO aus den erhaltenen komplexen Verb. durch Erhitzen in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von unter 66° wiedergewinnt. (D. R. P. 425 418 Kl. 12i vom 26/11. 1924, ausg. 18/2. 1926. F. Prior. 12/4. 1924. Zus. zu D. R. P. 422621; C. 1926. I. 1248.) KAUSCH.

**Thermal Industrial & Chemical (T. I. C.) Research Company Ltd. und Douglas Rider**, London, *Entwässerung und Destillation von Teeren oder Ölen.* Man leitet die Ausgangsstoffe durch ein Rohr, welches in einem Metallbade liegt und hält dabei die Temp. des Bades auf einem Grad, welcher den Kp. des am höchsten sd. Destillates, das gewonnen werden soll, nur um wenige Grade übersteigt, wodurch ein Cracken der Fl. vermieden wird. (E. P. 221 528 vom 10/4. 1923, ausg. 9/10. 1924.) OELKER.

**Wilhelm Hartmann**, Offenbach a. M., und **Adolf Dasbach**, Hermühlheim b. Köln a. Rh., *Verringerung des Feuchtigkeitsgehaltes der rohen (sogen. grünen) Braunkohle*, auf ihrem Wege zu den Trockenapp. durch Zusatz von bereits getrockneter Kohle, dad., gek., daß die von den Trockenapp. kommende getrocknete Kohle gegebenenfalls unter Absaugung des sich bildenden feinen Staubes derart gesiebt wird, daß die kleineren, im Ganzen auf den richtigen Feuchtigkeitsgehalt getrockneten Stückgrößen abgeschieden und unmittelbar zu den Brikktpressen abgeleitet werden und nur die größeren, mit einer stark übertrockneten Kruste versehenen Stücke nach Bedarf der grünen Kohle wieder zugesetzt und auf ihrem Wege zu den Trockenapp. mit derselben innig gemischt werden. (D. R. P. 424 791 Kl. 10b vom 26/4. 1924, ausg. 28/1. 1926.) OELKER.

**Georges Meunier** und **Charles de Brisson de Laroche**, Frankreich, *Zerlegung von Torf.* Man behandelt kolloidalen Torf mit einer Fl. (Alkalilauge), um die Fasern u. die anderen feinen Bestandteile zu trennen. Letztere werden hydrolysiert, um die Humusstoffe zu isolieren. (F. P. 597 387 vom 24/4. 1925, ausg. 19/11. 1925.) KA.

**Herman de Meyer**, Brüssel, *Verarbeitung von Torf, Braunkohlen und ähnlichen Stoffen.* Die Rohmasse wird, ohne einem wesentlichen Druck ausgesetzt zu werden,

allmählich so fein zerschnitten, daß prakt. alle Fasern offengelegt werden u. die M. die Zus. eines dünnen Breies erhält, welcher durch eine Strangpresse geführt u. in Stücke zerteilt wird, die an der Luft getrocknet werden. (Schw. P. 113 122 vom 13/3. 1925, ausg. 2/1. 1926.) OELKER.

**Cosden & Co.**, Tulsa, Oklahoma, übert. von: **Frederick B. Koontz**, Tulsa, *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Man führt einen Strom der KW-stoffe durch eine auf der Cracktemp. erhaltene Zone, dann in eine Trennkammer, wo sich die kohligen Rückstände absetzen. Diese letztere Kammer wird auf einer unter der Cracktemp. aber immerhin höheren Temp. gehalten. Die kohligen Rückstände werden beständig abgeführt. Die Gase werden mit solcher Geschwindigkeit, daß sie noch in ihnen enthaltenen Kohlenstoff absetzen können, gekühlt u. die hochsd. Fraktionen daraus verdichtet. (A. P. 1 567 062 vom 8/5. 1924, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

**David C. Collier**, Santa Fe, Neu-Mexico, *Gewinnung von Öl aus ölhaltigen Sanden u. dgl.* Man vermischt den Sand mit W. u. fein verteiltem kohlenstoffhaltigem Material u. rührt die M. gut durch. Hierbei bildet sich ein auf dem W. schwimmendes Agglomerat von Kohle u. Öl, während sich der Sand am Boden des Mischgefäßes absetzt. Das Öl kann von der Kohle durch Dest. getrennt, oder mit dieser zusammen als Brennstoff benutzt werden. (A. P. 1 570 205 vom 8/4. 1921, ausg. 19/1. 1926.) OELKER.

**William F. Downs** †, Chatham, N. J. (**Mary Gardner Downs**), *Behandlung von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen* zwecks Steigerung der Güte (des Gasolins), darin bestehend, daß die Kondensation der Dämpfe der KW-stoffe in Ggw. poröser wasserfreier Metallchloride (AlCl<sub>3</sub>) erfolgt, von denen die kondensierten Verb. beständig abgezogen werden. (A. P. 1 568 812 vom 6/5. 1922, ausg. 5/1. 1926.) KAUSCH.

**William F. Downs** †, Chatham, N. J. (**Mary Gardner Downs**), *Reinigen flüssiger Kohlenwasserstoffe* mittels eines ein unter dem Kp. des KW-stoffs erhitztes Metallchlorid (AlCl<sub>3</sub>) enthaltenden Filters. (A. P. 1 568 813 vom 6/5. 1922, ausg. 5/1. 1926.) KAUSCH.

**Charles Russell Burke**, Tusla, V. St. A., *Raffinieren und Spalten von schweren Kohlenwasserstoffölen*. (D. R. P. 424 250 Kl. 23b vom 27/8. 1921, ausg. 22/1. 1926. — C. 1923. II. 877.) OELKER.

**Standard Development Co.**, Delaware, übert. von: **Edgar M. Clark**, New York, *Destillation von Petroleumölen*. Man verwendet die Hitze eines durch Feuer geheizten Kessels zur weiteren Dest. von Destillationsrückständen. (A. P. 1 566 828 vom 24/4. 1924, ausg. 22/12. 1925.) KAUSCH.

**Alfred R. Earl** und **Thomas W. Reeves**, Toledo, Ohio, *Serientrennung von Rohpetroleum*. Das Petroleum wird dabei mit gesättigtem u. überhitztem Dampf direkt oder indirekt erhitzt u. die Temp. nicht so hoch gewählt, sondern das Öl unter Minderdruck verdampft. (A. P. 1 567 429 vom 25/8. 1923, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

**Daniel L. Newton**, Fullerton, Californ., *Destillieren von Kohlenwasserstoffen*. Man erhitzt das die KW-stoffe enthaltende Absorptionsmittel, indem man es vorerwärmt unter Druck in eine h. Destillationszone einstäubt, führt es alsdann durch eine Reihe erhitzter Kammern in einer Richtung, mischt mit den Destillationsgasen Dampf u. führt das Gemisch unter Druck in entgegengesetzter Richtung durch die erhitzten Kammern. (A. P. 1 567 457 vom 19/7. 1924, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

**Daniel L. Newton**, Fullerton, Californien, *Destillation von Kohlenwasserstoffen*. Der hierbei verwendete App. besteht aus einem zylindr. Behälter mit einer oberen Destillationskammer u. einer unteren Dampfzuführungskammer, sowie mehreren zwischen beiden genannten Kammern angeordneten Destillationsräumen, deren jeder einen Boden mit Öffnungen und Rohren mit seitlichen Öffnungen darüber besitzt. (A. P. 1 567 458 vom 19/7. 1924, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

**Barber Asphalt Co.**, Philadelphia, übert. von: **Charles N. Forrest**, Rahway und **Harold P. Hayden**, Perth Amboy, N. J., *Behandlung von Kohlenwasserstoffen*. Man

läßt durch die Reaktionszone des Crackapp. Stücke von inertem widerstandsfähigem Material hindurchgehen u. unterwirft dieses nahe seinem Austritt einem begrenzten Gegenstrom des Verbrennungsmaterials. (A. P. 1 568 018 vom 15/6. 1920, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

**Universal Oil Products Company**, Chicago, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffinieren von Kohlenwasserstoffölen*. Man unterwirft die Öle nacheinander der Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Bleiglätte enthaltender NaOH u. behandelt sie hierauf mit SO<sub>2</sub>. (A. P. 1 568 904 vom 27/4. 1923, ausg. 5/1. 1926.) OELKER.

**Universal Oil Products Company**, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffinieren von Ölen, insbesondere gecrackten Kohlenwasserstoffölen*. Man unterwirft die Öle der Einw. eines in W. gel. Alkalimetallplumbits, trennt dann die Lsg. von dem Öl, behandelt letzteres mit einem Metallsulfid u. scheidet den entstandenen Nd. ab. (A. PP. 1 569 870 vom 28/8. 1922 und 1 569 872 vom 31/8. 1922, ausg. 19/1. 1926.) OELKER.

**Universal Oil Products Company**, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffinieren von Kohlenwasserstoffölen*. Man behandelt die Öle mit einer wss. Lsg. von Natriumplumbit, trennt diese dann von dem Öl, unterwirft letzteres der Einw. von einer Metallsulfidlg., trennt die dadurch ausgeschiedenen Prodd. von dem Öl und führt darauf in dieses ein Ausflockungsmittel ein, um die übrigen Verunreinigungen abzuscheiden. (A. P. 1 569 871 vom 31/8. 1922, ausg. 19/1. 1926.) OE.

**George W. Acheson**, Caldwell, *Raffinieren von Kohlenwasserstoffölen*. Man vermischt die Öle mit aus einer kolloidalen Suspension ausgeflocktem, getrocknetem u. calciniertem Ton, säuert die Mischung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, gibt nochmals eine kleine Menge jenes Tones hinzu u. läßt nach gutem Durchrühren der M. absitzen. Es werden fast neutrale Öle erhalten, deren S-Gehalt wesentlich verringert ist. (A. P. 1 570 193 vom 14/8. 1924, ausg. 19/1. 1926.) OELKER.

**Henri Léon Carroll**, Frankreich, *Kontinuierliche Raffination von Petroleum o. dgl.* Rohes oder eines Teiles seiner leichten Bestandteile beraubtes Naphtha wird in ein Gefäß gebracht, in dem es schnell umläuft u. auf eine dem Kp. benachbarte Temp. der schwersten Fraktion, die man gewinnen will, erhitzt wird. Das h. Öl wird unten in eine Reaktionskolonne eingeführt, in der die Dämpfe der zu gewinnenden Fraktionen sich trennen von der schwereren Fl., um fraktioniert verdichtet zu werden. (F. P. 598 295 vom 2/9. 1924, ausg. 12/12. 1925.) KAUSCH.

**Morduch Berko Trepel**, Frankreich, *Aufarbeitung von Schwefelsäureschlammern der Kohlenwasserstoffreinigung* durch Erhitzen unter Zufügung von Kohle, inerten Stoffen u. Neutralisationsmitteln wie Schwefelalkalien oder Schwefelerdalkalien. (F. P. 29 881 vom 27/5. 1924, ausg. 10/11. 1925. Zus. zu F. P. 591 334; C. 1925. II. 1912.) KAUSCH.

**Herman Reinhold** und **Hugo Reinhold**, Omaha, Nebraska, V. St. A., *Mittel zum Bleichen, Spalten und Entschwefeln von Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffölen*, welches aus einer kolloidalen Tonerde vom Bentonittyp besteht u. dadurch erhalten wird, daß man ein natürliches uncalciniertes Aluminiumsilicat mit HCl-Gas behandelt. (A. P. 1 570 005 vom 21/1. 1924, ausg. 19/1. 1926.) OELKER.

**Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Haag, Holland, übert. von: **H. Jan Mackenzie** und **Alexander Wilhelmus Steenberg**, Tjepoc, Java, *Gasolin aus Gasolin enthaltenden, natürlichen Gasen*. Man komprimiert die Gase, kühlt sie unter dem Kompressionsdruck auf gewöhnliche Temp., scheidet das Gasolin-Gas ab, mischt es mit Mischgasolin, kühlt das Gemisch in komprimiertem Zustande ab, hebt den Druck auf, trennt das Gas von der erhaltenen Fl., bringt dieses Gemisch auf gewöhnliche Temp. u. scheidet, sobald der Druck den atmosphärischen erreicht hat, das Gas von der Fl. (A. P. 1 569 433 vom 26/9. 1923, ausg. 12/1. 1926.) KAUSCH.

**Frank Tinker**, Sutton Coldfield, Engl., *Vorrichtung zur Herstellung von Gasolin*. Sie setzt sich zusammen aus einer Fraktionskolonne, einem Kondensator, einer Einrichtung zur Überführung der Dämpfe aus der Kolonne zum Kondensator, einem Sammelbehälter für das aus dem Kondensator kommende Fl.-Gasgemisch, einem Wäscher, dem das Gasgemisch aus dem Sammelbehälter zugeführt wird, einem Kühler für das in der Kolonne gewonnene Kondensat, einer Pumpe zur Überführung dieses Kondensats zum Wäscher u. einer zweiten Pumpe zur Rückführung der Fl. zur Kolonne. (A. P. 1 572 626 vom 7/6. 1923, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

**Joseph H. Adams**, Brooklyn, N. J., *Überführung mehr oder weniger raffinierter Mineralöle in flüchtigere Produkte wie Gasolin* durch Erhitzen mittels eines eingebrachten elektr. Widerstandes unter Überdruck. (A. P. 1 568 016 vom 5/12. 1917, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

**Asbury B. Hutton**, Indian Head, Pa., *Schmiermittel*, welches aus Vaseline, Bleiweiß, Graphit, S, Leinöl u. Talg zusammengesetzt ist. (A. P. 1 568 606 vom 18/4. 1922, ausg. 5/1. 1926.) OELKER.

**John C. Black**, Destrehan, Louisiana, und **James W. Weir**, Fillmore, Calif., *Herstellung von Schmierölen*. Man behandelt KW-stofföle mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entfernt den hierbei entstehenden Schlamm, vermischt das Öl mit Neutralisations- u. Bleichmitteln, erhitzt die Mischung auf 180° F., filtriert u. kühlt das Filtrat ab. (A. P. 1 572 465 vom 19/10. 1922, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

**Robert Frederick Brown**, Great Clacton, England, *Bekämpfung von Schwamm-schäden*. Das zu schützende Holz wird mittels einer Bürste mit einer Mischung von frisch gebrannter, fein gemahlener Holzkohle u. W. behandelt. (E. P. 224 043 vom 15/9. 1923, ausg. 27/11. 1924.) KÜHLING.

**Albert Charles Holzapfel**, New York, *Holzerhaltungsmittel*. Salze der hochmolekularen organ. Säuren, besonders der Ölsäure mit Hg, Cu oder Zn werden in KW-stoffen oder in Leinöl gel. u. eine Lsg. von Kautschuk in Cumaronharz o. dgl. zugefügt. (E. P. 231 029 vom 6/5. 1924, ausg. 16/4. 1925.) KÜHLING.

**Hendrik Douwe Pieter Huizer**, Amsterdam, *Holzerhaltung*. Das Holz wird gleichzeitig der Einw. von 200—300° u. einem Druck von 10—100 at. oder mehr ausgesetzt. (E. P. 233 778 vom 14/2. 1924, ausg. 11/6. 1925.) KÜHLING.

**William André Audibert**, Frankreich, *Behandlung von Holz*. Das Holz wird im geschlossenen Gefäß entlüftet, dann wird es der Einw. von Säuren oder sauren Salzen unter Druck ausgesetzt u. schließlich mit reinem W. ausgewaschen. Die Behandlung bezweckt die Zerstörung der lignosen Bestandteile u. der Fäulniserreger u. die Gewinnung von Harzen, Aceton, Essigsäure, A. usw. (F. P. 586 856 vom 4/10. 1924, ausg. 4/4. 1925.) KÜHLING.

**Soc. Française des Glycérines**, Frankreich, *Füllen der Poren von Hölzern*. Die Poren werden nach Entlüften, durch Druck oder in sonstiger, an sich bekannter Weise mit Formaldehyd- oder Dichromatgelatine oder (nacheinander) mit Lsgg. gefüllt, welche, wie die von BaS u. ZnSO<sub>4</sub>, unter B. eines Nd. reagieren. (F. P. 589 829 vom 28/11. 1924, ausg. 5/6. 1925.) KÜHLING.

**Léon Praillet** und **Suzanne Praillet**, Belgien, *Mittel zum Imprägnieren von Holz*, bestehend aus einer Mischung von Kreosot, Bitumen u. Mineralöl. (F. P. 597 330 vom 26/3. 1925, ausg. 18/11. 1925.) KÜHLING.

**Rudolf Ditmar**, Graz, *Imprägnieren von Holz*. Kautschukmilch (Latex) wird mit 0,1—10% Glycerin innig gemischt u. das ausgetrocknete Holz in diese Mischung eingelegt. Das so behandelte Holz bildet eine schwingende elast., wasserfeste M. Das Verf. ist besonders für das Imprägnieren von Geigen-, Orgel-, Klavier- u. dgl. -holz geeignet. (Oe. P. 100 729 vom 27/11. 1923, ausg. 10/8. 1925.) KÜHLING.

**Ralph H. Mc Kee**, New York, *Motortreibmittel*, welches aus einer homogenen



Mischung von einer gasolinähnlichen Fraktion aus Schieferöl, A. u. Äthylen u. Bzl. besteht. (A. P. 1 570 161 vom 19/11. 1923, ausg. 19/1. 1926.) OELKER.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

—, *Giftige Sprengstoffgase bei den Sprengmitteln der österreichischen Monopolverwaltung.* Abdruck von 2 Gutachten in einer Straf- u. Zivilprozessesache gegen die österreich. Monopolverwaltung für Pulver u. Sprengstoffe über ein von dieser geliefertes *Gelatinedynamit*, mit dem beim Sprengen Vergiftungen, zum Teil mit tödlichem Ausgang, vorgekommen waren. Das Hauptgutachten von BAMBERGER u. BÖCK (Techn. Hochsch. Wien) führt die Vergiftungen auf unvollständige Detonation infolge Wasseraufnahme des hygroskop. Sprengstoffs zurück. (Montan. Rundsch. 17. 737—44. 1925.) KAST.

B. Neuhoff, *Verändert der Einschluss die Wirkung des Knallquecksilbers?* Verss. im kleinen Trauzschen Bleizylinder mit Sprengkapseln aus verschiedenem Werkstoff, Eisen, Messing, Cu, Zn, Al u. ohne Hülle, wobei die Aufbauchung in der angegebenen Reihenfolge steigt. Der Unterschied in der Wrkg. beruht darauf, daß zur Zerstörung der Hülle eine verschieden große Kraft nötig ist. Bestätigt wird dies durch die in derselben Reihenfolge steigenden, für die Detonation von 0,5 g Tetryl nötigen „Grenzladungen“. Diese wechseln auch, wie weitere Verss. zeigen, mit dem Widerstand, den die Schutzhülse je nach ihrer Größe u. Lochöffnung bildet. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 186—87. 1925.) KAST.

Ernst Pungs, Troisdorf b. Köln, *Entfernung der Nitriersäuren aus Nitrocellulose.* Zwecks Entfernung der bei der Herst. von Nitrocellulose dem Nitriergut nach dem Abschleudern noch anhaftenden Nitriersäuren füllt man das Nitriergut in einen Zylinder, überschichtet es mit W. u. saugt dieses mit Hilfe eines Vakuums durch das Nitriergut in ein Sammelgefäß ab. — Es wird eine schnelle u. vollständige Entsäuerung der Nitrocellulose erzielt. (D. R. P. 424 941 Kl. 78c vom 19/4. 1923, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

Norddeutsche Torf-Kokerei A.-G., Stade, *Herstellung von Sprengstoffen.* Zur Herst. von Schwarzpulver u. anderen Sprengstoffen wird Torfmehl benutzt, das gewonnen wird, indem der nach dem üblichen Verf. gewonnene Torfmüll plötzlich Temp. über 100° ausgesetzt, scharf getrocknet u. dann durch Raspeln auf Mehlfineheit zerkleinert wird. — Die Wrkg. der Sprengstoffe wird verbessert. (D. R. P. 424 379 Kl. 78c vom 16/10. 1924, ausg. 20/1. 1926.) OELKER.

Les Petits Fils de François de Wendel & Cie., Hayange, Moselle, Frankreich, übert. von: Guillaume Weber, Hayange, *Sprengladungen mittels flüssiger Luft.* Man führt in die Bohrlöcher zuerst dichte Behälter ein u. belad diese dann mit den mit fl. O<sub>2</sub> oder fl. Luft-getränkten Stoffen. (A. P. 1 565 766 vom 11/10. 1923, ausg. 15/12. 1925.) KAUSCH.

William M. Dehn, Seattle, Washington, *Herstellung von Mischungen von Natrium- und Ammoniumnitrat für Sprengstoffzwecke.* Mischungen der beiden Salze werden erhitzt, bis sie teilweise geschmolzen sind, dann schnell abgekühlt u. pulverisiert. (A. P. 1 568 324 vom 13/10. 1924, ausg. 5/1. 1926.) OELKER.

Tenney L. Davis, Somerville, Mass., V. St. A., *Sprengstoff, welcher als wesentlichen Bestandteil Hexanitrodiphenylharnstoff enthält.* Der Sprengstoff soll zur Herst. von Zündsätzen für Sprengkapseln, Zündhütchen usw. dienen. (A. P. 1 568 502 vom 8/3. 1924, ausg. 5/1. 1926.) OELKER.

E. von Herz, Charlottenburg, *Sprengstoffe.* Die Salze der Isonitramine oder Nitrosohydroxylamine werden als Initialzündsätze verwendet. Die Salze werden erhalten durch Behandlung geeigneter Ketone oder Nitroparaffine in alkoh. Lsg.

mit N<sub>2</sub>O in Ggw. von Natriumäthylat. (E. P. 241892 vom 15/10. 1925, Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 23/10. 1924.) OELKER.

**George Woywode**, Deutschland, *Sprengpatrone*. In der Hülse ist ein weicher Metalldraht befestigt, dessen Länge so gewählt werden kann, daß er um die Zündschnur gewickelt werden kann. (F. P. 597 519 vom 1/5. 1925, ausg. 23/11. 1925.) KAUSCH.

**Sprengstoffwerke Dr. R. Nahnsen & Co. A.-G.**, Hamburg, und **Gottfried Pyl**, Greifswald, *Herstellung von Initialzündmitteln*, insbesondere Zündsätzen, Sprengkapseln u. Detonatoren, gek. durch die Verwendung von *Acetonsuperoxyd* als Hauptladung, Aufsatzladung oder Beimengung. — Die neuen Zündmittel sind geeignet, Knallquecksilber zu ersetzen. (D. R. P. 423176 Kl. 78e vom 8/3. 1925, ausg. 21/12. 1925.) OELKER.

## XXIV. Photographie.

**A. Seyewetz**, *Die Bedeutung der Farbstoffe bei der Entwicklung der Photographie*. (Vgl. S. 1352.) Zusammenfassender Bericht über die Anwendung von Farbstoffen zur Sensibilisation, Desensibilisation, Herstellung von orthochromat. u. lichthofreien Platten, Färbung von Diapositiven u. Filmen. Für verschiedene Bäder werden Rezepte gegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1197—1223. 1925.) KELL.

**Walter Clark**, *Die verschleiernde Wirkung von Wasserstoffperoxyd*. Eine zusammenfassende Literaturübersicht über diesen Gegenstand haben SHEPPARD u. WIGHTMAN (Journ. Franklin Inst. 195. 337; C. 1923. IV. 555) u. Vf. (Brit. Journ. Phot. 70. 763 [1923]) gegeben. Vf. studiert die Verhältnisse an Einschichtplatten; diese werden aus AgBr-Gelatineemulsion ohne Zusatz von AgJ gegossen. Die Operationen werden bei vollständiger Dunkelheit ausgeführt. Während des Ganges der Verss. wird auf genau gleiche Nachbehandlung geachtet. Von den mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelten Platten werden Mikrophotogramme von 2500-facher Vergrößerung gemacht, die Körner ausgezählt u. in 10 Größenklassen eingeteilt. Der Prozentsatz der durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beeinflussten Körner steigt mit der Einwirkungsdauer bis zu einem Maximum von ca. 60%, danach sinkt er wieder. Der Vergleich der einzelnen Größenklassen ergibt, daß die größeren Körner im allgemeinen stärker beeinflusst werden. Vf. bestreitet die von SHEPPARD für die Wrkg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aufgestellte Theorie, daß die bei der Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auftretende Chemilumineszenz die Ursache sei. Er weist darauf hin, daß die schleiernde Wrkg. in saurer Lsg. stärker sei als in alkal., während eine Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkal. Lsg. leichter vonstatten geht. Durch Zusatz von Kartoffel-extrakt steigert Vf. die Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; wäre Chemilumineszenz die Ursache der Verschleierung, so müßte dadurch eine Verstärkung des Effektes eintreten, das Gegenteil wird aber beobachtet. Es scheint also eine rein chem. Wrkg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorzuliegen. (Photogr. Journ. 66. 78—84.) KELLERMANN.

**A. P. H. Trivelli** und **S. E. Sheppard**, *Über die sichtbare Zersetzung von Halogensilberkörnern durch Licht*. (Vgl. Journ. Franklin Inst. 200. 51; C. 1925. II. 1919.) Nach den Unters. verschiedener Autoren kann als feststehend angesehen werden, daß die Prodd. der Ag-Halogenidphotolyse Ag u. freies Halogen sind. Eine einwandfreie Bestätigung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes für diesen Vorgang liegt noch nicht vor. Vf. beobachten u. Mk. den Zerfall einzelner Körner; die Krystalle werden aus NH<sub>3</sub>-Lsg. gezüchtet. Die auf dem Krystall anfänglich vorhandenen Flecken vergrößern sich bei Belichtung, außerdem entstehen neue. Die Zers. schreitet in bestimmten Richtungen fort, das entstehende Ag setzt sich längs der Linien des größten Wachstums ab, die Ecken bleiben auffälligerweise frei. — Statist. Messungen werden unternommen zur Feststellung der Beziehung zwischen sichtbarer Schwärzung u. Korngröße. Mikrophotogramme von 2500-facher Vergrößerung lassen erkennen, daß die Empfindlichkeit eines einzelnen Kornes um so größer ist, je größer sein Durchmesser ist. Durch Auszählen werden die Körner einer Emulsion in verschiedene

Größenklassen eingeteilt, von jeder Größenklasse wird der Prozentsatz der bei bestimmter Belichtungszeit geschwärzten Körner ermittelt. Die Prozentzahlen in Abhängigkeit von der Größe werden in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Oxydationsmittel setzen den Prozentsatz herunter, der Einfluß ist aber kleiner als beim entwickelbaren latenten Bild.

Vff. unternehmen den Vers. einer theoret. Erklärung des Vorgangs. Die Photo-lyse des Krystalls ist autokatalyt. orientiert, die wirksame Energie wird vom Ag-Halogenid absorbiert. Ausgangspunkte sind die Kerne, die durch Oxydationsmittel zerstört werden können. Bei weiter fortgeschrittener Belichtung u. Zers. haben diese Kerne nur noch geringe Bedeutung, die primär ausgeschiedenen Prodd. wirken als opt. Sensibilisatoren. Die Vorstellung von WEIGERT (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 367; C. 1918. I. 259), wonach nur dann eine Umwandlung von Strahlungsenergie in andere Energieformen stattfinden kann, wenn die Elektronenhüllen durch Nachbar-teilchen deformiert sind, findet hier Anwendung. Im Krystall liegen deformierte Elektronenbahnen vor; das primär ausgeschiedene Ag wirkt als deformierendes Nachbarteilchen. (Journ. Physical Chem. 29. 1568—82. 1925.) KELLERMANN.

F. Weigert, *Zur Photochemie photographischer Schichten*. EGGERT u. NODDACK (Ztschr. f. Physik 31. 922; C. 1925. II. 704) haben festgestellt, daß die Absorption der Gelatine in Halogen-Silber-Emulsionen stärker ist als in reiner Gelatine derselben Schichtdicke. Im Gegensatz hierzu findet Vf. bei Anfärbung mit Filtergelb (Höchst) an Halogen-Silber-Emulsionen eine geringere Verstärkung der Lichtabsorption als in reiner Gelatine. Vf. glaubt daher, den Verss. von EGGERT u. NODDACK den Boden entzogen zu haben. (Ztschr. f. Physik 34. 907—17. 1925.) LESZYNSKI.

J. Eggert und W. Noddack, *Zur Photochemie photographischer Schichten. Bemerkungen zu der vorangehenden Arbeit von F. Weigert*. Die Verss. WEIGERTS (vorst. Ref.) bestätigen, daß für diffuse Medien durch besondere Rechnungsweise die Lichtabsorption ermittelt werden muß. Da Gelatine eine 50mal schwächere Absorption zeigt als der von WEIGERT benutzte Farbstoff, ist die Rechnungsweise in den beiden Fällen eine andere. Die Berechtigung der von den Vff. benutzten Rechnungsweise ist experimentell erwiesen durch den Befund an Platten, die dasselbe Dispersionsmittel, aber statt des gefärbten AgBr das ungefärbte AgCl enthielten. (Ztschr. f. Physik 34. 918—20. 1925.) LESZYNSKI.

E. L. Turner und C. D. Hallam, *Der Träger des Bildes beim Licht-Steindruck*. Vff. zeigen, daß das Eiweiß der wesentliche Bestandteil ist. Um vorzeitiger Abnutzung vorzubeugen, muß darauf geachtet werden, daß es vollständig koaguliert ist. Das läßt sich erreichen, wenn man die Platte nach dem Entwickeln etwas erwärmt. (Photogr. Journ. 64. 85—86.) KELLERMANN.

René Rossignon, „*Noxa*“-Apparat zur Photographie von Gegenständen und zur Reproduktion, zur Vergrößerung und Verkleinerung ganzer Urkunden. Beschreibung u. Gebrauchsanweisung. (Bull. soc. encour. industrie nationale 1925. 790—94.) KELL.

F. J. Tritton, *Über die Theorie des Carbroverfahrens*. Vf. studiert eingehend den Einfluß der Zus., der Temp. u. der Einwirkungs-dauer des Bades, dessen wirksame Bestandteile KBr,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , u. HCl sind. Das Verh. der Gelatine wird ausführlich erörtert. (Photogr. Journ. 66. 126—33.) KELLERMANN.

A. Ninck, *Übersensibilisation von Autochrom- und gewöhnlichen Platten*. Nachteile sind die geringe Haltbarkeit, die erschwerte Behandlung beim Entwickeln u. der hohe Preis. Vorteile sind die erhöhte Empfindlichkeit u. damit die Möglichkeit, Momentaufnahmen zu machen, u. die erzielte Verbesserung der Gradation. Für die Behandlung werden eingehende Vorschriften gegeben. (Rev. Française Photographie 7. 49—51.) KEL.

R. Mauge, *Die Empfindlichkeit der photographischen Papiere und der Kontrast*. Vf. untersucht an verschiedenen photograph. Papieren die Abhängigkeit der Gradation vom Entwickler. Er findet, daß für manche die Art des Entwicklers gleichgültig ist,

für andere ergibt sich starke Abhängigkeit. Es wird festgestellt, daß die Empfindlichkeit ein u. derselben Papiermarke bis zu 15% schwankt. (Rev. Française Photographie 7. 17—19. 32—33.) KELLERMANN.

**George R. Harrison**, *Eigenschaften des photographischen Materials im ultravioletten Licht*. Für genaue Intensitätsmessungen in der Spektroskopie erscheint es wünschenswert, eine Methode zu finden, um die Intensitäten der Linien verschiedener Wellenlänge miteinander zu vergleichen. Vf. untersucht die Empfindlichkeit der photograph. Platte für Wellenlängen  $\lambda < 4000 \text{ \AA}$ . Als Lichtquelle dient eine Quarzquecksilberlampe oder ein Cd-Funken zwischen rotierenden Scheiben, einfarbiges Licht wird durch einen Monochromator erzeugt. Alle Platten ergeben eine Abnahme des Kontrastes mit abnehmender Wellenlänge, ein Minimum liegt bei 2800  $\text{\AA}$ , bei 2100  $\text{\AA}$  werden ganz geringe Werte erreicht. Mit abnehmender Wellenlänge ergibt sich eine auffallende Abnahme des Schwellenwertes. Für die kurzen Wellenlängen wird die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes festgestellt. (Journ. Opt. Soc. America 11. 341—56. 1925.) KELLERMANN.

**A. Lumière**, **L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Photographisches Verstärkungsverfahren durch Färben des Silbers*. Die Verstärkung mit Hilfe von Farbstoffen wurde von IVES entdeckt, der das Ag der Platte mit  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_2Cr_2O_7$  u.  $CH_3COOH$  beizte u. dann mit einem Gemisch von Viktoriagrün u. Safranin, das eine neutrale Färbung gab, behandelte. Vf. schlagen eine Beize mit  $Cu(SCN)_2$  u. Färbung mit einem Gemisch von *Methylenblau*, *Rhodamin D* u. *Phosphin M* vor. Die Verstärkung ist sehr regelmäßig u. ist in 15 Min. beendet. Ferner wird der Einfluß dieser Verstärkung auf den Gradationswinkel untersucht. Ein schwach entwickeltes u. verstärktes Negativ ergibt ein  $\gamma$ , das dem bei n. Entw. erhaltenen ähnlich ist; bei anfänglich längerer Entw. wird  $\gamma$  nach dem Verstärken kleiner. — Die verstärkten Platten können durch saure Lsg. von  $KMnO_4$  abgeschwächt werden, durch Einw. von  $NH_3$  erhält man ein blaues Bild, durch  $H_2SO_4$  ein rotviolette. (Rev. Française Photographie 7. 1—2.) KELL.

**L. A. Jones** und **E. Huse**, *Über die Beziehung zwischen Zeit und Intensität bei der photographischen Exposition*. (Vgl. Scient. Publicat. Res. Lab. EASTMAN Kodak Co. 1924. 22; C. 1925. II. 1004.) An verschiedenem Plattenmaterial wird festgestellt, daß der Gradationswinkel  $\gamma$  von der gewählten Lichtstärke unabhängig ist, selbst bei starken Unterschieden. Ordnet man die Werte von  $\gamma$ , die zu gleichen Prodd. aus Lichtstärke u. Zeit gehören, als Funktionen der Intensität, so erhält man eine nahezu horizontale Linie. Die Entwicklungsdauer ist von Einfluß auf  $\gamma$ ; die geradlinigen Stücke der charakterist. Kurven bei verschiedener Entwicklungsdauer haben einen gemeinsamen Schnittpunkt unterhalb der Abscissenachse. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache werden die Werte für das Prod. aus Zeit u. Intensität korr.; die daraus erhaltenen Kurven zeigen eine leichte Krümmung, die auf eine Abweichung vom Reziprozitätsgesetz hindeutet. Die Schwarzschild'sche Gleichung gilt nicht, es wird aber eine empir. Formel, ähnlich der von KRON (EDERS Jahrbuch 1914. S. 6) für die Kurven gleicher Schwärzung aufgestellten, gefunden, die sich den Beobachtungen sehr gut anschließt. Es existiert eine optimale Intensität, deren Größe jedoch nur unsicher zu bestimmen ist. (Journ. Opt. Soc. America 11. 319—40. 1925.) KELL.

**Raymond H. Lambert** und **E. P. Wightman**, *Ein automatischer Registrierapparat für die Messung der Größe-Häufigkeitsverteilung von Silberkörnern*. Der App. beruht auf demselben Prinzip wie der von OSTWALD u. HAHN (Kolloid-Ztschr. 30. 62. 1922; C. 1922. IV. 345) angegebene. Die Verschiebung des Meniskus im Capillarrohr wird mit Hilfe von lichtempfindlichem Papier registriert; das Rohr wirkt dabei als Zylinderlinse. (Journ. Opt. Soc. America 11. 393—402. 1925.) KELLERMANN.