

# Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 22.

2. Juni.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**A. Jouniaux**, *Über die Temperaturänderung der Molekulargewichte der chemischen Elemente*. Zusammenfassung früherer Ergebnisse (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 67. 513. 1525. 1534; C. 1925. I. 1931. II. 795. 1926. I. 1633. 1625). Das Mol.-Gew. eines Elementes nimmt mit steigender Temp., solange die Temp. tief ist, ab, ist bei „mittleren“ Temp., d. h. in der Gegend seines F. konstant, u. zwar meistens gleich dem At.-Gew., steigt bei weiterer Temperaturerhöhung, geht durch ein Maximum u. fällt bei extrem hohen Temp. wieder mit dem At.-Gew. zusammen. Diese angenäherte Regel hat viele Ausnahmen (Na, Hg usw.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 150—58. Lille, Fac. des sciences.)

BIKERMAN.

**Théodore William Richards**, *Atomgewichte und Isotope*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 109—41. — C. 1924. II. 911.)

BIKERMAN.

**Paul Rosbaud**, *Metalleinkristalle*. Kurze Beschreibung der bisherigen Methoden zur Darst. von Metalleinkristallen u. ihrer Verwendungsmöglichkeit sowie ihres Verh. bei mechan. Beanspruchung. (Umschau 30. 277—78.)

FRANKENBURGER.

**N. Tanzow**, *Über die Krystallisation der übersättigten Lösungen von Natriumsulfat und Soda*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 342; C. 1925. II. 515.) Der Befund, wonach aus übersätt.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsgg. bei mechan. Auslösung der Krystallisation sofort die Dekahydrate ausscheiden, widerspricht sowohl der Ostwaldschen Stufenregel, wie auch der Regel des Vfs, wonach die Salze mit geringerem Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sich zuerst ausscheiden sollen. Bei der Nachprüfung ergab sich aber, daß aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. sich primär das instabile Heptahydrat niederschlägt, aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsgg. ein Hydrat unbekannter Zus., welches leicht ins Heptahydrat (oberhalb  $15^\circ$ ) oder Dekahydrat (unterhalb  $15^\circ$ ) übergeht. — Die übersätt. Lsgg. wurden dargestellt, indem man eine bei  $100^\circ$  gesätt. Lsg. in einem Destillierkolben bei  $0$ — $25^\circ$  unter dauerndem Auspumpen verdunsten ließ. Am Rande des Flüssigkeitsspiegels traten dann Krystalle des unbeständigen Hydrates auf, die beim Aufhören der Dest. weiter wuchsen. Das dabei entstehende Hydrat des Na-Carbonats bildet Nadeln, die in einem Vers. die Zus.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$  hatten. Beim Abkühlen der Lsg. wuchsen die gebildeten Krystalle nur sehr wenig, was auf einen geringen Temperaturkoeffizienten ihrer Löslichkeit schließen läßt. — Das Verdunsten im Destillierkolben kann auch durch langsames Abkühlen der übersätt. Lsg. im geschmolzenen Rohr ersetzt werden. — Die Gefäße müssen unmittelbar vor dem Vers. mit Chromschwefelsäure u. Wasserdampf gewaschen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 215—20. 1925. Smolensk, Univ.)

BIKERMAN.

**John Oglethorpe Wakelin Barratt**, *Kurven der hydrolytischen Dissoziation*. Vf. entwickelt die nach dem Massenwirkungsgesetz geltenden Formeln für die Gleichgewichte zwischen starken Basen und schwachen Säuren bzw. starken Säuren u. schwachen Basen mit den entsprechenden, hydrolyt. gespaltenen Salzen u. weist experimentell ihre Gültigkeit nach. (Biochemical Journ. 19. 875—81. 1925. London, Lister Instit.)

FRANKENBURGER.

**S. Wosnessenski und K. Tschmutow**, *Über die Verteilung der Elektrolyte unter zwei flüssige Phasen*. Es wurde die Verteilung von HCl u. Pikerinsäure zwischen W. u. Bzn. bei  $17^\circ$  untersucht. Die extremen Konz.:  $0,05672$  Mol HCl im Liter W. u.

0,000128 Mol HCl im Liter Bzn., bezw. 0,00584 u. 0,000036 Mol./l.; 0,05045 Mol Pikrinsäure im Liter W. u. 0,000626 im Liter Bzn., bezw. 0,00189 bezw. 0,000011. Zur Errechnung des Verteilungskoeffizienten brauchen Vff. die Konz. des „undissoziierten“ Anteils, die sie mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten finden. Der Verteilungskoeffizient bleibt nur bei den geringsten Konz. konstant. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 343—46. 1925. Moskau, Techn. Hochsch.)

BIKERMAN.

**Alexander von Philippovich**, *Über die Zersetzung des Kohlenoxyds mit und ohne Katalysatoren*. Übersicht über die vorhandene Literatur. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 37—43. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.)

V. WANGENHEIM.

**Hans Tropsch und Alex. von Philippovich**, *Vergleichende Versuche über die Zersetzung von Kohlenoxyd an Kontaktsubstanzen*. Gereinigtes u. getrocknetes CO wurde bei 400° über Kontaktsubstanzen geleitet. Seine Zers. nach  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  wurde durch Best. der  $\text{CO}_2$  gemessen. Am wirksamsten ist Ni, doch läßt sich seine katalyt. Wirksamkeit durch Legierung mit 50% Sn fast ganz vernichten. Bei den verschiedenen Fe-Sorten zeigen sich große Unterschiede. Im einzelnen wurden bei Strömungsgeschwindigkeit von 400 ccm/Stde. folgende %-Gehalte  $\text{CO}_2$  im Endgase festgestellt: Ni 36,4, Fe aus Oxyd 10,4, Ferr. reduct. 2,3, ZnO 0,9, MnO 0,8,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,6, NiSn 0,3—0,6,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,4,  $\text{BaSO}_4$  0,4, Fe verzinkt 0,4, MgO 0,2, Cu 0,0. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 44—45. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.)

V. WANGENHEIM.

**A. Schellenberg**, *Über die Zersetzung des Methylalkohols an Metallen und Metall-oxyden*. Zusammenstellung der Literatur über die therm. Zers. des  $\text{CH}_3\text{OH}$  an verschiedenen Kontakten. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 9—12. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.)

V. WANGENHEIM.

**Hans Tropsch und Albert Schellenberg**, *Über die Zersetzung von Methylalkohol an Eisen, Zinn und Aluminium*.  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Dampf wurde über die erhitzten, in einem Verbrennungsrohr ausgebreiteten Metalle geleitet. Bei 520° fand an Fe Rußabscheidung u. Zers. zu einem Gase mit 4—7%  $\text{CO}_2$ , 20—25% CO, 55—60%  $\text{H}_2$  u. 3—12%  $\text{CH}_4$  statt. Das in geringer Menge anfallende Kondensat war neutral u. enthielt  $\text{CH}_2\text{O}$ . An verzintem Fe war die Zers. des  $\text{CH}_3\text{OH}$  unter den gleichen Bedingungen nur ganz gering. An Al bildete sich bei 520° ein Gas von 5%  $\text{CO}_2$ , 23% CO, 60%  $\text{H}_2$ , 4%  $\text{CH}_4$ , während bei 270° das Gas 2%  $\text{CO}_2$ , 5% CO, 52%  $\text{H}_2$ , 30%  $\text{CH}_4$  enthielt u. in der mit fl. Luft gekühlten Vorlage ein Al-haltiges Reaktionsprod. kondensiert wurde (anscheinend Al-Trimethyl). (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 13—14. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.)

V. WANGENHEIM.

**Hans Tropsch und Otto Roehlen**, *Über die katalytische Zersetzung des Formaldehyds*. Der durch Verdampfen von Paraformaldehyd oder von wss.  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lsg. erhaltene  $\text{CH}_2\text{O}$ -Dampf wurde bei höheren Temp. (meist 400°) über Kontaktsubstanzen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [300—500°],  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_2$ , Fe, alkalisiertes Fe, Sb, Pb [195°], Quarz [600°], akt. Kohle) geleitet. Die Zers. verlief außer an Sb u. Quarz meist sehr schnell.  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bildung war beträchtlich an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bis 44% des zers.  $\text{CH}_2\text{O}$ ),  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  u. akt. Kohle, bei den beiden erstgenannten unter starker Kohleabscheidung aus  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{CH}_2\text{O}$ . Die B. von  $\text{CH}_4$  fand besonders an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (8%) u. akt. Kohle (9%), die von ungesätt. KW-stoffen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%), von  $\text{HCOOH}$  an  $\text{UO}_2$  (5%) statt. ZnO gab wenig höhermolekulare Reaktionsprod.; es zers. trocknen  $\text{CH}_2\text{O}$  glatt zu CO u.  $\text{H}_2$ , feuchten zu  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$ . Fast stets wurde das Auftreten eines terpenartig riechenden Öles u. mehrfach fettartige MM. beobachtet. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 15—36. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.)

V. WANGENHEIM.

**Hans Tropsch**, *Über die katalytische Zersetzung der Ameisensäure*.  $\text{H}_2\text{O}$ -freie  $\text{HCOOH}$  wurde in Dampfform über erhitzte Kontaktsubstanzen geleitet. Bei 355° findet die Zers. zu  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  am leichtesten an Fe u. verzintem Fe, schwieriger an Cu u. am geringsten an Al statt. Ein Teil der  $\text{HCOOH}$  wurde stets zurückerhalten. Bei

255° zersetzen die verzinneten Fe-Späne auch zu  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  u. bilden geringe Mengen  $\text{CH}_4$ . Glaswolle, Asbest u. Bimsstein zersetzen die  $\text{HCOOH}$  bei 355° in beiden Richtungen, u. zwar in steigendem Maße in der angegebenen Reihenfolge. Ebenso wirken  $\text{CaCO}_3$  (bei 400°),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (255—410°) u.  $\text{ThO}_2$  (355°) unter gleichzeitiger B. gelber, fl. Reduktionsprod. (anscheinend  $\text{CH}_3\text{OH}$  enthaltend).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet bei 305 u. 435° fast nur  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , auch bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 1—8. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.)

V. WANGENHEIM.

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

**A. Einstein**, *Vorschlag zu einem die Natur des elementaren Strahlungs-Emissionsprozesses betreffenden Experiment*. Vf. beschreibt eine einfache Versuchsanordnung, mit deren Hilfe entschieden werden kann, ob die Interferenzfähigkeit der Strahlung u. die Periodizität des emittierenden Atoms in irgend einem Zusammenhang stehen. (Naturwissenschaften 14. 300—01. Berlin.)

JOSEPHY.

**J. Palacios**, *Theorie der Lichtemission nach dem Modell von Rutherford-Bohr*. Vf. entwickelt im Anschluß an die experimentellen Unterss. von WIEN über das Leuchten von Kanalstrahlen eine Theorie für die Lichtemission der Einzelatome. Nach ihr soll die Lichtaussendung eines Atoms nicht gedämpfte Wellenzüge hervorbringen u. die Elektronenübergänge durch die Gesetze des Zufalls bestimmt werden. Hieraus ergibt sich, daß die Ausstrahlungsdauer bei der Erzeugung der Linien  $\text{H}_\beta$  und  $\text{H}_\gamma$  dieselbe ist; es scheint danach, daß das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  als das Produkt zweier universeller Konstanten, eines Zeit- u. eines Energiequantums, betrachtet werden kann. Weiterhin führt die Theorie zur Annahme, daß im Atom eine oder mehrere Vorratsbahnen für Elektronen bestehen, die entfernt vom Kern liegen u. der größten Stabilität entsprechen. Ein weiterer Teil der Arbeit befaßt sich mit den bei den experimentellen Unterss. von WIEN mit in Betracht zu ziehenden störenden Zusammenstößen, welche die zum Leuchten angeregten Atome erfahren. (Ann. der Physik [4] 79. 55—80. Madrid, Lab. de Investigaciones Fisicas.)

FR.

**K. W. F. Kohlrausch**, *Neue Forschungen über den Atombau*. Populäre Darst. der heutigen Ansichten über die Struktur der Atome, den Aufbau ihrer äußeren Elektronenschalen u. ihrer Kerne. (Umschau 30. 245—48. 269—71.)

FRANKENB.

**G. Friedel**, *Über die Röntgenogramme von Mischkrystallen*. Mischkrystalle, die durch Auskrystallisieren isomorpher Stoffe entstanden sind, liefern durch Brechung der Röntgenstrahlen Röntgenogramme, die sich nicht von denen eines einheitlichen Krystalles von mittlerem Parameter unterscheiden. Eine Erklärung hierfür sei nach Ansicht des Vfs. nicht in der Krystallstruktur zu suchen, sondern mit größerer Wahrscheinlichkeit in dem opt. Verh. der Röntgenstrahlen. Auf Grund theoret. Überlegungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß es sehr schwierig ist, das mittlere Röntgenogramm eines solchen Mischkrystalles vorherzusagen, sicher sei nur bei Auftreten einer Periodizität, daß diese nicht dem mittleren Parameter zugeschrieben werden kann. Die Richtungen der abgelenkten Röntgenstrahlen werden auch dieselben sein, wie bei einem einheitlichen Krystall, über die Intensitäten dagegen kann theoret. keine Aussage gemacht werden. Nicht nur bei der Ausdeutung isomorpher Gemische, sondern auch bei pseudo-paramorphen Krystallstrukturen sei die größte Vorsicht geboten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 741—44.)

HAASE.

**Werner Kolhörster**, *Bericht über die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der seit 1915 veröffentlichten Arbeiten über die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre, zu denen Vf. einen großen Teil beigetragen hat. Die zu den Ionisationsmessungen benutzten Instrumente sind genau beschrieben, dann folgen die Ergebnisse der verschiedenen Beobachtungen, u. daran schließen sich die über die durchdringende Strahlung aufgestellten Hypothesen. (Naturwissenschaften 14. 290—95. 313—19. Berlin.)

JOSEPHY.

**G. Hoffmann**, *Über den Comptoneffekt bei  $\gamma$ -Strahlen*. Die Messungen von COMPTON über die Veränderung der Härte sekundärer  $\gamma$ -Strahlen werden von dem Vf. erweitert. Als Strahler diente ein Radiumpräparat von 30 mg Ra-Gehalt, die weiche Strahlung wurde durch einen 1 cm dicken Bleimantel zurückgehalten. Als Streustrahler diente ein zylindr. Kohlestab. Die Messungen ergaben hinsichtlich der Abhängigkeit der Wellenlänge (aus der Änderung des Absorptionskoeffizienten bestimmt) von der Richtung der Strahlung eine sehr gute Übereinstimmung mit der Compton-Debyeschen Theorie. (Ztschr. f. Physik 36. 251—58. Königsberg [Pr.], Univ., Phys. Inst.) HAASE.

**V. Posejpal**, *Quantitative experimentelle Kontrolle der Resonanzabsorption der Röntgenstrahlen*. Wie in der vorhergehenden Unters. (S. 2074) benutzte der Vf. Wolfram als Strahler u. ein Wolframblech, das er in einer Entfernung von 1 cm von der photograph. Platte aufstellte, als Absorbens. Außerdem noch eine Anzahl verschieden starker Cu-Bleche, die ebenfalls als Absorbens dienen sollten. Die Dicke der Cu-Bleche schwankte zwischen 0,0109 u. 0,1006 cm; die des W-Blechtes betrug 0,010 cm. Durch Vorschalten verschieden starker Cu-Bleche konnte der Vf. die Absorptionskoeffizienten für die  $W K \alpha_1, \alpha_2$ -Strahlung feststellen u. vergleichen mit den Werten, die nach der Formel von BRAGG-PEIRCE berechnet werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 767—69.) HAASE.

**Pierre Auger**, *Über die Fluoreszenzausbeute im Gebiete der Röntgenstrahlen*. Vf. gibt im Anschluß an seine vorhergehende Arbeit (S. 585) eine Definition der Fluoreszenzausbeute, u. zwar als Beziehung der Zahl der ausgesandten charakterist. Quanten durch die angeregten Atome zur Zahl der einfallenden absorbierten Quanten. Mit Hilfe der Wilsonschen Kondensationsmethode wurde die Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung bestimmt. Die Versuche an *Ar* ergaben, daß der einfache photoelektr. Effekt des *K*-Niveaus gleich dem des *L*-Niveaus ist. Anders beim *Kr*, das unter bestimmten Anregungsbedingungen drei sehr unterschiedliche Strahlen bezw. photoelektr. Effekte aufweist, u. zwar bei 11 KV, bei 14 KV u. bei 18 KV. Die Ausbeute der Fluoreszenz im *K*-Niveau ergab für *Kr* den Wert 0,51; das Verhältnis der Quantenzahlen der einfallenden, absorbierten Strahlung in den *K*- u. *L*-Niveaus wies den Wert 7,58 auf. Diese Werte stimmen sehr gut überein mit den Rechnungen von ALLEN (Physical Review [2] 24. 1. [1924]). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 773—75.) HAASE.

**Reinhold Maunkopf**, *Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf*. Die Messung der Auslöschung der *D*-Linienresonanz erfolgte photomet. Um die sekundäre Fluoreszenz in ausreichendem Maße herzustellen, benutzte Vf. ein Quarzentladungsrohr, das mit Na u. Edelgas gefüllt war. Zur Auslöschung der Natriumresonanz diente ein Ne-He-Gemisch, Wasserstoff u. Stickstoff, von denen die beiden letzteren Gase sehr stark auslöschten, in sehr viel geringerem Maße dagegen das Ne-He-Gemisch. Vf. diskutiert die erhaltenen Kurven u. zeigt, daß sich aus ihnen die Ausbeute an Stößen zweiter Art entnehmen läßt. Diese Ausbeuten verhalten sich beim Ne-He,  $H_2$  u.  $N_2$  wie 0,017 zu 0,5 zu 1,0. Der Stoßradius des angeregten Na-Atoms ergibt sich hieraus als 1,7-mal so groß, wie der von THOMAS errechneten Bahnfläche des Leuchtelektrons in der  $2 p_1$ - u.  $2 p_2$ -Bahn. Als Hauptfehlerquelle bei diesen Messungen wird angegeben, daß es nie vollständig gelungen war, die Vergleichshelligkeit frei von zerstreutem Lichte der Ladenburglampe zu halten. (Ztschr. f. Physik 36. 315—24. Göttingen, Univ., II. Phys. Inst.) HAASE.

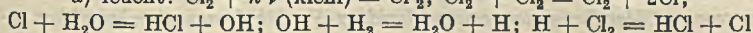
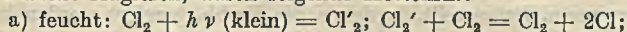
**M. Holweck**, *Kritische K-Potentiale der leichten Atome*. Im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung (S. 1766) bespricht der Vf. die beobachteten Diskontinuitäten, die in der Hauptsache darin bestehen, daß eine oder mehrere Linien der eigentlichen Absorptionsbande vorhergehen u. daß diese Struktur von der chem. Natur, in der das Element gebunden ist, abhängt. Die Potentiale für die erwähnten Linien beim Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxydul u. beim Borwasserstoff werden mitgeteilt. Wird das

krit.  $K$ -Potential durch die erste Diskontinuität definiert, so kann man die gefundenen Zahlen mit großer Genauigkeit auf einer Kurve auftragen nach Art der Moseleyschen Kurve. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 779—81.) HAASE.

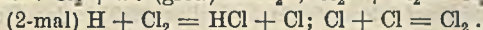
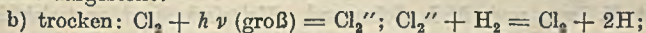
**A. Sommerfeld** und **A. Unsöld**, *Über das Spektrum des Wasserstoffs*. Vff. schließen sich der Auffassung von GOUDSMIT u. UHLENBECK (Physica 5. 266 [1925]) an, indem auch sie das Spektrum des Wasserstoffes nach dem Schema der Alkalien auffassen. Durch Beibehaltung der relativist. Formel für die Niveaudifferenzen, die Niveaus aber mit Quantenzahlen bezeichnet, war es möglich, die Intensitäten ganzzahlig zu berechnen in guter Übereinstimmung mit PASCHENS experimentellen Unterss. in bezug auf  $H\alpha$ ,  $\lambda = 4686$ . Eine von GEHRCKE, LAU u. HANSEN festgestellte Intensitätsanomalie der Balmerlinien wird mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Metastabilität des  $2s$ -Terms zurückgeführt. Der Paschen-Back-Effekt bei  $H\alpha$  wird erklärt u. dabei gefunden, daß die bei 10000 Gauss zu einer Linie verschmolzene  $\pi$ -Komponente nicht in der Mitte des feldfreien Dubletts liegt, sondern nach der langwelligen Seite hin verschoben ist. Dies entspricht der Alkaliauffassung der Wasserstoffstruktur. (Ztschr. f. Physik 36. 259—75. München.) HAASE.

**George S. Monk**, *Sekundäre Wellenlängennormen in den Spektren von Neon und Eisen*. Vf. arbeitet nach der Interferenzmethode. Als Primärnormen dienen die mit einer Cd-Röhre erhaltenen Wellenlängen, die mit denen einer Michelson-H-Röhre übereinstimmen. Die angenommenen Werte für zwei Ne-Linien bei 5852 u. 6402 Å sind fraglich. Die bei Fe im Rot erhaltenen Werte liegen systemat. um 0,002 Å niedriger als die bisher angenommenen. (Astrophys. Journ. 62. 375—86. 1925.) LESZYNSKI.

**Alfred Coehn** und **Gerd Heymer**, *Photochemische Äquivalenz und Kettenreaktion*. Vff. erklären die Tatsache, daß  $Cl_2$  u.  $H_2$  bei Ggw. von Feuchtigkeit im schon sichtbaren Licht reagieren, während sie im trockenen Zustand nur bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht reagieren, durch folgende Kettenrk.:



usw., bis H auf Cl bezw. Cl auf Cl trifft. Der Vorgang in den trockenen Gasen wird folgendermaßen dargestellt:



Das Experiment ergab: daß feuchtes Chlorknallgas für ein Quant absorbiertes Strahlung sichtbaren u. auch kurzwelligen ultravioletten Lichts ca. 10000 Moll. HCl liefert, daß weitgehend getrocknetes Chlorknallgas auch bei mehrere Wochen andauernder Einw. überhaupt keine Vereinigung erkennen läßt, u. daß im trockenen Chlorknallgas bei Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett deutliche Vereinigung statt hat, deren Messung mit Sicherheit aussagen läßt, daß für 1 absorbiertes Quant weniger als 7 Moll. HCl entstehen. Es wird angenommen, daß dem Äquivalenzgesetz folgend nicht mehr als 2 Moll. HCl pro absorbiertes Quant gebildet werden. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß im sichtbaren Licht das W. nicht nur die Chlordissoziation einmalig auslöst, sondern daß das W. ein integrierender Bestandteil für das Fortbestehen der Kette ist. Die Erklärung von NORRISH (vgl. S. 1367) für den großen Umsatz im sichtbaren Licht wird zurückgewiesen. (Naturwissenschaften 14. 299—300. Göttingen, Physikal.-chem. Inst.) JOS.

**Jh. Cathala**, *Photochemische Synthese des Chlorwasserstoffs*. (Vgl. S. 2173.) Infolge eines Rechenfehlers wurde die Konz. von  $ClO_2$  viel höher angenommen als sie in der Tat ist. (Journ. de Chim. physique 23. 255.) BIKERMAN.

**P. Bechterew**, *Über die photochemische Reaktion von Eder und einige Eigenschaften der daran beteiligten Salze*. Nach KISTIAKOWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 431; C. 1901. II. 1194) wird die Lichtempfindlichkeit der Ederschen  $[(NH_4)_2 \cdot C_2O_4 \text{ u. } HgCl_2]$  u. ähnlicher Lsgg. durch B. von Komplexsalzen des Hg bedingt. Vf. stellte vorläufige Verss. an, um Existenz derartiger Komplexe nachzuweisen. Methode:

Löslichkeitsbestst. der Salzgemische. Es wurde ein ausgezeichneter Punkt gefunden, wo das W. gleichzeitig mit  $KCl$ ,  $K_2HgCl_4$  u. einem oxalathaltigen Salz gesätt. ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 161—88. 1925. St. Petersburg, Polytechn. Inst.)

BIKERMAN.

**L. Marchlewski** und **A. Nowotowna**, *Absorption des violetten Lichtes durch organische Substanzen*. VII. (VI. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 404; C. 1925. II. 295.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 159—67. — C. 1926. II. 588.) BKM.

**Sadayuki Hamano**, *Photoaktivierung von Cholesterin, Fetten und anderen Substanzen durch X-Strahlen*. (Vgl. S. 2717.) *Cholesterin, Borneol, Elaidinsäure* werden nach Bestrahlung mit X-Strahlen photoaktiv, bei *Lebertran* u. *Ölsäure* die Photoaktivität verstärkt. Wenn die Substanzen in  $CO_2$ -Atmosphäre bestrahlt werden, bleibt die Aktivierung aus. (Biochem. Ztschr. 169. 432—34. Tokio, Biochem. Labor. d. Inst. f. physik. u. chem. Forsch.)

MEIER.

**W. V. Evans** und **E. M. Diepenhorst**, *Weitere Untersuchungen über lumineszierende Grignardsche Verbindungen*. (Vgl. DUFFORD, CALVERT u. NIGHTINGALE, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2068; C. 1924. I. 1746.) Vff. haben 90 *Organomagnesiumverb.* untersucht u. gefunden, daß die meisten bei der Oxydation Chemilumineszenz zeigen; nur bei Verb., in denen das Mg an ein Radikal von niedrigem Mol.-Gew. gebunden ist, wurde keine Lumineszenz beobachtet. Mit steigendem Mol.-Gew. wächst die Leuchtkraft. Im allgemeinen leuchten die Verb.  $RMgBr$  stärker als die Verb.  $RMgJ$ . Verb.  $RMgCl$  ließen sich schlecht darstellen, nach ihrer Leuchtstärke sind sie zwischen den Br- u. J-Verb. einzuordnen. Bei den arom. Verb. hängt die Leuchtintensität auch von der Stellung etwaiger Substituenten ab; sie ist sehr schwach, wenn die Phenylgruppe nicht substituiert ist (z. B. bei Phenylmagnesiumhalogenid), stärker ist sie bei m-substituierten, noch stärker bei o- u. am stärksten bei p-Verb. Es wurde ferner der Einfluß verschiedener Lösungsm. untersucht u. Lumineszenz in allen Lösungsm. festgestellt, in denen die Verb. bereit werden konnten. Die Spektren von *p-Chlorphenylmagnesiumchlorid*, *α-Naphthylmagnesiumbromid* u. *p-Tolylmagnesiumbromid* wurden photographiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 715—23. Evanston [Illinois], Northwestern Univ.)

WINKELMANN.

**Herbert E. Ives** und **A. L. Johnsrud**, *Elektrische und photoelektrische Eigenschaften dünner Rubidiumhäute auf Glas*. (Vgl. S. 2297.) Im Hochvakuum werden dünne Häute von Rb auf Glas niedergeschlagen. Im Dunkeln zeigen diese Häute einen dem Ohmschen Gesetz gehorchenden Widerstand. Bei Belichtung ist der Unterschied zwischen n. u. selektivem Photoeffekt nicht so ausgeprägt, wie bei den früher (Astrophys. Journ. 60. 209; C. 1925. I. 822) untersuchten auf Metalloberflächen niedergeschlagenen Häuten. Da für das Auftreten eines vom n. deutlich unterschiedenen selektiven Photoeffekts eine Orientierung vorausgesetzt wird (l. c.), ist zu schließen, daß sich diese Orientierung nur auf einer leitenden Unterlage einstellt. (Astrophys. Journ. 62. 309—19. 1925.)

LESZYNSKI.

### A. Elektrochemie. Thermochemie.

**Robert Saxon**, *Wasser und Metalle unter dem Einfluß der Elektrolyse*. Vf. beschreibt Vers., bei welchen sich W. bei der Elektrolyse einerseits als Säure, andererseits als Base verhält. In den Stromkreis gebrachte Metalle können gleichzeitig als Kathode u. als Anode wirken. (Chem. News 132. 170—71.)

JOSEPHY.

**W. Persson**, *Das Katalyseprinzip in der Elektrochemie*. Vf. zeigt, daß die elektrol. Vorgänge als katalyt. aufgefaßt werden können: so beschleunigt das Cu im Daniellelement die Auflösung des Zn in  $H_2SO_4$ ; so spielt  $MnO_2$  im Leclanchéelement eine Katalysatorrolle, desgleichen das  $PbO_2$  im Plantéakkumulator.  $PbO_2$  zers. katalyt.  $H_2S_2O_8$  in  $H_2O_2$  u.  $H_2SO_4$  (vgl. PETRENKO, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 1081; C. 1905. I. 6), wobei das entstehende  $H_2O_2$  das Potential der Anode

erhöht. Vf. versuchte (mit E. Lewinson) diese Eigenschaft zu verwerten, indem er ein Element „Zn | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | PbO<sub>2</sub> auf Kohle“ baute. Die EK. der Kette beträgt 2,5 V., die Wirkungsdauer ist größer als die des Leclanchéelementes. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 189—205. 1925.)

BIKERMAN.

L. Wolstein, *Elektropotential des Thalliums*. Die EK. der frisch bereiteten Kette Tl | gesätt. TlCl | 0,1-n. KCl | HgCl | Hg betrug  $0,7782 \pm 0,0006$  V., sie nahm bei Drehung der Tl-Elektrode (2—8 Umdrehungen/Sek.) meistens ab, stieg aber bald nach dem Aufhören der Drehung auf  $0,7813 \pm 0,0009$  V., um bei weiterem Ruhen allmählich auf den Anfangswert (oder einen noch tieferen) zu sinken. Bei einem neuen Rotieren der Elektrode wiederholt sich das Spiel; es wird erst 4—5 Tage nach der Herst. der Kette reproduzierbar. Erklärung: die Tl-Elektrode wird durch Ggw. von O<sub>2</sub> edler (EK. gegen Hg also geringer), die Drehung der Elektrode, die das Umspülen derselben mit immer neuen O<sub>2</sub>-haltigen Lösungsmassen bewirkt, erniedrigt die EK. noch stärker, die Lsg. wird aber an O<sub>2</sub> ärmer; in der Ruhe bedingt dieser O<sub>2</sub>-Mangel eine höhere EK., die wieder abnimmt in dem Maße, wie die Luft in die Lsg. diffundiert. In der Tat wird die EK. durch geringe Mengen Oxydationsmittel (0,04% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) herabgesetzt, u. zwar während des Rotierens viel stärker als in der Ruhe. Durch Amalgamieren vor der Oxydation geschützte Elektrode (in gesätt. TlCl-Lsg. ohne Zusatz) zeigte keine Abhängigkeit der EK. vom Rotieren. — Die Tl-Elektrode wurde hergestellt, indem man unter Paraffin geschmolzenes Tl in ein Glasrohr einsangte; es war also nur der Querschnitt als Elektrode tätig. — Für das Normalpotential von Tl gegen n. Kalomelektrode ergibt sich der Wert 0,6181 V. (25°) in Übereinstimmung mit JONES u. SCHUMB (Proc. National Acad. Sc. Washington 56. 199). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 265—75. 1925. St. Petersburg, Polytechn. Inst.)

BIKERMAN.

W. Schottky, *Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden*. Notiz zu der Arbeit von G. Michel und H. J. Spanner. MICHEL u. SPANNER (S. 1945) ziehen die Theorie des Vfs. zur Erklärung der von ihnen gefundenen prakt. Koinzidenz von Abkühlungswärme u. Austrittsarbeit an oxydbedeckten Pt-Kathoden heran u. weisen auf verschiedene Schwierigkeiten hin. Vf. tritt dem entgegen u. erörtert, weshalb die Elektronenabkühlungswärme eines reinen Stoffes beim Auftragen von Fremdschichten in erster Näherung ebenso variieren muß, wie die Elektronenaustrittsarbeit. An der Anode tritt ein der Abkühlung äquivalenter Wärmeeffekt auf. (Ztschr. f. Physik 36. 311—14. Rostock.)

HAASE.

Karl Ippisch, *Die Leistungspolarität bei Ventileffekten*. Vf. setzt die Verss. von STREINTZ u. WESSELY (Physikal. Ztschr. 21. 316; C. 1920. III. 436) über die unipolare Leitung an Krystallen fort u. findet bei der Unters. von natürlichen Krystallen zwischen zwei Metallplatten die Bestätigung, daß das Prod.  $U V$ , worin  $U$  die Unipolarität u.  $V$  das Ladungspotential ist, innerhalb bestimmter Spannungsintervalle konstant ist. Das Prod. bedeutet die *Leistungspolarität*. Sie beträgt für *Rotzinkerz-Stahl* zwischen 2 u. 12 V 2,003 (4% Fehler), für *Si-Stahl* zwischen 2 u. 10 V 0,651 (3% Fehler), für *Bleiglianz-Karborund* zwischen 7,72 u. 25,72 V 4,674 (2% Fehler), für *Rotzinkerz-Bleiglianz* zwischen 3,96 u. 9,9 V 2,29 (7% Fehler) u. zwischen 8,12 u. 20,79 V 2,552 (4% Fehler) u. für *Chalkopyrit-Rotzinkerz* zwischen 5,84 u. 17,82 V 4,049 (1% Fehler), ein andermal zwischen 5,05 u. 13,66 V 4,277 (8% Fehler). Alle Ventileffekte scheinen dem Gesetz der Leistungspolarität zu folgen. Dies konnte auch an Cu in KOH, welches durch eine Tonzelle von der Kohleelektrode getrennt ist, zwischen 100 u. 140 V nachgewiesen werden. Die Leistungspolarität betrug  $27,33 \pm 0,34$ .  $U$  wird mit steigender Stromstärke größer. (Physikal. Ztschr. 27. 199—202.) ENS.

Adolf Smekal, *Die elektrische Leitfähigkeit im Einkrystall und in Krystallaggregaten*. (Vgl. S. 2285.) Vf. wendet sich gegen die Auffassung von JOFFÉ u. ZECHNOWITZER (S. 1920) in bezug auf die Unwirksamkeit des mikrokristallinen Baues verformter

Krystalle für die elektrolyt. Leitfähigkeit. Die von den genannten Forschern gefundenen experimentellen Daten lassen sich nach Ansicht des Vf. mit den Folgerungen der Oberflächentheorie der elektrolyt. Stromleitung in kristallisierten Körpern vereinbaren. Wesentlich erscheint dem Vf. der Befund zu sein, daß die zum Einsatz des Gleitvorganges notwendige mechan. Arbeitsleistung eine Lockerung der in der Gleitebene gelegenen Gitterionen bewirkt, u. somit vorübergehend eine erhöhte Leitfähigkeit bedingt. (Ztschr. f. Physik 36. 288—91. Wien, Univ., II. Phys. Inst.) HAASE.

**S. Jakubson und M. Rabinowitsch**, Die elektrische Leitfähigkeit einiger fester Krystallhydrate. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 251—64. 1925. — C. 1925. II. 1587.) BIKERMAN.

**S. Jakubson**, Die elektrische Leitfähigkeit in Benzollösungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 276—82. 1925. — C. 1926. I. 1118.) BIKERMAN.

**H. Sack**, Über die Dielektrizitätskonstante von Elektrolytlösungen. Es werden unter Berücksichtigung der Dipole des W. die DEE. für ein-einwertige Salzlsgg. besprochen. Die DE. ist  $D = 80(1 - 3,0\gamma)$ , worin  $\gamma$  die Konz. in Mol pro l ist. Daraus berechnet sich die Sättigungssphäre eines Ions zu 8,6 Å Radius. Dieses Ergebnis gilt für Ionenradien von 1—3,5 Å. (Physikal. Ztschr. 27. 206—08. Zürich.) ENSZLIN.

**A. Chatillon**, Über die verschiedenen magnetischen Zustände des Kobaltchlorids. (Vgl. S. 1119.) Der magnet. Zustand fester Kobaltsalze ist durch ein Moment von 25 Magnetonen charakterisiert. In Kürze werden an Hand früherer Arbeiten Zustände besprochen, deren Moment 24 u. 26 Magnetonen entspricht. Neu ist das magnet. Moment der Kobaltsalze von nur 23 Magnetonen. Bei 300° calciniertes Kobaltchlorid wird in reinem Amylalkohol u. in A. gel., die Lsgg. sind rein blau. Sie weisen mit ganz geringen Abweichungen von der Ganzzahligkeit auf 23 Magnetonen hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 765—67.) HAASE.

**H. Forestier und G. Chaudron**, Thermomagnetische Studie einiger Ferrite. Im Anschluß an frühere Verss. über Magnesiumferrit (S. 843) werden nunmehr die Ferrite von dem Typus  $Fe_2O_3MO$  untersucht, wobei M die Metalle Ni, Cu, Pb, Ba, Ca, Cd u. Zn bedeuten soll. Alle Verbb. werden durch den Magneten angezogen. Durch die Verss. konnten die Verbb. in 3 Gruppen geteilt werden. 1. Die Ferrite des Ni, Mg, Ba u. des Pb verhalten sich wie der Magnetit ( $Fe_2O_3FeO$ ). Die Magnetisierbarkeit dieser Stoffe nimmt mit zunehmender Temp. ab, bei dem Curiepunkt ist sie gleich Null. Die Abkühlungskurve deckt sich mit der Erhitzungskurve. Etwas abweichend von dem normalen Schema verhalten sich das Pb- u. das Ba-Ferrit, welche eine Kurve aufweisen, die auf ein mehr kontinuierliches Abnehmen der Magnetisierbarkeit hinweisen. 2. Die Ferrite des Ca u. des Cd. Werden diese Verbb. bis zu ihrem Curiepunkt erhitzt, so weisen auch sie Abkühlungskurven auf, die sich mit den Erhitzungskurven vollständig decken. Wird aber diese Temp. überschritten, so erhält man abweichende Abkühlungskurven; hält man die Stoffe eine längere Zeit auf der hohen Temp., so verlieren diese Verbb. vollständig ihre Magnetisierbarkeit. 3. Das Ferrit des Zinks. Dieses Ferrit zeigt bis zu 1200° nicht die geringste Diskontinuität. Die Magnetisierbarkeit ist vollständig reversibel. — Ferner stellten die Vf. fest, daß Calciumferrit keine permanente Magnetisierbarkeit besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 777—79.) HAASE.

**Maurice Prud'homme**, Über die absoluten kritischen Temperaturen. II. (I. vgl. S. 1497.) Vf. versucht, die die krit. Tempp.  $T_c$  darstellenden Zahlen in von einzelnen Valenzen herrührende Beträge zu zerlegen u. schließt aus dem Vorzeichen der Differenz  $T_c$  (ber.) —  $T_c$  (beob.) auf das Vorzeichen der Bildungswärme der Substanz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 145—50.) BIKERMAN.

**C. Matignon und G. Marchal**, Thermochemie des Berylliums. Deckt sich mit der Arbeit von MARCHAL (Journ. de Chim. physique 22. 325; C. 1925. II. 1937) u.



der aus C. r. d. l'Acad. des sciences, die auf S. 2301 wiedergegeben ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 167—90.)

BIKERMAN.

**H. Braune und W. Tiedje**, *Über die Dissoziation des Antimonpentachlorids*. Vff. bestimmen das *Dissoziationsgleichgewicht* von  $SbCl_5$  durch Messung der Drucke, die eine bestimmte Menge Substanz in einem bekannten Vol. zwischen 120—260° ausübt. Als Reaktionsgefäß diente eine elektr. geheizte Quarzbirne. Es wird gefunden:  $\log K_p = -3570/T + 9,740$ . Hieraus folgt für die Wärmetönung der Rk.  $SbCl_5 + Cl_2 = SbCl_3$ , der Wert 16 320 cal. (mittlere Temp. 200°). Aus den aufgenommenen Dampfdruckkurven von  $SbCl_5$  u.  $SbCl_3$  berechnen Vff. die *Verdampfungswärmen*.  $SbCl_5, \lambda = 11\,050$  cal. (mittlere Temp. 70°),  $SbCl_3, \lambda = 11\,450$  cal. [in einer Zusammenfassung 11 550, der Referent] (mittlere Temp. 120°). Aus dem von THOMSEN gemessenen Wert der Wärmetönung der Rk.  $SbCl_{3fest} + Cl_{2gas} = SbCl_{3fl.}$  ergibt sich unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme, sowie der Sublimationswärme des  $SbCl_3$ , die Wärmetönung der Gasrk. zu 17 000 cal. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei tieferen Temp. relativ gering, so daß ein messendes Verfolgen des Reaktionsablaufes möglich ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 39—51. Hannover, Techn. Hochschule.)

ULMANN.

**Koloman Széll**, *Über die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase*. Mathemat. (Ztschr. f. Physik 86. 292—99. Cluj-Kolozsvár-Klausenburg.)

HAASE.

**Karl Jellinek**, *Die chemischen Konstanten des Broms*. (Vgl. S. 2780.) Vf. ermittelt die *chem. Konstante* des  $Br_2$  aus den Bromtensionen von  $PbBr_2$ , die durch wss. oder schmelzflüssige Ketten oder aus Reduktionsgleichgewichten erhalten sind, sowie aus Bromtensionen von festem  $Br_2$  zu  $J_{Br_2} = 2,5 \pm 0,25$ . Aus dem Dissoziationsgleichgewicht von  $Br_2$  folgt weiter  $J_{Br} = 1,89 \pm 0,20$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 16—24. Danzig, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

**Ivan Roy McHaffie**, *Die Wirkung der Gegenwart eines „indifferenten“ Gases auf Konzentration und Aktivität eines Dampfes, der mit einer kondensierten Phase oder mit einem System kondensierter Phasen im Gleichgewicht steht*. (Vgl. McHaffie u. LENHER, S. 330.) Die Wrkg. der Ggw. eines indifferenten Gases auf die Konz. u. Aktivität eines Dampfes, der mit einer kondensierten Phase oder einem System kondensierter Phasen im Gleichgewicht steht, wird thermodynam. behandelt; unter der Annahme, daß die Wrkg. nur auf die durch steigende D. des indifferenten Gases herbeigeführten Abweichungen des Dampfes von den Gesetzen idealer Gase beruht, werden Gleichungen abgeleitet, die den „relativen Aktivitätskoeffizienten“ des Dampfes zu berechnen gestattet, wenn die Konz.  $c$  des Dampfes als Funktion des Druckes  $P$  des indifferenten Gases experimentell bestimmt wird. — Als Beispiel mißt Vf. die Konz. von Wasserdampf im Gleichgewicht mit  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_4$  bei 25° in Ggw. von Luft bis zu 100 at Druck. Die  $c$ - $P$ -Kurve hat zwischen 0 u. 23,8 at ein Maximum bei 16 at u. steigt oberhalb 77,6 at linear mit  $P$ ; zwischen 24 u. 77,6 at sind bei gleichem  $P$  2  $c$ -Werte möglich. Wird das Gemisch von  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  u.  $Na_2SO_4$  mit Glaswolle vermengt, so hat die  $c$ - $P$ -Kurve ein sehr steiles Maximum bei 25 at u. ein Minimum bei ca. 45 at; in Abwesenheit von Glaswolle fällt für  $P > 19$  at  $c$  rasch bis zu einem Minimum bei 33 at. In beiden Fällen wurde außerdem unter gewissen Bedingungen ein linearer Kurventeil zwischen 44 u. 76 at erhalten, der eine Verlängerung des oberen geradlinigen Stückes darstellt u. wahrscheinlich einem metastabilen Zustand entspricht. — Aus den Daten von POLLITZER u. STREBEL (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 768; C.1924. II. 1307) wird der relative Aktivitätskoeffizient von Wasserdampf im Gleichgewicht mit fl. Wasser bei 50° in Ggw. von Luft bis zu 200 kg/qcm Druck berechnet. Die beobachteten Dampfkonz. sind größer als die Theorie erfordert. (Philos. Magazine [7] 1. 561—83. London, Univ.)

KRÜGER.

A<sub>2</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**Otto Blüh**, *Untersuchung von Kolloidpartikeln in Wechselfeldern verschiedener Frequenzen*. (Vgl. S. 2446.) Vf. klärt (von Prof. ORNSTEIN darauf hingewiesen) eine Unstimmigkeit in seiner Unters. über Abhängigkeit der Beweglichkeit von Kolloidpartikeln von der Frequenz auf. Es hatte sich eine Zunahme der Beweglichkeit mit zunehmender Frequenz ergeben, was durch Änderung der angewendeten Differentialgleichung erklärt werden kann. (Ann. der Physik [4] 79. 143—44. Prag.) LASCH.

**A. Steopoe**, *Beobachtung über den Mechanismus der Liesegangschen Erscheinung*. Vf. beobachtete u. Mk. die  $Ag_2CrO_4$ -Ringe in sehr dünner Gelatineschicht. Es ergab sich, daß die sichtbaren Ringe ihrerseits aus mehreren Ringen bestehen, so daß der Krystallisationsvorgang von  $Ag_2CrO_4$  sich doppelt rhythm. abspielt. Eine Erklärung dafür gibt Vf. unter der Annahme (neben anderen üblichen), daß die bei Niederschlagsbildung entwickelte Wärme die Viscosität der *Gelatine* herabsetzt, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen erhöht wird. (Bull. de Chimie pure et appl. 27. 3—10. 1924. Sep.) BIKERMAN.

**A. Sivarama Menon, D. L. Shrivastava und Sheo Prasad**, *Der Einfluß von Schutzmitteln auf die Größe koagulierter Teilchen*. Es wird der Einfluß der Schutzmittel *Akaziengummi, Gummi arabicum, Natriumoleat u. Zucker* auf die Teilchengröße der koagulierten Teilchen der Sole des *Arsens u. Antimonhydrosulfids u. des Mangandioxyds* untersucht. Die Größenmessung der Teilchen geschah mit Hilfe des Elutriators. Es zeigte sich, daß die Elutriationsgeschwindigkeit u. damit die Größe der Teilchen in einem aus geschützten Solen erhaltenen Koagulum stets beträchtlich größer sind als die aus ungeschützten Solen, u. daß die Teilchengröße mit der Menge des Schutzkolloids zunimmt. Außerdem ist die Teilchengröße im Koagulum noch abhängig von der ursprünglichen Größe der Kolloidteilchen u. von der Natur des koagulierenden Elektrolyten. — Man kann sich vorstellen, daß das Schutzkolloid, das eine Hülle um das Kolloidteilchen bildet, bei der Koagulation nicht durch die kontinuierliche Phase aufgenommen wird, sondern bei dem gefällten Kolloid bleibt u. so die Größenvermehrung der Teilchen bewirkt. — Bei geschützten Kolloiden gilt bei der Koagulation durch ein-, zwei- u. dreiwertige Elektrolyte nicht die Beziehung zwischen den Größen, wie im Fall der ungeschützten Sole. Wahrscheinlich ist dies auf B. von Adsorptionsverb. zwischen Schutzmittel u. Kolloidteilchen zurückzuführen. (Kolloid-Ztschr. 38. 242—46. Benarcs, Indien.) LASCH.

**Marcel Guichard**, *Statische Untersuchungen über das System Wasser-Aluminiumoxyd*. Ein aus Nitrat durch  $NH_3$  gefälltes Aluminiumhydroxyd enthielt nach der Trocknung im Vakuum bei 18° 44 Teile W. auf 100 Teile  $Al_2O_3$ , verlor einen Teil davon bei 180°, nahm aber bei der darauffolgenden Abkühlung eine geringere Menge W. auf, so daß sein W.-Gehalt nur 38% betrug. Diese Irreversibilität der W.-Abgabe bzw. -Aufnahme ist noch ausgeprägter, sobald man von völlig entwässertem  $Al_2O_3$  ausgeht. — Vf. unterscheidet zwischen dem Hydrat- u. dem absorbierten W. Das bei Zimmertemp. entstehende *Trihydrat* ist äußerst instabil, das *Dihydrat* zers. sich bei ca. 200° (unter 26 mm Druck Wasserdampf). (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 381; C. 1925. I. 2681.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 190—94.) BIKERMAN

**N. Isgaryschew und M. Bogomolowa**, *Die Koagulation der Eiweißstoffe durch verschiedene organische Säuren im Zusammenhang mit deren Struktur*. (Vgl. S. 3129.) Eine alkal. *Caseinlg.* wird mit HCl in Ggw. von Phenolphthalein neutralisiert u. dann mit der fraglichen Säure bis zur deutlichen Ausflockung titriert. Die dazu benötigte Säuremenge hängt von der Geschwindigkeit der Titration nicht ab. Die Reihe der Säuren nach steigender Koagulationsfähigkeit: *Brenztraubensäure* < *Maleinsäure* < *Gallussäure* < *Mellensäure* < *Eg.* < *Bernsteinsäure* < *Crotonsäure* < *Propionsäure* < *Malon-*

säure < *i*-Buttersäure < Citronensäure < Capronsäure < Buttersäure < *p*-Oxybenzoesäure < Äpfelsäure < Milchsäure < Valeriansäure < *m*-Oxybenzoesäure < Fumarsäure < Asparagin < Weinsäure < Benzoesäure < Glykolsäure < Salicylsäure < Ameisensäure < Oxalsäure < Trichloressigsäure < Monochloressigsäure < Bromessigsäure. Ein Zusammenhang mit der Stärke der Säure besteht nicht. Vff. bekennen sich zur Meinung, daß die Ausflockung von der B. unlöslicher Verb. zwischen dem Kolloid u. dem Ausflockungsmittel herrührt. (Kolloid-Ztschr. 38. 238—42. Moskau, Chem. wiss. Inst.)

BIKERMAN.

R. Fürth, R. Pechhold, mit einem Anhang von R. Keller, *Weitere Untersuchungen physikalischer Eigenschaften des Serums beim Zusatz wasserbindender Stoffe.* (Biochem. Ztschr. 164. 9—17. — C. 1926. I. 325.)

LASCH.

William C. Arsem, *Gelstruktur.* Normale Gele bestehen aus einer assoziierten u. einer freien Phase; die erstere unterscheidet sich von einem Krystallgitter dadurch, daß die molekularen Einheiten nicht orientiert sind u. nur ein Teil der verfügbaren Restvalenzen zum Aufbau der Struktur verbraucht wird. Die assoziierte Phase ist daher als ein gedehnter fester Körper aufzufassen, dessen zahlreiche Hohlräume von molekularen Dimensionen mit der freien (fl.) Phase gefüllt sind. In segregierten Gelen sind die molekularen Einheiten ungleichmäßig verteilt u. die Zwischenräume erheblich größer. Die Erscheinungen der Syneresis, Segregation, Quellung u. Schrumpfung, Übergang in den kristallisierten Zustand u. a. beruhen teils auf Änderung der Orientierung der Strukturelemente, teils auf Änderung in der Art u. dem Grade der Ab-sättigung der Restvalenzen. (Journ. Physical Chem. 30. 306—11. Schenectady [N. Y.])

KRÜGER.

A. Boutaric und G. Perreau, *Einfluß einiger stabiler Kolloide auf die Ausflockung von Solen und Suspensionen.* (Rev. gén. des Colloids 4. 33—39. — C. 1926. I. 350.)

BIKERMAN.

R. S. Burdon, *Die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen.* Vf. stellt frühere Unters. über die Ausbreitung von Fl. auf einer Hg-Oberfläche zusammen. Allerreinstes „Leitfähigkeitswasser“ breitet sich in Ggw. von Luft nur äußerst langsam auf dem Hg aus. Spuren von Säuren beschleunigen den Vorgang außerordentlich, von Alkalien wird er völlig verhindert. Alle untersuchten Neutralsalze, auch HgCl<sub>2</sub> u. AgCl bewirken rasche Ausbreitung. Durch Veränderung der Konz. kann die Geschwindigkeit variiert werden; Vf. beschreibt diese Erscheinungen u. bringt photograph. Darst. derselben. Die rasche Ausbreitung der sauren Lsgg. ist vermutlich auf chem. Reaktionen derselben mit dem Hg zurückzuführen. Ein Teil Salzsäure auf 10 Millionen Teile W. beschleunigt die Ausbreitung deutlich u. zwar dehnt sich ein Tropfen verdünnter Säure rasch bis zu einem ganz bestimmten Betrag aus u. hält dann an, um ebenso langsam wie reines W. sich weiterhin auszu-dehnen. Die während des raschen Stadiums der Ausbreitung bedeckte Hg-Fläche hängt von der Natur der Säure ab; sie ist proportional der Zahl der vorhandenen Säuremolekeln u. bedeutend (etwa 10-mal) größer als sie sich bei B. einer monomolekularen Schicht das entsprechenden Hg-Salzes ergeben müßte. — Tropfen alkal., vor allem ammoniakal. Lsgg. breiten sich nach einer gewissen Induktionszeit aus, was vermutlich auf CO<sub>2</sub>-Aufnahme aus der Luft zurückzuführen ist. Elektrostat., senkrecht zur Oberfläche gerichtete Felder bis zu 4000 V sind ohne Einfluß auf die Vorgänge; direkte Verb. mit Elektroden bewirkt folgendes: Wird ein Pt-Draht einer 2 V Batterie mit dem Hg, der andere mit dem W.-Tropfen verbunden, so breitet er sich auf alkal. Lsgg. aus, falls das Hg positiver Pol ist, ist es dagegen negativ, so wird auch die Ausbreitung verdünnter Säuren verhindert. Dadurch, daß der sich ausbreitende Tropfen den Kontakt mit der Elektrode verliert u. sich dann wieder zusammenzieht, können period. Oszillationen der Tropfen sich ausbilden; auch mit reinem W. gelingt dies bei Anlegung von 400 V Spannung. Photograph. Aufnahmen dieser

Phänomene, auch der Ausbreitung eines Öltropfens auf einer W.-Oberfläche zeigen, daß eine gut sichtbare „Randzone“ dem sich ausbreitenden Tropfen vorausleitet. Es wird auf verwandte Erscheinungen beim „Kriechen“ von W. über Glasflächen hingewiesen. (Proc. Physical Soc. London 21. 148—60.) FRANKENBURGER.

**Francis L. Usher**, *Die Natur der Grenzflächenschicht zwischen einer wässerigen und einer nichtwässerigen Phase*. Wird eine wss. Gummigultsuspension mit Teilchen von  $1,3 \cdot 10^{-5}$  cm Radius mit der zur Flockung, d. h. zur Neutralisation der Teilchenladung erforderlichen Menge Eisenalaun versetzt, so ergibt sich aus der im Nd. enthaltenen Fe-Menge für die Ladung eines einzelnen Teilchens  $e = 1,45 \cdot 10^{-3}$  elektrostatische Einheiten. Aus der bei 23° bestimmten Beweglichkeit  $v = 1,14 \cdot 10^{-4}$  cm/sec berechnen sich jedoch nach der Gleichung  $v = 4\pi \eta v/K$ . (DE.) ( $\eta$  = Viscosität,  $K$  = Feldstärke), je nach den Annahmen über die Art u. die Dicke der das Teilchen umgebenden Doppelschicht Werte von der Größenordnung  $10^{-5}$  bis  $10^{-8}$ . Verss. an *Cupriferricyanid*- u. *CdS-Sol* u. verschiedenen Elektrolyten zeigen, daß mit Ausnahme der dreiwertigen Ionen das Flockungsvermögen in der gleichen Reihenfolge fällt wie das Löslichkeitsprod. der Verb. aus den flockenden u. den stabilisierenden Ionen steigt. Als Maß für die Abnahme der Konz. der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen in Ggw. verschiedener Kationen dient die Verminderung der elektr. Leitfähigkeit, die beim Mischen gleicher Voll. der Lsgg. von  $K_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  u.  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  u.  $\text{FeCl}_3$ , verglichen mit der Summe der Einzelleitfähigkeiten, eintritt. Für Suspensionen von *Mastix* u.  $\text{As}_2\text{S}_3$  wächst der Flockungswert von  $\text{KCl}$  mit der Verd., während derjenige von  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  unverändert bleibt bzw. fällt. Der Flockungswert von  $\text{HCl}$  für *Mastixsol* ist von der Verdünnung unabhängig. Die Dauer der Flockung spielt dabei keine Rolle. Best. der Gleichgewichtskonz. der Elektrolyte in den geflochten Gemischen von *Mastixsol* u.  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bzw. von  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol u.  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{CaCl}_2$  ergeben, daß weniger die Valenz des flockenden Ions als der tatsächliche Flockungswert die Abhängigkeit des letzteren von der Solkonz. entscheidet. Der Flockungswert nimmt mit der Verdünnung zu, wenn Anfangs- u. Gleichgewichtskonz. des Elektrolyten nahezu gleich sind, u. ab, wenn der zugesetzte Elektrolyt nahezu vollständig von den Solteilchen gebunden wird; bei *Mastixsol* stehen  $\text{H}^+$  u. die zweiwertigen Ionen in der Mitte. Die pro  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Partikel gebundene  $\text{PbCl}_2$ -Menge steigt mit der Verdünnung. — Die experimentellen Ergebnisse lassen sich weder durch die Helmholtzsche, noch durch die Gouysche (Journ. de Physique [4] 11. 457 [1910]) Theorie über die Natur der elektr. Doppelschicht erklären. Vf. nimmt an, daß die Oberflächenschicht einer nicht wss. Phase, die sich in wss. Lsg. elektr. auflad, ganz oder teilweise von elektrolyt. dissoziierbaren Molekeln gebildet wird, deren positive bzw. negative Atome oder Atomgruppen n. von der Oberfläche gegen die Fl. gerichtet sind. Bei der elektrolyt. Dissoziation behalten die ursprünglich in der Oberfläche eingebetteten Ionen ihre Lage, während die entgegengesetzt geladenen in die umgebende Fl. diffundieren. Der — stets geringe — Dissoziationsgrad hängt von der Natur der Moll. der Oberflächenschicht u. ihrer Konz. ab. Die bei Zusatz von stark adsorbierbaren Nichtelektrolyten u. von anderen Elektrolyten oder bei Verdünnung von Solen beobachteten Veränderungen der Stabilität u. Teilchenbeweglichkeit lassen sich durch Veränderungen der Zus. u. des Dissoziationsgrades der Oberflächenschicht erklären. (Trans. Faraday Soc. 21. 406—24. 1925. Mysore [Bangalore], Univ.) KRÜGER.

**Rosalie M. Cobb** und **Frank S. Hunt**, *Die Dispersion von gepulvertem Eigelb*. Vff. suchen durch vorsichtigen Zusatz von Alkali die schlechte Emulgierbarkeit von getrocknetem, gealtertem Eigelb zu verbessern; sie nehmen an, daß die Abspaltung von freier Säure aus dem Lecithinmolekül beim Altern für die schlechte Emulgierbarkeit verantwortlich zu machen ist in Analogie zu Alterungserscheinungen bei Seifenlsgg. (Vgl. S. 1486.) Die Quellbarkeit von Eigelb wurde durch Alkalizugabe beträchtlich

vermehrt; bei  $p_H = 8,0$ , bei der sich der ursprüngliche W.-Gehalt um 100% erhöht hatte, hatte das Eigelb seine körnige Struktur verloren, bei  $p_H = 8,6$  ähnelte die Eigelbemulsion fl., gewöhnlichem Eigelb. Schon geringer Zusatz von Säure, der den  $p_H$  kaum beeinflusste, flockte indessen die Emulsion aus. Vff. glauben, daß Alkali das Eigelb chem. verändert u. daß der entstehende Körper durch große Quellbarkeit ausgezeichnet ist. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 18—22. Peabody, Research Labor. Hunt-Rankin Leather Comp.)

LOEWE.

**K. van der Grinten, Adsorption und Kataphorese.** Die Adsorption von *Krystallviolett* an verschiedenen Körpern wurde untersucht u. gefunden, daß der Farbstoff stets in monomolekularer Schicht adsorbiert wird; vgl. PANETH u. VORWERK (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 445; C. 1922. III. 857). Als Kolloide wurden benutzt: *Se*, *S*, *Au*,  $Sb_2S_3$  u.  $As_2S_3$ . — 3 Arbeitsmethoden: 1. Einer Elektrolytlsg. von bestimmter Konz. wurde eine Kolloidmenge zugesetzt, darauf die kolloiden Teilchen mit dem adsorbierenden Elektrolyten entfernt u. die Konz.-Verminderung des Elektrolyten gemessen. — 2. Auf einer Seite einer Konz.-Kette von bestimmter EK. wurde eine Kolloidlsg. zugesetzt, auf der anderen dieselbe Menge W.; dann wurde die Änderung der EK. gemessen. — 3. Die Geschwindigkeitsdifferenz der Kataphorese einer Glassuspension in Elektrolytlsgg. verschiedener Konz. wurde gemessen, insbesondere in Lsgg. von *Krystallviolett*. Zur Best. der adsorbierten Schichtdicke wurde diese Methode mit der colorimetr. Best. der von einer bekannten Glasoberfläche adsorbierten Menge *Krystallviolett* kombiniert. — Die Entfernung der kolloiden Teilchen aus der Lsg. erfolgte durch Zentrifugieren, durch Ultrafiltration oder durch Kataphorese. — Zur Best. der an den Glaslamellen adsorbierten Menge *Krystallviolett* wurden 30 kleine Objektdeckgläschen von 15·25 mm je 1 Min. in 5 ccm Lsg. getaucht. Darauf wurde die Lsg. durch Vergleich der Absorptionsspektren colorimetr. untersucht. In einer  $\frac{1}{20000}$ -n. Lsg. wurden  $1,1 \cdot 10^{14}$  Moleküle oder  $1,048 \cdot 10^{-7}$  g *Krystallviolett* pro qcm adsorbiert. Zur Messung der Geschwindigkeitsänderung der Kataphorese von verschiedenen Suspensionen bei Ggw. von *Krystallviolett* wurden die Bewegungen der Teilchen mit einem Ultramikroskop beobachtet. Die wahre Geschwindigkeit der suspendierten Teilchen in bezug auf W., der Einfluß der Konz. des *Krystallvioletts* auf die Geschwindigkeit der Kataphorese einer *Glassuspension* u. von kolloidalem *Au* u. *Se* wurde gemessen. (Journ. de Chim. physique 23. 209—37.)

R. SCHMIDT.

**Freundlich, Über Adsorption.** Die Beziehungen zwischen *Oberflächenspannung* (O.) u. *Adsorption* (Ad.) werden dargelegt. Stoffe, die die O. einer Fl. erniedrigen, sammeln sich in der Oberfläche an. Nach der Traubeschen Regel erniedrigen organ. Stoffe einer homologen Reihe die O. um so mehr, je höher sie in einer solchen Reihe stehen. Die Gesetzmäßigkeiten der Ad. werden als Gleichgewichtsvorgänge an Beispielen erläutert, die sich durch die „Adsorptionsisotherme“  $a = \alpha \cdot c^{1/n}$  darstellen lassen, worin  $a$  die pro g adsorbierte Menge,  $c$  die Gleichgewichtskonz. in der Lsg.,  $\alpha$  u.  $1/n$  Konstanten sind. — Nach HABER (Ztschr. f. Elektrochem. 50. 521 [1914]) u. LANGMUIR beruht die Ad. auf Absättigung freier Restvalenzen an den Oberflächen der Körper. — Die verschiedene Wirksamkeit hydrophober (Kohle) u. hydrophiler Stoffe (Silicagel) wird erläutert. — In der Streitfrage, ob es sich bei der Ad. von Elektrolyten, bei der eine Ionenspaltung stattfindet, um einen einfachen chem. Austausch oder um eine spaltende Ad. handelt, vertritt Vf. auf Grund mehrerer Erfahrungstatsachen die letztere Auffassung. — Die Best. der spezif. Oberflächen von Adsorbentien mittels radioaktiver Methoden nach PANETH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1221; C. 1924. II. 923) wird erläutert. — Verschiedene Erklärungen für die Ursache der Wirksamkeit einiger wichtiger Adsorbentien, wie Kohle, Silicagel u. Cellulose werden angeführt. Die Unters. von Adsorptionsvorgängen an Stoffen, die außer dem Adsorptionsvermögen auch eine beträchtliche chem. Reaktionsfähigkeit besitzen, wie die von KAUTSKY dargestellten

Oxyhydride des Si, wird als wünschenswert bezeichnet. (Cellulosechemie 7. 57—64. Beil. zu Papierfabr. 24. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) R. SCHM.

**F. G. Tryhorn** und **W. F. Wyatt**, *Adsorption I. Adsorption aus Alkohol-Benzol- und Aceton-Benzolgemischen durch Cocosnußkohle*. Die Adsorption durch Cocosnußkohle von A. u. Bzl. bezw. Aceton u. Bzl. aus fl. Gemischen von A. u. Bzl. bezw. Aceton u. Bzl. u. den Gemischen der gesätt. Dämpfe wird bei 20° untersucht. Die Zus. des gesätt. Dampfes über fl. Gemischen bestimmter Zus. wurde besonders ermittelt; in A.-Bzl.-Gemischen ist die Zus. von Fl. u. Dampf bei 30,2 Mol-% A. ident.; im System Aceton-Bzl. existiert keine konstante Mischg. Werden die adsorbierten Mengen A. u. Bzl., bezw. Aceton u. Bzl. gegen die molare Zus. der Fl. oder des Dampfes aufgetragen, so entstehen Kurven mit mehr oder minder deutlichen Knickpunkten, besonders die Adsorptionskurve von A. aus A.-Bzl. hat einen scharfen Knick bei dem Gemisch mit 30,2 Mol-% A. A. wird durchweg selektiv adsorbiert. Die aus Aceton-Bzl. (Dampfphase) adsorbierte Acetonmenge ist bis zu 44 Mol-% Aceton dem Acetongehalt proportional, bis 72 Mol-% Aceton im Dampf wird Aceton, später Bzl. selektiv adsorbiert. Die Adsorption aus der Dampf- u. aus der fl. Phase ist — bis auf kleine, wahrscheinlich durch Capillarkondensation bewirkte Unterschiede — dieselbe; die Folgerung der Thermodynamik, daß ein adsorbierter Film, der im Gleichgewicht mit dem gesätt. Dampf steht, auch mit der mit dem Dampf in Berührung befindlichen Fl. im Gleichgewicht sein muß, bestätigt sich also. (Trans. Faraday Soc. 21. 399—405. 1925.) KRÜGER.

**L. Gurwitsch**, *Ein neues Verfahren zur Regeneration gebrauchter Entfärbungspulver. (Zugleich ein Beitrag zur Theorie der Adsorption.)* Die Arbeit deckt sich mit der von GURWITSCH u. GURWITSCH, S. 1781. (Kolloid-Ztschr. 38. 247—48. Baku.) BIK.

**H. Freundlich** und **H. Jores**, *Über die Viscosität und Elastizität von Seifenlösungen.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 241; C. 1925. II. 274.) Lsgg. von Na-Oleat bis zu Konz. von ca. 2% sind nur zäh, nicht elast., unter dem Ultramikroskop völlig klar u. zeigen keine erkennbare Strömungsdoppelbrechung. Lsgg. von Na-Stearat, die ausgeschiedenes Seifenkolloid enthalten, sind bis zu einer Konz. von 0,1% gleichfalls unelast., bei höheren Konz. ausgesprochen elast. u. zeigen merkliche Hysteresis; die Fließelastizität im Sinne von SZEGVARI (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 177; C. 1924. I. 2077) ist nicht konstant. Beim Altern der Stearatlsgg. nimmt Zähigkeit, Fließelastizität (nach einem anfänglichen Maximum) u. Hysteresis ab; bei Temp. über ca. 20° verschwindet die Elastizität. 1%ige Lsgg. von Na-Ricinolat u. 0,2%ige Lsgg. von Na-Stearolat sind unelast. Gemischte Lsgg. von Na-Oleat u. Na-Stearat, die durch Erhitzen der Fettsäuren mit der berechneten Menge NaOH hergestellt wurden, erweisen sich bei Konz., in denen die reinen Lsgg. der einzelnen Säuren völlig unelast. sind, als stark elast., bei konstantem Gehalt an Na-Oleat wächst die Elastizität mit dem Stearatgehalt, mit steigender Oleatkonz. nimmt die Elastizität anscheinend erst ab, dann zu. Beim Altern sinkt Zähigkeit u. Elastizität. Na-Palmitat + Na-Oleat, Na-Ricinolat + Na-Stearat verhalten sich analog wie Na-Stearat + Na-Oleat; bei Temperaturerhöhung geht die Elastizität stets verloren. Gemische von Na-Oleat mit Na-Stearat bezw. Na-Palmitat zeigen starke positive Strömungsdoppelbrechung, die proportional mit dem Stearatgehalt wächst, beim Erhitzen verschwindet, aber beim Abkühlen wiederkehrt. Ultramkr. Beobachtung der reinen Lsgg. von Na-Oleat u. Na-Stearat u. ihrer Gemische ergibt, daß das Auftreten von Elastizität mit der Ggw. stäbchen- oder fadenförmiger Teilchen zusammenhängt, die wahrscheinlich eine mesomorphe unbeständige Form des Na-Stearats darstellen, die allmählich in die beständigen flachen Krystalle übergeht. Die Beständigkeit der Fäden wird durch das Oleat, das selbst zur B. dieser Form neigt, erhöht. Außer den Fäden enthalten die Lsgg. kleine Kolloidteilchen, die längs eines Fadens eindimensionale Brownsche Bewegungen ausführen; die Kraftwrkg. zwischen den Teilchen ist offenbar als Ursache

der Elastizität anzusehen. Zusatz von *Glycerin* zu Na-Stearatlgg. begünstigt die fadenförmige Abscheidung, *Lecithin* wirkt der Gelatinierung entgegen. Beim Stehen der Gemische von Na-Stearat u. Na-Oleat an der Luft geht die positive Strömungsdoppelbrechung in negative über, die beim Erhitzen nicht verschwindet u. auf Abscheidung kleiner Mengen unl. Fettsäuren unter dem Einfluß von CO<sub>2</sub> beruht. (Kolloidchem. Beihefte 22. 16—37. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

KRÜGER.

J. W. Mc Bain, C. E. Harvey und L. E. Smith, *Die scheinbare Viscosität der Lösungen von Schießbaumwolle in verschiedenen Lösungsmitteln.* (Vgl. S. 2550.) Die vorliegende Mitt. enthält die Ergebnisse der eingehenden Unterss., die die Vff. mit verschiedenen Mitarbeitern in den letzten Jahren ausgeführt haben. Es zeigte sich, daß für dieselbe Nitrocellulose u. ein bestimmtes Lösungsm. die Viscosität von folgenden Faktoren abhängt: Vorgeschichte der Nitrocellulose (z. B. Trocknungsdauer u. -temp.) Art der Herst. (Temp., mechan. Behandlung) u. Aufbewahrung der Lsgg., Reinheit des Lösungsm. Es ergab sich ferner, daß entgegen den Angaben von DUCLAUX u. WOLLMAN (Bull. Soc. Chim. de France 22. 414; C. 1920. III. 233) der Anstieg der Viscositätskurve  $\log(\eta/\eta_0)/c$  ( $\eta$  u.  $\eta_0$  = absol. Viscosität der Lsg. bzw. des Lösungsm.) stark von der Natur des Lösungsm. abhängt. — Vff. verwenden eine in Ä.-A. I. Nitrocellulose mit 12,10% N; die Lsgg. werden im allgemeinen durch 22-std. Schütteln bei 55° unter genau definierten mechan. Bedingungen hergestellt, u. die absol. Viscosität bei 55° gemessen. Der Logarithmus der Viscosität ist der Konz. auch in den verdünnteren Lsgg. nur annähernd proportional, in den konzentrierteren merklich kleiner als der Proportionalität entspricht. Der Temp.-Koeffizient der Viscosität ist sehr hoch. Beim Erhitzen der Nitrocellulose auf 60° steigt die Viscosität ihrer Lsgg. in *Äthylformanilid* bis zu einem Maximum nach ca. 12-std. Erhitzen u. fällt dann allmählich. Nitrocellulose, die aus *Aceton*lgg. durch Eindampfen oder durch Fällung mit W. wiedergewonnen wurde, ist schwerer l. u. gibt höhere Viscosität als die ursprüngliche Nitrocellulose. Starkes mechan. Schütteln der Lsgg. vermindert die Viscosität; die Unterschiede zwischen vorsichtig u. stark geschüttelten Lsgg. bleiben auch nach längerer Zeit bestehen. Einw. von Tageslicht verringert die Viscosität etwas, ultraviolettes Licht zers. die Nitrocellulose. Erhitzen der Lsgg. auf höhere Temp. vermindert die Viscosität dauernd. Beim Stehen bei 55° nimmt die Viscosität etwa proportional mit dem Logarithmus der Zeit ab; nur in *Benzylformanilid* trat nach monatelangem Viscositätsabfall plötzlich Gelatinierung ein. In A.-Ä., dessen Zus. von dem optimalen Gemisch stark abweicht, nimmt die Viscosität zunächst zu. Ein solcher, auch in der Literatur bei anderen Lösungsmm. erwähnter Anstieg ist auf langsame Adsorption des Lösungsm. u. Solvatation, der Abfall auf Teilchenverkleinerung der kolloiden Nitrocellulose zurückzuführen; chem. Vorgänge (NO-Abspaltung u. Nitrierung des Lösungsm.) treten nicht ein. Die Alterungsgeschwindigkeit nimmt stark mit der Temp. zu; Altern erfolgt jedoch auch noch bei Temp., bei denen das Lösungsm. erstarrt ist. In gealterten Lsgg. gilt die Proportionalität zwischen  $\log(\eta/\eta_0)$  u. der Konz. in einem weiteren Bereich.

Vff. messen die absol. Viscosität der Nitrocelluloselgg. in folgenden besonders gereinigten Lösungsmm.: *Aceton*, *Acetophenon*, *Benzophenon*, *Benzylformanilid*, *Benzylphenylurethan*, *Diäthylphthalat*, *Äthylformanilid*, *Äthylphenylurethan*, *Formanilid*, *Form-o-toluidid*, *Methylphenylurethan*, *Methylcyanilid*, *Methyläthylketon*, *o-Tolylurethan*, *o-Tolylloxaminsäureester*, *Phenylurethan*, *Phenoxyessigsäureester*, *Triacetin* u. *Triphenylphosphat*. Der Quotient  $\log(\eta/\eta_0)/c$  liegt zwischen 0,5 u. 2,2; je kleiner der Quotient, desto besser das Lösungsvermögen, d. h. desto größer die Fähigkeit des Lösungsm., die Restvalenzen, die die Nitrocellulosemicellen zusammenhalten, unter B. von Solvaten zu lösen. Bei gleicher Konz. ist die zur vollständigen Auflösung erforderliche Zeit dem Quotienten annähernd proportional. Die Formanilide sind bessere

Lösungsmm. als die Urethane u. die reinen Ester; in den homologen Reihen fällt das Lösungsvermögen mit steigendem Mol.-Gew. Das hohe Lösungsvermögen der techn. Ester beruht auf der Ggw. kleiner Mengen von Verunreinigungen. Wird der Quotient  $\log(\eta/\eta_0)/c$  gegen den Logarithmus der Alterungsdauer der Lsgg. aufgetragen, so entstehen für die verschiedenen Lösungsmm. untereinander parallele Geraden. A. löst die Nitrocellulose bei sehr tiefen Temp. vollkommen, die Sole gelatinieren beim Erwärmen. Der Übergang Sol  $\rightleftharpoons$  Gel ist reversibel, die Gele sind bei Zimmertemp. beständig. Bei längerem Erhitzen von Nitrocellulose mit absol. A. auf 120° entsteht eine gelbe Lsg.; die lösende Wrkg. ist wahrscheinlich der B. von Äthylnitrat zuzuschreiben. Ä. löst auch bei tiefen Temp. Nitrocellulose nicht. — Unter den Gemischen von Aceton-W., Methyläthylketon-W., Äthylphthalat-Benzophenon, Phenylurethan-o-Tolylurethan, Benzylformanilid-o-Methylcyanilid existieren Optima, bei denen die Viscosität ein Minimum hat; bei Gemischen von Formanilid-Form-o-toluidid u. Benzylphenylurethan-Äthylphthalat tritt kein Minimum auf, die Viscosität ist aber kleiner als sich nach der Viscosität der Lsgg. in den einzelnen Komponenten erwarten läßt. Zusatz von Bzl. zu Aceton (6:1) erhöht die Viscosität sehr stark. Das hohe Lösungsvermögen von Gemischen ist dadurch zu erklären, daß sie eine größere Mannigfaltigkeit von molekularen Gruppen, die mit gewissen Gruppen im Nitrocellulosekomplex reagieren können, enthalten, als die einzelnen Fl. (Journ. Physical Chem. 30. 312 bis 52. Bristol, Univ.) KRÜGER.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Niggli, *Baugesetze kristalliner Materie*. Es wird eine ausgedehnte systemat. Morphologie der Krystalle gegeben. (Ztschr. f. Kristallogr. 63. 49—121. Zürich.) ENSZ.

G. Tschernik, *Chemische Analyse eines Eudialits und seines Umwandlungsprodukts (Chibinsk-Tundra)*. Das Mineral kommt in Nephelinsienit vor u. enthält ausnahmslos Agirin. Durchsichtig, rot (von violettrosa bis braunrot), Glasglanz, violettrosa bis fleischroter Strich. Härte 5—6. Wird durch HCl leicht zers. Zus.: 0,71% K<sub>2</sub>O, 13% Na<sub>2</sub>O, 0,02% MgO, 12,1% CaO, 1,4% MnO, 7,2% FeO, 1,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,9% ZrO<sub>2</sub>, 1,8% TiO<sub>2</sub>, 47,6% SiO<sub>2</sub>, 0,96% Cl, 1,07% W. An der Luft zerfällt Eudialit allmählich zu einem braungelben Pulver, welches weniger Chlor, Alkali u. FeO, mehr Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W., Mg, Ca u. Mn enthält. — Eine chem. Ähnlichkeit mit dem Eudialit zeigt das braunrote Mineral, *Eukolit*. (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] 1925. 711—20. Moskau, Univ.) BIK.

E. Tschirwa, *Scorodit aus der Beresowski-Mine (Ural)*. An drei Scoroditkrystallen wurde im Mittel das Achsenverhältnis a : b : c = 0,86785 : 1 : 0,96185 gefunden. (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] 1925. 731—42. St.-Petersburg, Univ.) BIK.

Wilhelm Adolphi, *Über russisches Platinerz*. Zusammenfassender Bericht über V., Produktion von Pt u. Analysen von Platinerz. (Chem.-Ztg. 50. 232—33.) JUNG.

Y. Brière, *Über das Vorkommen von Uraninit (Pechblende) in gewissen Pegmatiten von Madagascar*. Pechblende wurde in einem Glimmerpegmatit bei Fianarantsoa neben anderen Pegmatitmineralien (hauptsächlich Titanotantalaten u. Niobaten) u. bei Vohémar in Stücken, welche wahrscheinlich auch aus einem solchen Pegmatit stammen, gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 641—42.) ENSZLIN.

H. Schneiderhöhn, *Erzführung und Gefüge des Mansfelder Kupferschiefers*. (Metall u. Erz 23. 143—46. Freiburg i. Br.) ENSZLIN.

R. Bärtling, *Über metasomatische Schwerspallagerstätten in Deutschland*. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Abt. B 78. 32—43. Berlin.) BEHRLE.

A. Bigot, *Kaoline, Tone usw. Bildung der ölhaltigen Tonschiefer*. Die sedimentären Tone, welche meist organ. Substanz (bis 1,5%) enthalten, erhärten beim Erhitzen auf 400°, ohne daß sie vollständig entwässert sind. Beim Behandeln mit W. werden sie dann nicht mehr plast. Eine andere schieferartige Reihe der Tone ist von Natur



aus hart u. erweicht beim Behandeln mit W. nicht. Bei der Behandlung eines plast. Tons unter Druck wird ein Teil des W. ausgepreßt u. der Ton nimmt schiefrige Beschaffenheit an. Manche Tone blättern nach der Behandlung mit 6000 kg/qcm Druck wie Glimmer. Die olhaltigen Tonschiefer können sich aus den Tonen mit organ. Stoffen durch Druckerhöhung, wobei wahrscheinlich auch eine Erhöhung der Temp. eingetreten ist, gebildet haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 634—35.) ENSZLIN.

**A. Lacroix**, *Die Systematik der Leucitgesteine: Die Typen der syenitischen Klasse.* Einordnung der Gesteine in ein System. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 597 bis 601.) ENSZLIN.

**Ch. Moureu, A. Lepape, H. Moureu und M. Geslin**, *Zusammensetzung (gewöhnliche Gase und Edelgase) der Gase einiger Thermalquellen von Madagascar und von Réunion.* Vff. haben von den Gasen von 11 Quellen genaue Analysen angefertigt. Die Hauptmenge ist CO<sub>2</sub>. Mit Ausnahme bei einem Fall beträgt der Gehalt derselben 89,34—99,33%. Der Gehalt an O<sub>2</sub> ist von Spuren bis 0,146%, an brennbaren Gasen 0—0,26%, an N<sub>2</sub> 0,63—10,14%, an Ar + Spuren von Kr u. Xe 0,011—0,237%, an He + Ne 0,00005—0,012%. Eine Ausnahme macht die Quelle de la Montagne mit nur 0,55% CO<sub>2</sub>; Spuren O<sub>2</sub> u. brennbaren Gasen, 97,55% N<sub>2</sub>, 1,35% Ar + Kr + Xe u. 0,56% He + Ne. Der Gehalt an Edelgasen wird mit dem n. Luft verglichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 602—05.) ENSZLIN.

**Heinrich Mache und Felix Kraus**, *Über den Radiumgehalt der Thermen von Gastein und Karlsbad.* Es wurden Messungen des Radiumgehalts an den Gasteiner u. Karlsbader Thermen vorgenommen. In Gastein schwankt der Gehalt an Ra bei den verschiedenen Quellen sehr stark. Er beträgt 0,2—154 Billionstel g im l. In Karlsbad zeigt er für alle Quellen eine ziemliche Konstanz. Der Gehalt beträgt 34,7—53,9 Billionstel g im l. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die Karlsbader Quellen alle einer gemeinsamen Urquelle entstammen, während die Gasteiner Quellen nicht so eng zusammengehören. (Physikal. Ztschr. 27. 205—06. Wien. Techn. Hochschule, I. Physikal. Inst.) ENSZLIN.

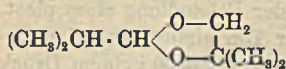
## D. Organische Chemie.

**Thomas-Martin Lowry**, *Experimentelle Beweise der Existenz von semipolaren Doppelbindungen.* (Vgl. S. 1129.) Nachzutragen ist, daß die Hypothese, wonach  $>C=C<$  im normalen Zustande stets apolar, im aktivierten Zustand dagegen stets semipolar ist, aber in den aktivierten Zustand nur bei Ggw. von polaren Moll. übergeführt werden kann, durch die Verss. von NORRISH u. JONES (S. 2525) bestätigt wird. Die apolare  $>C=O$  wird durch ultraviolettes Licht semipolar gemacht; Vf. glaubt, daß die Energie dieser Umwandlung mit einem ultravioletten Energiequantum übereinstimmt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 203—06.) BIKERMAN.

**W. Krawetz**, *Neue Wege der komplizierten organischen Synthese aus Elementen.* Zusammenfassende Abhandlung. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 335—37.) BIK.

**Al. Faworski und T. Salesskaja-Kibardina**, *Über die Dehydratation der primären Alkohole mit tertiären Radikalen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 287—96. 1925. — C. 1926. I. 873.) BIKERMAN.

**N. Dolgorukowa-Dobrzjanskaja**, *Über die Dehydratation der  $\alpha$ -Glykole.* Nach FAWORSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 741; C. 1907. I. 15) bildet Äthylen-glykol bei Dest. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Diäthylenäther u. seine Zerstellungsprodd., Acetaldehyd u. dessen Äthylenacetal. Vf. untersuchte die Veränderungen des *i*-Butylenglykols, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·CH<sub>2</sub>OH, (Kp. 174—176°) bei Dest. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 Tropfen auf 35 g Glykol) bei 65—95° oder mit rauchender HBr (4 Tropfen auf 48 g Glykol) bei 85—93°. Die beiden Destillate wurden vereinigt. Das Gemisch bestand aus ca. 18 g *i*-Butyr-



aldehyd, 5 g Zwischenfraktion u. ca. 34 g Verb.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ , die, durch Dest. über Na gereinigt,  $K_p_{752}$  136—137°,  $D_{20}^0$  0,84 609,  $D_{20}^0$  0,90 661 hatte u.

mit 2 $\frac{1}{2}$ g.  $\text{KMnO}_4$  (3 O auf 1 Mol. Substanz) bei Zimmertemp. Aceton, Ameisen-, Essig- u. i-Buttersäure lieferte. Das Entstehen der i-Buttersäure macht die nebenstehende Formel für die Verb. wahrscheinlich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 283—86. 1925. St.-Petersburg, Univ.)

BIKERMAN.

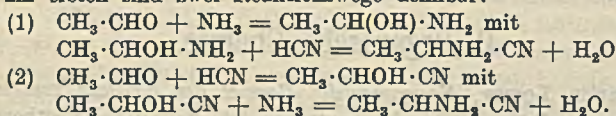
**I. Mazurewitsch**, Darstellung der primären aliphatischen Amine durch Reduktion der Phenylhydrazone und Oxime von Ketonen und Aldehyden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 221—33. 1925. — C. 1925. II. 2254.)

BIKERMAN.

**I. Mazurewitsch**, Über die Reduktion der aliphatischen und aromatischen Aldazine und Ketazine mittels Aluminiumamalgams. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 234 bis 250. 1925. — C. 1926. I. 2335.)

BIKERMAN.

**C. Sannié**, Der Mechanismus der Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren mittels der Strecker'schen Reaktion. II. Über das Verschwinden von Ammoniak und die Zwischenreaktionen. (I. vgl. S. 2195.) Vf. sucht den tatsächlichen Verlauf der durch die Bruttogleichung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{HCN} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  ausgedrückten Rk. durch kinet. Messungen aufzuklären. Er titrierte im Reaktionsgemisch gleichzeitig  $\text{NH}_3$  (in Ggw. von Phenolrot) u.  $\alpha$ -Aminopropionsäurenitril (in Ggw. von Helianthin). In den ersten Stdn. entsprach bei 0° die verschwundene  $\text{NH}_3$ -Menge ungefähr der gebildeten Nitrilmenge u. der (aus I bekannten) verschwundenen HCN-Menge, später (nach 24—48 Stdn.) fing aber die  $\text{NH}_3$ -Menge wieder anzusteigen an, die Nitrilmenge dagegen abzunehmen, während HCN schon beinahe vollständig verbraucht ist. Bei 20° wird HCN vom Anfang an schneller verbraucht als  $\text{NH}_3$  u. das Nitril in einer geringeren Menge gebildet, als dem HCN-Verbrauch entsprechen sollte; das Minimum der  $\text{NH}_3$ -Konz. u. das Maximum der Nitrilkonz. findet bereits nach 12 Stdn. statt. Man kann also zwei Reaktionsstadien unterscheiden: das der Aminonitrilbildung u. das seines Zerfalls. Im ersten sind zwei Reaktionswege denkbar:



Die Rk. des Aldehydammoniaks mit HCN hat aber einen anderen Verlauf als die vorher untersuchte unter gleichen Konzentrations- u. Temperaturbedingungen. Sie ist beträchtlich früher beendet; eine zu hohe  $\text{NH}_3$ - u. eine zu geringe Aminonitrilkonz. (im Vergleich mit der HCN-Konz.) herrscht vom Anfang an, was mit der Ansicht DELÉPINES übereinstimmt, wonach aus Aldehydammoniak u. HCN gleichzeitig  $\text{NH}_3$ , das Amino- u. das Iminonitril entstehen. Das Oxynitril bildet sich in alkal. Lsg. (d. h. in Bedingungen der Strecker'schen Rk., nur mit KOH statt  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) nach der Rk. (2) so langsam, daß es ein wesentliches Zwischenprod. nicht zu sein schien, aber sein Übergang ins Aminonitril hat eine so große Ähnlichkeit mit dem in der Bruttork. gemessenen Vorgang (man erhält zahlenmäßige Übereinstimmung der Reaktionskonstanten), daß das Vorherrschen der Rk. (2) unzweifelhaft erscheint. Es muß also angenommen werden, daß die B. des Oxynitrils durch  $\text{NH}_3$  katalyt. beschleunigt wird. — Der Zerfall des Aminonitrils kann sich gleichfalls auf zweifache Weise vollziehen (im Dunkeln):

$$(3) \quad 2 \text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CN} = \text{NH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_3 \text{ u.}$$

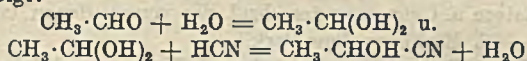
$$(4) \quad \text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CN} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CN} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_3.$$

Das  $\alpha$ -Aminopropionitril (aus dem Sulfat, F. 206—208° auf dem Maquenneschen Block, dargestellt) kondensiert sich in einer bimolekularen Rk.;  $K_2 = \text{ca. } 0,0034$  (Min., Mol./l, 20°). Die Rk. (4) ist gleichfalls bimolekular,  $K_3 = \text{ca. } 0,0113$ . Obwohl sie die raschere ist, muß die Abnahme der Aminonitrilkonz. in der Bruttork. durch

die Rk. (3) bewerkstelligt sein, da dabei auch  $\text{NH}_3$  entsteht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 254—73.)

BIKERMAN.

**C. Sannié**, *Der Mechanismus der Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren mittels der Strecker'schen Reaktion*. III. (II. vgl. vorst. Rf.) Vf. meint, daß auch die B. vom Oxynitril in zwei Stufen erfolgt:



wobei die erste Rk. durch  $\text{NH}_3$  beschleunigt wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 274—78. Paris, Fac. de médecine.)

BIKERMAN.

**Kurt Maurer**, *Synthese des Sarkosinglucosids*. (I. Mitt. über Reaktionen zwischen Zuckern und Aminosäuren.) Zucker u. Aminosäuren wurden in *N*-glucosid. Bindung vereinigt. Ob solche *Glucoside* den in biolog. Hinsicht wichtigen Glucoproteiden, bei deren Hydrolyse Zucker u. Eiweißstoffe gefunden wurden, zugrunde liegen, bleibt vorerst zweifelhaft, da dort meistens 2-Aminoglucose erhalten wurde. Als gangbar erwies sich der von SABALITSCHKA (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 439; C. 1922. I. 642) eingeführte Weg über *Acetobromglucose*. Diese wurde in *Glykokollester* bzw. *Sarkosinester* gel. Das Bromhydrat des im Überschuß angewandten Esters krystallisiert dabei aus, u. das Glucosid kann durch Extraktion mit Ä. gewonnen werden. Die Rk. verläuft nicht einheitlich, was auf die Reaktionsfähigkeit der beiden H-Atome am Glykokoll-N zurückzuführen ist. Der isolierte Sirup bräunt sich deshalb beim Stehen unter Zers. Mit Sarkosinester wurde das gut krystallisierende *O*-Tetraacetylsarkosinester-glucosid erhalten. Eine Verseifung war nicht durchführbar, dagegen wurde das Amid des Sarkosinglucosids erhalten. Das Glucosid ist gegen Säuren u. Alkali sehr empfindlich, es wird sofort zerlegt. Hieraus, wie aus der Synthese wird die Konst. abgeleitet. Beim Auflösen in 0,1-n. HCl nahm die Drehung den Wert für die bei der Hydrolyse freiwerdende Glucose an. Die Titration des in 0,1-n. NaOH gel. Glucosides mit Hypojodit nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 780; C. 1918. II. 406) ergab fast quantitativ die bei der Hydrolyse entstehende Menge Traubenzucker. Fehlingsche Lsg. wurde reduziert. — *O*-Tetraacetylsarkosinester-glucosid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_{11}\text{N}$ . Feine Nadeln aus Methanol. F. 87—88°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in W. u. Lg. — *Sarkosinamidglucosid*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus vorst. Verb. u. methylalkoh. Ammoniak, harte Krystalle, aus absol. A., F. 169—170° unter Aufschäumen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 827—29. Jena, Univ.)

KAHN.

**Carl Neuberg und Martin Behrens**, *Über die enzymatische Abspaltung von Rohrzucker aus Salzen der Saccharosephosphorsäure*. Saccharosephosphorsäure (Fructose-Glucose-Phosphorsäure) zeigt in der Konst. eine Analogie zu Raffinose (Fructose-Glucose-Galaktose), so daß es von Interesse ist, die der Spaltung der Raffinose zu Rohrzucker + Galaktose (NEUBERG, Biochem. Ztschr. 3. 519 [1907]) entsprechende Hydrolyse zu Saccharose + anorgan. Phosphorsäure zu untersuchen. Diese Spaltung kann mit der von Saccharase freien *Phosphatase* der Niere durchgeführt werden. Aus 58,5 g *Natriumsaccharophosphat* (wasserfreies Salz) wurden im besten Falle 10,64 g (entsprechend 24,8% der Theorie) Rohrzucker erhalten; diese Spaltung erfolgte in Ggw. von Toluol (13 ccm) mit 1300 ccm Fermentlsg. aus Pferdenerien (290 g Nieren + 580 ccm 0,85%ig. NaCl-Lsg.) in einem Monat bei  $\text{pH} = 7,3$  u. 37°. — Calciumsaccharophosphat wird in gleicher Weise gespalten. (Biochem. Ztschr. 170. 254—64. Berlin Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.)

HESSE.

**A. Kretow**, *Über die Herstellung von Cyanverbindungen aus Calciumcyanamid und Dicyandiamid*. Die Ausbeute an Dicyandiamid kann gesteigert werden, wenn man  $\text{CaCN}_2$  nicht mit reinem W., sondern mit wss.  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ -Lsg. zersetzt; sie erreicht dann 95%. Auch bei Verwendung von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird 90%  $\text{CaCN}_2$  in Dicyandiamid übergeführt. Übrigens geht auch bei der gewöhnlichen Zers. mit W. der gebundene

N nicht verloren, weil er hauptsächlich als  $\text{NH}_3$  entweicht, das leicht absorbiert werden kann. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 350—52.)

BIKERMAN.

**R. F. Hunter**, *Bingketentautomerie. II. Das Vorkommen von Tautomerie des Dreikohlenstofftyps zwischen einer homocyclischen Verbindung und ihrem ungesättigten Isomeren.* Vff. diskutiert die theoret. Seite der Michaelrk. (Kondensation zwischen  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Estern u. Cyanessigester) bzgl. der verschiedenen Isomeriefälle. (Chem. News 132. 181—86. Highbury New Park.)

TAUBE.

**Philip William Benson Harrison, Joseph Kenyon und John Robert Shepherd**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Drehung von der chemischen Konstitution. XXVIII. d-sek-Butylbenzol.* (XXVII. vgl. S. 1538.) Vff. beschreiben eine Methode zur Herst. des akt. sek-Butylbenzols in anscheinend opt. einheitlichem Zustande. Die Herst. gelingt über das *p*-Nitro-*sek*-butylbenzol u. *p*-Amino-*sek*-butylbenzol, aus welchem sich durch fraktionierte Krystallisation der sauren Tartrate die akt. Aminoverb. u. weiter durch Elimination der  $\text{NH}_2$ -Gruppe *d*-*sek*-Butylbenzol gewinnen läßt. GLATTFELD u. WERTHEIM (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2682; C. 1922. II. 352) geben für ihr akt. *p*-Amino-*sek*-butylbenzol einen 60-mal zu kleinen Wert der Drehung an. Die Dispersionskraft ist für das Amin  $\alpha_{4355}/\alpha_{5461} = 1,87$  u. 1,81 für den KW-stoff. Die hohe Dispersionskraft ist vielleicht durch den Benzolkern hervorgerufen, Verss., diesen zum cyclo-Hexan zu reduzieren, schlugen fehl.

Versuche. *sek*-Butylbenzol vom Kp. 168—173° (nach KLAGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2641 [1902]) liefert bei 15—20° nitriert im wesentlichen *p*-Nitro-*sek*-butylbenzol neben wenig der *o*-Verb. Das Gemisch gibt mit Sn u. HCl reduziert u. über die neutralen Oxalate fraktioniert *d, l*-*p*-Amino-*sek*-butylbenzol, Kp.<sub>15</sub> 118°, D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,949, Acetylderiv., F. 123°. Aus dem Aminoderiv. läßt sich mit *d*-Weinsäure durch 30-faches Fraktionieren über das saure Tartrat *d*-*p*-Amino-*sek*-butylbenzol herstellen, Kp.<sub>12</sub> 114°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,945,  $[\alpha]_{5461}^{20} = +40,98^{\circ}$  (homogen); *d*-*p*-*sek*-Butylacetanilid, F. 124°,  $[\alpha]_{5461}^{20} = +28,0^{\circ}$  (Chlf.). Aus dem Amin über das *d*-*sek*-Butylbenzoldiazoniumchlorid *d*-*sek*-Butylbenzol, Kp. 172°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8639,  $n_{5461}^{25} = 1,4915$ . Dem Einwand, daß während der  $\text{NH}_2$ -Eliminierung eine Racemisation eintritt, begegnen Vff. in der Weise, daß sie partiell aufgelöste Aminofractionen desamidieren u. ein konstantes Verhältnis der Drehung des Amins zum resultierenden KW-stoff finden. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 658—63. London, Polytechn.)

TAUBE.

**H. Shipley Fry und Irvine W. Grote**, *Ein Muster für die Sandmeyerreaktion und spezielle Anwendungen.* Vff. geben eine allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sandmeyerreaktion an, die sich besonders für arom. Amine eignet. Es erwies sich am vorteilhaftesten, 1 Mol.-Äquivalent des Amins in 10 Mol.-Äquivalenten 50%ig. Essigsäure zu lösen u. 1 Mol.-Äquivalent Cuprosalz zu benutzen. Ob man bei 0—5° oder bei 100—105° arbeitet, ist von keinem nennenswerten Einfluß auf die Ausbeute. Es wurde Cl, Br u. J in *p*-Chloranilin, *p*-Bromanilin u. *p*-Jodanilin eingeführt. Ausbeute ca. 76%. Statt der Cuprosalze ließen sich auch Cupriverbb. verwenden, mit Cuprichlorid war die Ausbeute um 20—30% geringer, mit Cupribromid aber um 6—7% höher. Ferner wurde Cl u. Br in *o*- u. *m*-Chloranilin u. in *o*-, *m*- u. *p*-Nitroanilin eingeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 710—14. Cincinnati [O.], Univ.) WINK.

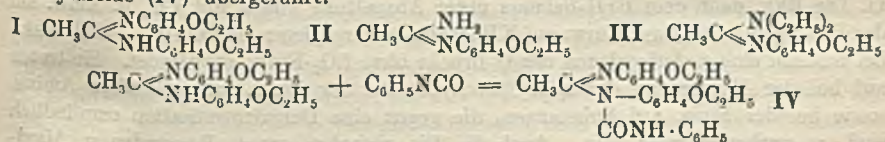
**L. Galatis**, *Über den Essigsäureester des *p*-Aminophenols.* Am *O* acetyliertes *p*-Aminophenol kann durch direkte Acetylierung nicht gewonnen werden, weil die Acetylierungsmittel entweder auf die Aminogruppe allein einwirken oder das Diacetylderiv. liefern. Es gelang, die *O*-Acetylverb. darzustellen durch Acetylierung der Benzalverb. mit Essigsäureanhydrid in alkal. Lsg. u. nachfolgende Abspaltung der Benzalgruppe. Die Schwierigkeit, die Hydrolyse der Benzalverb. ohne gleichzeitige Abspaltung der Acetylgruppe zu bewirken, wurde dadurch beseitigt, daß der Prozeß in der Kälte durchgeführt wurde, indem man zwar in Ggw. einer Mineralsäure arbeitete, den entstehenden Benzaldehyd aber, der wegen der Umkehrbarkeit der Rk. entfernt werden

muß, nicht, wie sonst üblich, mit Dampf abdestillierte, sondern durch Ä. oder Bzl. entfernte. Beim Schütteln der Bzl.-Lsg. des *acetylierten Benzal-p-aminophenols* mit einer beliebig verd. Mineralsäure entsteht das dieser Säure entsprechende Salz des *O-Acetyl-p-aminophenols*, u. aus diesem durch  $\text{NaHCO}_3$  der freie Ester. — *Acetylbenzal-p-aminophenol*, Nadeln aus Bzl., F. 92°. Gegen 20%ig. Alkali in der Kälte ziemlich beständig. — *O-Acetyl-p-aminophenol*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot(1)\text{C}_6\text{H}_4\cdot(4)\text{NH}_2$ , Blättchen aus Bzl.-PAe., F. 75°, Kp.<sub>14</sub> 173—174°. Die wss. Lsg. zerfällt beim Erhitzen auf 150° in p-Aminophenol u. Essigsäure, sie liefert mit Essigsäureanhydrid das *Diacetyl-p-aminophenol* (F. 152°). — *O-Acetyl-p-oxybenzal-p-aminophenol*, aus *O-Acetyl-p-aminophenol* u. *p-Oxybenzaldehyd*, F. 181—182°, gelbe Krystalle aus Toluol. — *p-Oxybenzal-p-aminophenol*, ziegelrotes Pulver, aus Xylol, F. 208°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 848—50. Neon Phaleron bei Athen, Chem. Lab. des Marineministeriums.) KAHN.

**I. Zuckermann**, *Chlorbenzol und seine wichtigsten Derivate*. Es wurden folgende Operationen eingehend studiert: 1. Nitrieren des Chlorbenzols nach SCHAARSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2065; C. 1925. I. 362). 2. Trennung von o- u. p-Chlornitrobenzol. 3. Überführung des *o-Chlornitrobenzols* in *o-Nitroanisol* (vgl. BLOM, Helv. chim. Acta 4. 298; C. 1921. III. 1232) bei Einw. von alkoh. NaOH. Vf. fand, daß die Konzentrationserhöhung unter 3—4 at Druck die Rk. beschleunigt, aber auch die Ausbeute am Nebenprod. (*o-Chlorazoxybenzol*,  $\text{CC}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ) erhöht, daß die

B. der Azoxyverb. der von Nitroanisol zeitlich vorangeht, u. daß man am zweckmäßigsten zuerst ohne Überdruck arbeitet u. denselben nur wirken läßt, wenn die Alkalinität der Lsg. um ca. 50% abgenommen hat. 4. Red. des *o-Nitroanisols* zum *o-Anisidin* u. Hydrozoanisol. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 338—42.) BIKERMAN.

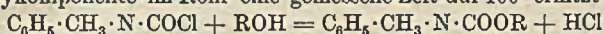
**Arthur J. Hill** und **Isadore Rabinowitz**, *Einige Amidine vom Holocaintypus*. I. Um eventuell die physiol. Eigenschaften des *Holocains* (I) zu verbessern, haben Vf. Verbb. hergestellt, in denen Teile des *Holocainmol.* durch andere Gruppen ersetzt sind, u. zwar A) Verbb., in denen die Methylgruppe des *Holocains* durch Äthyl-, Propyl-, Butyl-, i-Butyl- u. Benzyl-, ferner solche, in denen eine Phenetidingruppe B) durch Amino (II), C) durch Dialkylamino- (III) ersetzt ist, endlich D) Kombinationen von A u. B. Zur Identifizierung werden einige der neuen Amidine in die entsprechenden Phenylureide (IV) übergeführt.



**Experimentelles**. Aus den entsprechenden Imidoätherhydrochloriden u. 2 Mol.-Äquivalent p-Phenetidin in Ä. wurden nach 21-tägigem Stehen bei Zimmertemp. erhalten: *Bis-[p-äthoxyphenyl]-acetamidin* (*Holocain*) in 12,3%ig. Ausbeute, F. 117—118°, l. in A., unl. in W., *Bis-[p-äthoxyphenyl]-valeramidin* in 6,7%ig. Ausbeute, F. 96°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. u. *Bis-[p-äthoxyphenyl]-phenylacetamidin* in 4,5%ig. Ausbeute, F. 111°, l. in A., unl. in W. — Durch Behandlung der freien Imidoäther mit 1 Mol.-Äquivalent p-Phenetidin in Ä. erhielt man: *p-Äthoxyphenylacetamidin*, in 30%ig. Ausbeute, F. 111—113°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., *p-Äthoxyphenylvaleramidin* in 31%ig. Ausbeute, F. 86°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. u. *p-Äthoxyphenylphenylacetamidin* in 15%ig. Ausbeute, F. 88—89°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — Aus 20 g p-Phenetidin u. 2 Mol.-Äquivalent Propion-, Butter- oder i-Valeriansäure wurden folgende Acylphenetidine gewonnen, die sämtlich in Platten kristallisierten, swl. in W. u. l. in A. waren: *Propionyl-p-phenetidin*, F. 120°, *n-Butyryl-p-phenetidin*, F. 108—110°, *i-Valeryl-p-phenetidin*, F. 122°. — Diese Acylverb. ergaben mit p-Phenetidin in Bzl. bei Ggw. von  $\text{PCl}_3$  folgende symmetr. Amidine, die

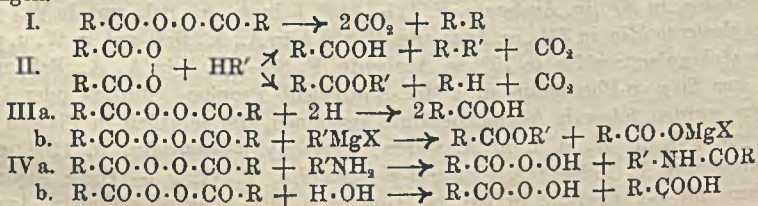
in Nadeln krystallisierten, in A. l. u. in W. unl. waren: *Bis*-[*p*-*ä*thoxyphenyl]-*propionamidin*, F. 84°, *Bis*-[*p*-*ä*thoxyphenyl]-*butyramidin*, F. 106°, *Bis*-[*p*-*ä*thoxyphenyl]-*i*-*valerianamidin*, F. 108°. Wenn anstatt *p*-Phenetidin Diäthylamin verwandt wurde, entstand *p*-*Ä*thoxyphenyldiäthylacetamidin (III) in 24%ig. Ausbeute, F. 119—120°, l. in Ä., A., Aceton, Bzl., unl. in W. — Aus den Amidinen u. Phenyl-*i*-cyanat in Ä. werden folgende Phenylureide als Nadeln erhalten: *Bis*-[*p*-*ä*thoxyphenyl]-*acetamidinphenylureid*, F. 164—165°, *Bis*-[*p*-*ä*thoxyphenyl]-*propionamidinphenylureid*, F. 101°, *Bis*-[*p*-*ä*thoxyphenyl]-*butyramidinphenylureid*, F. 105°, *Bis*-[*p*-*ä*thoxyphenyl]-*n*-*valeramidinphenylureid*, F. 102—103°, *Bis*-[*p*-*ä*thoxyphenyl]-*phenylacetamidinphenylureid*, F. 118°, *p*-*Ä*thoxyphenylacetamidinphenylureid, F. 164° u. *p*-*Ä*thoxyphenyl-*n*-*valeramidinphenylureid*, F. 158°, sämtlich l. in A., unl. in W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 732—37. New Haven [Conn.], Yale Univ.) WINKELMANN.

**Tudor Williams Price**, *Die Zerlegung substituierter Carbamylchloride durch Oxyverbindungen*. II. *Der Einfluß der Oxyverbindung*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 115; C. 1924. I. 2777.) Untersucht wurde die Rk. zwischen *Phenylmethylcarbamylchlorid* u. verschiedenen Oxyverb. Das Carbamylchlorid wurde in einem Überschuß der Oxykomponente im Rohr eine gemessene Zeit auf 100° erhitzt u. die Rk.:

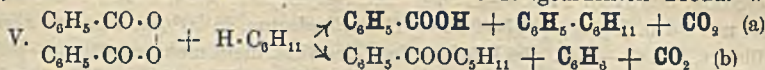


durch Best. des jeweilig unveränderten Carbamylchlorides verfolgt. Die Bestst. erfolgten entweder nach der in I. (l. c.) beschriebenen Methode oder in der Weise, daß die Reaktionslg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert, darauf ammoniakal. gemacht, mit Pae. extrahiert, die wss. Lsg. mit HNO<sub>3</sub> angesäuert u. mit  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> titriert wird. Aus der Differenz zwischen Gesamt-Cl u. HCl-Cl läßt sich die Menge des Carbamylchlorides berechnen. Nach der beschriebenen Methode wurde eine Reihe von aliph. u. aromat. Oxyverb. untersucht u. die Resultate diskutiert. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 653—58. Bradford, Techn. Coll.) TAUBE.

**H. Gelissen und P. H. Hermans**, *Organische Peroxyde*. X. *Einteilung der Reaktionen der Diacylperoxyde*. XI. *Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Cyclohexan*. (IX. vgl. S. 3036.) Vff. unterscheiden folgende Rkk.: I. Die pyrogene Zers. der Diacylperoxyde unter Abspaltung von 2 Moll. CO<sub>2</sub>; sie tritt ein, wenn das Diacylperoxyd für sich oder in einem Lösungsm. über seinen Zers.-Punkt erhitzt wird. — II. Die Rkk. nach dem R·H-Schema unter Abspaltung von 1 Mol. CO<sub>2</sub> u. Einw. auf das Lösungsm. Bei ihrer Einw. auf KW-stoffe usw. reagieren sie nach II. — III. Rkk., bei welchen eine s. Aufspaltung der O-Brücke ohne CO<sub>2</sub>-Entw. stattfindet. Sie treten auf bei der Hydrierung der Diacylperoxyde, bei der Einw. auf sekundäre Amine, sowie bei der Einw. auf Substanzen, die gegen eine Dehydrogenisation empfindlich sind, u. verlaufen nach IIIa. Auch die Rk. zwischen organ. Peroxyden u. Alkylmagnesiumhaloiden verläuft nach IIIb, ferner bei Einw. von Diacylperoxyden auf Alkalijodide u. -bromide. — IV. Rkk., bei denen die Diacylperoxyde als Säureanhydride reagieren. Bei der Einw. von Diacylperoxyden auf W., Basen, primäre Amine, k. Alkohole usw. tritt Hydrolyse bzw. Aminolyse u. Alkoholyse ein nach IVa u. b. — Es ist auf das Nebeneinanderlaufen der verschiedenen Rkk. immer Bedacht zu nehmen; weiter können Katalysatoren die Rk. zwischen Dibenzoylperoxyd u. KW-stoffen in Gang bringen.

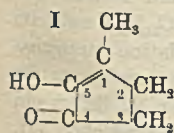


Bei der Einw. von *Dibenzoylperoxyd* auf *cyclo-Hexan* bei Siedetemp. erfolgt Rk. V, die nach dem R·H-Schema verläuft. Die fettgedruckten Prodd. wurden



isoliert, nämlich *Benzoessäure*, *Phenylcyclohexan*, *Benzol* u.  $\text{CO}_2$ . — Andeutungen für die Ggw. höherer Ester waren vorhanden. Im Rk.-Gemisch konnte die *p*-*Phenylbenzoessäure* aufgefunden werden; die Harzbildung ist ziemlich bedeutend. — *Phenylcyclohexan*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ , Kp.<sub>17</sub> 80°; Kp.<sub>750</sub> 239°; E. +7°;  $n_D^{18} = 1,5274$ ; gibt mit sd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. *Benzoessäure*. — Die Rk. verläuft wenigstens zu  $\pm 15\%$  nach Va, zu mindestens 24% nach Vb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 662—66. Deventer, Labor Novadel. Breda, Labor. d. Holl. Kunstzyde Ind.) BUSCH.

**C. A. Rojahn und Ferdinand Rühl**, *Aufklärung der Konstitution eines im Holzessigdestillat vorkommenden Methylcyclopentenolons*. MEYERFELD u. OHLGART (Chem.-Ztg. 36. 549; C. 1912. II. 117) isolierten aus dem Holzessig einen Körper, den sie als ungesätt. Ketonalkohol der Pentamethylenreihe ansahen. Die Konst. konnte nicht aufgeklärt werden, es wurde vielmehr die Wahl zwischen den 6 theoret. möglichen isomeren Methylcyclopentenolonen gelassen. Da die Meyerfeldschen „Alkohol“-Formeln aber nicht mit den Rkk. in Einklang stehen, geben Vff. dem Körper die Konst. eines Ketoenols, mit  $\text{—CO}$  u.  $\text{—OH}$  in Nachbarschaft zueinander, u. zwar bezeichnen sie ihn als  $\Delta^5$ -1-Methylcyclopenten-5-ol-4-on (I). Hierfür spricht die mit  $\text{FeCl}_3$  eintretende Färbung, die Salzbildung, Gelbfärbung durch Alkali, saure Rk. gegen Lackmus, B. eines Mono-Acetats, -Benzoats, -Phenylurethans, -Methyläthers, *p*-Nitrophenylhydrazons u. Osazons. Da bei der Red. 1  $\text{H}_2$  aufgenommen wird, ist eine Doppelbindung vorhanden. Die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen werden durch B. einer Dibenzylidenverb. bewiesen, wobei einmal die



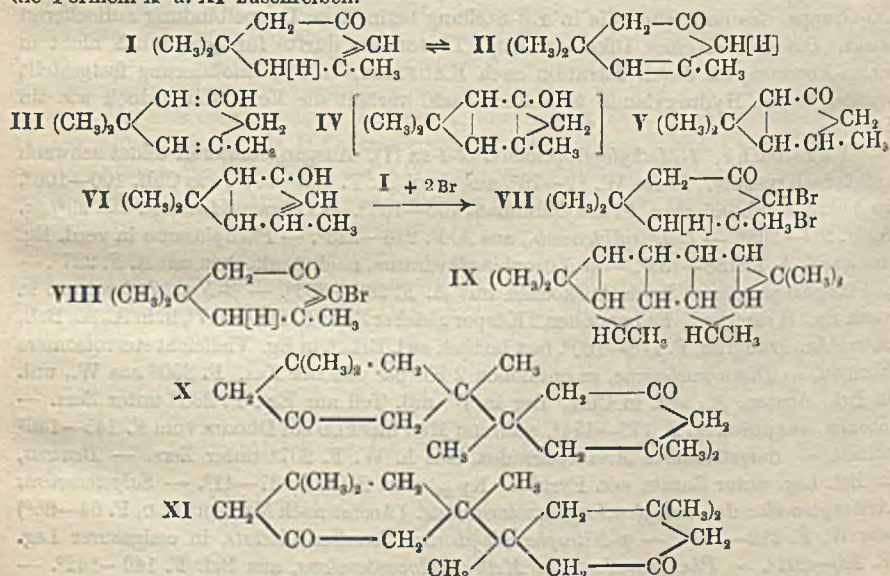
CO-Gruppe, das anderemal die in  $\alpha, \beta$ -Stellung befindliche Doppelbindung auflockernd wirkt. Die Formel eines Diketons, resp. Tautomerie dürfte für gewöhnlich nicht in Frage kommen, da durch Titration nach KAUFMANN 100% Enolisierung festgestellt wurde. Gegen Hydroxylamin u. Semicarbazid verhält die Verb. sich jedoch wie ein Diketon.

**Versuche.** 1-Methylcyclopenten-5-ol-4-on (I). Ausgangsmaterial bildet schwach gelbliche Kristalle. F. aus W. 72—76°, aus absol. A. F. 105—106°, aus Chlf. 100—106°, im Vakuum sublimierbar, F. des Sublimats 105—107°. — *Dibenzylidenverb.*, aus 90%<sub>ig</sub>. A. F. 207—208°. — *Dianisylidenverb.*, aus A. F. 216—223°. — *Phenylsazon* in verd. Eg. aus absol. A. F. 138—139°. — *p*-Nitrophenylhydrazon, nach Auskochen mit A. F. 227°. — *p*-Nitrophenylsazon. Nach Auskochen mit A. F. 262—263°. —  $\beta$ -Naphthylsazone, in verd. Eg. Wasserbad. Es entstehen 2 Körper gleicher Zus. F. 214—217°, ll. in A., Ä., Bzl., sl. in PAe., graugrün, F. 178—180°, fast farblos, swl. Bzl., l. in Eg. Vielleicht stereoisomere Formen. — *Disemicarbazone*, es entstehen 2 Körper gleicher Zus. F. 250° aus W., unl. in Bzl., Aceton, A., swl. in Chlf. Der in W. unl. Teil aus Eg., F. 238° unter Zers. — *Dioxim*, aus absol. A. F. 173—174°, während MEYERFELD ein Dioxim vom F. 145—146° erhielt. — *Salpetersaures Aminoguanidon*, aus h. W. F. 207° unter Zers. — *Benzoat*, in Bzl. Lsg. unter Zusatz von Pyridin. Kp.<sub>20</sub> etwa 210°, F. 37—41°. — *Salpetersaures Aminoguanidon des Methylcyclopentenolons*. (Acetat nach MEYERFELD, F. 64—65°) aus W. F. 212—213°. — *p*-Nitrophenylhydrazon desselben Acetats, in essigsaurer Lsg. F. 200—201°. — *Phenylurethan des Methylcyclopentenolons*, aus Bzl. F. 140—142°. — *Phenylurethan des Methylcyclopentanolons* (?), aus vorigem durch Pd u.  $\text{H}_2$ , F. 90—95°. — *Methyläther des Methylcyclopentenolons*, mittels Dimethylsulfat u. 10%<sub>ig</sub>. NaOH. Kp.<sub>17</sub> 85—92°. — *Semicarbazon*, Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 228—229°. — *Salpetersaures Aminoguanidon des vorstehenden Methyläthers*, F. 225°, Aufschäumen 230—231°. —

*Methylcyclopentanonmethyläther*, aus dem Pentenolonäther mittels Pd u. H<sub>2</sub>, Öl. — *Semicarbazon*, aus H<sub>2</sub>O, F. 206—207°. — *Methylcyclopentanon*, durch Red. des Pentenolons mit Pd u. H<sub>2</sub>, Kp.<sub>23</sub> 97—98°. — *Phenylhydrazon*, in 50%ig. Eg., aus absol. A. krystallisiert, F. 183—184°. Bei Wiederholung des Vers. nicht mehr erhalten. — *p-Nitrophenylosazon*, ident. mit dem des Pentenolons. — *Acetat*, Kp.<sub>44</sub> 120—130°. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 211—27. Braunschweig, Pharmaz. Inst. der Techn. Hochsch.)

ROJAHN.

John William Baker, *Die Chemie polycyclischer Strukturen in Beziehung zu ihren homocyclischen ungesättigten Isomeren*. VI. Einige Reaktionen des *i*-Phorons. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 128. 3303; C. 1924. I. 644.) KERP u. MÜLLER (LIEBIGS Ann. 299. 193 [1898]) haben für das *i*-Phoron ein Gleichgewicht zwischen den Formeln I u. II vorgeschlagen. III, das Enol von II, besitzt die Möglichkeit, durch intraannulare Umlagerung des Tricyclohexanderiv. IV zu geben. Dieses würde sich dann wahrscheinlich über den Ring zu V ketonisieren u. V dann schließlich wie üblich das Enol der Brückenform des *i*-Phorons, VI, geben. IV ist hierbei lediglich als Übergangsform gedacht, indem nur einer der dreigliedrigen Ringe durch eine Dimethylgruppe stabilisiert ist. *i*-Phoron gibt in k. CCl<sub>4</sub> mit berechneten Mengen Br ein *Dibromid* VII, welches an der Luft sofort HBr verliert u. *Monobrom-i-phoron* (VIII) liefert. Obwohl die Möglichkeit der Br-Addition an die enolische Doppelbindung mit nachfolgendem HBr-Verlust zu einem  $\alpha$ -Bromketon in Erwägung zu ziehen ist, formulieren Vf. den Vorgang wegen der Stabilität des Zwischenprod. in der geschilderten Weise. Die Red. des *i*-Phorons nach CLEMMENSEN gibt einen gesätt. *KW-stoff* C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>, welchem die Formel IX zukommt. Diese Konst. läßt sich durch die Oxydation zu *trans*-Caronsäure bestätigen. Es liegt somit hierin eine Bestätigung der angenommenen Brückenmodifikation des *i*-Phorons. Die Red. mit Na u. feuchtem A. liefert ein Gemisch von zwei isomeren Verb. C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> von den FF. 126° u. 162°, welchen Vf. die Formeln X u. XI zuschreiben.



Versuche. Nach KNOEVENAGEL u. FISCHER (LIEBIGS Ann. 297. 185 [1897]) hergestelltes *i*-Phoron zeigt Kp.<sub>14</sub> 99°, *Oxim* F. 79,5°, *Semicarbazon* F. 199,5° (Zers.), *Monopiperonylidenderiv.*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus Essigester F. 145—146°. *i*-Phoron liefert in CCl<sub>4</sub> mit der berechneten Menge Br in CCl<sub>4</sub> ein *Dibromid* vom F. ca. 40° u.



dieses an der Luft *Monobrom-i-phoron*,  $C_9H_{13}OBr$  (VIII). Die erschöpfende Bromierung des *i*-Phorons gibt *1,3,4,5* (?) *Tetrabrom-3,3,5-trimethyl-cyclo-hexan-1-on*,  $C_9H_{12}OBr_4$ , aus Essigester + Lg., F. 135°. Die Red. von I mit Na u. feuchtem A. führt zu *1,1',3,3',3',3'-Trimethyl-dicyclo-hexyl-5,5'-dion*,  $C_{18}H_{30}O_2$  (X u. XI),  $\alpha$ -Form, aus Essigester + Lg., F. 162°, *Disemicarbazon*,  $C_{20}H_{36}O_2N_6$ , aus Eg., F. 259—260° (Zers.),  $KMnO_4$  wird nicht entfärbt, u.  $\beta$ -Form, Kp.<sub>20</sub> 220—240°, F. 126°, *Disemicarbazon*, aus 90% Methyalkohol, F. 220° (Zers.).  $KMnO_4$  wird beim Erhitzen langsam entfärbt. Die Red. des *i*-Phorons nach CLEMMENSEN mit amalgamiertem Zn u. HCl liefert einen *KW-stoff*  $C_{18}H_{28}$  (IX) aus verd. A., F. 112°, gegen  $KMnO_4$  in der Kälte beständig, Br in  $CCl_4$  wird jedoch entfärbt. Die Oxydation mit  $KMnO_4$  in der Hitze gibt *trans-Caronsäure*, aus Ä., F. 212—213°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 663 bis 670. Leeds, Univ.)

TAUBE.

**Louis Longchambon**, *Über die Rotationsdispersion des Camphers*. Vf. stellt die Arbeit von LUCAS (S. 2579) in seinen Schlüssen als zu weitgehend hin; es sei bisher noch nicht erwiesen, daß bei dem Campher in Lsg. ein rechts- wie ein linksdrehender Körper vorhanden ist, u. somit sei es überflüssig, Folgerungen aus dem abweichenden Verh. von Campherlsgg. bei der Drehung polarisierten Lichtes ziehen zu wollen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 769—71.)

HAASE.

**F. F. Blicke**, *Die Bildung von Triphenylmethyl bei der Acetessigsäureäthylester-synthese*. *Triphenylbrommethan* reagiert mit dem Mononatriumderiv. des Acetessigsäureäthylesters in Ä. unter B. von *Triphenylmethyl*, das in Form seines Peroxyds (F. 185—186°) isoliert u. identifiziert wurde. Aus dem Monotriphenylmethylsubstitutionsprod. des Acetessigsäureäthylesters, das bei dieser Rk. ebenfalls entsteht, wurde durch Hydrolyse  $\beta,\beta,\beta$ -*Triphenylpropionsäure* (F. 177—178°) erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 738—39. Ann Arbor [Mich.], Univ.)

WINKELMANN.

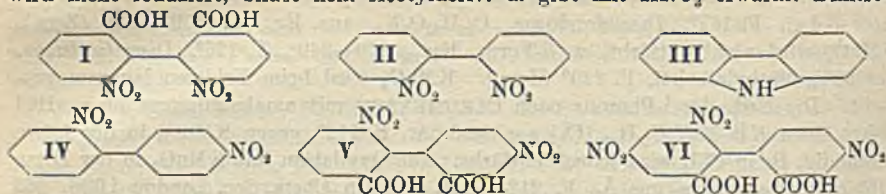
**S. Danilow und E. Venus-Danilowa**, *Isomerisation der Aldehyde zu Ketonen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 347—56. 1925. — C. 1926. I. 2793.)

BIKERMAN.

**George Hallatt Christie, Albert Holderness und James Kenner**, *Molekular-konfigurationen mehrkerniger aromatischer Verbindungen*. VI.  $\beta$ -*Dinitrodiphensäure*; ihre Konstitution und Auflösung in die optisch aktiven Komponenten. (V. vgl. S. 3045.) SCHMIDT u. KÄMPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3745 [1903]) haben die  $\beta$ -*Dinitrodiphensäure* als 6,6'-*Dinitrodiphensäure* (I) angesprochen, indem sie bei der Dest. derselben mit Sand 2,2'-*Dinitrodiphenyl* (II) erhielten u. aus der Verb. Carbazol (III) gewinnen konnten. Vf. erhielten jedoch bei der Nachprüfung der Vers. nicht II (F. 124°), sondern 2,4'-*Dinitrodiphenyl* (IV) vom F. 93°, demnach würde die Säure Formel V einer 4,6'-*Dinitrodiphensäure* besitzen. Für diese Konstitution spricht ferner: 1. Dasselbe 2,4,7-Trinitrophenanthrachinon entsteht sowohl aus dem 2,5-Dinitro- wie auch aus dem 2,7-Dinitrophenanthrachinon, u. Verss., 2,4,5,7-Tetranitrophenanthrachinon durch weitere Nitrierung herzustellen, schlugen stets fehl. 2. Es ist wahrscheinlich, daß, wenn 4,5- u. 2,7-Dinitrochinone aus dem Phenanthrachinon durch Nitrierung entstehen würden, sich auch das 2,5-Deriv. bilden sollte. Es lassen sich jedoch nur zwei Isomere beobachten. 3. Die Dinitrierung des Diphenyls liefert in der Hauptsache 2,4'- u. 4,4'-*Dinitroderiv.* 4. Die Aminogruppe in der 6-Aminodiphensäure ist nicht diazotierbar, während eine der Aminogruppen der fraglichen Säure diazotierbar ist. Die Auflösung der Säure in die opt. akt. Komponenten gelingt mit Hilfe der Chininsalze, wodurch eine Beziehung zur 4,6,4'-Trinitrodiphensäure VI (vgl. CHRISTIE u. KENNER, Journ. Chem. Soc. London 123. 779; C. 1923. III. 136) gegeben ist.

**Versuche**. Nach SCHMIDT u. KÄMPF (l. c.) hergestellte  $\beta$ -*Dinitrodiphensäure* liefert: *Chlorid*,  $C_{14}H_6O_6N_2Cl_2$ , aus Bzl. + PAe., F. 120°, *Äthylester*,  $C_{15}H_{16}O_6N_2$ , F. 114—115°, *Amid*,  $C_{14}H_{10}O_6N_4$ , aus verd. A., F. 247,5°. Die Säure gibt mit Naturkupfer C bei 30 mm u. 285° destilliert eine Verb. vom F. 93°, welche mit 2,4'-*Dinitro-*

diphenyl keine Depression zeigt. Nach KENNER u. STUBBINGS (Journ. Chem. Soc. London 119. 593; C. 1921. III. 414) behandelt, liefert die  $\beta$ -Dinitrodiphenylsäure ein Hydrazid,  $C_{14}H_8O_6N_4$ , aus Aceton + PAe., F. 294—295° (Zers.); Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert, bildet kein Acetylderiv. u. gibt mit  $HNO_3$  erwärmt Dinitro-



diphenylsäure vom F. 300—301°. Das Hydrazid der 6,6'-Dinitrodiphenylsäure, aus Aceton + PAe., F. 310° (Zers.), bildet analog 6,6'-Dinitrodiphenylsäure vom F. 249 bis 253° zurück. Eine Umlagerung der Säuren über die Hydrazide tritt somit nicht ein (vgl. KENNER u. STUBBINGS, l. c.). Vers., die Dinitrosäure über die Brucinsalze aufzulösen, gaben  $C_{12}H_8(NO_2)_2(COOH)_2 \cdot 2C_{23}H_{26}O_4N_2 = C_{60}H_{60}O_{16}N_8$ , aus W. mit  $2\frac{1}{2} H_2O$ , F. 207—209° (Zers.). Eine Lsg. des aus dem Brucinsalz hergestellten Na-Salzes erwies sich als inaktiv. Die Auflösung mit Chinin liefert ein *Chininsalz*,  $C_{54}H_{56}O_{12}N_8$ , aus A. mit  $C_2H_5OH$ , F. 178—179° (Zers.), in Chlf.  $[\alpha]_D^{16} = -218,1^0$  u. ein Salz vom F. 162—163° in Chlf.  $[\alpha]_D^{16} = -62,10^0$ . Hieraus *d*- $\beta$ -Dinitrodiphenylsäure, F. 296°, in Ä.  $[\alpha]_D^{14} = +26,90^0$ , Na-Salz in W.  $[\alpha]_D^{15} = -186,4^0$  u. *l*- $\beta$ -Dinitrodiphenylsäure, F. 296°, in Ä.  $[\alpha]_D^{15} = -26,46^0$ , Na-Salz in W.  $[\alpha]_D^{15} = +179,4^0$ . (Journ. Chem. Soc. London 1926. 671—76. Sheffield, Univ.) TAUBE.

**Ch. Courtot** und **P. Petitcolas**, *Optische Untersuchung von Benzyl- und Indanbasen*. (Vgl. COURTOT u. DONDELINGER, Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 115; C. 1925. I. 1563 u. S. 1168.) In Fortsetzung der l. c. begonnenen Arbeit haben Vff. die nachfolgenden sekundären u. tertiären Amine auf ihre Mol.-Refr. u. Lichtabsorption untersucht. — *Benzylanilin*. Aus 2 Moll. Anilin u. 1 Mol. Benzylchlorid, erst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemp. Nebenher bildet sich Dibenzylanilin. Aus A., F. 39°, Kp.<sub>10</sub> 171,5°, D.<sub>4</sub><sup>65</sup> 1,0298, n<sub>D</sub><sup>65</sup> = 1,59 562. — *Benzyl-o-toluidin*. Darst. analog. Rk. träger (24 Stdn.). Es bildet sich nur wenig tertiäres Amin. Kp.<sub>10</sub> 176°, Tafeln aus A., dann Ä., F. 60°, D.<sub>4</sub><sup>65</sup> 1,01 416, n<sub>D</sub><sup>65</sup> = 1,58 611. — *Benzyl-m-toluidin*,  $C_{14}H_{15}N$ . Rk. lebhafter. Außerdem entsteht reichlich tertiäres Amin (vgl. unten). Schwach gelbliche Fl., Kp.<sub>10</sub> 179,5°, erstarrt nicht bei -20°, D.<sub>4</sub><sup>65</sup> 1,00 833, n<sub>D</sub><sup>65</sup> = 1,58 451, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A., luft- u. lichtbeständig. — *Benzyl-p-toluidin*, nicht krystallisierbares, schwach gelbliches Öl, Kp.<sub>10</sub> 181°, D.<sub>4</sub><sup>65</sup> 1,00 641, n<sub>D</sub><sup>65</sup> = 1,58 324. Wird am Licht schnell braun. — *Dibenzylanilin*, Nadeln aus A., F. 69,5°, Kp.<sub>10</sub> 226°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 1,04 436, n<sub>D</sub><sup>80</sup> = 1,60 647, lichtbeständig. — *Dibenzyl-o-toluidin*,  $C_{21}H_{21}N$ . Aus Benzyl-o-toluidin u. Benzylchlorid (90—95°, 12 Stdn.). Kp.<sub>10</sub> 222—223°, Prismen aus Lg.-A. bei langsamem Verdunsten, F. 42°, D.<sub>4</sub><sup>65</sup> 1,02 347, n<sub>D</sub><sup>65</sup> = 1,58 324, ll. in Ä., Chlf., Bzl., Lg., wl. in A., lichtbeständig. Neigt sehr zur Überschmelzung. — *Dibenzyl-m-toluidin*,  $C_{21}H_{21}N$ , Nadeln aus A., F. 78°, Kp.<sub>11</sub> 229°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 1,02 65, n<sub>D</sub><sup>80</sup> = 1,59 603, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A., lichtbeständig. — *Dibenzyl-p-toluidin*, Nadeln aus A., F. 56°, Kp.<sub>11</sub> 233°, D.<sub>4</sub><sup>65</sup> 1,03 721, n<sub>D</sub><sup>65</sup> = 1,60 109, ll. in Ä., Bzl., Chlf., PAe., wl. in k. A. — *Benzylindanylanilin*,  $C_{22}H_{21}N$ . Aus Benzylanilin u. Indanylchlorid (48 Stdn. bei Zimmertemp., dann 2 Stdn. bei 70—75°). Prismen aus A.-Bzl. bei langsamem Verdunsten, F. 75°, Kp.<sub>18</sub> 255°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 1,06 321, n<sub>D</sub><sup>80</sup> = 1,61 108, lichtbeständig. Neigt sehr zur Überschmelzung. — *Benzylindanyl-o-toluidin*,  $C_{23}H_{23}N$ . Darst. analog. Reinigung durch Vakuumdest., dann über das Hydrochlorid. Kp.<sub>14</sub> 253—255°, zarte Krystalle aus A., F. 95°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 1,04 157, n<sub>D</sub><sup>80</sup> = 1,58 774, ll. in Ä., Bzl., Lg., zl. in h. A., recht luft- u. lichtbeständig. Neigt sehr zur Überschmelzung. — *Benzylindanyl-m-toluidin*,  $C_{23}H_{23}N$ , zunächst sehr viscoses, grünlichgelbes Öl,

Kp.<sub>16</sub> 261—262°, das allen Krystallisationsverss. trotzte, schließlich nach 6 Monaten freiwillig krystallisierte. Nadeln aus A., F. 57,5—58°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0486, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,60412. — *Benzylindanyl-p-toluidin*, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>N. Bildet sich leichter als die vorigen. Zunächst bräunlichgelbe Fl., Kp.<sub>16</sub> 264—266°, dann Krystalle aus A., F. 76°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0493, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,60348, ll. in Ä., Bzl., Lg. Neigt zur Überschmelzung.

Um mit den bei 15° ermittelten Zahlen der ersten Arbeit (l. c.) vergleichbare Zahlen für die Mol.-Refrfr. zu erhalten, wurden die Amine bei 65 bzw. 80° untersucht, nachdem an den beiden bei Zimmertemp. fl. Aminen die anzubringenden Korrekturen für die Red. auf 15° ermittelt worden waren. Diese betragen 0,59 für 65° u. 0,865 für 80°. Den Berechnungen wurden die Brühlschen Inkremente zugrunde gelegt. — Die sekundären Amine zeigen folgende Exaltationen: Benzylanilin 0,12; Benzyl-o-toluidin 0,26; Benzyl-m- u. -p-toluidin 0,5. Benzyl exaltiert weniger als Indanyl, sonst sind die Benzyltoluidine den Indanyltoluidinen vergleichbar. — Die tertiären Dibenzylamine zeigen fast dieselben Exaltationen, ausgenommen das o-Toluidinderiv., welches eine Depression von —0,67 aufweist. — Bei den tertiären Benzylindanylaminen finden sich höhere Exaltationen (bis zu 0,94), nur das o-Toluidinderiv. zeigt wieder eine Depression von —0,64. — Die durch das zum N o-ständige CH<sub>3</sub> bewirkte Depression entspricht den Beobachtungen von LEY u. PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 365; C. 1921. I. 785), ist aber nur den tertiären Aminen eigen, während sich bei den sekundären Aminen die Wrkg. desselben CH<sub>3</sub> auf eine mehr oder weniger starke Verminderung der Exaltation beschränkt. — Dasselbe CH<sub>3</sub> drückt auch die Kpp. herab, die der tertiären Amine wieder stärker als die der sekundären, doch sind die Differenzen hier bei weitem geringer als bei LEY u. PFEIFFER. — Die Absorptionskurven (vgl. Original) der 12 Amine sind sich im großen u. ganzen recht ähnlich. Die feinen Unterschiede der einzelnen Spektren lassen sich hier nicht wiedergeben. Das Radikal Indanyl wirkt im allgemeinen chromogener als Benzyl, aber der Unterschied ist hier weniger deutlich als zwischen Indanylmethylbenzylamin u. Diindanylmethylamin. Das o-ständige CH<sub>3</sub> wirkt bei den sekundären Aminen hypsochrom im Gegensatz zum m- u. besonders p-ständigen, welches letzteres stark bathochrom wirkt. Bei den tertiären Aminen wirkt das o-ständige CH<sub>3</sub> bald hypsochrom (Benzylindanyl-o-toluidin), bald nur hypochrom (Dibenzyl-o-toluidin), schwächt aber unbestreitbar den chromogenen Wert des Mol. — Diese Beziehung zwischen Absorptionsspektrum u. Mol.-Refr. muß mit Vorsicht angewendet werden. Einer Depression der Mol.-Refr. entspricht nicht allgemein eine schwächere Absorption als die einer Verb. mit n. oder exaltierter Mol.-Refr. Die Beziehung gilt vielmehr nur für Verb., die sich durch die Stellung des Substituenten in einem u. demselben Kern unterscheiden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 452—69.)

LINDENBAUM.

**Fritz Zetzsche** und **Plinio Zala**, *Eine Dehydrierungsmethode für Alkohole*. In Fortsetzung früherer Verss. (ZETZSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1092. 2033; C. 1921. III. 162. 1279) haben Vff. die Ausbeuten ihrer Dehydrierungsmethode von Alkoholen auf 93% der Theorie verbessert, indem sie den gasförmigen O<sub>2</sub> durch gebundenen ersetzten. 5 g Benzylalkohol werden z. B. in einem Kragenkolben mit 15 ccm Nitrobenzol, 5,97 g Chinolin, 4,8 g Dinitrobenzol u. 8 g Kupferoxyd (pro analysi) 1/2 Stde. auf 190—200° erhitzt. Man filtriert, entzieht das Rk.-Prod. mit Ä., schüttelt Chinolin mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus u. gewinnt den Aldehyd durch Bisulfitlage als Bisulfitverb. Folgende Aldehyde bzw. Ketone wurden aus ihren Alkoholen so dargestellt: *Benzaldehyd* aus Benzylalkohol bei 200—205° (93,5% der Theorie); *o-Chlorbenzaldehyd* aus o-Chlorbenzylalkohol (86,4%) bei 205—210°; *o-Nitrobenzaldehyd* (87,3%) bei 200—205°; *Zimtaldehyd* bei 190—195° (87,6%); *Furfurol* bei 175—185° (76,3%); *Geranial* bei 160—170° (33,1%); *i-Butylaldehyd* bei 160° (27,6%); *Benzophenon* bei 220° (75%); *Benzil* aus Benzoin bei 210—220° (50%); *Campher* aus Borneol bei 220—225° (85%); *Cyclohexan* aus Cyclohexanol bei 155—160°; im

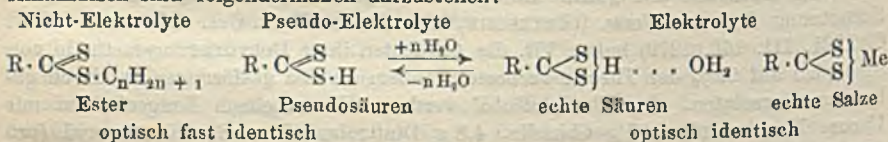
Einschlußrohr *Naphthalin* bei 240—245° aus *Tetralin* u. *Dekalin* (19 bzw. 15%). Bei der Red. des *i-Butylalkohols* scheint in erster Linie *i-Butylen* zu entstehen. (Helv. chim. Acta 9. 288—91.)

TRÉNEL.

**George Norman Burkhardt** und **Arthur Lapworth**, *Arylschwefelsäuren*. VII. untersuchen die Methoden zur Herst. von Alkalisalzen der Arylschwefelsäuren. Verleys Methode (Bull. Soc. Chim. Paris 25. 46 [1901]) zur Gewinnung von *Phenylschwefelsäure* läßt sich verbessern, wenn das in CS<sub>2</sub> gel. Phenol in eine auf —10° abgekühlte Lsg. von Chlorsulfonsäure u. Diäthylanilin (Dimethylanilin) eingetragen wird. Die Ausbeuten steigen so auf 90% der Theorie. Ersatz der Chlorsulfonsäure durch SO<sub>3</sub> gelingt, wenn fl. SO<sub>2</sub> als Lösungsm. u. Diäthylanilin als Base angewandt werden. Die Ausbeuten betragen 60%. Mit **Frank Ashworth**. Bei Anwendung von Bzl. als Lösungsm. u. Pyridin als Base lassen sich mit SO<sub>3</sub> *p-Nitrophenylschwefelsäure* in 90—94%, *Eugenylschwefelsäure* in 70% u. *o-Nitrophenylschwefelsäure* in 56% der Theorie herstellen. (Pyridin-SO<sub>3</sub> wirkt auf Bzl. auch in der Hitze nicht ein.) Die Methode von BAUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1907 [1878]) läßt sich in der Weise modifizieren, daß ein Gemisch von Phenol u. Dimethyl- bzw. Diäthylanilin auf dem Wasserbade mit K-Pyrosulfat erhitzt wird. Hierbei entstehen 80 bis 90% der Theorie an Phenylschwefelsäure. Die Methode eignet sich ebenfalls für  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Naphthol*, *Eugenol* u. *i-Eugenol*. Die Alkalisalze der genannten Säuren sind in neutraler wss. Lsg. bei 100° beständig u. werden bei Ggw. von Mineralsäuren erst beim Kochen hydrolysiert. Das Ba-Salz wird in wss. Lsg. bei 100° in 1½—2 Stdn. zersetzt, NH<sub>4</sub>- u. Mg-Salze nehmen eine Zwischenstellung ein. Bei Ggw. von N-Acetat sind sämtliche Salze beständig, auch bei Anwesenheit von viel Eg. Starkes Alkali zersetzt das K-Salz bei 150° in 4 Stdn. Diazoverbb. kuppeln in alkal. Lsg. mit phenylschwefelsauren Salzen nicht, HNO<sub>2</sub> ist ohne Wrkg., konz. HNO<sub>3</sub> zersetzt schnell unter B. der Nitroderivv. *K-Phenylsulfat*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>SK, l. zu 0,7% in A. u. 14% in W. (Sämtliche Löslichkeiten in W. beziehen sich auf 17°.) *Na-Phenylsulfat*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>SNa, mit 3 H<sub>2</sub>O, l. zu 7% in A. u. 31% in W. Ferner Ba-, NH<sub>4</sub>- u. Mg-Salze u. p-, o- u. m-Tolylsulfate. *p-Toluidin-o-tolylsulfat*, F. 125—127° (Zers.) u. *p-Toluidin-p-tolylsulfat*, F. 149—151°. Die Oxydation des m-Tolylsulfats mit KMnO<sub>4</sub> gibt *K-m-Carboxyphenylsulfat*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SK, 3,2 T. lösen sich in 100 T. W. Die Hydrolyse liefert m-Oxybenzoesäure u. K-Bisulfat. Ferner *K- $\alpha$ -Naphthylsulfat*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>SK, l. in 40 T. W. u. *K- $\beta$ -Naphthylsulfat*, mit 4 H<sub>2</sub>O, l. in 70 T. W. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 684—90. Manchester, Univ.)

TAUBE.

**A. Hantzsch** und **W. Bucerius**, *Über die Konstitution der Dithiocarbonsäuren und ihrer Salze*. Die Konst. der Dithiocarbonsäuren (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 30. 194; C. 1924. II. 2221), sowie ihre opt. u. chem. Beziehung zu ihren Estern u. ihren Alkalisalzen sind folgendermaßen darzustellen:

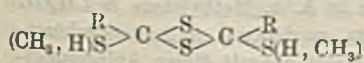


Die Ester absorbieren stets ein wenig stärker als die zugehörigen Pseudosäuren. — Diese fast vollständige opt. Identität zwischen den Alkylestern u. den freien Pseudosäuren als Wasserstoffestern in indifferenten Medien besteht nicht in der Reihe der Xanthogensäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O·CS<sub>2</sub>H; aus diesem Grunde lehnt v. HALBAN die Theorie des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 612; C. 1925. I. 1337) ab; indessen ist die opt. Anomalie der Xanthogensäuren durch eine chem. Modifikation ihrer Strukturformel zu erklären. — Auch die übrigen Dithiocarbonsäuren wurden chem. u. physikochem. untersucht; es wurden ihre Dissoziationskonstanten ermittelt, ihre opt. Eigenschaften mit denen ihrer Salze u. Ester verglichen u. die Alkyl- u. Aryldithiocarbonsäuren

als opt. normal, d. i. ident. mit ihren Estern gemäß dem obigen Schema erwiesen u. so die chem. Ursache der opt. Anomalie der Xanthogensäuren erkannt. Drittens ist der von v. HALBAN rein physikochem. untersuchte Zerfall der Xanthogensäuren u. die katalyt. Wrkg. der Lösungsm. chem. zu erklären u. viertens nachgewiesen worden, daß sämtliche Schwermetallsalze dieser Säuren esterähnliche Pseudosalze sind, die aber zum Teil in wss. Lsg. durch Hydratation in echte Salze übergehen. — Die Dithiocarbonsäuren zerfallen in 2 Untergruppen: 1. Die stabilen Alkyl- u. Aryldithiocarbonsäuren, die gleich den entsprechenden Carbonsäuren nicht intramolekular zerfallen u. die mit ihren Estern opt. fast ident. sind; 2. die instabilen Dithiocarbonsäuren, die zwar erheblich beständiger sind als die entsprechenden Carbonsäuren, aber doch leicht intramolekular zerfallen. Ihre Instabilität steigt von den relativ beständigsten Säuren mit Bindung der Gruppe  $-\text{CS}_2\text{H}$  an N, der *Azidodithiokohlensäure*,  $\text{N}_3\cdot\text{CS}_2\text{H}$ , u. den *Dithiocarbaminsäuren*,  $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{CS}_2\text{H}$ , bis zu den instabilsten Säuren, in denen die Gruppe  $-\text{CS}_2\text{H}$  an O gebunden ist, den *Xanthogensäuren*  $\text{RO}\cdot\text{CS}_2\text{H}$ , denen sich die Dithio- u. Trithiokohlensäure anschließen. Diese Säuren sind ihren Estern opt. nur ähnlich, aber nicht mit ihnen ident. u. auch chem. u. konstitutiv etwas verschieden. — *Ammoniumdithioacetat* wird in reinsten Form durch Überleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  über die absol.-äther. Lsg. der Säure erhalten: blaßgelbes Pulver; sll. in W.; aus diesen opt. reinen Salzen wurden die opt. reinen Säuren u. Ester mit  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  erhalten. *Dithioessig- u. -benzoesäureäthylester* ist im verschlossenen Gläschen nach wochenlangem Stehen opt. mit dem frisch bereiteten ident. — Von den instabilen Säuren wurde die *Dithiocarbaminsäure*,  $\text{NH}_2\cdot\text{CS}_2\text{H}$ , aus dem  $\text{NH}_3$ -Salz +  $\text{HCl}$ , u. die *Azidodithiocarbonsäure*,  $\text{N}_3\cdot\text{CS}_2\text{H}$ , aus Aceton, F. 51 bis 52° erhalten; die *Xanthogensäuren* wurden aus den wss. Lsgg. der K-Salze +  $\text{HCl}$  in Freiheit gesetzt u. in  $1/1000$ -n. u.  $1/10000$ -n. wss. Lsgg. bei 0° photographiert.

Um die Dissoziationskonstanten der Dithiocarbonsäuren einheitlich beurteilen zu können, wurden mit Ausnahme der besonders schwachen Dithiocarbaminsäure nur die  $k$ -Werte für  $v = 100$  errechnet. — *Dithioessigsäure*,  $k(v = 100) = 2,8 \times 10^{-3}$ . — *Äthylxanthogensäure*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CS}_2\text{H}$ ,  $k(v = 100) = 2,8 \times 10^{-2}$ . — Die *Dithiocarbaminsäure*,  $\text{NH}_2\cdot\text{CS}_2\text{H}$  ist die schwächste der Dithiosäuren, aber noch so stark, daß auch die  $k$ -Werte der Dissoziationskonstanten mit steigender Verd. merklich fallen. — *Azidodithiokohlensäure*,  $\text{N}_3\cdot\text{CS}_2\text{H}$ , ist die stabilste dieser zersetzlichen Dithiosäuren, vielleicht, weil sie nicht normal in  $\text{N}_3\text{H}$  u.  $\text{CS}_2$  zerfällt, sondern nach der Gleichung:  $\text{N}_3\cdot\text{CS}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{S} + \text{HSCN}$ .  $k \sim 2,4 \times 10^{-2}$ . — *Trithiokohlensäure*,  $k \sim 1 \times 10^{-3}$ . — *Perthiokohlensäure* zerfällt in wss. Lsg. so rasch, daß eine Best. der Leitfähigkeit erfolglos war. — Die Zerfallskonstante der Trithiokohlensäure in W. konnte auch nur approximativ zu  $k^0 \sim 0,27$  ermittelt werden, dürfte aber ebenso wie die Dissoziationskonstante zu niedrig sein. — *Äthyltrithiokohlensäure*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CS}_2\text{H}$ ,  $k(v = 100) = 2,8 \times 10^{-2}$ . — Die Stärke aller Dithiocarbonsäuren, d. i. ihre Tendenz zur B. von Hydroxoniumsalzen, wird von der Natur der Substituenten nur sehr wenig beeinflußt.

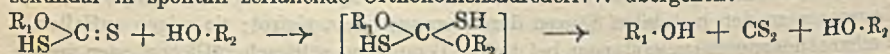
Die stabilen, opt. n. Dithiocarbonsäuren der aliph. u. aromat. Reihe sind im Gegensatz zu den instabilen Säuren dunkelorange bzw. tiefrot; sie zeigen auffallende Farbveränderungen u. erstarren bei tiefen Temp. zu schwach rötlichen oder gelben MM.; da die Dithiosäuren u. ihre Ester in Lsg. monomolar sind, so wird ihre Farbaufhellung beim Erstarren auf einer Assoziation oder Polymerisation beruhen; der Vorgang führt zu nebenstehender dimeren Formel der festen Säuren u. Ester. Analog wird auch das fl. rote Thiocarbonylchlorid  $\text{CSCl}_2$  beim Übergang in die hellgelben Krystalle dimolar werden. — In wss. Lsg. werden die Säuren als Hydroxoniumsalze mit derselben gelben bzw. orangegelben Farbe wie ihre  $\text{NH}_4$ - u. Alkalisalze gel. — Die Alkyl- u. Aryldithiocarbonsäuren u. deren Ester sind zwar im sichtbaren Spektralgebiet intensiver farbig als ihre nur gelben bis gelbroten Salze,



Vorgang führt zu nebenstehender dimeren Formel der festen Säuren u. Ester. Analog wird auch das fl. rote Thiocarbonylchlorid  $\text{CSCl}_2$  beim

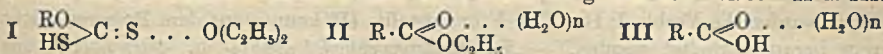
absorbieren aber im Ultraviolett umgekehrt schwächer als ihre Salze. — Opt. Unterss. an *Dithioessigsäure*, *Dithiobenzoesäure*, *p-Methoxydithiobenzoesäure* u.  $\alpha$ -*Dithionaphthoesäure* zeigten, daß die stabilen Alkyl- u. Aryldithiocarbonsäuren die normalsten Pseudosäuren sind; denn sie sind in allen nichtwss. Lsgg. als monomolare Wasserstoffester  $R \cdot C(:S) \cdot SH$ , opt. fast ident. mit ihren Alkylestern, werden aber in wss. Lsgg. bei genügender Verd. opt. völlig ident. mit ihren Alkalisalzen, da sie über Lösungsgleichgewichte schließlich vollständig in echte Säuren oder richtiger durch Addition von W. in deren Hydroxoniumsalze  $R \cdot C < S_2[H_3O]$  übergehen. Dieser Übergang wird um so früher vollständig, je größer die durch die Leitfähigkeitsmethode gemessenen oben angeführten Dissoziationskonstanten sind. Denn diese sind chem. ihren Salzbildungskonstanten symbat, zeigen also ihre Tendenz zur B. von Hydroxoniumsalzen zahlenmäßig an. Die *k*-Werte der Dithiocarbonsäuren liegen zwischen  $10^{-2}$  u.  $10^{-3}$ , sind also ca. 100-mal stärker als die zugehörigen Carbonsäuren. — Die opt. Anomalie der Xanthogensäuren, d. i. ihre merkliche opt. Verschiedenheit von ihren Estern (vgl. v. HALBAN, Ztschr. f. Elektrochem. 29. 445; C. 1924. I. 167) ist chem. durch Erweiterung ihrer Strukturformel zu der Nebervalenzformel  $S : C \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OR} \end{matrix}$  zu erklären.

Letztere erklärt auch, daß die Xanthogensäuren sich weniger leicht zu Disulfiden oxydieren als die O-freien Dithiosäuren u. deutet auch bereits ihre Tendenz zum intramolekularen Zerfall in A. u.  $CS_2$  an; deshalb sind auch diese opt. Anomalien der instabilen Säuren um so größer, je größer ihre Zerfallstendenz ist. — In verd. wss. Lsgg. werden auch sie mit ihren Alkalisalzen opt. ident. u. durch ihren Übergang in Hydroxoniumsalze  $[R \cdot CS_2][H(OH)_n]$  so stabilisiert, daß ihre Dissoziationskonstanten gemessen werden können. Hieraus folgt, daß nur die Pseudosäuren nicht aber die echten Säuren bzw. deren Säureionen zerfallen. — Die anscheinenden opt. Anomalien der Xanthogensäure sind hiermit so befriedigend durch deren chem. Sonderstellung erklärt, daß sie keine Beweise gegen die chem. Saurotheorie (l. c.) sind. — Entsprechend dem opt. Nachweis, daß die Dithiocarbonsäuren Pseudosäuren sind, ist auch ihr Verh. gegen Diazoessigester. Dithioessigsäure u. Dithiobenzoesäure sind darin ohne N-Entw. l., während sie in wss. Lsgg., die die echten Säuren in Form ihrer sehr leicht zerfallenden Oxoniumsalze enthalten, lebhaft reagieren. Auch die Xanthogensäure zers. den Diazoester in Toluollsg. nur sehr langsam, während allerdings die halogenisierte Benzyltrithiokohlensäure nach v. HALBAN (l. c.) merklich, aber in verschiedenen Lösungsm. verschieden schnell reagieren soll. — Der katalyt. Zerfall der Xanthogensäuren in Alkohole u.  $CS_2$  in den nach v. HALBAN (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 325; C. 1913. I. 1269) „langsamsten“, O-freien Medien wird wahrscheinlich nur durch Spuren von W. eingeleitet. Sicher katalyt. wirken nur O-haltige Lösungsm., die langsam wirkenden Medien Ä. u. Aceton wohl durch B. von Additionsprodd., unter Bindung des O an das Thiocarbonyl, die schnellsten Medien, Alkohole, u. an der Spitze das W. dadurch, daß die primär analog gebildeten Additionsprodd. sekundär in spontan zerfallende Orthokohlensäurederivv. übergehen:

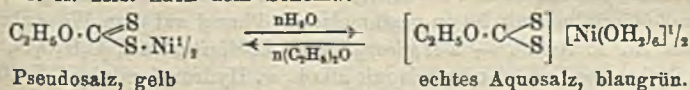


Nur so kann erklärt werden, daß die *Methylxanthogensäure* in A. u. die *Äthylxanthogensäure* in  $CH_3OH$  fast gleich schnell zerfallen, u. daß die Zerfallskonstanten beider Systeme zwischen derjenigen der Äthylsäure in A. u. Methylsäure in  $CH_3OH$  liegen. — Die chem. Wrkg. der langsamen Lösungsm., zu denen Ä. u. Aceton gehören, auf die Xanthogensäuren beruht anscheinend darauf, daß sie mit diesen Anlagerungsprodd. bilden, die, weil sie zwischen den relativ stabilen unveränderten Säuren u. ihren mit OH-Verbb. erzeugten, spontan zerfallenden Orthokohlensäurederivv. stehen, auch eine mittlere Zersetzungsgeschwindigkeit erzeugen. Daß die Addition am ungesätt. Thiocarbonyl gemäß der Formel I erfolgt, wird nach Verss. von H. Schwedler

wahrscheinlich gemacht. Nach opt. Verss. desselben hydratisiert sich das Carboxyl sowohl der Carbonsäuren als auch ihrer Ester durch W. gemäß den Formeln II u. III.



Die Schwermetallsalze, die wegen ihrer auffallenden Eigenschaften als innere Komplexsalze aufgefaßt wurden, sind homöopolare Pseudosalze,  $R \cdot C(:S) \cdot SMe$ , u. daher von den heteropolaren echten Salzen der Alkali- u. Erdalkalimetalle mit ionogener Bindung,  $[R \cdot CS_2]Me$ , konstitutiv verschieden. So ähneln sie als „Metallester“ den Pseudosäuren als „Wasserstoffestern“ physikal. durch ihre Löslichkeit u. ihren monomolaren Zustand in indifferenten Medien, opt. durch esterähnliche Absorption u. chem. durch das Fehlen der Ionenrk., die erst langsam durch Säuren oder Alkalien, also durch „Verseifung“ auftreten. Diese Eigenschaften werden natürlich durch die Natur der Schwermetalle dahin modifiziert, daß die Stabilität (chem. Indifferenz) dieser Pseudosalze symbat der Stabilität der zugehörigen Sulfide steigt. Die Salze des Zn u. des Ni gehen durch Addition von W. mehr oder weniger leicht, analog wie die Pseudosäuren in Hydroxoniumsalze, so durch B. von Aquokationen in andersfarbige, echte Salze, meist vom Typus  $R \cdot C < S_2^+ [Me(H_2O)_6]$  über. Sie sind auch danach keine „inneren Komplexsalze“, da solche gegen W. stabil sind. Die Existenz dieser Aquosalze ist dadurch bewiesen, daß sie im Ultraviolett wie die Alkalisalze absorbieren; sie sind aber meist so instabil, daß sie, wie die des Ni, schon durch Ä. wieder als Pseudosalze ausgeschüttelt werden können, ebenso wie hierdurch aus der gelben wss. Lsg. der echten Säuren wieder die orangefarbigten oder roten Pseudosäuren regeneriert werden können. — Besonders charakterist. verhalten sich die Salze der zwischen Zn u. Pb stehenden zweiwertigen Metalle, vor allem des Ni. — *Nickelxanthogenat* bildet braune Blättchen mit gelbem Strich; l. in allen Lösungsm. außer in W. mit intensiv gelber Farbe. Die verd. alkoh. Lsgg. werden + viel W. ebenso bläulich-grün wie die gewöhnlichen Ni-Salze, noch leichter durch  $NH_3$  u. Pyridin, wodurch die echten Salze mit dem Hexammin- bzw. Hexapyridinien gebildet werden. Analog werden also auch in wss. Lsgg. die Hexaquoionen des echten Salzes  $[C_2H_3O \cdot C < S]_2[Ni(OH)_2]$  gebildet sein; dieses Salz ist aber noch unbeständiger als das in  $NH_3$ -Atmosphäre haltbare Hexamminsalz u. wird schon durch Ausschütteln der Lsg. mit Ä. zers. nach dem Schema:



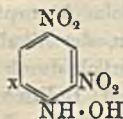
Pseudosalz, gelb

echtes Aquosalz, blaugrün.

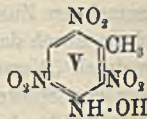
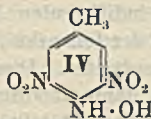
Auch beim Erwärmen dieser Lsg. geht das Aquosalz unter W.-Verlust wieder in das gelbe Pseudosalz über. — Ebenso verhält sich *Nickeldithiobenzoat*, das als Pseudosalz violett ist u. sich in allen nichtwss. Medien mit derselben Farbe löst. Die verd. alkoh. Lsgg. nehmen auf W.-Zusatz die gelborange Farbe der Lsgg. der K-Salze an;  $NH_3$  u. Pyridin erzeugen schon in konz. Lsgg. diesen Farbumschlag. — *Nickeldithioacetat* wird von A. u. Ä. mit braunroter Farbe gel., absorbiert in beiden Medien gleich u. verschieden vom  $NH_4$ -Salz, wird durch Zusatz von wss.  $NH_3$ -Lsg. zur alkoh. Lsg. mit der des  $NH_4$ -Salzes ident. Analog verhält sich das *Ni-Salz der Dithiocarbaminsäure*, dessen Absorption sich wie die des Xanthogenats verändert. — Opt. auffallend verschieden sind die Thiosalze ein- u. derselben Dithiosäure, deren O-Salze farblos sind, vor allem die des Zn u. Pb. So ist dithiobenzoensaures Pb opt. normal, tiefrot, mit derselben Farbe l. in Pyridin; dagegen ist *Zn-Dithiobenzoat* gelb, l. in A., Chlf., Bzl., Lg. mit derselben Farbe. Seine gelbe Farbe könnte chem. dadurch erklärt werden, daß das Zn, weil es positiver als Pb ist u. Salze mit Nebervalenzbindung bilden kann, auch in diesem Pseudosalz eine Nebervalenzbindung gemäß der Formel  $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown S \end{array} Zn^{1/2}$  erzeugt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 793—814.)

BUSCH.

W. Borsche und E. Feske, *Über  $\beta$ -Polynitroarylhydroxylamine*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1939; C. 1923. III. 1313.) Nach dem früher beschriebenen Verf. wurden die Verbb. I, II, IV u. V hergestellt; III konnte aus dem Rohprod. nicht rein herausgearbeitet werden. — 2,4-Dinitronaphthol-1-methyl- u. -phenyläther, aus 2,4-Dinitro-1-chlornaphthalin u. Na-Phenolat in Phenol bei 100°; gelbe Nadeln, aus A., F. 183,5°; konnten nicht in 1-Hydroxylamino-2,4-dinitronaphthalin umgewandelt werden. — I, II, III u. IV reagieren mit w. verd.  $\text{NH}_3$  oder in Ä. mit Anilin nach der Gleichung:  $2\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} = \text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{OH})_2$ . — V wird durch verd.  $\text{NH}_3$  in anderer Weise zers.



I, x = Br

II, x =  $\text{CH}_3$ III, x =  $\text{OCH}_3$ 

Versuche. 1-Hydroxylamino-2,4-dinitro-6-brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$  (I), aus 2,4-Dinitro-6-bromanisol in 10 Teilen A. + h. alkoh. Hydroxylaminchlorhydrat; hellgelbes, krystallin. Pulver, F. 93° (Zers.); verschmiert beim Aufbewahren; l. in Alkallauge oder  $\text{NH}_3$ -W. mit dunkelrotbrauner Farbe; durch Säuren unverändert nicht zurückzuerhalten. — Dibenzoylverb.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{Br}$ , gelbliche Nadeln, aus A., F. 143—144°. — 2,4-Dinitro-6-bromanilin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$ , aus I mit w., verd., wss.  $\text{NH}_3$ ; hellgelbe Nadeln, durch Sublimation u. aus A., F. 153°. — 1,2-Diamino-4-oder-6-brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ , aus I mit Schwefelammonium; rote Nadeln, aus verd. A. oder verd. Aceton, F. 203—205°. Gibt mit Phenanthrenchinon ein Nitrobromphenanthrophenazin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ , grünliche Nadeln, F. 245°; swl. in A. — 1-Nitroso-2,4-dinitro-6-brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$ , aus I in Eg. bei 0° mit Chromtrioxyd in W.; dunkelgelbe Kryställchen, aus Eg. + W., F. 99° zu einer grünen Fl.; l. in w. Eg. mit tiefgrüner Farbe. — 1,2,4-Trinitro-6-brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_3\text{Br}$ , aus I in w.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52); gelbliche Kryställchen, aus A. oder Essigsäure, F. 101°. — Bei der Darst. von 3,5-Dinitro-2-chlortoluol aus Dinitro-o-kresol u. Toluol-p-sulfochlorid nach ULLMANN u. SANÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3730; C. 1912. I. 229) entsteht nebenher Toluol-p-sulfonsäuredinitro-o'-tolylester; dieser gibt mit h. Na-Phenolat Dinitro-o-kresol-Na u. den Phenylester der Toluol-p-sulfonsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$ , weiße Krystalle, aus A., F. 93°. — Phenyläther des Dinitro-o-kresols,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus 3,5-Dinitro-2-chlortoluol mit Na in geschmolzenen Phenol auf dem Wasserbade; gelbe Nadeln, aus A., F. 108,5°. — 2-Hydroxylamino-3,5-dinitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$  (II), aus dem Methyläther des Dinitro-o-kresols mit alkoh. w. Hydroxylaminslg.; F. 107° (Zers.) bei raschem Erhitzen; l. in verd. NaOH mit dunkelbrauner Farbe; verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt es daraus (gelbe Krystallflocken, F. 110°); zers. sich beim Aufbewahren. — 2-Acetylverb.,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$ ; braune Nadelchen, aus Aceton + A., F. 214°. — 2-Benzoylverb.,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$ , braune Krystalle, aus sd. A. (ll.), F. 121,5°. — 2-Dibenzoylverb.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3$ , hellbraune Aggregate, aus A., F. 178°. — 2-Methylverb.,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$ , aus II in n. NaOH mit Dimethylsulfat; braune Blättchen, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 85°; daneben entsteht 3,5-Dinitrotoluidin-2, braune Nadeln, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 213°. — 2-Amino-3,5-dinitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ , aus II mit sd. verd.  $\text{NH}_3$  oder in Ä. mit Anilin; braune Nadeln, aus A., F. 214°. — 2,3-Diamino-5-nitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3$ , aus II mit Schwefelammonium; sl. in A.; rote Nadeln, aus h. W., F. 175°. — Diacetylverb., gelbe Nadeln, aus A., F. 236°. — Gibt mit Benzil 5-Methyl-2,3-diphenyl-7-nitrochinoxalin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ , gelbe Krystalle, aus A., F. 193°. — 2-Nitroso-3,5-dinitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$ , aus II in Eg. mit  $\text{CrO}_3$ ; gelbe Blättchen, aus Eg. + W., F. 133° (Zers.) zu einer grünen Schmelze. — 2,3,5-Trinitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$ , aus II in  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5); aus A. + W., F. 97°. — 4-Hydroxylamino-3,5-dinitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$  (IV), aus 3,5-Dinitro-4-methoxytoluol (aus Dinitro-p-kresol + Diazomethan) mit Hydroxylamin; goldgelbe Blättchen, aus Bzl. + Lg., F. 87° (Zers.); zers. sich beim Aufbewahren; l. in k. verd. NaOH oder verd. wss.  $\text{NH}_3$  mit tiefdigo-

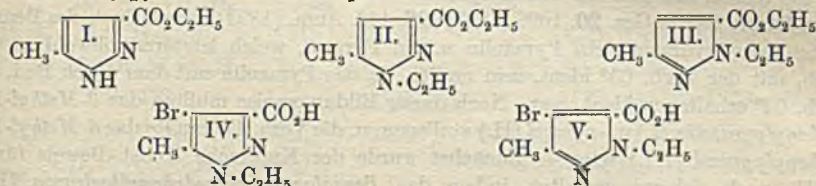




Bzl. + Lg., F. 116° (Zers.); unbeständig; überläßt man sie in der Mutterlauge sich selbst, so entstehen (sofort, wenn man mit der stabilen Form impft) leuchtendrote Nadeln, F. 108°; können aus Bzl. + Lg. wieder in die höher schm. labile Form umgewandelt werden. Ist rein unverändert haltbar; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelbbrauner Farbe, die über Dunkelbraun in Tiefgrün umschlägt. — *O-Acetylverb.*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 149°. — Gibt in A. bei 40–50° + konz. NH<sub>3</sub> stabl. blau schimmernde schwarze Krystalle der *NH<sub>4</sub>-Verb.*, F. 114° (Zers.); sind nur in NH<sub>3</sub>-Atmosphäre längere Zeit beständig; verwittern an der Luft. Etwas haltbarer ist die *Hydrazinverb.*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; schwarze Krystalle mit violettem Oberflächenreflex; F. 193° (Zers.). — Beim Kochen der mit 1 Mol. Hydrazinhydrat versetzten alkoh. Lsg. des Hydroxylamins, entsteht *3-Hydroxylamino-4,6-dinitrophenylhydrazin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, orangegelbe Nadeln aus Nitroblz., zers. sich explosionsartig bei 214°. — II gibt mit w. HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) *1,2,4-Trinitro-5-2',4'-dinitrophenoxybenzol*, C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (IV); bräunlichgelbe Krystalle, aus Eg., F. 186,5°. —  $\beta,\beta'$ -*4,6-Dinitrophenylen-1,3-dihydroxylamin*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (III), aus I, wenn man die beiden C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-Gruppen nacheinander gegen ·NH(OH) austauscht; braungelbe Nadeln, aus A. + W., zers. sich explosionsartig bei 184°; enthalten 1 Mol. H<sub>2</sub>O; rein monatelang haltbar; ist dimorph; läßt man die Lsg. in verd. A. stehen, scheiden sich ziegelrote Tafeln ab, F. 172° (Zers.), lassen sich aus A. + W. in die Nadeln vom F. 184° zurückverwandeln; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dieselbe Farbenrk. wie die Phenoxyverb.; l. in verd. NaOH oder verd. NH<sub>3</sub> mit tief rotbrauner Farbe; die ammoniakal. Lsg. scheidet beim Erwärmen 1,3-Diamino-4,6-dinitrobenzol ab. — Gibt in n. Essigsäureanhydrid gelbe Nadeln von *Diacetyldinitrophenylendihydroxylamin*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(NH·O·CO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (?); aus A., F. 171°. — III wird durch CrO<sub>3</sub> zers.; 1,3-Dinitroso-4,6-dinitrobenzol scheint sich vorübergehend zu bilden, wenn man III in k. HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) einträgt; darin l. mit grüner Farbe, die beim Erwärmen über Braun in Gelb übergeht; hält man die Lsg. über diesen Punkt hinaus bei Wasserbadtemp., entsteht *1,2,4,5-Tetra-nitrobenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>; hellgelbe Krystalle, aus verd. A., F. 188°. — *Dinitrochlorogluceintriphenyläther* ist dimorph; Form 1: aus sd. A., bei langsamem Erkalten, F. 107°; Form 2, durch rasches Abkühlen abgeschieden, F. 87°; Form 2 erstarrt nach Erwärmen auf dem Wasserbade zu Form 1 (F. 107°); Form 2 ist stark lichtempfindlich; bleibt im Dunkeln unverändert, färbt sich schon im zerstreuten Tageslicht dunkel blaugrau. — *Dinitrochlorogluceintris-dinitrophenyläther*, C<sub>24</sub>H<sub>10</sub>O<sub>19</sub>N<sub>8</sub> (V), aus Dinitrochlorogluceintriphenyläther in HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) auf dem Wasserbade; gelblichweiße Nadeln, aus w. Nitroblz. + A., F. 279°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 815–21. Göttingen, Univ.) BU.

**K. v. Auwers** und **H. Hollmann**, *Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe. VI. Über Alkylderivate der 3,5-Methylpyrazolcarbonsäure und des 3(5)-Methylpyrazols.* (V. vgl. v. AUWERS u. DANIEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 110. 235; C. 1925. II. 1759.) *3(5)-Methylpyrazol* gab bei der Alkylierung bisher nur eine Art Dialkylderivv., als 1,3-Derivv. angesehen (v. AUWERS u. BROCHE, 1. Mitt.). *3,5-Methylchlorpyrazol* gibt dagegen beide möglichen Alkylderivv., von denen die mit den Alkylen in Nachbarschaft die stabileren sind (v. AUWERS u. NIEMEYER, 3. Mitt.). Es erhob sich die Frage, ob jeder negative Substituent eine derartige Stabilitätsverschiebung hervorbringt. Zunächst wurde der *3,5-Methylpyrazolcarbonsäureester* (I.; die Stellung des H ist willkürlich) untersucht, weil es nicht ausgeschlossen war, von ihm aus auch die bisher vergeblich gesuchten *1,5-Dialkylpyrazole* zu gewinnen. I. liefert bei der Äthylierung zwei isomere *N-Äthylmethylpyrazolcarbonsäureester*, die durch Dest. leicht getrennt werden können. Von dem höher sd. Ester (II.) erhält man 2–3-mal so viel wie von dem tiefer sd. (III.). Die Konst. beider geht aus folgenden Umwandlungen hervor: Die II. u. III. entsprechenden Carbonsäuren wurden bromiert u. die Bromderivv. mit methylalkoh. HCl behandelt. Hierbei gibt nur die II. entsprechende Säure einen Methylester, besitzt also Formel IV., das Isomere Formel V. (ster. Hinderung). — Eliminierung des CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> aus I. u. II. führt zu zwei verschiedenen *N-Äthylmethyl-*

pyrazolen, u. zwar erhält man aus II. die bereits bekannte Base, die somit nicht das 1,3-, sondern das 1,5-Deriv. ist. III. liefert das bisher unbekannte echte 1,3-Deriv. — Ganz analoge Resultate ergab die Methylierung von I. — Die Dialkylpyrazole verlieren damit die Sonderstellung, die sie bisher einzunehmen schienen. Doch bleibt die Tatsache bestehen, daß bei ihrer B. Alkylverschiebung eintreten kann. Die Umsetzung von Hydrazinen mit ungesätt. Aldehyden u. Ketonen ist, worauf schon v. AUWERS u. OTTENS (S. 663) hinwiesen, von einer Anzahl Faktoren abhängig, weswegen Analogieschlüsse zu Irrtümern führen können. Die früheren Synthesen u. die Alkylierung des 3(5)-Methylpyrazols sind nachzuprüfen.



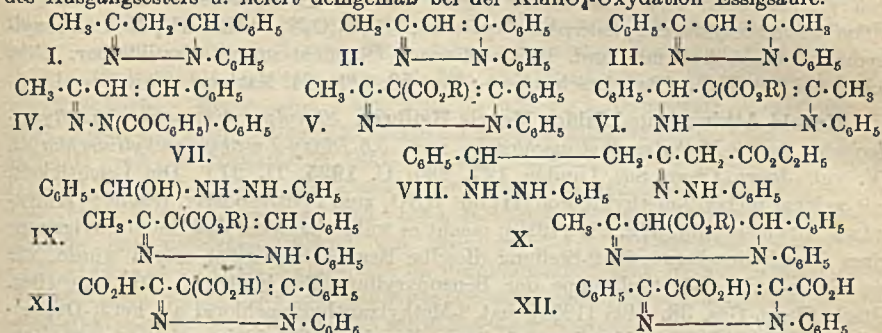
Versuche. Die Äthylierung von I. (dargestellt nach KNORR, LIEBIGS Ann. 279. 219 [1894]) erfolgt mit  $C_2H_5Br$  in sd.  $NaOC_2H_5$ -Lsg. unter Hg-Verschuß u. dreimalige Rektifizierung. — 1-Äthyl-3-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester,  $C_9H_{14}O_2N_2$  (II.), dickes, charakterist. riechendes Öl,  $Kp_{12}$  154°,  $Kp.$  ca. 285°,  $D_4^{20}$  1,079,  $n_{He}^{20} = 1,4922$ , l. in konz. HCl, mit W. fallbar. Gibt kein Pikrat. — 1-Äthyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäureäthylester,  $C_9H_{14}O_2N_2$  (III.),  $Kp_{12}$  101,5°,  $Kp.$  ca. 235°,  $D_4^{20}$  1,040,  $n_{He}^{20} = 1,4768$ , stärker bas., l. in verd. HCl. Pikrat, aus  $CH_3OH + W.$ , F. 68—69°, wird von sd. Bzl. oder Lg. gespalten. — 1-Äthyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure,  $C_7H_{10}O_2N_2$ . Aus II. mit sd. 15%/ig. alkoh. KOH. Körnchen aus W. oder Bzl., F. 136—137°, ll. in A., wl. in W., Ä., Bzl., l. in konz. HCl, mit W. fallbar. — 4-Bromderiv.,  $C_7H_9O_2N_2Br$  (IV.). In Eg. Nadeln aus wss. Aceton, F. 148,5—149°, ll. in Aceton, swl. in W., Ä., Bzl. — Methyl ester,  $C_8H_{11}O_2N_2Br$ . Mit sd. 3%/ig. methylalkoh. HCl (3 Stdn.). Nadeln aus Lg. oder W., F. 65—66°. — 1-Äthyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure,  $C_7H_{10}O_2N_2$ , krystallin. Pulver aus W. oder Bzl., F. 141—142°. — 4-Bromderiv.,  $C_7H_9O_2N_2Br$  (V.). Über das Hydrobromid (F. 194°) durch Zerlegen mit W. Aus wss. Aceton, F. 159°, swl. in Ä., Bzl. — 1-Äthyl-5-methylpyrazol. Durch Erhitzen der Säure vom F. 137°.  $Kp.$  161° (korr.),  $D_4^{20}$  0,951,  $n_{He}^{20} = 1,4741$ . Pikrat, F. 142—143°. Der in der 1. Mitt. für das vermeintliche 1-Äthyl-3-methylpyrazol angegebene  $Kp.$  152° (unkorr.) ist zu niedrig. — 1-Äthyl-3-methylpyrazol,  $C_8H_{10}N_2$ , charakterist. riechendes Öl,  $Kp.$  152°,  $D_4^{20}$  0,936,  $n_{He}^{20} = 1,4675$ , ll. in W. Pikrat, citronengelbes Pulver, F. 114,5—115,5°, leichter l. als das Isomere, zers. sich auf dem Wasserbad. — Bei der Methylierung von I. wird gleichzeitig das  $C_2H_5$  durch  $CH_3$  ersetzt. — 1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäuremethyl ester,  $C_7H_{10}O_2N_2$ ,  $Kp_{11}$  144°, aus Bzl., F. 71,5—72,5°, ll. in Ä., zl. in Bzl. — 1,3-Dimethylpyrazol-5-carbonsäuremethyl ester,  $C_7H_{10}O_2N_2$ , dickes Öl,  $Kp_{11}$  91°. — 1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäure,  $C_6H_8O_2N_2$ , Kryställchen aus A., F. 175—176°, zl. in Eg., swl. in W. — 4-Bromderiv.,  $C_6H_7O_2N_2Br$ , krystallin. Pulver aus W., F. 194 bis 195°. — Methyl ester,  $C_7H_9O_2N_2Br$ , krystallin. Pulver aus Lg., F. 79°. — 1,3-Dimethylpyrazol-5-carbonsäure,  $C_6H_8O_2N_2$ , Kryställchen aus A., F. 207°, zl. in Eg., wl. in A. — 4-Bromderiv.,  $C_6H_7O_2N_2Br$ , Pulver aus W., F. 232°, ll. in Aceton, wl. in W. — 1,5-Dimethylpyrazol,  $C_6H_8N_2$ ,  $Kp.$  153° (korr.), also höher als in der 1. Mitt. angegeben. Pikrat, F. 172°. — 4-Bromderiv.,  $C_6H_7N_2Br$ . Durch Erhitzen der bromierten Säure im Vakuum oder durch Bromieren der Base in Eg. über das Hydrobromid (F. 125—126°). Sternförmige Kryställchen, F. 38,5—39,5°, ll. außer in W., Lg. Pikrat, hellgelbes Pulver aus A., F. 122—122,5°. — 1,3-Dimethylpyrazol,  $C_6H_8N_2$ , charakterist. riechendes Öl,  $Kp.$  136°, l. in W. Pikrat, citronengelbe Kryställchen, F. 137°, leichter l. in A., Ä. als das Isomere. — 4-Bromderiv.,  $C_6H_7N_2Br$ ,  $Kp_{10}$  75°, ll. Pikrat, hellgelbes Pulver,

F. 116°, leichter l. in Ä. als das Isomere. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 601 bis 607.)

LINDENBAUM.

**K. v. Auwers** und **H. Mauß**, *Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe*. VII. *Über Methylphenylpyrazol und einige andere Pyrazolderivate*. (VI. vgl. vorst. Ref.) In vorliegender Arbeit wird die Konst. der von **KNORR** u. **BLANK** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 311. 931 [1885]) entdeckten beiden *Methylphenylpyrazole* endgültig festgestellt. Die eine Verb. (F. 63°) war aus Benzoylacetessigester, die andere (F. 47°) aus Benzalacetessigester u. Phenylhydrazin gewonnen worden. Ein sicherer Schluß auf die Konst. ließ sich aus diesen Synthesen nicht ziehen. Später erhielt **KNORR** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1096 [1887]; 26. 113. Anm. [1893]) durch Dest. des Benzalacetophenylhydrazons ein Pyrazolin u. ein Pyrazol, welch letzteres, obwohl es ölig blieb, mit der Verb. 63° ident. sein mußte, da das Pyrazolin mit dem durch Red. der Verb. 63° erhaltenen ident. war. Nach dieser Bildungsweise mußten das *3-Methyl-1,5-diphenylpyrazolin* (I.) u. *pyrazol* (II.) vorliegen, u. die Verb. 47° mußte das *5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol* (III.) sein. — Zunächst wurde der Knorr'sche Konst.-Beweis für I. u. II. noch sicherer gestaltet, indem das *Benzalacetophenylhydrazon* (IV.) dargestellt u. verseift wurde. Das Verseifungsprod. war ident. mit dem Benzalacetophenylhydrazon, dessen Natur somit unzweifelhaft feststeht. Dieses läßt sich glatt in I. überführen. Daß das aus ihm nach **KNORR** erhaltliche, ölig bleibende II. wirklich die Verb. 63° ist, wurde durch Darst. des Pikrats bewiesen, das ident. war mit dem Pikrat des aus Benzoylacetessigester dargestellten II. Der Verlauf dieser letzteren Synthese über V. ist leicht ersichtlich. — Das nach **KNORR** u. **BLANK** aus Benzalacetessigester dargestellte III. schmolz nicht bei 47°, sondern bei 77°. Mit Na u. A. erhielten auch Vff. daraus ein nicht krystallisierendes Pyrazolin, das mit HNO<sub>3</sub> dieselbe indigoblaue Färbung gibt wie ein nach **v. AUWERS** u. **LÄMMERHIRT** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1011; C. 1921. III. 329) gewonnenes reines Präparat u. wahrscheinlich Verunreinigungen enthält, welche die Krystallisation verhindern. Während das Phenylhydrazin beim Benzalacetophenylhydrazon an der CO-Gruppe angreift, lagert es sich beim Benzalacetessigester erst an die C-Doppelbindung an; dann erfolgt H<sub>2</sub>O-Abspaltung. Demnach wäre das Pyrazolinderiv. VI. zu erwarten, während tatsächlich gleich das um 2 H ärmere Pyrazolinderiv. erhalten wird, auch wenn man unter Ausschluß von O arbeitet. Da im allgemeinen die Pyrazoline, in denen man die Doppelbindung zwischen C u. N annimmt, ziemlich beständig sind, so könnte die spontane H-Abspaltung aus VI. in der andersartigen Lage der Doppelbindung ihre Ursache haben. — Als Nebenprod. bei der Kondensation von Benzalacetessigester mit Phenylhydrazin bildet sich stets Benzaldehydphenylhydrazon. Bei Verss., diese Rk. aufzuklären, haben Vff. ein zersetzliches Zwischenprod. erhalten, dessen Analysen auf VII. oder VIII., dessen Mol.-Gew.-Best. in Campher u. Bzl. auf VII. stimmen. Letztere ist nicht entscheidend, da die Substanz nicht unverändert zurückgewonnen wurde u. wahrscheinlich in Lsg. zerfallen war. Da sie außerdem schon an k. HCl Phenylhydrazin abgibt, ist VIII. wahrscheinlicher. — Anders verläuft die Kondensation des Benzalacetessigesters mit Phenylhydrazin in saurem Medium, am besten Eg. Es entsteht das Phenylhydrazon IX., dessen freie Säure bei der KMnO<sub>4</sub>-Oxydation reichlich Benzoesäure liefert (Konst.-Beweis). IX. läßt sich mit Eg. glatt zum Pyrazolinderiv. X. isomerisieren, das im Gegensatz zu VI. keine Neigung zur H-Abspaltung zeigt. Um so auffallender ist es, daß bei eintägigem Stehen von IX. mit alkoh. KOH keine Verseifung, sondern Ringschluß u. Oxydation zu V. erfolgt. Der Ester X. läßt sich über die zugehörige Säure zu I. abbauen, womit seine Konst. bewiesen ist. — Anschließend wurden die bekannten Dicarbonsäuren XI. u. XII. auf Esterbildung untersucht. Unter gleichen Bedingungen liefert XI. 70–80%, XII. nur ca. 10% Dimethylester, was die Formeln verstehen lassen. — Durch Zufall wurde gefunden, daß II. auch in einer Form vom F. 72° auftreten kann, u. zwar stellt diese die stabile Form dar, in welche die vom F. 63° durch

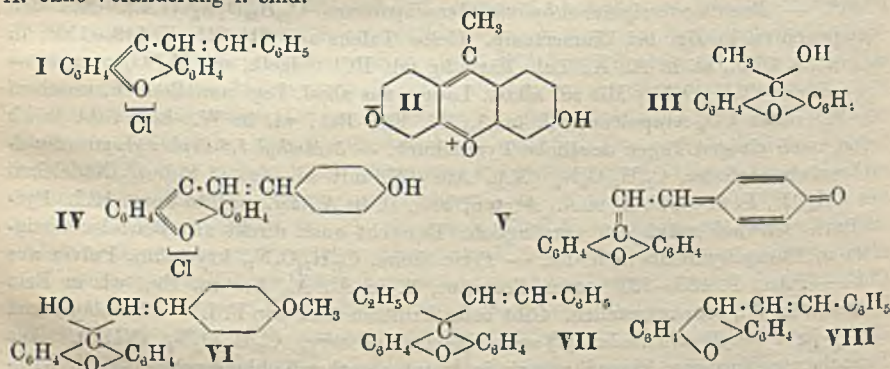
Impfen übergeht. Liegt die stabile Form einmal vor, ist die andere infolge Keimwrkg. nicht wiederzuerhalten. Es handelt sich wie in ähnlichen Fällen um eine feinere, noch unerklärliche Isomerie. Vielleicht beruht die oben erwähnte Abweichung im F. der Verb. III. auf der gleichen Erscheinung. — Das aus Äthylidenacetessigester u. Phenylhydrazin von KNORR (l. c.) erhaltene Öl, das bei der Dest. unter H-Abspaltung in den 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureester übergeht, ist das Phenylhydrazon des Ausgangsesters u. liefert demgemäß bei der  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation Essigsäure.



Versuche. 3-Methyl-1,5-diphenylpyrazolin (I.) Aus Benzalacetophenylhydrazon mit sd. Eg., F. 114—116°. — Benzalacetobenzoylphenylhydrazon,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}_2$  (IV.). Aus den Komponenten in h. A. Gelbliche Blättchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 127,5—128,5°, ll. in Aceton, Bzl., zl. in A., Ä. Mit sd. alkoh. KOH wird nur das Benzoyl abgespalten, mit sd. Eg. + HCl entsteht I., mit sd. Eg. allein (1 Stde.) 1-Acetyl-2-benzoyl-2-phenylhydrazin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 151—152°. — 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (III.), Kp. 340—345° (niedriger als bei KNORR u. BLANK), rhomb. Krystalle aus Lg., F. 77—77,5°, meist ll. Pikrat, gelbe Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 108—109°. — Jodmethylat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J}$ . Im Toluolofen. Aus A., F. 188°. — 4(?)-Bromderiv.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Br}$ . In Chlf. Nadelchen aus PAe., F. 58—59°, meist ll. — 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus der Säure (KNORR u. BLANK) mit sd. 3%ig. methylalkoh. HCl. Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 100—101°, ll. außer in A., Lg. — 1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus der Säure XII. (Darst. nach KNORR u. DUDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 114 [1893]) wie vorstehend, Nadelchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder Bzl. + PAe., F. 150,5—151,5°, ll. außer in PAe. — 1,3-Diphenylpyrazol-4-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Durch Erhitzen von XII. auf ca. 200°. Krystallin. Pulver aus Essigsäure, F. 202—203°, ll. in A., Aceton, wl. in Ä., Bzl., Lg. — 1,3-Diphenylpyrazol. Aus XII. bei 230°. Kp. 330—335°, aus Lg., F. 84°. — Benzalacetessigsäureäthylesterphenylhydrazon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  (IX.). Aus den Komponenten in Eg. bei Zimmertemp. Gelbe Tafeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 149—150°, ll. in Aceton, Chlf., zl. in A., Ä., Bzl. Färbung mit HCl tiefgelb, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orange. — Freie Säure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Mit sd. alkoh. Lauge, aus alkal. Lsg. umfallen. F. unscharf 94—96° unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., wl. in W., Lg. Gibt frisch keine, nach einigen Tagen deutliche Pyrazolinrk. — 3-Methyl-1,5-diphenylpyrazolin-4-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  (X.). Aus IX. mit sd. Eg. (1 Stde.). Nadelchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 83—84°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., zl. in A., Lg., unl. in konz. HCl. Pyrazolinrk. schwach rotviolett, vergänglich. Entsteht auch direkt aus Benzalacetessigester u. Phenylhydrazin in h. Eg. — Freie Säure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , krystallin. Pulver aus Chlf. + PAe., F. 123—124° unter Gasentw., ll. in A., Ä., Aceton, Eg., wl. in Bzl., Lg., swl. in W., sehr zersetzlich. Gibt beim Erhitzen über den F. I. — Phenylhydrazon des  $\gamma$ -[ $\alpha$ '-Phenylhydrazinobenzyl]-acetessigsäureäthylesters,  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4$  (VIII.). Aus Benzalacetessigester u. Phenylhydrazin in Ä. unter starker Kühlung neben 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol-4-carbonsäureester. Nach Waschen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  F. unscharf 118°

bis 128°. — *3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol* (II.). Aus Benzoylacetessigester. Aus PAe., F. 62—63°. *Pikrat*, gelbe Prismen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 124°. — *Jodmethylat*, F. 186°. — *1,5-Diphenylpyrazol-3,4-dicarbonensäuredimethylester*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus der Säure XI. (Darst. nach KNORR u. LAUBMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 175 [1889]) wie oben. Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 97—97,5°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., zl. in A., Eg. — *1,5-Diphenylpyrazol-4(?)-carbonsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Durch Erhitzen von XI. entstehen Prodd. von verschiedenen FF. Eine Probe besaß, aus verd. Essigsäure, F. 162—164°. — *Äthylidenacetessigsäureäthylesterphenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Mit 1½ Mol. Phenylhydrazin, Überschuß mit verd. HCl entfernen. Öl, nicht unzers. destillierbar. Gibt schon bei 70° H ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 611—24. Marburg, Univ.) LB.

**Harold Atkinson und Isidor Morris Heilbron, Styrylpyryliumsalze.** VI. *Styryl-derivate des 9-Methylxanthyliumchlorids und 3,6-Dioxy-9-methylxanthyliumchlorids*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 690; C. 1925. II. 37.) Die Leichtigkeit, mit welcher 6-Oxy-9-methylfluoron (II) mit HNO<sub>2</sub> zum i-Nitrosoderiv. reagiert (KEHRMANN, LIEBIGS Ann. 372. 287 [1910]) macht es wahrscheinlich, daß die Methylgruppe eines Xanthyliumkernes in 9-Stellung dieselbe Reaktionsfähigkeit zeigen würde, wie sie die α- oder γ-Methylgruppe der Benzopyryliumreihe besitzen. DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2493 [1905]) hat 9-Methylxanthyliumchlorid als FeCl<sub>3</sub>-Doppelsalz aus Methyl-MgJ u. Xanthon erhalten. Das freie Chlorid ist schwer zugänglich, doch kann an seiner Stelle eine äth. Lsg. des leicht zugänglichen *9-Methylxanthenols* (III) angewandt werden, u. es entsteht hieraus mit Benzaldehyd u. HCl *9-Styrylxanthyliumchlorid* (I), welches bereits von ZIEGLER u. OCHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2257; C. 1922. III. 1130) beschrieben worden ist. Analog lassen sich auch Kondensationen mit p-Oxybenzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, Piperonal u. Vanillin ausführen. Die im Styrylrest substituierten Styrylxanthyliumsalze sind tief gefärbte Verb., ll. in HCOOH. *4'-Oxy-9-styrylxanthyliumchlorid* (IV) gibt in HCOOH eine rotviolette Lsg., welche beim Verdünnen mit W. langsam in blau umschlägt. Vff. führen diese Farbenscheinungen auf die B. einer chinoiden Anhydrobase V zurück, während im Falle des 4'-Methoxyderiv., wo eine solche Umlagerung ausgeschlossen ist, die Carbinolbase VI entsteht. ZIEGLER u. OCHS (l. c.) geben an, daß beim Verreiben von I mit A. 9-Styrylxanthyliumäthyläther (VII), beim Kochen 9-Styrylxanthen (VIII) entstehen. Vff. finden, daß die am Styrylrest substituierten Chloride, wenn sie mit A. in Berührung gelassen werden, farblose kristallinische Substanzen bilden, welche für die genannten Formeln zu hohe Kohlenstoffgehalte aufweisen. Durch Kondensation von 3,6-Dioxy-9-methylxanthyliumchlorid in A. mit dem entsprechenden Aldehyd u. HCl lassen sich 3,6-Dioxy-9-styrylxanthyliumsalze herstellen, welche in A. ohne Veränderung l. sind.



Versuche. Xanthon liefert mit CH<sub>3</sub>-MgJ u. nachfolgender Behandlung des

Reaktionsprod. mit HCl *9-Methylxanthyliumchlorid*, aus wasserfreier HCOOH u. Ä., F. 175°, FeCl<sub>3</sub>-Doppelsalz, F. 204°. Die Herst. des *9-Styrylxanthyliumchlorides* geschieht in der Weise, daß in eine äth. Lsg. von *9-Methylxanthenol* u. dem entsprechenden Aldehyd trockener HCl eingeleitet wird. Mit Benzaldehyd *9-Styrylxanthyliumchlorid*, Platten vom F. 95° u. rote Nadeln vom F. 66—92° (unscharf). ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsalz, F. 188°, Äthyläther, F. 168—169°. Mit p-Oxybenzaldehyd *4'-Oxy-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus HCOOH mit 1·HCOOH, in Eg. violette Lsg. Aus HCOOH mit W. die Anhydrobase V, mit A. eine farblose Verb. vom F. 228° (aus Aceton). Mit p-Methoxybenzaldehyd *4'-Methoxy-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus Chlf. mit HCl grüne Nadeln vom F. 98°, ll. in HCOOH u. Eg. mit violetter Farbe. Mit A. eine Verb. vom F. 194°, FeCl<sub>3</sub>-Doppelsalz, Verfärbung bei 175°, Zers. bei 212°. *4'-Oxy-3'-methoxy-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus HCOOH mit 1·HCOOH, F. 135°. *3',4'-Methylenedioxy-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl, als ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsalz analysiert. Resacetophenon u. Resorcin geben bei 140—150° mit gasförmiger HCl behandelt *3,6-Dioxy-9-methylxanthyliumchlorid*. Hieraus mit p-Oxybenzaldehyd wie oben *3',4',6-Trioxy-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus HCOOH Nadeln, rot im durchfallenden, grün im auffallenden Licht, F. 273—274°. *3,6-Dioxy-4'-methoxy-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus HCOOH goldgelbe Platten, F. 282° (Zers.). *3',4',6-Trioxy-5'-methoxy-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Cl, aus HCOOH Nadeln, violett mit grünem Glanz, stark hygroskopisch, F. 244—245°. *3,6-Dioxy-4',5'-methylenedioxy-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>Cl, aus HCOOH bronzegrüne Nadeln, Zers. bei 316°. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd *3,6-Dioxy-4'-dimethylamino-9-styrylxanthyliumchlorid*, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus viel A. grüne Nadeln, welche sich beim Erhitzen rot färben. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 676—84. Liverpool, Univ.)

TAUBE.

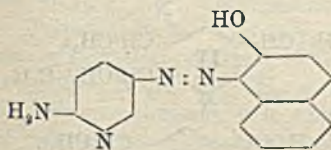
**A. Tschitschibabin und G. Menschikow**, *Alkylierung des α-Pyridylnitramids*.

I. *Eine neue der Kishner-Wolffschen analoge Reaktion*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 315—18. 1925. — C. 1925. I. 1498.)

BIKERMAN.

**A. Tschitschibabin und N. Posdnjakow**, *α,β<sub>1</sub>-Diaminopyridin*. Da der Bau des 2,5-Diaminopyridins dem von p-Phenylendiamin analog ist, so erwarteten Vf. eine Kondensation desselben mit Phenol bei Einw. von PbO<sub>2</sub>; es trat aber keine

Rk. ein. Dagegen konnte der Farbstoff C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub> (vgl. nebenstehende Formel) aus dem diazotierten 2,5-Diaminopyridin (man löst 2 g salzsaures Diamin in 60 ccm W. auf, setzt 1,4 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. bei Eiskühlung 1 g NaNO<sub>2</sub> in 30 ccm W. hinzu) u. β-Naphthol dargestellt werden: braune



Krystalle (aus verd. A.), F. 188—189°, swl. in h. W., ll. in A. u. Säuren, färbt im sauren Bad die Seide goldgelb, die Wolle braungelb. — Außerdem wurde aus α-Amino-β<sub>1</sub>-nitropyridin u. 3 Moll. Acetanhydrid auf dem Wasserbad am Rückflußkühler das α-Acetamino-β<sub>1</sub>-nitropyridin, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, synthetisiert: fast farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 196°, konnten nicht zum α-Acetamino-β<sub>1</sub>-aminopyridin reduziert werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 297—99. 1925.)

BIKERMAN.

**A. Tschitschibabin und R. Perssitz**, *Benzoldiazo-α-aminopyridin*. Benzoldiazo-α-aminopyridin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N:N·NH·C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (vgl. TSCHITSCHIBABIN u. SEIDE, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1226; C. 1915. I. 1064) gibt bei Erwärmung mit Anilin u. Anilinhydrochlorid Aminoazobenzol u. α-Aminopyridin, bei intensiver Erwärmung mit α-Aminopyridin u. α-Aminopyridinhydrochlorid α-Anilinoaminopyridin u. andere Prodd. unter N<sub>2</sub>-Entw. — *Benzoldiazo-α-aminopyridin*, aus 5 g diazotiertem Anilin u. 5 g α-Aminopyridin in gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., schwach gelbliche Nadeln (aus Lg.), F. 176°. 10 g Substanz liefern mit 5 g Anilinhydrochlorid u. 25 g Anilin





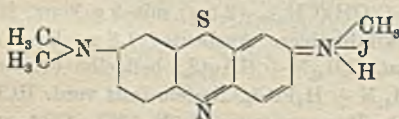
aus  $\text{NH}_3$ , 2 Moll. *i*-Valeraldehyd u. 1 Mol. Formaldehyd, der bei der Wärmezers. des *i*-Valeraldehyds gebildet wird.

Versuche. Aus 1250 g techn. *i*-Valeraldehyd wurden beim Überleiten über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 360—370° mit  $\text{NH}_3$  402 g Basen gewonnen, die fraktioniert u. mit Pikrinsäure gefällt wurden. Die Fraktionen 220—258° ergaben 258 g Pikrat von I, die Fraktion 240—250° lieferte auch 17 g Pikrat von II, die von 200—220° u. 220—240° 112 g Pikrat von III. —  $\alpha$ -Valeritrin (neue Bezeichnung) (I), aus dem Pikrat, Kp. 256,5—258°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8981. Wird durch  $\text{KMnO}_4$  zu einem Gemisch von Fett- u. von Pyridincarbonensäuren oxydiert. Bei 19 Stdn. langem Kochen mit viel  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) entsteht XI (als Nitrat) u. V. Pikrat von I: gelbe Prismen (aus A.), F. 133°. — Verb.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3$  (XI), gelbes Öl, geht bei Dest. unter vermindertem Druck in XII, bei Red. mittels Fe u. verd. Eg. in XIII über. Gibt ein langsam krystallisierendes Nitrat, l. in HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beständig gegen sd. 10%/ig. KOH; Pikrat:  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , Krystalle (aus Äthylacetat), F. 187°. Chloroplatinat:  $2\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelbe Nadeln (aus A.), F. 208°, swl. in W. —  $\alpha$ -*i*-Butyl- $\beta$ , $\beta$ -diacetylpyridin (XII), aus XI in sehr geringer Ausbeute; Pikrat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , Krystalle (aus A.), F. 139 bis 140°. —  $\alpha$ -*i*-Butyl- $\beta$ , $\beta$ -*i*-propyl- $\beta$ -acetylpyridin (?) (XIII), Pikrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , F. 142—143°. —  $\beta$ , $\beta$ -*Di*-*i*-propylpyridyl- $\alpha$ -essigsäure (V), Ausbeute: 40 g aus 100 g I, Reinigung über das Cu-Salz. Krystalle (aus 50%/ig. A.), F. 146°. Ll. in A., Ä., wl. in W. Färbt sich mit  $\text{FeSO}_4$  nicht. Ag-Salz,  $\text{AgC}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  unl. in W., Nadeln. 30 g Säure wurden dreimal mit je 60 g  $\text{KMnO}_4$  in 1 l W. gekocht; die mit A. entfärbte Lsg. wurde nach Filtrieren eingedampft u. angesäuert; der Nd. wurde mit h. W. ausgezogen, das beim Abkühlen zuerst Nadeln, dann Pulver absetzt, aus welch letzterem auch die in h. W. unl. M. besteht. — Das Pulver stellt VI dar, fällt pulverig auch aus Eg. u. 2%/ig. HCl aus, F. 208°. Gibt, in Soda gel., mit sd. wss.  $\text{KMnO}_4$  die Lactonsäure VII. — Die Nadeln bestehen aus der Verb. VII,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , F. 283°. Beständig gegen sd. wss.  $\text{KMnO}_4$  u. sd.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4). —  $\beta$ -*i*-Propylpyridin,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ , welches aus VI oder VII bei Dest. mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entsteht, wurde auch synthet. dargestellt durch Red. des  $\beta$ -Pyridyldimethylcarbinols,  $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , (2,5 g) mit 5 g konz. HJ u. 1 g rotem P bei 16-std. Kochen am Rückflußkühler. Ausbeute: 1,8 g., Kp. 177 bis 178°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9328, D.<sub>16</sub><sup>16</sup> 0,9227. Chloraurat,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} + \text{HAuCl}_4$ , hellgelbe Prismen (aus verd. HCl), F. 100°. Chloroplatinat,  $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Nadeln (aus verd. HCl), F. 186°. Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , längliche Prismen (aus A.), F. 136°. Gibt anseheinend ein Doppelsalz mit  $\text{ZnJ}_2$ . — Dimethyl- $\beta$ -pyridylcarbinol,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$ , aus Nicotinsäuremethylester,  $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ , u. Methylmagnesiumjodid in Ä., F. 58°, Kp.<sub>12</sub> 140 bis 141°. Schimmelriechend, l. in Chlf. Pikrat, Blättchen (aus A.), F. 150°. —  $\beta$  g Carbinol lieferten bei schwachem Kochen mit 40 ccm Eg. u. 8 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 g  $\beta$ -*i*-Propenylpyridin,  $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ , welches dargestellt wurde, weil man bei Dest. von VII mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  seine B. erwartete. Kp. 187—188°, Kp.<sub>20</sub> 110°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9771. Chloroplatinat,  $2\text{C}_8\text{H}_9\text{N} + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , orangefarbene Nadeln (aus verd. HCl), F. 152°. Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , orangefarbene Nadeln (aus A.), F. 156°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ , $\beta$ -*di*-*i*-propylpyridin (?),  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$ , aus V bei Dest. mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Kp. 220—222°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9140, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 0,9002; wird durch sd.  $\text{HNO}_3$ , durch HCHO oder Benzaldehyd +  $\text{ZnCl}_2$  im Einschmelzrohr nicht angegriffen, durch  $\text{KMnO}_4$  unter B. von aliphat. Oxyssäuren zers. Chloroplatinat,  $2\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N} + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelbe Nadeln, F. 205° (Zers.), wl. in verd. HCl. Pikrat, Prismen (aus A.), F. 98—100°. —  $\gamma$ -Valeritrin (II), aus dem Pikrat, Kp. 255—256° (unkorr.), riecht schwächer als  $\alpha$ -Valeritrin, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9005, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 0,8888. Chloroplatinat,  $2\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N} + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , orangefarbene Prismen (aus verd. HCl), F. 210° (Zers.), wl. in W. Pikrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , hellgelbe Prismen (aus Äthylacetat), F. 134°. —  $\beta$ , $\beta$ -*Di*-*i*-propylpyridin, (III), aus dem Pikrat, F. 46° (es ist die erste feste Pyridinbase!), Kp. 223—224°. Riecht pfefferminzartig. Chloroplatinat,  $2\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N} + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , orangefarbene Nadeln (aus verd. HCl), F. 185° (Zers.). Pikrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N} +$

$C_6H_3O_7N_3$ , goldgelbe Nadeln (aus Äthylacetat), F. 131—132°. III tritt als Hauptprod. auf beim Überleiten über  $Al_2O_3$  bei 380—390° eines Gemisches aus 1 Teil  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  mit 2 Teilen i-Valeraldehyd u.  $NH_3$ . — Bei Oxydation von II mit sd.  $HNO_3$  (D. 1,4) entsteht anscheinend ein *Dinitroderiv.*,  $C_{15}H_{23}O_4N_3$  (?), dessen unreines *Pikrat* bei 152—155° schm., u. die Saure VIII, die, über Cu-Salz gereinigt, in großen Prismen krystallisiert, in A., Ä. u. W. l. ist u. die Formel  $C_{13}H_{15}O_2N$  hat. — Bei Oxydation von III mittels 3%ig.  $KMnO_4$  auf dem Wasserbad wurde in 70—80%ig. Ausbeute die Verb. IX dargestellt,  $C_{11}H_{17}O_2N$ , Krystalle (aus A.), F. 146°, enthält 2OH (Probe mit  $CH_3MgBr$ ), kann nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht benzozyliert werden, liefert mit sd.  $HNO_3$  (D. 1,4) fast quantitativ *Dinicotinsäure* (F. 323°), mit rotem P u. konz. HJ fast quantitativ III. Die Verb. IX wurde auch aus dem Dimethylester der Dinicotinsäure,  $CH_3 \cdot OOC^3 \cdot C_5H_3N^5 \cdot COO \cdot CH_3$ , u.  $CH_3MgJ$  gewonnen; als Nebenprod. erscheint dabei die Verb. X,  $C_{10}H_{13}O_3N_2$ , F. 128°. —  $\beta, \beta_1$ -Di-i-propenylpyridin,  $CH_2 : C(CH_3)^3 \cdot C_5H_3N^5 \cdot C(CH_3) : CH_2$ , aus 8 g IX mit 30 ccm Eg. u. 5 ccm  $H_2SO_4$  beim kurzen Aufkochen; Reinigung über das *Pikrat*. F. 5°, Kp. 242—243°. Ausbeute: 5 g. Entfärbt  $KMnO_4$  u. Brom sofort. Wird durch sd.  $HNO_3$  (D. 1,4) zur Dinicotinsäure oxydiert. *Pikrat*, grellgelbe Nadeln (aus A.), F. 156°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 319—41. 1925. Moskau, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

A. Tschitschibabin, D. Witkowski und M. Lapschin, *Über die Nitrierung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Aminochinolin.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 305—13. 1925. — C. 1925. II. 298.) BIKERMAN.

Ward J. Mac Neal und John A. Killian, *Chemische Untersuchungen über polychrome Methylenblaufarbstoffe.* Es werden einige Derivv. des *Methylenblaus* untersucht, wodurch etwas Licht in die Strukturverhältnisse desselben geworfen wurde. — *Dimethylenblauchromat*,  $(C_{16}H_{18}N_3S)_2CrO_4 \cdot 6H_2O$  (I), entstand bei Behandlung einer warmen verd. Methylenblauslg. mit Kaliumdichromat. — *Methylenazur B* oder *Trimethylthionin*, aus I durch 5-std. Erhitzen mit verd. Salzsäure u. Formalin bei



Luftabschluß, ist unbeständig u. zersetzt sich beim Erhitzen. Es wurde das *Jodid*,  $C_{13}H_{16}N_3SJ$ , das *Bromid*, *Chlorid*, sl. in W. u. *Zinkchlorid-Doppelsalz* dargestellt. Für das Jodid nehmen Vf. nebenst. Struktur an. — *Methylenazur A* oder *a-Dimethylthionin* wurde entweder beim

Erhitzen von *Methylenblau* u. Kaliumdichromat in verd. Salzsäure oder in reiner Form aus dem Chromat des *Methylenazurs B* mit verd. Säure gewonnen. Es ist weniger löslich als *Trimethylthionin* u. kann leicht als *Chlorid* ausgesalzen werden. Zur Analyse wurde das *Jodid*,  $C_{14}H_{14}N_3SJ$  verwandt. — *Methylenviolett* oder *Dimethylthionolin*,  $C_{14}H_{12}ON_2S$ , konnte aus *Methylenblau*, *Methylenazur B* oder *A* durch Erhitzen in verd. alkal. Lsg. in Ggw. eines komplexen löslichen Ammoniak-Silber- oder Kupfersalzes oder in Ggw. von alkal. Zinkat oder Chromat erhalten werden. — Die geschilderten Rkk. sprechen für die Annahme von BERNTHSEN u. HANTZSCH (LIEBIGS Ann. 230. 73 [1885]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1804 [1906]), daß die Struktur des *Methylenblaufarbstoffes* p-chinoider Art ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 740—47. New York, Post-Graduat Med. School and Hospital.) WIN.

P. Aschmarin, *Über den Aminosäuregehalt einiger Proteine.* Von der Überlegung ausgehend, daß ein Eiweißmolekül nur eine ganze Zahl von Aminosäureradikalen enthalten kann, korrigiert Vf. die experimentell gefundenen Zahlen für die Zus. der Proteine. So wird z. B. im Casein 1,5% Tryptophan gefunden, was für 1 Mol. Casein (= 8888 g; VAN SLYKE u. BOSWORTH, Journ. Biol. Chem. 14. 228; C. 1913. I. 2044) 0,65 Mol. Tryptophan entspricht; Vf. rundet auf 1 Mol. ab, was für den Tryptophan-gehalt des Caseins 2,3% ergibt. Die Differenz 2,3—1,5 soll bei der Analyse verloren

gegangen sein. Die Berechnungen werden mit den Versuchsangaben von OSBORNE verglichen, der den Tryptophan-, Lysin- u. Cystingehalt der Proteine aus ihrem Nährwert folgerte. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 23. 327—46. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. Med.)

BIKERMAN.

## E. Biochemie.

**Robert Chambers**, *Die Wirkung der Elektrolyte auf den physikalischen Zustand des Protoplasmas*. Experimente, die zeigen, daß ein Einblick in den Zustand des Protoplasmas nur dann erreicht werden kann, wenn es gelingt, experimentell in dem Protoplasma einer Zelle zwischen „einzelnen Regionen“ zu unterscheiden. (Amer. Naturalist 60. 121—23. New York-City, CORNELL-Univ.)

HÜCKEL.

**Wilhelm Starlinger**, *Über das Verhalten neutraler Natriumcaseinate bei Membranhydrolyse*. Nach POLANYI (vgl. FISCHENICH u. POLANYI, Kolloid-Ztschr. 36. 275; C. 1925. II. 642) sind Caseinionen in Na-Caseinatlsgg. (I) am Stromtransport nicht beteiligt. Vf. lehnt nach seinen Verss. diese Schlußfolgerung als zu weitgehend ab. (Vgl. PLATTNER, Kolloid-Ztschr. 33. 98; C. 1923. III. 1027.) Durch Elektrolyse gereinigte I verringerten unter Toluol in mehreren Monaten nicht ihr Leitvermögen u. zersetzten sich nicht autolyt., während durch bakterielle Einw. (auch in Ggw. von Campher) das Leitvermögen um ein Vielfaches vermehrt wird. Bei der Membrandialyse neutralen Na-Caseinats (mit Toluol) hat infolge membranhydrolyt. Vorgänge neben einem geringen autolyt. Zerfall des Caseins, wodurch im Dialysat je nach der Zeit u. Durchlässigkeit der Membran mehr oder weniger nichtkoagulable u. auch koagulable N-Verbb. auftreten, ein bedeutender Übertritt von Na statt. Die [OH<sup>-</sup>] ist nur wenig im Dialysat erhöht; als Anionen des Na<sup>+</sup> werden die dialysierten N-Körper u. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> angesehen. Aus dem Na- u. N-Gehalt u. den spezif. Leitfähigkeiten der Innen- u. Außenfl. nach der Dialyse wird gefunden, daß der Caseinüberschuß in der Innenzelle eine stärkere Inaktivierung des Na<sup>+</sup> im Gefolge hat. (Biochem. Ztschr. 170. 1—17. Wien, Lab. f. physik.-chem. Biologie, Univ.)

LOHMANN.

## E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**J. Arthur Harris**, *Die Anhäufung von Chloriden in den Blattgewebssäften von ägyptischer Baumwolle mit dem Vorrücken der Jahreszeit*. (Vgl. S. 1901.) Verfolgung des Cl-Gehalts in verschiedenen Wachstumsstadien. (Proc. of the soc. f. exp. botan. a. med. 22. 415—17; Ber. ges. Physiol. 33. 83—84. 1925. Minneapolis, Dep. of botan. univ. of Minnesota. Ref. ARNBECK.)

OPPENHEIMER.

**Nobuzo Nakamura**, *Über das Vorkommen von Methylmercaptan in frischer Raphanuswurzel (Daikon, Raphanus Sativus, L.)*. Vf. hat in der frischen Raphanuswurzel Methylmercaptan nachgewiesen, indem er die zerriebene Wurzel im Vakuum dest. u. die Dämpfe in A. leitete. Diese Lsg. zeigt alle Rkk. des Methylmercaptans. Es wurde noch die Hg-Verb. isoliert u. durch Rkk. u. Elementaranalyse identifiziert. Aus 40 kg frischer Wurzel wurden 3 g Roh-Hg-Verb. = 0,31 g Mercaptan isoliert. (Biochem. Ztschr. 164. 31—33. 1925. Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Tokio.)

LASCH.

**B. Sanjiva Rao und John Lionel Simonsen**, *Das Vorkommen von Silvestren*. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 287—94. — C. 1926. I. 1421.)

FALKENTHAL.

**R. Fosse**, *Über einen neuen natürlichen Pflanzenstoff: Allantoinsäure*. (Vgl. S. 2362.) Vf. glaubte zunächst, daß das l. c. festgestellte Ureid Allantoin sei. Dies hat sich aber als unzutreffend erwiesen, da eine wss. Lsg. desselben beim Erhitzen (einige Min.) oder bei Zimmertemp. (einige Tage) weder Harnstoff noch eine die Hydratnrk. zeigende Substanz liefert, sondern erst nach Einw. von Mineralsäure. Wohl aber wird nach SIMON (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 426 [1904]) Allantoinsäure von W. schon in der Kälte zu Harnstoff u. Glyoxylsäure hydrolysiert. Daß dieselbe

in den l. c. angegebenen Blattsäften tatsächlich enthalten ist u. die beschriebenen Erscheinungen hervorruft, wurde mittels eines neuen Deriv., der *Dixanthylallantoin-säure*,  $(C_{13}H_9O \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$ , bewiesen. Man ist der Allantoin-säure bisher in keinem Lebewesen begegnet. — Der mit Pb-Acetat gereinigte Preßsaft der grünen Bohne wird mit Xanthydrol gefällt u. der Nd. mit sd.  $CH_3OH$  erschöpfend extrahiert. Aus der Lsg. erhält man nach Einengen *Xanthyllallantoin* (vgl. FOSSE u. HIEULLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 199; C. 1923. III. 1019). Die Ggw. von Allantoin in dieser Pflanze war bisher unbekannt. — Extrahiert man denselben Nd. erst mit sd. A., dann mit Pyridin, so liefert letztere Lsg. eine voluminöse Substanz, in der nach Umkrystallisieren aus Pyridin reine Dixanthylallantoin-säure vorliegt. — Es muß nun die Frage gel. werden, ob die Allantoin-säure als solche oder in Form einer noch unbekanntem Verb. in der Pflanze bezw. in anderen Lebewesen vorkommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 869—71.)

LINDENBAUM.

**Theodor Lipmaa**, *Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Rhodoxanthins*. Das *Rhodoxanthin* (I), ein Pigment aus der Gruppe der Carotine, wird als ein Isomeres des *Xanthophylls*,  $C_{40}H_{56}O_2$  (II), angesehen. Vf. hat ein neues Verf. für die Trennung beider aufgefunden. Von dem System PAe.- $CaCO_3$  werden beide adsorbiert, nicht aber das Carotin. Löst man sie dann in  $CS_2$ , so wird bei erneuter Behandlung mit  $CaCO_3$  nur II adsorbiert. I besitzt folgende Eigenschaften: Das Absorptionsspektrum in  $CS_2$  zeigt bei 15 mm dicker Schicht eine scharfe, schmale Bande zwischen 652—642, bei dünneren Schichten zwei sehr deutliche Banden zwischen 575—552 u. 530—515 u. eine weniger deutliche zwischen 490—480. Die Krystalle halten sich im Dunkeln gut, sind nicht oder sehr wenig autoxydabel. I gibt mit konz. alkoh. KOH grünlich-schwarze, reguläre Krystalle (meist Würfel) einer K-Verb. Mit dem Reagens von MOLISCH (20%ig. Lsg. von KOH in 40%ig. A.) läßt sich I im Gegensatz zu II u. Carotin nicht nachweisen. — I u. II unterscheiden sich wie folgt: Krystalle von I schwarz, undurchsichtig, von violettrottem Reflex, metallglänzend, von II glänzend gelb; Absorptionsspektrum von I weist 4, das von II nur 2 Banden auf; I ist leichter l. in  $CS_2$ , weniger l. in PAe. als II; mit konz.  $H_2SO_4$  gibt I indigoblaue, II blaue Färbung; I gibt Alkaliverbb., II nicht; I ist kaum, II leicht autoxydabel. Die Isomerie von I u. II ist unwahrscheinlich, I dürfte wie das Fucoxanthin ein höher oxydiertes Carotinoid sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 867—68.)

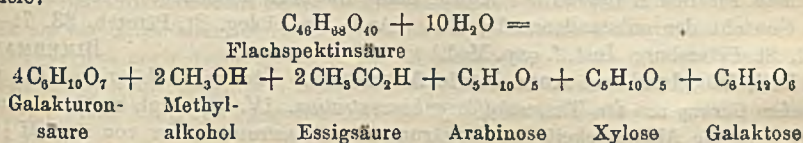
LINDENBAUM.

**H. Hérissey**, *Über die Auffindung des Asperulosids in den Pflanzen. Extraktion dieses Glykosids aus Galium Aparine L.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1695; C. 1925. II. 659.) Die l. c. angegebenen Erscheinungen bei der sauren Hydrolyse des *Asperulosids* sind auffallend genug, um dessen V. in den Pflanzen mit Leichtigkeit nachweisen zu können. Folgende Rubiaceen gaben ein positives Resultat: *Rubia tinctorum L.*, *R. peregrina L.*, *Galium cruciata Scop.*, *G. verum L.*, *G. mollugo L.*, *G. Aparine L.*, *Asperula tinctoria L.*, *Sherardia arvensis L.* Isoliert wurde das Glykosid aus *G. Aparine*, obwohl nicht in absol. reiner Form, aber rein genug, daß es mit Sicherheit an Hand der l. c. beschriebenen Eigenschaften identifiziert werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 865—67.)

LINDENBAUM.

**Felix Ehrlich** und **Friedrich Schubert**, *Über die Chemie der Inkrusten des Flachses*. (Vgl. S. 2367.) Durch h. W. wird das unl. Pektin des Flachses (*Linum usitatissimum*) hydrolysiert u. bis zu 18% *Hydropektin* gewonnen. Dieses besteht aus einem als *Hexopentosan* bezeichneten Kohlehydratanhydrid u. einem *Ca-Mg-Salz der Pektinsäure*, die mit 70%ig. A. voneinander getrennt werden können. Da aus Flachsen mit A. nichts herausgelöst wird, müssen beide Bestandteile im Pektin in chem. Bindung vorhanden sein. Aus dem alkoh. Auszug vom *Hydropektin* erhält man das *Hexopentosan* von  $[\alpha]_D = -23,1^\circ$ , das die Orcinrk. gibt, Fehlingsche Lsg. schwach, nach der Hydrolyse stark reduziert. Mit A. fallender Konz. extrahiert, erhält man Präparate von  $[\alpha]_D = -144^\circ$ . Hydrolyse mit verd.  $H_2SO_4$  gab ein Zuckergemisch mit 55% *Pentosen*, 17% *Hexosen*.

*d*-Galaktose, 20% *d*-Fructose. In den Pentosen wurde *l*-Arabinose nachgewiesen. Andere Hexosen u. Methylpentosen wurden im Gegensatz zu CORRENS (Faserforschung 1. 229; C. 1922. I. 696) nicht gefunden. Danach müßte das Hexopentosan des Flachses aus 3 Moll. Pentosan, 1 Mol. *d*-Galaktose u. 1 Mol. *d*-Fructose aufgebaut sein. Auf Grund der Drehung von +32,6° statt der aus 5 Moll. Zucker errechneten von +55,5°, schließen Vff. auf das Vorhandensein von 1 Mol. Xylose, die in der Pektinsäure nachgewiesen werden konnte. Danach wäre das Pentosan, wenn ein einheitlicher Körper vorläge, ein *Galaktan-Fructosan-Xylan-Di-Araban*. — Neben dem Zuckergemisch enthält der A.-Auszug noch eine *Ligninharsäure*, die nicht weiter untersucht wurde. — Das *Ca-Mg-Salz der Pektinsäure* wird aus der wss. Lsg. des A.-Rückstandes durch A. erhalten, reagiert neutral,  $[\alpha]_D = +93^\circ$ , mit ca. 3,6% OCH<sub>3</sub>-Gehalt. Die freie Säure hat  $[\alpha]_D = +93-120^\circ$  mit einem Gehalt von 3,8—4,1% OCH<sub>3</sub> u. 8,6% Acetyl, die beide durch Säuren u. Alkalien, teilweise schon durch h. W. abgespalten werden. Aus der Pektinsäure konnte durch Hydrolyse mit HCl zu 10% das *dimolekulare Anhydrid der d-Galakturonsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub>,  $[\alpha]_D = +236^\circ$ , das mit der Digalakturonsäure *b* aus Rübensaft ident. ist, u. zu 40% die kristallisierte monomolekulare *d-Galakturonsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, mit  $[\alpha]_D = +52,7^\circ$  erhalten werden. Ob noch Glykuronsäure vorhanden ist, ist unsicher. Aus dem ganzen chem. Verh. schließen Vff., daß im Pektinsäuremolekül ein aus Arabinose, Xylose u. Galaktose aufgebautes Trisaccharidkomplex in glykosid. Bindung vorhanden ist. Nach der prozentualen Zus. hätte die Flachspektinsäure die Formel C<sub>46</sub>H<sub>68</sub>O<sub>40</sub>, dessen Hydrolyse nach folgender Gleichung verlief:



Sie wäre also eine *Diacetyl-Arabino-Xylo-Galaktodimelhoxy-Tetragalakturonsäure*. (Biochem. Ztschr. 169. 13—66. Breslau, Univ.)

BRAUNS.

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

**Jehiel Davidson**, *Veränderungen im Stickstoff-, Kalium- und Phosphorgehalt von Weizensämlingen während der Keimung und ersten Entwicklung*. 3—4 Tage nach der Keimung war der N-Gehalt um 10% gestiegen, die Schwankungen im P-Gehalt waren klein. Die ungekeimten Samen verloren mehr K, N u. P als die keimenden. Die Zunahme an K u. N trat bei den gekeimten Samen nicht immer ein. (Botanical Gazette 81. 87—94. Washington, Bur. of Chem.)

TRÉNEL.

**Aversenq, Jaloustre und Maurin**, *Entwicklung von Ricinus in Gegenwart radioaktiver Thoriumpräparate, durch Zugabe von Thorium X*. Verss. an Ricinus (*Ricinus communis*) wurden auf kalkarmen Sandboden in der Nähe von Toulouse ausgeführt, um die günstige Einwirkung von Thoriumpräparaten auf das Wachstum sowie auf die Kältebeständigkeit von einigen Pflanzen zu untersuchen. Die Vergleichsprobe erhielt nur reines W., während die Untersuchungspflanzen demselben Quantum W. alle 14 Tage 10 Mikrogramm Thorium X zugesetzt erhielten. Nach Verlauf von einigen Monaten konnte man deutliche Unterschiede feststellen, sowohl in bezug auf kräftigere Entwicklung, wie auf früheres Blühen u. Ausreifen. Im Winter vertrugen die mit Th X behandelten Pflanzen sogar etwas Frost, sie gingen jedoch bei anhaltendem Froste ein. Vf. hofft, die Pflanzen durch Behandlung mit Th X-Präparaten soweit bringen zu können, daß sie gefahrlos überwintern können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 804—05.)

HAASE.

**Antonin Némec und Mihovil Gračanin**, *Einfluß des Lichtes auf die Phosphorsäure- und Kaliabsorption durch die Pflanzen*. (Vgl. S. 213.) Um den Einfluß ver-

schiedenfarbigen Lichtes auf die Absorption von *Phosphorsäure* u. *Kali* durch die Pflanzen zu untersuchen, bediente sich der Vf. des bekannten Verfs. der Neubauerverss. Als Versuchspflanze diente Roggen, der unter verschiedenfarbigen Glasglocken wachsen gelassen wurde. Es ergab sich, daß das grüne Licht gegenüber dem Sonnenlicht stets eine Verminderung des Kaligehaltes herbeiführte; rotes u. violettes Licht dagegen verstärkten sehr beträchtlich den Kaligehalt der Pflanzen. Der Phosphorsäuregehalt wurde in keinem Falle so beeinflusst, daß die Abweichung außerhalb der analyt. Fehlermöglichkeiten lag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 806—08.) HAASE.

**Martin Schieblich** und **Manfred Schulze**, *Beiträge zur Einwirkung des elektrischen Stromes auf Bakterien*. Bei Durchströmung von Bakterienkulturen in Nährlsg. mit Wechselstrom von ca. 12—15 V, 0,2 A läßt sich keine Schädigung der Bakterien („lange“ Milchsäurebakterien, *Bacillus vulgatus*, *Bac. amylobacter*) feststellen, bei manchen sogar eine Wachstumssteigerung, die teilweise durch die Temperaturerhöhung, die die Durchströmung hervorruft, bedingt ist. (Biochem. Ztschr. 168. 192—202. Leipzig, Veterinär-physiol. Inst.) MEIER.

**K. Kressling**, *Zur Herstellung des Tuberkulins*. Vf. teilt Ergebnisse seiner 32-jährigen Erfahrung in Herst. von Tuberkulin zur Tuberkuloseerkennung von Rindvieh mit. Als Nährboden benutzte er Fleischbouillon mit 0,5% Salz, 1% Pepton u. 5% Glycerin. Die von getöteten Bazillen abfiltrierte Nährfl. ist um so weniger giftig u. um so stärker immunisierend, je länger die Bazillen in der Fl. gezüchtet wurden. Deswegen erhöhte Vf. die Züchtungszeit von 6—8 Wochen (KOCH) auf 5—7 Monate. Ein Maß für den Reifegrad der Kultur bildet die noch gebliebene Glycerinmenge u. das Gewicht der entstandenen Bazillen. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 23. 71—85. 1923. St.-Petersburg, Inst. f. exp. Med.) BIKERMAN.

**Erik Hägglund** und **Anne Marie Augustsson**, *Über die Abhängigkeit der alkoholischen Gärung von der Wasserstoffionenkonzentration*. IV. (III. vgl. S. 3246.) Untersucht wird die Abhängigkeit der Vergärung der *Brenztraubensäure* von der  $[H^+]$  mit der Methodik der früheren Arbeiten. Als Versuchsmaterial dienten Ober- u. Unterhefe in lebendem u. in getrocknetem Zustande. Lebende Oberhefe vergärt die *Brenztraubensäure* am besten bei  $p_H = 3$ ; bei  $p_H = 1,8$  bzw. 3,9 werden etwa 60% der maximalen Gärgeschwindigkeit beobachtet, während bei  $p_H = 7,4$ — $7,6$  überhaupt keine Vergärung mehr beobachtet wird. Die Gärgeschwindigkeit ist aber nicht nur von der  $[H^+]$ , sondern auch von der absol. Menge Säure abhängig. Lebende Unterhefe zeigt die beste Wrkg. bei  $p_H = 4$ — $5$ ; die Wrkg. erstreckt sich hier mit einer steilen Kurve bis zu  $p_H = 7,8$ . Bei getrockneter Ober- u. Unterhefe wird das Optimum noch weiter nach der alkal. Seite verschoben u. liegt bei  $p_H = 5,5$ — $6,5$ ; auch bei  $p_H = 2,2$  u. 8,0 wird noch eine geringe, aber deutliche Wrkg. beobachtet. Die Verss. deuten darauf hin, daß bei Oberhefe die Zellmembran langsamer von der Säure passiert wird als bei Unterhefe u. noch mehr bei Trockenhefe. — In Ggw. von Sulfid wird in schwach alkal. oder neutraler Lsg. die *Brenztraubensäure* von Trockenhefe aus Oberhefe langsam oder auch gar nicht vergoren. — Acetonhefe verhält sich wie die anderen Hefen u. zeigt ein Optimum der Gärung bei  $p_H = 6$ . — Hefeextrakt aus Unterhefe nach LEBEDEV vergärt im alkal. Gebiet, etwa vom Neutralpunkt anfangend, die *Brenztraubensäure* nicht. — Die Gärung der *Brenztraubensäure*, welche langsamer als die Vergärung von Zucker verläuft, erfolgt in der ersten Zeit wesentlich rascher als kurz darauf. (Biochem. Ztschr. 170. 102—25. Abo, Finnland, Akad.) HESSE.

**Jos. Fuchs**, *Schimmelpilze als Hefebildner*. Bei Züchtung von *Aspergillus Oryzae* in mit Würze nahezu gefüllten u. durch einen Gäraufsatz luftdicht abgeschlossenen Kolben beobachtet man zunächst nur ein mäßiges Wachstum. In dem an sich sterilen Kolben tritt nach etwa 3 Wochen Gärung ein. Nach weiteren 2 Wochen hat sich ein pulveriger Bodensatz gebildet, dessen Unters. u. Mk. zeigte, daß ein erheblicher Teil der Konidien Sporezellen gebildet hatte, die sich durch weitere Sprossungen zum Teil

stark vermehrt hatten. U. Mk. gelang der Beweis, daß die gebildete Hefe tatsächlich aus den Konidien hervorgegangen war. Abb. im Original. Allerdings gelang eine direkte Beobachtung der B. von Hefe nicht. Die Hefe wurde isoliert u. wird genau beschrieben. — Auch bei *Rhizopus nigricans* u. *Penicillium glaucum* wurde die Transmutation zu Hefe beobachtet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 66. 490—99. München, Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) HESSE.

**Carl Neuberg und Fritz Windisch**, *Über die Essiggärung und die chemischen Leistungen der Essigbakterien*. (Bereits referiert nach Naturwissenschaften [vgl. S. 1667]). Nachzutragen sind folgende experimentelle Einzelheiten. Zu jedem Vers. wurden 7 g Bakterientrockensubstanz angewandt, zu deren Gewinnung 90 große Drigalskischalen mit insgesamt 28338 qcm Oberfläche dienten. Die Einzelheiten der Züchtung der Essigbakterien u. die Anordnung der Verss. werden genau beschrieben. — Die Trennung von Alkohol u. Säure erfolgte so, daß der Alkohol aus der mit  $\text{CaCO}_3$  zur Bindung der Säure versetzten Lsg. mittels Wasserdampf übergetrieben wurde. — Aus dem Vergleich der Verbrennungswärmen folgt, daß bei der Dismutation von  $\text{CH}_3\text{CHO}$  rund 30% der Energie frei werden, die bei der initialen Oxydation des A. zu  $\text{CH}_3\text{COH}$  auftreten (nämlich statt 50,4 Cal. nur 15,2 Cal.). — Es wurden noch orientierende Verss. mit *Glycerinaldehyd* ausgeführt; diese zuckerähnliche Substanz wurde von *Bact. ascendens* angegriffen u. restlos zum Verschwinden gebracht, wobei in den Umwandlungsprodd. kein Glycerin gefunden wurde; möglicherweise ist Glycerinsäure vorhanden. — *n-Butylaldehyd* u. *i-Valeraldehyd* liefern unter aeroben u. anaeroben Bedingungen den entsprechenden Alkohol sowie Säure. — Da Essigbakterien Zucker nicht desmolysieren, stellen sie ein gutes Material für das Studium zymasefreier *Carboxylase* dar. — Im Anhang werden noch Verbesserungen der Methoden zur Darst. von  $\beta$ -Chlorpropionaldehyddiäthylacetal,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>20</sub> 73—74°, u. von *Glycerinaldehyddiäthylacetal*,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4$ , Öl vom Kp.<sub>20</sub> 130°, gegeben. (Biochem. Ztschr. 166. 454—81. 1925.) HESSE.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

**E. B. Forbes und Raymond W. Swift**, *Der Eisengehalt des Fleisches*. Auf 100 mg Eiweiß enthält das Fleisch vom Schwein, Lamm, Rind, Kalb (Schinken, Vorderviertel, Lende) ca. 7,5—12 mgr Fe, die inneren Organe vom Rind weit mehr, Gehirn 50 mgr, Leber 39 mgr, Milz 72 mgr, Niere 116,6 mgr u. das Blut 247,5 mgr. (Journ. Biol. Chem. 67. 517—21. Pennsylvania State College, Inst. of Animal Nutrition.) MEIER.

**B. Slowzow**, *Zur Biochemie des Gehirns*. VI. *Über das Kephalin des Menschengehirns*. (Vgl. SLOWZOFF u. GEORGIEWSKAJA, Russk. physiol. Journ. 4. 35; C. 1923. III. 261.) Kephalin, nach FRAENKEL isoliert, macht 0,65% bzw. 1,33% der frischen grauen, bzw. weißen Gehirnschubstanz aus. Es enthält 1,4% N u. 2,97% P, d. h. 1:1 Atome. Unl. in W., k. A., Aceton,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Eg., Pyridin, l. in Ä., Bzl., PAe.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , fetten Ölen, Toluol, w. A. u. w. Äthylacetat. Wird durch Cd- u. Pb-Salze gefällt. 1 g Kephalin verbraucht bei der Verseifung 0,22 g NaOH, enthält 57,9% Fettsäuren. JZ.: 41,7. Oxydiert sich bei Erwärmung (40—100°) an der Luft unter Gewichtszunahme. Die Ba- u. Pb-Salze seiner Fettsäuren sind zum Teil in Ä. l., was die Existenz von *Kephalinsäure* bestätigt. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 23. 217—23. 1923. St.-Petersburg, Inst. f. exp. Med.) BIKERMAN.

**Laura Kaufman**, *Eine experimentelle Untersuchung über den partiellen Albinismus bei Himalaja-[Russen]-Kaninchen*. Das Chromogen in der Haut des Russenkaninchens ist nicht *Tyrosin*, da dieses nur unter Mitwirkung spezif. Enzyme oxydiert werden kann. Dagegen liegt die Vermutung nahe, daß *Dioxyphenylalanin*, das durch Alkali geschwärzt wird, als Chromogen vorliegt u. daß die Rk. der Tiere bei Kälte auf einer Erhöhung der Alkalinität beruht. (Biologia generalis 1. 7—21; Ber. ges. Physiol. 33. 59. 1925. Pulaway, Poland. Governmentinst. f. agricult. research. Ref. SÜFFERT.) OPP.

**Charles F. Bodecker und William J. Gies**, *Der histochemische Nachweis von Proteinsubstanzen im Zahnschmelz*. Nach Formalinfixierung u. Entkalkung in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HNO}_3$  u. Celloidin enthielten Schnitte von Schmelz menschlicher Zähne eine in W. unl. sauer reagierende M., die die Biurotrk. gab u. bei Erwärmen mit Millonsreagens sich rot farbte. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 175—76. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 20. 1925. New York, Lab. of histol. a. biol. chem. school of dent. Columbia univ. Ref. LEHNER.)

OPPENHEIMER.

**Karl Harpuder**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen am normalen Knorpel*. Die Permeabilität des Knorpels ist sowohl für Anionen als Kationen gering, der Grad der Durchlässigkeit der Stellung der Ionen in der Hoffmeisterschen Reihe entsprechend. Nichtelektrolyte gehen gut durch bei großer Fettlöslichkeit (Aceton) schlecht bei geringer (Glucose). Quellung des n. bei  $37^\circ$  24 Stdn. getrockneten Knorpels ist ziemlich unabhängig von  $[\text{H}^+]$  350—400%. Eigenschaften einzelner Knorpelbestandteile: Chondromukoid (Moerner) ist fällbar mit 33%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. Sättigung mit NaCl, Kochen u. A. keine Koagulation. Flockungsmaximum durch  $[\text{H}^+]$  bei  $\text{pH}$  1,9. Albuminoid: nicht fällbar durch Säure oder Alkali, NaCl,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  + HCl, fällbar mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  A., Phosphorwolframsäure + HCl. A.-Fällung braucht bei  $\text{pH}$  6,4 den geringsten Zusatz von A. Glutin verhält sich wie andere Glutine. Chondroitinschwefelsaures Na ist fällbar mit A., Maximum bei  $\text{pH}$  10,5, bei 75% A., bei  $\text{pH}$  > 11 bei 40% A. Die Dissoziationskonstante der Chondroitinschwefelsäure wird aus der Pufferwrkg. als zwischen Harnsäure u.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  liegend bestimmt. (Biochem. Ztschr. **169**. 308—19. Wiesbaden, Innere Abt., Städt. Krankenhaus.)

MEIER.

**Ferdinand Lebermann**, *Ein Beitrag zur Mikrochemie der Augenflüssigkeiten*. (Die Bestimmung der Kationen: Natrium, Kalium und Calcium.) Methodik entsprechend früheren Angaben (vgl. Biochem. Ztschr. **150**. 548; Klin. Wchschr. **3**. 2196; C. 1925. I. 139. 266). Blutserum enthält die Kationen in größerer Menge als die Augenfl. Im Kammerwasserregenerat steigen die Kationen, besonders Na, aber weit schwächer als das Eiweiß an. Subkonjunktivale Salzinjektionen erhöhen den Na- oder K-Spiegel des Kammerwassers nicht. (Arch. f. Augenheilk. **96**. 355—84. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 758—59. Würzburg, Augenklinik. Ref. GARTENSCHLÄGER.)

OPPENHEIMER.

**Martin Cohen, John A. Killian und Nannette Metzger**, *Die chemische Zusammensetzung der Glaskörperflüssigkeit bei Tieraugen*. Für das Auge des Ochsen ergaben sich folgende mg-Werte für 100 ccm des filtrierbaren Glaskörperanteils: Trockensubstanz 1,11%, Gesamt-N 21,5, Nichteiweiß-N 15,7, Eiweiß-N 6,9, Gesamteiweiß 39,3, Harnstoff-N 9,9, Aminosäure-N 1,8, Harnsäure 2,8, Kreatinin 1,1, Kreatin 1,6, Zucker (Glucose) 39,0, NaCl 678,0, Gesamt-S 4,0, Gesamt-P 2,0, Na 301,0, Ca 7,9, K 27,9, Ätherextrakt 10,0, Milchsäure 14,8. Spezif. Gew. 1,004. Etwas veränderte Werte für Schwein u. Pferd. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 445 bis 446. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 759. New York, Dep. of ophthalm. a. labor. postgraduate med. school a. hosp. Ref. SCHULZ.)

OPPENHEIMER.

### E<sub>3</sub>. Tierphysiologie.

**Hans J. Fuchs**, *Über proteolytische Fermente im Serum*. I. Um eine Entscheidung über die einander widersprechenden Verss. von ABDERHALDEN (Abwehrfermente, 1914, Berlin) u. STEPHAN u. WOHL (Ztschr. f. d. ges. exper. Medizin **24**. 391; C. 1921. III. 1215) herbeizuführen, wird das Verh. von Serum gegenüber arteigenem u. artfremdem Fibrin untersucht, da in der Verwendung dieser beiden Substrate der method. Unterschied der angeführten Arbeiten liegt. — Die verwendeten Dialysiergefäße sowie eine besondere Apparat zur Best. des N nach einer Modifikation der Mikrokjeldahlmethode von BANG sind genau beschrieben u. im Original abgebildet. Der App. zur Best. des N erlaubt Zugabe der Lauge, ohne daß  $\text{NH}_3$  entweichen kann, u. gewährleistet ein sicheres,



keiner Beobachtung bedürftiges Arbeiten. Ferner wird eine Spezialbürette mit zwei Rohren beschrieben. Die ganze Apparatur ermöglicht die Herabsetzung der Fehlergrenze auf 0,0007 mg N. — Die Sera von Pferd, Hammel u. Rind enthalten ein Ferment, welches die Fibrine der anderen Blutarten abbaut, nicht aber das arteigene Fibrin. Der Abbau kommt bald zu einem Stillstand, geht jedoch bei Entfernung der Spaltprodd. durch Dialyse bald weiter. Dabei kann man, wenn man nicht gegen dest. W., sondern gegen eine die Salzkonz. des Serums möglichst konstant haltende Lsg. dialysiert, den Abbau bis zu völligem Verbrauch des Substrates treiben. — Serum, welches  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 50° gehalten wurde, hat sein Abbauvermögen für Fibrin verloren. — Eiweiß gibt langsam an Neutralsalzlsgg. von der ungefähren Konz. des Plasmas dialysable N-haltige Prodd. ab; die frei werdenden Mengen sind bedeutend geringer als die beim fermentativen Abbau entstehenden. — Es ist möglich, aber nicht bewiesen, daß die für die einzelnen Fibrinarten spezif. *Fibrinasen* aus einer gemeinsamen unspezif. Vorstufe hervorgehen. (Biochem. Ztschr. 170. 76—101. Breslau, Univ.) HESSE.

**L. Rosanow**, *Einfluß der Galle auf die Eiweißverdauung durch den pankreatischen Saft*. Verss. in vitro. Die Galle verhindert die Selbstzerstörung des akt. Trypsins u. beschleunigt dadurch die Eiweißverdauung. Sie verlangsamt aber die Aktivierung des zymogenen Pankreassaftes durch Darmsaft, wodurch die Verdauung in den ersten Stdn. verlangsamt wird. Das Aufkochen der Galle ändert ihr Verh. nicht. (Arch. Sc. biol. St. Pétersb. 23. 137—42. 1923. St.-Petersburg, Inst. f. exp. Med.) BIKERMAN.

**J. L. Brakefield** und **Carl L. A. Schmidt**, *Untersuchungen über die Synthese und Ausscheidung gewisser Gallenbestandteile bei Verschuß-Ikterus*. Die Ausscheidung von N, totaler u. anorgan.  $H_2SO_4$ , Gallensäuren u. Gallenfarbstoffen nach Unterbindung des Ausführungsganges der Gallenblase wird untersucht. N u.  $H_2SO_4$  steigen an u. sinken nach einiger Zeit auf n. Wert. Gallensäuren werden zuerst in großer Menge ausgeschieden, nach kurzer Zeit nur noch sehr kleine Mengen, Gallenfarbstoffe bleiben längere Zeit auf hohem Wert. Die Fähigkeit, Benzoesäure an Glucuronsäure zu koppeln, ist herabgesetzt. Leber ist mkr. verändert. (Journ. Biol. Chem. 67. 523—45. Berkeley, Div. of Biochemistry, Univ. of California.) MEIER.

**George Eric Simpson**, *Der Einfluß des Schlafes auf die Chloride und die ( $H^+$ ) des Urins*. Nach dem Erwachen aus n. Schläfe findet ein Ansteigen der Chloridausscheidung u. des Urin-pH statt unabhängig von der Vermehrung des Vol. (Journ. Biol. Chem. 67. 505—16. Philadelphia, Dep. of Phys. Chem. Univ. of Pennsylvania.) MEIER.

**A. H. Roffo** und **J. Landaburu**, *Die Radioaktivität des Rubidiums und ihre Fixation in normalen und neoplastischen Geweben*. Nach Injektion von  $RbCl$  u. Veraschung der Gewebe ergab sich, daß neoplast. Gewebe stets eine größere Radioaktivität aufwies als n. (Bol. del inst. de med. exp. 1. 83—92; Ber. ges. Physiol. 33. 68 bis 69. 1925. Ref. HARTMANN.) OPPENHEIMER.

**Armand J. Quick**, *Untersuchung über die Bindung von Benzoesäure im Organismus des Hundes mit einer direkten quantitativen Methode für Hippursäure*. Bei Zuführung von Benzoesäure werden die Ausscheidungsprodd., Hippursäure (nach Extraktion mit Ä. u. Hydrolyse mit HCl als Glycin), Benzoylglycuronsäure (Reduktion) u. Benzoesäure bestimmt. 75—95% werden im Urin wiedergefunden, davon bei Dosen von 1—5 g stets ca. 0,8—1 g als Hippursäure, der Rest an Glycuronsäure gebunden, freie Benzoesäure sehr wenig. Fütterung von Glykokoll erhöht den als Hippursäure ausgeschiedenen Anteil nur wenig. (Journ. Biol. Chem. 67. 477—89. Philadelphia, Dep. of Phys. Chem. Univ. of Pennsylvania.) MEIER.

**Cyrus H. Fiske**, **Robert A. Goodell**, **Louis E. Hathaway, jr.** und **Edward J. West**, *Weitere Beobachtungen über das Schicksal der Säure im Körper*. Wird hungernen Katzen einmalig eine größere Menge Säure (HCl) per os zugeführt, so wird in den ersten 24 Stdn. der größte Teil als Na u. K-Salz, weniger als  $NH_4$ -Salz ausgeschieden, der Rest wird in den nächsten Tagen an  $NH_4$  gebunden ausgeschieden, außerdem Na

u. K gegenüber der Normalperiode eingespart. (Journ. Biol. Chem. 67. 385—96. Boston, Biochem. Lab. Harvard Medic. School.) MEIER.

**Alexander Tscherkas und Henriette Gorodissky**, *Über die Einwirkung einiger Narkotica auf die chemische Zusammensetzung der Großhirnrinde*. In der Hirnrinde des n. Kaninchens wird in % der frischen Substanz im Durchschnitt gefunden: Gesamt-N 2,21%, Gesamt-P 0,346%, Cholesterin 0,815%, P ungesätt. Phosphatide 0,0816%, Lipoide des A. Auszuges 2,67%. Nach der Narkose durch  $\text{CHCl}_3$ , Ä., Chloralhydrat, die klin. das gleiche Bild bietet, sind diese Werte in verschiedener u. für jede Substanz in charakterist. Weise verändert. Chloralhydrat ändert besonders den Gehalt an Cholesterin u. ungesätt. Lypoiden, Ä. bes. die gesätt.  $\text{CHCl}_3$  setzt den Gesamt-N am stärksten herab, Ä. mehr Gesamt-P. 24 Stdn. nach der Narkose sind diese Veränderungen noch nicht zur Norm zurückgekehrt. (Biochem. Ztschr. 168. 48—68. Charkow, Physiolog. chem. Lab. des med. Inst.) MEIER.

**Muneo Yabusoe**, *Über Hemmung der Tumorglykolyse durch Anilinfarbstoffe*. Von zahlreichen untersuchten Farbstoffen setzen einzelne aus der Triphenylmethanreihe (besonders Äthylviolett, Krystallviolett, Malachitgrün, ortho-Chlor-Malachitgrün, Firnblau) u. aus der Chinolinreihe (Cyanin, Pinachrom) die Glykolyse von Krebszellen am meisten herab, ca. 60—75% bei Konz.  $10^{-4}$  in Ringerlsg.,  $10^{-3}$  in Serum. (Biochem. Ztschr. 168. 227—30. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie.) MEIER.

## G. Analyse. Laboratorium.

**J. Campardou**, *Vereinfachter Gasentwickler*. Eine unten mit mehreren Löchern versehene u. mit einem Hahn verschlossene Flasche enthält auf dem Boden Glascherben oder Quarzkörner u. darüber die feste Reaktionskomponente (Zn, FeS) u. befindet sich in einem tubulierten Zylinder mit der fl. Komponente ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usw.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 337—40. Toulouse, Fac. des sciences.) BIKERMAN.

**Fr. Müller**, *Schüttelmaschine*. Bei der *Schüttelmaschine* werden 2 Hebel, an denen sich abschraubbare Stativstangen zur Befestigung der Schüttelgefäße befinden, mittels Rollen durch eine Taumelscheibe in Aufwärtsbewegung gesetzt. Der App. ermöglicht intensives Schütteln ohne Erschütterung der Umgebung; wegen des geringen Hubs ist Einleiten von Gasen, Erwärmen mit Bunsenbrenner oder Heizgefäß oder Kühlen leicht möglich. Die Stativstangen können um  $180^\circ$  gedreht u. als Rührer verwendet werden. Zu beziehen von W. VETTER, Heidelberg. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 510. Karlsruhe.) JUNG.

**Th. Steche**, *Ein Extraktionsapparat mit Jenaer Glasfilterplatte für kleine Stoffmengen und kontinuierliche Extraktion*. Der *Extraktionsapp.* mit Glasfilterplatte (vgl. PRAUSNITZ, S. 995) eignet sich besonders zur Extraktion sehr kleiner Mengen *Pflanzensamen*. Die Extraktion ist eine kontinuierliche, die Menge Fl. im Stehkolben bleibt gleich groß, so daß man den Kolben viel kleiner nehmen kann als beim Soxhlet. Bei dem App. können Störungen auftreten, wenn bei zu großer Verdampfungsgeschwindigkeit die zurücklaufende Fl. den Querschnitt des Steigrohrs erfüllt. Zur Vermeidung werden 2 Rohre angebracht: ein Steigrohr für den Dampf u. ein Überlaufrohr, dessen Ein- u. Ausschnitt tiefer liegen muß, als der des Steigrohrs. Nach Beendigung der Extraktion kann man die gesamte Fl. in den Kolben abfließen lassen. Die App. können von dem Jenaer Glaswerk SCHOTT & Gen. bezogen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 509—10. Göttingen, Univ.) JUNG.

**Miramond de Laroquette**, *Ionometrische Messung der pro Flächeneinheit auffallenden Röntgenstrahlen und der pro Volumeneinheit absorbierten Röntgenstrahlen*. Für die Strahlentherapie ist es von Bedeutung, den Gehalt an Röntgenstrahlen mit ausreichender Genauigkeit zu kennen, u. zwar möglichst auf die Flächeneinheit

bezogen. Die pro Flächeneinheit auffallenden Röntgenstrahlen werden mit Hilfe eines abgeänderten Ionometers gemessen, u. zwar wird durch einen Bleimantel erreicht, daß nur ein bestimmter Ausschnitt seine wirksamen Strahlen auf die Blättchen des Instrumentes fallen läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 771—73.) HAASE.

**André Blondel**, *Messung der photometrischen Ausbeute optischer Apparate (Objektive, Linsen usw.)*. (Vgl. S. 731.) Die Messung der Durchlässigkeit opt. App., wie Objektive, Okulare, Linsen u. Mikroskope kann mit Hilfe eines einfachen, kleinen Photometers erfolgen, welches mit einer Hohlkugel von 15—20 cm Durchmesser verbunden ist (sie ist innen weißt u. besitzt zwei Beobachtungsöffnungen). Zum Vergleich dient eine Lichtquelle von bekannter u. konstanter Helligkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 739—41.) HAASE.

**L. Malaprade**, *Potentiometrische Titrierung einiger oxydierender Säuren*. Stark oxydierende Säuren, die mit einer  $H_2$ - oder einer Chinhydronelektrode nicht titrierbar sind, können mit einer „Sauerstoffelektrode“ (vgl. FURMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2685; C. 1923. IV. 76) titriert werden, deren Rolle ein in die oxydierende Lsg. eingetauchter vergoldeter Pt-Draht übernehmen kann. Mit Chromsäure erhält man zwei Wendepunkte bei  $K_2Cr_2O_7$ , bezw.  $K_2CrO_4$ , mit Jodsäure einen bei  $NaJO_3$ , mit *Perjodsäure* zwei bei  $NaJO_4$  (oder  $H_4NaJO_6$ ) bezw.  $H_3Na_2JO_6$ . Die übrigen Perjodate sind also so weitgehend hydrolyt. gespalten, daß sie in der Lsg. potentiometr. nicht auffindbar sind. (vgl. GIOLITTI, C. 1905. II. 409). Es gelingt auch, ein Gemisch von  $HJO_3$  u.  $H_5JO_6$  zu titrieren. Ein in ein Oxydationsmittel eingetauchter, mit W. abgespülter u. in eine (nicht oxydierende) Säurelsg. eingeführter Pt-Draht ist gleichfalls eine zur potentiometr. Titrierung geeignete Sauerstoffelektrode; so wurde HCl titriert mit einem in einer  $HJO_3$ -Lsg. gewesenen Pt-Draht. Die Fehlergrenze der Methode:  $\pm 30$  millivolts. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. [4] 39. 325—36. Nancy, Fac. des sciences.) BIKERMAN.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**F. Henrich**, *Methoden der Mikrochemie*. Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 447—50.) JUNG.

**Rudolf Ehrenberg**, *Radiometrische Mikroanalyse*. Es werden die ersten Anwendungen einer mikroanalyt. Methode dargelegt, die auf Grund der Verwendung radioakt. Indikatoren entwickelt worden ist. Als „Indicator“ bezeichnet PANETH das radioakt. Isotop eines Elementes, das, da es sich nach Mischen mit der stabilen Form des Elementes in konstantem Verhältnis zu derselben erhält, unbeeinflussbar durch alle chem. Operationen, die chem. u. physikal. Eigenschaften des Elementes in Fällen zu ermitteln gestattet, wo die Empfindlichkeit der andern Methoden nicht ausreicht. — Es wurden 4 verschiedene Wege eingeschlagen: 1. wurde die Regel benutzt, wonach ein Radioelement in äußerster Verdünnung von einem Nd. mitgefällt bezw. von einer kristallinen. eingetragenen Substanz adsorbiert wird, wenn das Radioelement mit dem Anion des Nd. ein schwer l. Salz bilden würde, wenn es in wägbaren Mengen in Lsg. wäre. Dieser Weg ist anwendbar bei der Best. des *Calciums* als Oxalat mit dem *Thorium B* als Indicator. Die Übertragung auf die *AgCl*-Rk. ist wegen der relativ großen Löslichkeit des *PbCl<sub>2</sub>* bisher nicht möglich. 2. Das zu bestimmende Kation u. das *Pb* fallen mit dem Anion, das *Pb* ist — mit dem akt. *Thorium B* — in zur Fällung ausreichender Konz. zugegen. Die Konz. von *Pb* u. dem fallenden Anion werden konstant gehalten, mit wechselnden Mengen des fraglichen Kations ändert sich der *Pb*-Gehalt des Nd. u. damit die in der Lsg. verbleibende Aktivität. Für *Ca*-Best. brauchbar. 3. Es ist ein Anion zu bestimmen, das ein schwer l. *Pb*-Salz gibt. Die *Pb*-Konz. wird gerade zur Fällung hinreichend gewählt, ebenso wird die Anionenkonz. durch Zufügen einer bestimmten Menge erst über die lösliche des *Pb*-Salzes gebracht. Dieses Verf. ist für *Phosphat*- u. *Sulfatnachweis* brauchbar. In gleicher Anordnung auch für *NH<sub>3</sub>*-Best.

brauchbar, da die Löslichkeit des  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  hinreichend genug ist. Daraus läßt sich eine Mikro-N-Best. u. eine allgemeine Mikrotitration der Säuren u. Basen entwickeln. 4. Das Pb wird als gesätt. Lsg. des zu bestimmenden Anions mit dem Thorium B versetzt, die zu bestimmende Substanz wird zusätzlich eines Salzes vom gleichen Anion in einem kleinen Vol. der Pb-Thoriumlsg. gel. infolge Überschreitung des Löslichkeitsprod. fällt ein entsprechender Anteil des Pb-Salzes — gemessen an der Aktivitätsabnahme der Lsg. — aus. Diese Methode ist brauchbar für Chloride, aber noch nicht sehr empfindlich. — Die allgemeine Voraussetzung für alle Unterarten der Methode ist das Auftreten eines abzentrifugierbaren Nd., der aber unterhalb der Menge des Sichtbaren bleiben kann. Durch Vermeiden jeglichen Umfüllens, Filtrierens usw. ist die Methode einfacher als die üblichen Mikroanalysen, doch muß gleichzeitig mit jeder Analysenserie eine Eichungsreihe aufgenommen werden, um einige Punkte der Kurve festzulegen. Es wird noch eine genaue Beschreibung des Verf. gegeben. (Biochem. Ztschr. 164. 183—90. 1925. Göttingen, Physiol. Inst. d. Univ.) LASCH.

**E. J. Kraus**, *Quantitative Bestimmung von Metallen auf jodometrischem Wege*. Das von LUKSCH („Leitfaden für analyt.-chem. Übungen“ 1913. 64) angegebene Verf. ist auch auf die Metalle der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe anwendbar. Vf. erhielt bei Pb u. Cd vorzügliche Resultate bei Anwendung von konz.  $\text{HCl}$ ,  $\frac{1}{2}$ -n. J-Lsg. u. Rücktitration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Cu ergab schlechte Resultate, weil CuS keine Waschung mit reinem W. trägt. Auch bei Fällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  an Stelle von  $\text{H}_2\text{S}$  waren die Resultate befriedigend; das Auswaschen des Nd. ist schwieriger. Verss. mit Gliedern der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe versagten ganz. (Chem.-Ztg. 50. 281.) JUNG.

**K. Scharrer**, *Zur Bestimmung des Chlorates und Perchlorates*. Zur Red. des  $\text{ClO}_3'$  u.  $\text{ClO}_4'$  zwecks quantitativer Best. erwies sich Cu-Pulver („Kupferpulver reduziert extrafein“ C. A. F. KAHLBAUM) als sehr geeignet. Ausführliche Vorschrift im Original (Chem.-Ztg. 50. 274. München, Hochsch. f. Landw.) JUNG.

**Charles Jungblut**, *Bestimmung des Ammoniaks in ammoniakalischem und Betriebswasser*. Um das zeitraubende Abddestillieren von  $\text{NH}_3$  zu vermeiden, versetzt Vf. das  $\text{NH}_3$ -haltige W. mit  $\text{NaOH}$  u.  $\text{BaCl}_2$ , filtriert, neutralisiert das  $\text{CO}_2$ -freie Filtrat mit  $\text{HCl}$ , bindet  $\text{NH}_3$  mit Formaldehyd u. titriert mit  $\text{NaOH}$  den Überschuß von  $\text{HCl}$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 336—37.) BIKERMAN.

**P. Budnikow**, *Vergleichende Studien über die Methoden der quantitativen Bestimmung des Schwefelnatriums*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 207—14. 1925. — C. 1926. I. 1859.) BIKERMAN.

**Hans Schulten**, *Zur Bestimmung der freien Ca-Ionen nach Brinkman und van Dam*. Es wird theoret. u. experimentell nachgewiesen, daß bei der Ca-Ionenbest. nach BRINKMAN u. VAN DAM (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 417; C. 1920. II. 515) übersättigte Lsgg. entstehen, daß also auf diese Weise das Löslichkeitsprod. nicht gefunden werden kann u. daß man bei den Messungen mit einem unbekanntem, vielleicht sehr wechselnden Fehler rechnen muß. Es wird der Weg gezeigt, wie sich dieser Übelstand beseitigen läßt, indem man nämlich von Lsgg. mit Bodenkörper ausgeht u. mit der unbekanntem Lsg. bis zum Verschwinden des Nd. titriert. Einstweilen hindern techn. Schwierigkeiten die Ausführung. (Biochem. Ztschr. 164. 47—52. 1925. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst. d. Univ.) LASCH.

**E. Schiffer**, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom*. Es wird zuerst die gasanalyt. Best. des C behandelt, u. zwar die Grundlagen des Verf., die Bedingungen der volumetr. Messung, der Einfluß dieser Bedingungen auf Apparatur u. den Arbeitsgang, die Eichung, die Sperrfl., das Korrektdiagramm, die Zuschläge, das Verh. des S u. das Anwendungsbereich. Das Verf. ist am besten als Schnellbestimmung zur Betriebskontrolle des Stahlwerkes geeignet. Für Ferrolegierungen ist es weniger geeignet. — Das maßanalyt. Verf. wurde ebenfalls genau durchgearbeitet, u. Vf. beschreibt zu-

nächst Grundlage u. Apparatur, dann die beiden Ausführungsformen, das  $\text{CO}_2$  durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder durch  $\text{NaOH}$  zu absorbieren, u. schließlich noch die Möglichkeit, die Verbrennung ohne äußere Erhitzung einfach durch Zündung herbeizuführen. (Stahl u. Eisen 46. 461—68. Essen.) LÜDER.

**W. Geilmann und R. Höltje**, *Beiträge zur mikrochemischen Bleibestimmung*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 324; C. 1925. II. 1701.) Vff. unters. zwei Methoden der *Pb-Best.* auf mikrochem. Verwendbarkeit. Direkte Titration von durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gefällt u. in Säuren gel.  $\text{PbCrO}_4$  liefert ungenaue Werte, dagegen werden zufriedenstellende Resultate erhalten bei Best. durch jodometr. Rücktitration des überschüssigen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Die in einem Zentrifugierfläschchen befindliche *Pb-Lsg.* wird im sd. Wasserbade mit einem Überschuß der Chromatlg. gefällt, bis zum Krystallinwerden des Nd. weiter erhitzt u. dann 2 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehend gelassen, hernach mit W. bis zur Marke aufgefüllt, u. 10 Min. zentrifugiert. In einer herauspipettierten Menge der klaren Lsg. wird 0,2 g KJ gegeben, mit 2 ccm 2-n.  $\text{HCl}$  auf 100 ccm Lsg. versetzt u. mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titriert (Indicator: Stärke). Die Fehlergrenze bei Einwägen von 0,1—5 mg *Pb* beträgt  $\pm 0,01$  mg. — Zur Best. des *Pb* als  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  untersuchen Vff. dessen Löslichkeit in reinem W. bei einem Überschuß von  $\text{JO}_3^-$ ; als Löslichkeitsprod. bei Zimmertemp. ergab sich der Wert  $3,2 \cdot 10^{-13}$ . — Die Fällung mit überschüssigem  $\text{KJO}_3$  der mit Eg. angesäuerten *Pb-Lsg.* wird wieder in einem Zentrifugierfläschchen vorgenommen, der  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ -Nd. über Nacht stehen gelassen u. danach unter den gleichen Bedingungen wie oben zurückeritriert. Die Jodatmethode gibt auch bei sehr kleinen Mengen gute Werte u. übertrifft die Chromatmethode an Genauigkeit. — Um den Anschluß an den üblichen Analysengang zu erreichen, fällen Vff. eine *Pb-Lsg.* durch  $\text{H}_2\text{S}$  u. bestimmen das in Säuren gelöste  $\text{PbS}$  nach der Chromatmethode. Die Resultate gleichen der unmittelbaren Best., während die Jodatmethode unter diesen Verhältnissen versagte. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 59—72. Hannover, Techn. Hochsch.) ULMANN.

**Alfred Stock und Richard Heller**, *Die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen*. Zum Nachweis kleiner Mengen *Hg* wird das *Hg* in oxalsaurer Lsg. auf einem *Cu*-Draht abgeschieden, abdestilliert u. in das  $\text{HgJ}_2$  übergeführt. Die Abscheidung auf dem *Cu*-Draht läßt sich zur quantitativen Best. benutzen. In Ggw. von Mineralsäuren oder Acetat entstehen ohne Oxalatzusatz kleine Mengen unl. *Cu*-Salze, die den Nachweis stören. Auch mit  $\text{KCN}$ -haltigen Lsgg. erhält man reine *Hg*-Kondensate. Das niedergeschlagene *Hg* ist in größeren Luftmengen flüchtig.  $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$   $\mu$  lassen sich noch erkennen. — Die quantitative Best. erfolgt durch Elektrolyse in oxalsaurer Lsg. Das auf dem *Gold* der Kathode sitzende *Hg* verflüchtigt sich an der Luft kaum merklich. Zum Nachweis u. Best. in *Harn* u. *Speichel* wird die Fl. mit  $\text{Cl}$  behandelt, nach Zugabe von  $\text{CuSO}_4$  mehrere Male mit  $\text{H}_2\text{S}$  ausgefällt u. in Chlorwasser wieder gel., dann wie oben verfahren. Zum Nachweis in der *Luft* wird der *Hg*-Dampf aus einigen 100 l Luft in 2 U-Röhren durch Kühlen mit fl. Luft niedergeschlagen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 466—68.) JUNG.

**Wilhelm Moldenhauer**, *Elektroanalytische Bestimmung für Kupfer neben Wismut*. Eine vollständige Trennung des *Cu* vom *Bi* konnte in phosphorsaurer Lsg. mit Wismutphosphat als Bodenkörper erreicht werden. Der Nd. darf während der Elektrolyse nicht aufgewirbelt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 454. Darmstadt.) JUNG.

**R. F. Smith**, *Eine schnelle und genaue Analysenmethode für Messing*. 0,2 g der Späne (61/39 Messing) werden in einem 400 ccm Becherglas in möglichst wenig  $\text{HNO}_3$  gelöst, die Dämpfe weggekocht, Wände u. Urglas mit W. abgespült, nach dem Abkühlen mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  gerade sauer gemacht, 2,5 ccm *KJ-Lsg.* zugefügt u. mit einer eingestellten  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. u. Stärke titriert. Die Analyse ist, wenn alles gut bereit steht in 3—5 Min. beendigt. (Metal Ind. [New York] 24. 148. The Hoyt Metal Company of Canada, Ltd.) WILKE.

**C. C. D.**, *Die vollständige Messinganalyse*. VI. *Anwendung der Elektrolyse*. (V. vgl. S. 2393.) Bei Anwendung feststehender Elektroden wird die Best. des Cu u. Pb wie folgt ausgeführt: Das Filtrat des Sn-Nd. wird in ein 300 ccm Becherglas gegossen, mit W. auf 250 ccm aufgefüllt, genau mit NH<sub>3</sub> neutralisiert u. ein Überschuß von 5% HNO<sub>3</sub> zugesetzt. Bei 2 Amp. u. 4 V wird in rund 1½ Stde. das gesamte Cu u. Pb auf die Pt-Elektroden niedergeschlagen. Liegt Mn-Bronze oder -Messing vor, so müssen sauerere Lsgg. angewandt werden, damit sich kein Mangansuperoxyd mit dem Pb abscheidet. — Bei Anwendung einer rotierenden Elektrode wird 1 g der Legierung in rund 30 ccm HNO<sub>3</sub> gekocht, verdünnt, die Oxyde vom Sn u. Sb abfiltriert u. das Filtrat elektrolysiert. (Metal Ind. [London] 28. 344—45.) WILKE.

## H. Angewandte Chemie.

### III. Elektrotechnik.

—, *Neue elektrische Heizvorrichtungen*. Es wird eine *Heizplatte*, die aus einem quadrat. Chromnickeldraht-Heizkörper in Eisenblechfassung (80 × 80 u. 60 × 60 mm) besteht, beschrieben; sie erreicht bei sehr geringem Stromverbrauche Oberflächen-temp. bis zu 400°. Als sehr prakt. haben sich auch *Heizgitter* von 150 × 200 bis 300 × 380 mm u. darüber, auch 60 × 300 mm bewährt, die ebenfalls an der Oberfläche bis 400° erreichen. 4 Abbildungen. Für Spannungen von 110 u. 220 Volt von der Firma STRÖHLEIN & Co., G. m. b. H., Düsseldorf, Hamburg, Stuttgart u. Braunschweig, zu beziehen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 225.) RÜHLE.

**Zellstoffabrik Waldhof**, Mannheim-Waldhof, und **Rudolf Taussig**, Wien, *Elektrolyse von Chloralkalien mit horizontalen Diaphragmen*, dad. gek., daß als Anoden hochkantig gestellte Platten verwendet werden, deren Oberfläche gegebenenfalls durch Anbringung von Kanälen, Kerben, Rippen, Rillen u. dgl. vergrößert ist. — 2. dad. gek., daß Graphitanoden verwendet werden, welche durch Teeren, nachfolgendes Abbrennen u. Glühen bezw. Graphitieren dichter bezw. widerstandsfähiger gemacht sind. — 3. dad. gek., daß die Kathode als Kühlelektrode ausgebildet wird. (D. R. P. 427 085 Kl. 121 vom 16/8. 1922, ausg. 23/3. 1926.) KAUSCH.

**Niederländische Technische Handel Maatschappij „Giro“**, s'Gravenhage, übert. von: **Wolfgang Otto**, Neumühlen bei Kiel, *Elektrische Widerstände*. Kautschuk wird mit nicht sehr großen, z. B. 20% betragenden Mengen äußerst fein gepulverten Graphits gemischt u. die M. zu größerer oder geringerer Härte vulkanisiert. Die Erzeugnisse können mit isolierenden Überzügen, z. B. von reinem Kautschuk u. mit Stromzuleitungsteilen aus Kupfer versehen werden. (A. P. 1 577 981 vom 14/2. 1924, ausg. 23/3. 1926.) KÜHLING.

**International General Electric Company, Inc.**, New York, und **Gustave Frederic Dreher**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Isoliermaterial*, welches dadurch erhalten wird, daß man ein poröses Material, wie Asbest, Pappe, Kunststein bei einer Temp. von etwa 220° mit einem Wachs imprägniert, dessen Fließpunkt durch Erhitzen von 45 auf etwa 50° erhöht worden ist. (Aust. P. 19 096 vom 11/8. 1924, ausg. 12/2. 1925.) OELKER.

**Ernest Henry Jones** und **Alloy Welding Processes Ltd.**, London-Islington, *Metallelektroden für die elektrische Lichtbogenlötung*, die mit einem Zusatz von anderen Metallen, wie Ni, Al o. dgl. versehen sind, dad. gek., daß die Zusatzmetalle auf das Grundmetall durch ein elektrogalvan. Verf. aufgebracht werden, um eine möglichst innige Vereinigung der Metallzuschläge in dem erforderlichen Verhältnis mit dem Grundmetall während des Lötvorganges zu erhalten. (D. R. P. 427 072 Kl. 21h vom 11/1. 1921, ausg. 23/3. 1926. — E. Prior. 13/10. 1915.) KAUSCH.

**Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges.**, Berlin, *Zirkonoxydmaterialien*. Man sintert aus bas. Zr-Sulfaten erhaltenes ZrO<sub>2</sub> bei Temp. über 1800° u. verarbeitet es dann zu widerstandsfähigen Gegenständen. (E. P. 246 480 vom 21/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 23/1. 1925.) KAUSCH.

**Kaneshi Kawakami**, Hongo-Ku, Tokio, *Bleiakkumulator*. Das Batterieelement enthält eine feste Lsg. von 1,8% Hg, 97,8% Pb u. 4% damit legiertem Sb u. stellt eine große Platte dar. (A. P. 1 575 167 vom 3/10. 1921, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

**Soc. Anon. Le Carbone**, Levallois-Perret, Frankreich, *Bleiakkumulatoren*, bei denen die Elektroden aus Pb- oder PbO-Pulver u. einem körnigen, porösen Leiter mit großer Gasabsorptionskraft bestehen u. letztere den Dämpfen von Fettstoffen ausgesetzt oder mit Fettlsgg. behandelt sind. (E. P. 244 399 vom 21/4. 1925, Auszug veröff. 3/2. 1926. Prior. 11/12. 1924.) KAUSCH.

**J. Pellini**, Marseille, *Galvanische Batterien*. Eine Zwei-Flüssigkeiten-Zelle weist eine Zn-Elektrode auf, die in eine Lsg. von NaOH u. KOH, u. eine Kohleelektrode, die in eine Lsg. von W., H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder eines Ferrochromsalzes oder Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, FeSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eintaucht. (E. P. 243 374 vom 20/11. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. Prior. 22/11. 1924.) KAUSCH.

**V. L. Williams** und **L. L. Williams**, Aberbeeg, Mammouthshire, *Galvanische Batterien*. Für Sammelbatterien benutzt man einen Elektrolyten, der aus 80 Gallonen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,2), 20 Pfund Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 Pfund MgSO<sub>4</sub> u. 10 Pfund NH<sub>3</sub> besteht. (E. P. 243 537 vom 9/12. 1924, ausg. 24/12. 1925.) KAUSCH.

**Wireless Dry Cells Ltd.**, übert. von: **William Micon Turnley**, Toronto, Canada, *Trockenelement* mit einem AlCl<sub>3</sub> enthaltenden Elektrolyten. (Can. P. 250 607 vom 24/11. 1924, ausg. 9/6. 1925.) KAUSCH.

**Soc. Anon. Le Carbone**, Levallois-Perret, Frankreich, *Galvanische Batterien*. Man verwendet für galvan. Batterien als absorbierendes u. depolarisierendes Material ein entwässertes kolloidales Gel (z. B. SiO<sub>2</sub>). (E. P. 244 417 vom 22/9. 1925, Auszug veröff. 3/2. 1926. Prior. 10/12. 1924.) KAUSCH.

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

**P. Nicolardot**, *Nomenklatur und Klassifikation der optischen Gläser*. (Vgl. S. 2733.) Vf. setzt die Aufzählung der verschiedenen Möglichkeiten der Klassifikation der opt. Gläser fort. (Rev. gén. des Colloids 4. 39—50.) JOSEPHY.

**Wiede's Carbidwerk Freyung m. b. H.**, Zwickau i. Sa., *Befestigung von Edelsteinen auf keramischen Gegenständen* (Porzellan, Steingut), dad. gek., daß die Steine von der keram. M. oder einem Schmelzfluß nur am äußersten Rande gehalten sind, mit ihrem Körper aber frei in einer Aushöhlung der M. sitzen. (D. R. P. 426 761 Kl. 80b vom 2/9. 1924, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

**A. V. Heyer G. m. b. H.**, Stützerbach, Thür., *Herstellung getätzter Inschriften, besonders auf Glas*, unter Einschreiben der Inschrift in den Deckgrund mit einem nach Art einer Rundschriftfeder gestalteten, breiten, zugeschrärfen Ende. (D. R. P. 426 801 Kl. 32b vom 22/2. 1925, ausg. 19/3. 1926.) KAUSCH.

**Gilbert Josiah Pickett**, Largs, Australien, *Zementherstellung*. Man mischt die erforderlichen Mengen an Kalkstein, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. unterwirft das Gemisch starker Erhitzung in einem Drehofen, um gebrannte Klinker der gewünschten Härte zu erzeugen, die man bis zu der notwendigen Feinheit für den Zement mahlt. (Aust. P. 19 549 vom 10/9. 1924, ausg. 24/9. 1925.) KAUSCH.

**Harbison Walker Refractories Comp.**, übert. von: **William F. Rochow**, Pittsburgh, V. St. A., *Zementmischung*. Feuerfester Ton, SiO<sub>2</sub>, vorzugsweise gegläht, oder kieselsäurereiche Stoffe, wie Quarzit, werden fein gepulvert u. mit 5—20% gleichfalls fein gepulvertem Natriumsilicat gemischt. Der Zement muß in luftdichten

Behältern versandt werden. Er bindet innerhalb weniger Stdn. zu einer sehr harten festen M. ab. (A. P. 1 576 550 vom 26/8. 1921, ausg. 16/3. 1926.) KÜHLING.

**M. Lantz**, Gotland, Schweden, *Zement*. Klinkermehl wird zweimal oder öfter mit 2—3% eines Calciumsalzes, wie CaSO<sub>4</sub> vermischt. Die Mischung oder ihre Bestandteile werden fein gemahlen. (E. P. 247 097 vom 22/8. 1925, ausg. 4/3. 1926.) KÜ.

**Jakob Adolf Hermann**, Offenbach a. M., *Herstellung von mit einem dauerhaften Farbenstrich versehenen Zementmassen*, dad. gek., daß dem Zement außer dem üblichen Sand eine der Zementmenge vorteilhaft gleiche Menge von Ton beigegeben wird, bevor diese Mischung zu einer erdfeuchten M. verarbeitet wird. (D. R. P. 426 621 Kl. 80b vom 10/12. 1924, ausg. 13/3. 1926.) KAUSCH.

**Allis-Chalmers Manufacturing Co.**, Milwaukee, übert. von: **R. C. Newhouse**, Wouwatosa, V. St. A., *Schlackenzement*. Hochofenschlacke u. Kalkstein werden zusammen vermahlen u. das Mahlgut entweder mittels Kühlschlangen oder mittels k. W. abgekühlt. (E. P. 246 792 vom 7/9. 1925, Auszug veröff. 31/3. 1926. Prior. 30/1. 1925.) KÜHLING.

**Arnold Vobach**, Brandenburg, Havel, *Setzen und Brennen von Ziegelsteinen im Ringofen*, 1. dad. gek., daß die Heizschlitze schräg u. beiderseits s. zur Mittelachse des Brennkanals liegen. — 2. dad. gek., daß der in der Mittelachse liegende Scheitel des winkelförmigen Heizschlitzes in der Zugrichtung am meisten nach vorn liegt. (D. R. P. 426 728 Kl. 80c vom 20/8. 1924, ausg. 18/3. 1926.) KAUSCH.

**Max Claasz**, München, *Herstellung künstlicher Steinmassen aus Gips*, dad. gek., daß Dolomit mit SO<sub>2</sub> behandelt u. mit gebranntem Gips vermischt wird. (D. R. P. 426 760 Kl. 80b vom 3/4. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

**Carl Marczinczek**, Oakland, Californ., *Leichte poröse Isolierwände*, bestehend aus einer M., die 40% vulkan. Asche, 20% Bimsstein, 20% Kalk, 20% Gips enthält. (A. P. 1 574 252 vom 1/6. 1925, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

**Otto Aram**, Philadelphia, *Feuerbeständige Steine für Ofenfutter*. Man überzieht das Futter mit metallischem Al. (A. P. 1 576 021 vom 14/9. 1922, ausg. 9/3. 1926.) KA.

**Vesuvius Crucible Comp.**, Swissvale, übert. von: **Arthur J. Jackman**, Forest Hills Borough, V. St. A., *Feuerfeste Massen*. Mischungen von Graphit, einem porzellanartigen Bindemittel u. gegebenenfalls einem inerten, sehr schwer schmelzbaren Stoff, wie Siliciumcarbid, Tridymit, Zirkonsilicat oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden unter Zusatz von W. geformt. Man verwendet z. B. 45 Teile Graphit, 15 Teile feinpulvriges Siliciumcarbid u. 40 Teile porzellanartiges Bindemittel, welches z. B. aus 25 Teilen Ton, 5 Teilen Kaolin u. 10 Teilen Feldspat, MgO, Kryolith, Borax, Dolomit, Kalkstein o. dergl. besteht. Die geformte Mischung wird in einer reduzierenden Atm. bei etwa 650° vorgebrannt, kurze Zeit oxydierend erhitzt u. dann in einer inerten, zweckmäßig reduzierenden Atm. bis zur völligen Verglasung des porzellanartigen Bindemittels, z. B. bei 1200—1500° gebrannt. Die Tiegel sind unmittelbar gebrauchsfertig, sie bedürfen keiner Nacherhitzung oder Ausglühens vor dem Gebrauch. (A. P. 1 577 124 vom 26/5. 1923, ausg. 16/3. 1926.) KÜHLING.

**Fred E. Greene**, Berkeley, Californ., *Pflastermaterial*, bestehend aus mit Dampf raffiniertem Asphalt, erhitzten Füllstoffbrocken aus Sand u. Gestein u. zum Asphalt überschüssigem Kalkstein, welches Gemisch 5—25 Min. auf 300—600° F. erhitzt wird. (A. P. 1 576 045 vom 21/9. 1921, ausg. 9/3. 1926.) KAUSCH.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**D. Drushinin**, *Flüssige Phosphorsäure als Phosphorquelle für die Pflanzen*. Auf dem sandigen Podsolboden mit wenig adsorbiertem Ca (0,03%) wird der Haferertrag durch 0,25 g fl. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pro Vegetationsgefäß merklich erniedrigt, durch 6 g CaCO<sub>3</sub> um ca. 1/2 erhöht, durch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + CaCO<sub>3</sub> noch stärker gesteigert. Auf dem lehmigen Podsolboden mit 0,08% adsorbiertem Ca ist die Wrkg. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auch an sich günstig



u. wird durch  $\text{CaCO}_3$  sogar etwas geschmalert. Eine ca. dreifache Ertragserrhöhung bewirkt die Düngung mit  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , obwohl  $\text{NaNO}_3$  allein wenig wirksam ist. — Die schädliche Wrkg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf kalkarmen Böden erklärt sich durch die Ansäuerung des Bodens durch die Phosphorsäure u. die damit zusammenhängende Hemmung der bakteriellen Nitratbildung. Im Gemisch mit  $\text{NaNO}_3$  wirkt  $\text{H}_3\text{PO}_4$  noch energischer als entsprechende Superphosphatmenge. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 382—85. Moskau, Wiss. Inst. f. Düngemittel.)

BIKERMANN.

**Hand-Joachim Keuhl**, *Messungen der Kohlendurekonzentration der Luft in und über landwirtschaftlichen Pflanzbeständen*. Die  $\text{CO}_2$ -Aushauchung des Bodens ist am größten, wenn Stall- u. Mineraldünger gemeinsam gegeben wurden. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion des Bodens ist am Tage für die Assimilation unzureichend; die freie Luft wird deshalb mehr oder weniger in Anspruch genommen. Das Bornemannsche Verf., den Stallmist so spät wie möglich zu geben, wird abgelehnt. Eine Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Faktors auf positive Werte ist nicht erwünscht; eine Erhöhung wäre auch auf großen Gütern unrationell. Der  $\text{CO}_2$ -Faktor ist abhängig von Standweite u. Dichte des Bestandes sowie vom Klima. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 6. 321—77.)

TRÉNEL.

**G. Ruschmann**, *Über die Biologie des heißvergorenen Mistes*. Diskussion der Fragen, die für die Beurteilung des heiß vergorenen Mistes entscheidend sind. (Mitt. d. Deutschen Landwirtschafts-Ges. 1926. 4 Seiten. Sep.)

TRÉNEL.

**G. Bredemann**, *Weitere Versuche über Saatgut-Stimulierung*. Stimulationsvers. mit „Stimula“ u. den „Original-Popoffschens Stimulationsmitteln“ zu Gerste, Buschbohnen u. Buchweizen ergaben, daß eine ertragsteigernde Wrkg. in keinem Falle zu erzielen ist. Die beobachtete Triebkraftbeschleunigung konnte auch mit gewöhnlichem Leitungswasser erreicht werden, woraus folgt, daß das Problem rein keimungsphysiolog. zu betrachten ist. Vers. von R. LEONHARDS der Düngerstelle 2 der D. L.-G. bestätigen das Gesagte; für die Praxis ist daher die Stimulation ohne Bedeutung. (Landw. Jahrb. 63. 369—86.)

TRÉNEL.

**H. Niklas, K. Scharrer und A. Strobel**, *Phosphatlöslichkeit und Azotobakterwachstum*. Es bestehen deutliche Zusammenhänge zwischen der Löslichkeit der Phosphate u. der physiolog. Ausnützung durch Azotobakter, doch können aus den Vers.-Resultaten keine weitergehenden Schlüsse gezogen werden. (Landw. Jahrb. 63. 387—410.)

TRÉNEL.

**William W. Johnston**, *Die Erzeugung und Nutzen des Sulfats in humiden und ariden Böden in ihren Beziehungen zum Pflanzenbau und zur Schwefeldüngung*. VI. untersucht im Gewächshaus 1. den Einfluß des Pflanzenbaus auf die Sulfatentstehung in humiden u. ariden Böden, 2. den Einfluß des Sulfats auf die Rk. des Bodens, auf den Pflanzenwuchs u. auf den Schwefelgehalt der Ernte; Versuchspflanzen: Sojabohne und Luzerne. Auf dem Boden aus Westamerika wurde durch den Pflanzenwuchs die Sulfatbildung verzögert; auf den humiden Böden wurde der Sulfatgehalt vergrößert. Es scheint, daß humiden, sauren Böden mehr Schwefel durch die Ernte entzogen wird als semiariden; humide Böden regenerieren auch ihren Sulfatgehalt leichter als semiaride, woraus sich der Erfolg der Schwefeldüngung zu Luzerne in semiariden Regionen erklärt. (Soil Science 21. 233—43. Oregon, Agr. Coll. Exp. Stat.)

TRÉNEL.

**H. Astruc und A. Radet**, *Untersuchung des alpinen Diluviums vom Standpunkt der Bodenacidität*. Hinweis auf die Bedeutung der Bodenrk. für Geologen, Agronomen u. Bergleute. (Ann. science agronom. 42. 440—48. 1925.)

TRÉNEL.

**J. S. Joffe und H. C. McLean**, *Kolloidale Eigenschaften der Böden und Bodenfruchtbarkeit*. II. Der „austauschfähige“ Komplex und Bodenacidität. (I. vgl. Soil Science 20. 169; C. 1925. II. 2292.) Die „Bodenacidität“ ist eine Frage des Sättigungszustandes der „austauschfähigen“ Bodenkomplexe. Die  $[\text{H}^+]$  der wss. Extrakte ist

belanglos für die Kenntnis dieses Sättigungszustandes. Vf. nimmt an, daß Wasserstoffionen sich direkt am Basenaustausch beteiligen. — Die „Zeitkurven“ stellen typische Adsorptionskurven dar. Durch Temperaturerhöhung koaguliert der kolloidale Anteil im Boden, wodurch die Stärke der „Austauschrkk.“ herabgesetzt wird. (Soil Science 21. 181—94. New Jersey, Agr. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**Ch. Granvigne**, *Die Bedeutung der kolloidalen Silicate und der kolloidalen Kieselsäure.* Literaturübersicht. (Ann. science agronom. 42. 484—500. 1925.) TRÉNEL.

**Chr. Barthel** und **N. Bengtsson**, *Zersetzung von inkrustierter Cellulose im Erdboden. I. Stroh und Sägespäne im Lehm- und Sandboden.* Vf. untersucht die Zers. von Haferstroh- u. Sägespänecellulose im Lehm- u. Sandboden. Die Verss. zeigen, daß die Rk. des Bodens für die Gärung der inkrustierten Cellulose von ebenso geringer Bedeutung ist, wie für reine Cellulose. Sie kann nicht mit der Gärung anderer Kohlehydrate in Pflanzen verglichen werden. Besonders bei der Papiercellulose steht die Zers. im direkten Verhältnis zu der für die Gärungsbakterien günstigen Menge an Stickstoffverb. Das wichtigste Resultat hat die Unters. im Sandboden ergeben. Sie zeigt, daß Haferstroh die für die Entw. der Gärungsbakterien erforderlichen Stickstoffverb. in genügendem Maße enthält, so daß die Zers. in dem an N armen Sandboden schneller vor sich geht, als bei reiner Cellulose. Das ist auch die Ursache der raschen Verwesung von Wurzeln u. Stoppeln im Boden. (Mitt. No. 300 der landwirtschaftl. Zentralversuchsanst. [Schweden], Bakteriolog. Abhandlung Nr. 40. 1926. 1—19. Sep.) BRAUNS.

**H. Lehrecke**, *Die Bekämpfung der Schädlinge der Apfelsinenbäume mit Blausäure.* Beschreibung des Verf. mit „Blausäuregas“ u. mit „Cyklon“. (Umschau 30. 310 bis 312.) TRÉNEL.

**N. L. Alcock**, *Vorläufige Notiz über eine Phytophthoraerkrankung von Tollkirschenpflanzen.* Vf. beschreibt die durch eine Phytophthoraart an der Tollkirsche (*Atropa belladonna*) hervorgerufene Krankheit u. schlägt zur Bekämpfung eine wss. Lsg. eines Gemisches von 2 Teilen  $\text{CuSO}_4$  u. 11 Teilen Ammoniumcarbonat vor. (Pharmaceutical Journ. 116. 232.) ROJAHN.

**A. Auguet**, *Über die Analyse neuer Harnstoffdüngemittel und Kalkcyanamidverbindungen.* Literaturübersicht u. krit. Besprechung der verschiedenen Methoden. (Ann. science agronom. 42. 501—22. 1925.) TRÉNEL.

**F. Chastellain**, *Über die Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs in künstlichen Düngemitteln.* Krit. Stellungnahme zu den Best.-Methoden mit Hilfe von Formaldehyd, MgO, Ätznatron u. Mg-Phosphat. In zahlreichen Fällen haben sich die beiden zuerst genannten Methoden bewährt; doch ist Sorgfalt bei Übertragung auf neue Düngemittel am Platze. (Helv. chim. Acta 9. 205—16.) TRÉNEL.

**Gerlach**, *Die Bestimmung des Düngerbedürfnisses der Böden.* (Vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 273; C. 1925. II. 1557.) Krit. Stellungnahme zu den Verf. von SPRENGEL, WOLFF u. vornehmlich von NEUBAUER u. MITSCHERLICH. Mit Ausnahme der Niederungsmoorböden sind sämtliche Böden Deutschlands N-bedürftig. Ein größerer Teil der Böden enthält genügende Mengen an K u.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Methode nach NEUBAUER u. die Citratmethode geben wichtige Anhaltspunkte für die Beurteilung des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bedarfs. Der „Kalkbedarf“ kann durch die Best. der Bodenrk. erkannt werden; sinnentsprechende Anwendung der physiol. sauren u. alkal. Düngemittel wird empfohlen. Die mathemat. Behandlung des Problems durch MITSCHERLICH wird abgelehnt, weil 1. der Wirkungswert  $c$  der Wachstumsfaktoren nicht konstant ist, 2. weil es gleichgültig sei, ob in die Gleichung  $c$ ,  $2c$  oder  $c/2$  eingeführt wird, 3. weil lediglich der Feldvers. brauchbar ist, 4. weil die Bodenrk. eine große Rolle in der Nährstoffaufnahme spielt. (Landw. Jahrb. 63. 339—68.) TRÉ.

**Ch. Brioux**, *Saure Böden, Bestimmungsmethoden, Kalkbedarf und  $p_H$ .* Beschreibung der colorimetr. u. elektrometr. Methoden zur Bestimmung der Bodenrk. (Ann. science agronom. 42. 416—39. 1925. Stat. agron. Seine-infér.) TRÉNEL.

**L. D. Bayer**, *Der Gebrauch der Chinhydronelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration von Böden*. Wissenschaftliche Grundlagen u. Gebrauchsanweisung. Vf. empfiehlt als Bezugs- und Vergleichselektrode die gesätt. Calomelektrode. Auf 15 ccm Lsg. sind 0,05 g Chinhydrin zu nehmen. Vergleichende Messungen mit der H<sub>2</sub>-Elektrode ergaben Abweichungen bis zu p<sub>H</sub> 0,2. Das Verhältnis Boden zu Wasser sei 1:1. Die Chinhydronelektrode ist brauchbar bis zu einer alkal. Rk. von p<sub>H</sub> 8,0. (Soil Science 21. 167—179. Ohio, Ag. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**N. Bengtsson**, *Bestimmung von inkrustierter Cellulose im Erdboden*. Zur Best. von Cellulose aus Stroh, Sägespäne, Dünger u. Moos im Erdboden werden 20 g des selben mit einer Lsg. von 80 g NaHSO<sub>3</sub> in 100 ccm W. u. 200 ccm n. HCl in einer Druckflasche auf 100° 72 Stdn. erhitzt. Bei Sägespänen u. Moos werden nach 92 Stdn. weitere 50 ccm NaHSO<sub>3</sub>-HCl-Lsg. zugefügt u. 192 Stdn. erhitzt. Nach dem Absaugen u. Waschen wird der Rückstand bei 50° getrocknet, mit 100 ccm Schweitzers Reagens 1—2 Stdn. geschüttelt u. am nächsten Tag durch ein Glasfilter filtriert. Die Cellulose in 50 ccm des Filtrats wird mit 200 ccm 80%ig. A. gefällt u. nach dem Absitzen auf einen Filtertiegel gebracht. Nach der Entfernung des Cu durch Waschen mit HCl, 5%ig. NH<sub>4</sub>OH, 2%ig. HCl, W., A., Ä. wird 1/2 Std. bei 50°, dann 1 Stde. bei 100° getrocknet. Der Rückstand wird in einen Platintiegel gebracht, gewogen, verascht u. wieder gewogen. Die Differenz beider Wägungen gibt den Cellulosegehalt in 10 g Erde an. Bei sehr genauen Bestst. muß eine Korrektur angebracht werden, wegen des Wassergehalts des Nd. vor der Behandlung mit Schweitzers Reagens. Bei Braunkohle werden nur 10 g mit 150 ccm NaHSO<sub>3</sub>-HCl-Lsg. erhitzt u. der Rückstand mit 1/2-n. HCl u. 3-mal 15 ccm W. gewaschen u. nach dem Trocknen mit 2 g ungelöschtem Kalk u. 100 ccm Schweitzers Reagens 4 Stdn. geschüttelt. Weitere Aufarbeitung wie vorher. Nach Korrektur für Feuchtigkeit u. Verlust an Schweitzers Reagens durch den Kalk erhält man den Cellulosegehalt in 5 g Braunkohle. (Mitt. Nr. 279 der landwirtschaftl. Zentralversuchsanstalt [Schweden], Bakteriolog. Abhandlung Nr. 37. 1925. 1—13. Sep). BR.

**Eli H. Armstrong**, Savannah, Georgia, *Apparat zur Behandlung von saurem Phosphat* zwecks Verminderung des Wassergehalts, der unl. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. der freien H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Der App. besteht aus einem Turm (einem Gefäß), einer Anzahl kon. geformter Vorr. zum Herabführen der M., einer Drehvorr. für Rührflügel in dem Turm u. einer Vorr. zum regelbaren Einführen eines Stromes von h. Luft durch den Turm. (A. P. 1 576 022 vom 6/8. 1921, ausg. 9/3. 1926.) KAUSCH.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Düngemittel*. Man bringt CO, Cl<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub> zur Rk. miteinander. Man bildet zunächst COCl<sub>2</sub> u. bringt eine gesätt. Lsg. von NH<sub>3</sub> in der Reaktionskammer zur Rk. miteinander. Es bildet sich *Harnstoff*, *Cyanamid*, *Cyanursäure* o. dgl. neben NH<sub>4</sub>Cl. (E. P. 245 768 vom 5/1. 1926, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 9/1. 1925.) KAUSCH.

**E. I. du Pont de Nemours and Co.** (Erfinder: **Max Engelmann** und **Allan Roth Albright**), Wilmington, Delaware, V. St. A., *Nicht hygroskopische Saatgutbeizen*, bestehend aus Gemischen von kernmercurierten Phenolen oder Benzolcarbonsäuren, Alkalicarbonaten u. Oxyden oder Hydroxyden der Erdalkalimetalle. — Man mischt z. B. feingemahlene *Oxymercuri-o-chlorphenolacetat* bzw. *Mercuri-o-chlorphenolsulfat* mit Ca(OH)<sub>2</sub> u. trockenem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Das feine Pulver zers. sich beim Behandeln mit W. in das Na-Salz des *Oxymercuri-o-chlorphenols* u. CaCO<sub>3</sub>, das ausfällt. Die Salze des *Oxymercuri-o-chlorphenols* lassen sich durch das *Sulfat*, *Acetat* oder andere Salze des *Oxymercuri-p-chlorphenols*, des mercurierten *2,4-Dichlor-1-oxybenzols*, des *Oxymercuri-o-nitro-* bzw. *-p-nitrophenols*, der *Mercuribenzoensäure*, der *Mercurichlorbenzoensäure* oder des *Oxymercuriphenols*, das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. das Ca(OH)<sub>2</sub> durch CaO, Ba(OH)<sub>2</sub>, BaO, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Al(OH)<sub>3</sub> ersetzen. Die in mäßig feuchter Luft beständigen Prodd. finden für sich oder im Gemisch mit anderen l. oder unl. indifferenten

Stoffen, Farbstoffen oder anderen Desinfektionsmitteln zum Bestäuben von *Saatgut* Verwendung. (Aust. P. 18 916 vom 31/7. 1924, ausg. 14/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**H. F. Moore**, *Was ereignet sich, wenn das Metall durch Ermüdung versagt?* Vf. gibt keine Theorie über die Ermüdungserscheinungen an Metallen, sondern entwickelt ein Bild, von dem er annimmt, daß es beim Betrachten dieses Gegenstandes förderlich sein wird. Es wird Gleitung innerhalb der Metallkörner angenommen, die gerauhte Oberflächen u. damit vergrößerten Widerstand gegen weitere Gleitung bewirkt u. andererseits wird auch eine allmähliche „Feilwirkung“ angenommen, die zum Sprung u. Bruch führt, wenn sie größer als die Verfestigungswrkg. wird. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 539—52. Univ. Illinois, Urbana [Ill.].) WILKE.

**Sam Tour**, *Abmessung und Handhabung von Öfen für Salzbadher.* Die Art der Erwärmung, die Zerstreuung u. Ausstrahlung der Wärme u. die Vermeidung von Überhitzung sind wesentliche Faktoren bei diesen Öfen. 20 allgemeine Regeln werden aufgestellt, denen die Öfen genügen sollten u. an 12 Ofenbeschreibungen werden die verschiedenen Wege, auf denen dies erreicht werden kann, beschrieben. Der Weg zur Entw. besserer Öfen wird angegeben u. die allgemeinen Regeln besprochen, die beim Arbeiten mit Salzbadöfen zu beobachten sind. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 553—70. Doehler Die Casting Company, Batavia [N. Y.].) WILKE.

**Th. Metzger**, *Hochleistungs-Lichtbogenofen in der Eisen- und Stahlindustrie.* Ein Hochleistungs-Drehstrom-Lichtbogenofen mit abgedichteten Elektroden, Fassungsraum 3—5 t, bei der Rheinmetall A.-G. gebaut, wird beschrieben. Die Elektrodenanordnung ist nach System „HEROULT“ getroffen, bei welchem der Lichtbogen zwischen Elektrode u. Schmelze spielt. Der Elektrodenbewegungsmechanismus ist unabhängig von der Ofenwanne auf Mannesmannstahlmaste, die auf der Kippwanne des Ofens befestigt sind, angeordnet. Ein solcher Ofen, der seit  $\frac{1}{4}$  Jahren in Betrieb ist, benötigt für das Einschmelzen einer 3—4 t Charge 450 kWh/t bei nur Tages- u. 425 kWh/t bei Tag- u. Nachtbetrieb für unlegierten Schrot; die Schmelzdauer beträgt  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{3}{4}$  Stdn. Der Ofen eignet sich besonders zur Herst. von hoch beanspruchtem Grauguß. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 80. 87—91. Eberswalde.) WILKE.

**Bengt Kjerman**, *Einige Bemerkungen über schwedische Eisenpraxis.* Eine kurze Beschreibung der schwed. Eisenerzlagerrstätten, der benutzten Öfen zur Eisengewinnung u. der verschiedenen Verff. wird gegeben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 585 bis 596.) WILKE.

**H. Hanemann** und **A. Schrader**, *Über den Martensit.* Im wesentlichen ist die Arbeit der S. 2740 referierten gleich; die Erörterungen über diesen Gegenstand sind hier angefügt. (Berichte der Fachausschüsse des Vereins deutscher Eisenhüttenleute: Werkstoffausschuß, Nr. 61. 1—25. Sep. Techn. Hochschule Berlin.) WILKE.

**Jerome Strauss**, *Schneiduntersuchungen an Werkzeugstählen.* Vf. unterscheidet 3 Klassen Werkzeugstähle u. beschreibt die verschiedenen Untersuchungsverff., die die Fehler ermitteln u. bespricht die allgemeinen Vorsichtsmaßregeln, die hierbei zu beachten sind. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 571—84. 648. U. S. Naval Gun Factory, Washington [D. C.].) WILKE.

**A. H. Kingsbury**, *Wolframstähle.* Es gibt verschiedene Gruppen W-Stähle, deren Eigenschaften beträchtlich voneinander abweichen, entsprechend der Menge des vorhandenen Legierungsmetalle. Diejenigen, die  $1-1\frac{3}{4}\%$  W enthalten, sind ganz allgemein anwendbar als Werkzeuge, die mit  $2\frac{1}{4}-7\%$  sind für Schneidstähle zu verwenden, besonders wenn sehr fein bearbeitetes Gut verlangt wird oder auch wenn besonders hartes Material bearbeitet wird. Mit der alleinigen Ausnahme des permanenten Magnetstahls, der rund  $5\%$  W besitzt, enthalten die anderen W-Stähle noch ein oder zwei andere Legierungselemente z. B. Cr, Co, V in größeren Mengen. Heutzutage

enthalten alle W-Stähle prakt. etwas Cr. In der vorliegenden Arbeit werden nun vor allem die Stähle behandelt, bei denen Cr als Hilfsmittel zur Lsg. von Wolframcarbide dient. Die Wrkg. des W in den betrachteten Stählen liegt im Anwachsen der Kohäsionsfestigkeit u. in einer Strukturverfeinerung, so daß hieraus sich erhöhte Schneidfestigkeit u. etwas erhöhte Schnelligkeit gegenüber den C-Werkzeugstählen ergibt. Die Trägheit, mit der Wolframcarbide in Lsg. geht, macht es notwendig, die Abschrecktemp. mit steigendem W-Gehalt zu erhöhen. Die beobachteten Transformationen in dieser Stahlgruppe dürfen nicht als Hinweis auf die Abschrecktemp. benutzt werden wie es bei den C-Werkzeugstählen geschieht. Übersteigt der W-Gehalt eine bestimmte Grenze, so steigt die Hartetemp. über den Lösunspunkt des vorerwähnten Zementits. Dieser Bestandteil ist brüchig u. kann nicht in übererwärmten C-Stahl gelöst werden, ohne ihn als Werkzeug ungeeignet zu machen, es scheint aber, daß dies bei W-Stahl zur Hebung der Schneidfestigkeit direkt günstig ist. Diese Stähle sind wegen des schnellen Kornwachstums sehr empfindlich gegen langes Erhitzen bei oder nahe an ihrer Abschrecktemp. Langsames Anheizen mit folgendem schnellem Erhitzen auf Abschrecktemp. ist allein zu empfehlen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9: 597—603. Crucible Steel Co. of America.) WILKE.

**A. Sanson**, *Die Entwicklungsbedingungen der norwegischen Zink-Elektrometallurgie*. RAYNER schätzt die nach dem einen oder anderen elektr. Verhüttungsverf. je Pferdekraft erzeugbare Zn-Menge auf 1700 kg, wobei er annimmt, daß die Elektrolyse den Vorteil aufweist, unmittelbar ein sehr reines Zn zu ergeben, auf der anderen Seite aber ein reiches Erz von konstanter Beschaffenheit bedingt. RAEDER bringt Kostenaufstellungen für Röstanlagen nach dem alten Verf., für elektrotherm. u. Elektrolyseverf. Die Verteuerung der Kohle u. Handarbeit hat vor allem die beiden letzten Gewinnungsmöglichkeiten gefördert; dabei wird die Entscheidung über Elektrothermie oder Elektrolyse von den örtlichen Verhältnissen abhängen. Die Elektrothermie wäre in Norwegen vorzuziehen, weil sie kleinere Einheiten gestattet u. weniger vom Röstprozeß abhängig ist. LEPSOE vertritt auf Grund seiner Beobachtungen in amerikanischen Werken die Ansicht, daß es für Norwegen zweckmäßig wäre, die Zink-Hüttenindustrie des Landes auf Elektrolyse aufzubauen. Damit weichen die Ansichten RAEDERS u. LEPSOES voneinander ab. (Rev. de Métallurgie 23. 126 bis 131.) KALPERS.

**J. S. Sunderland**, *Bemerkungen über starke und schnelle Kupferabscheidung*. Allgemein wird in der Praxis die Temp. auf 22°, u. U. auch höher gehalten, aber nie niedriger. Die D. der Lsg. von 19—20° Bé hat sich am besten bewährt, da Lsgg. stärkerer Konz. entsprechend des größeren Widerstandes des Elektrolyten das Cu langsam abscheiden, außerdem ist die Qualität des abgeschiedenen Metalles nicht gut. Wird ein Strom von 15 A/sq. foot u. 1½ V bei ruhender Lsg. angewandt, so erhält man in 1½ Stdn. einen Cu-Nd. von 0,01—0,015 cm Stärke. Dieselbe Stärke wird in ½ Stde. mit 50 A/sq. foot u. 6 V erreicht. (Metal Ind. [London] 28. 367—68.) WILKE.

**Marcel Fourment**, *Die Quellen an Mineralen auf der Welt (auf die verschiedenen Metalle sich beziehende Monographien.) 7. Das Vanadin*. (6. vgl. S. 481.) Vf. bespricht die Arten von V-Erzen, ihre mineralog. u. chem. Eigenschaften, sowie ihre Vorkommen. Der größte Teil des Weltbedarfes (80%) wird durch eine Grube in Peru gedeckt, die Minas Ragra, die ein schwefelhaltiges, in der Welt sonst nicht gefundenes Erz liefert. Dieses schwer erreichbare Grubenfeld gehört einer amerikanischen Gesellschaft, der Vanadium Corporation of America, deren Bemühungen sich sowohl auf die planmäßige Ausbeutung der Grube als auch auf die Verbesserung der Transportverhältnisse erstrecken. Die Verhüttung des Erzes erfolgt in einem besonderen Werke der Vereinigten Staaten. Andere wichtige Erzvorkommen befinden sich in Südafrika u. in den Vereinigten Staaten. (Rev. de Métallurgie 23. 132—42.) KALP.

**J. B. Johnson**, *Die Beziehung zwischen der Metallurgie und der Entwicklung des Flugwesens*. Die Entw. der Metallstruktur der Flugzeuge in den Ver. St. u. der verschiedenen Typen in Europa, besonders in Deutschland u. Frankreich während des Weltkrieges wird beschrieben. Es wird auf die große Schwankung in den physikal. Eigenschaften u. chem. Analysen des benutzten Materials hingewiesen u. hervorgehoben, daß große Gewichtersparnis schon erreicht worden ist. Hauptsächlich werden folgende *Al-Legierungen* benutzt: 1. 10% Cu, 0,5% Mg, 1,25% Fe, 2. 4,0% Cu, 2,0% Ni, 1,5% Mg 3. 2,5% Cu, 0,5 Mg, 1,25% Fe, 4. 5,0% Cu, 1,0% Si, außerdem in bearbeitetem Zustande 1. 4,0% Cu, 0,6% Mg, 0,6% Mn u. 2. 4,0% Cu, 0,6% Mn, 0,75% Si. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 517—38. Air Service, Mc Cook Field, Dayton, Ohio.) WIL.

—, *Bor enthaltende Legierungsmetalle*. Die „Boronic“ genannten Legierungen bestehen aus Cu oder Legierungen, die gasförmige Borverb. okkludiert enthalten. Das benutzte Metall ist in jedem Fall von der größten Reinheit, so daß keine Verunreinigungen in das herzustellende Metall gelangen, wenn Boronic zugesetzt wird. Nur ein kleiner Teil, etwa 1,10—2% der Gesamtmasse, wird zugegeben, der als Flußmittel, Desoxydationsmittel u. a. wirken kann. Die Gase des Legierungsmetalle werden im Bad frei, verbinden sich mit den anwesenden Oxyden, reduzieren sie zu Metall u. verursachen ein lebhaftes Mischen der Metallmasse, wodurch diese gleichmäßig wird. Dieses Legierungsmetall wird in der Nichtisenmetallurgie angewandt u. soll unter bestimmten Umständen 2 $\frac{1}{2}$ -mal mehr O<sub>2</sub> als die gleiche Al-Menge, 3 $\frac{1}{2}$ -mal mehr als Ti u. über 3-mal mehr als Mg absorbieren, außerdem soll das herzustellende Metall von H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> ebenfalls befreit werden. (Metal Ind. [London] 28. 378.) WILKE.

**R. de Fleury**, *Die Kolben aus Aluminium, Silumin und Magnesium*. Vergleicht man die wichtigsten Eigenschaften von *Al-Cu*, so weit sie für die Herst. von Kolben zu berücksichtigen sind, mit denen von *Silumin* u. *Mg*, so ergibt sich, daß die geringere D. des Silumins u. Mg eine Verstärkung des Kolbenkörpers gestattet, ohne sein Gewicht zu vergrößern. Vom mechan. u. thermodynam. Gesichtspunkte aus wird dasjenige Metall zur Ausführung eines Kolbens von bestimmtem begrenztem Gewicht dasjenige sein, dessen seine physikal. Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit/Ausdehnbarkeit  $\times$  D.) messende Zahl größer ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 628—30.) KALPERS.

**Léon Guillet und Jean Cournot**, *Über den Einfluß der thermischen Behandlung auf einige Silberlegierungen*. Die Unterss. lehnen sich an die Arbeiten von CARPENTER, WHITELEY u. GÜRTLER an u. wurden mit Legierungen vorgenommen, die folgenden Ag-Gehalt aufwiesen:

	Ag-Zn-Legierungen		Ag-Cd-Legierungen	
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 1	Nr. 2
Im Barrenkopf . . .	69,77	62,28	59,96	49,47
Im Barrenfuß . . .	69,77	62,28	59,96	49,02

In metallograph. Hinsicht ergab sich: im Glühzustand 2 Bestandteile in gleichen Mengen, von denen der eine nicht angegriffen, der andere stark gefärbt ist, die aber kein Eutektikum zu sein scheinen; bei 400° gehärtet Zunahme um fast die Hälfte des dunklen Teiles, bei stärkeren Härtungen vollständiges Verschwinden des hellen Bestandteiles. Beim Anlassen ist ein sehr fein verteilter Nd. im Inneren des gefärbten Teiles wahrnehmbar, während an der roh gegossenen Barre ein Mittelgefüge zwischen dem Gefüge der bei 400° gehärteten u. angelassenen Probe u. der bei 500° gehärteten u. angelassenen besteht. Es scheint, daß das Diagramm nicht genau ist. Die beiden wichtigen Merkmale sind: kein Martensit u. ein fein verteilter Bestandteil. Die Zunahme der Härte ist ähnlich wie beim Duralumin. Die Ag-Cd-Legierungen sind nicht so bemerkenswert wie die Ag-Zn-Legierungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 606—09.) KALPERS.

**F. Körber**, *Der heutige Stand der Werkstoff-(Metall)Forschung*. Ein kurzer Überblick. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 491—96. Düsseldorf.) WILKE.

**G. Sachs**, *Die optische Untersuchung von Metallen*. Es werden einige Neuheiten der Firma C. REICHERT, Wien, beschrieben. (Metal Ind. [London] 28. 341—43.) WILK.

**J. R. Vilella**, *Untersuchen von Metallstrukturen*. (Vgl. S. 3179.) Von den bisher bekannten Ätzmitteln für Al u. die Leichtmetalle hat jedes Mittel einen besonderen Vorteil, aber keins ist vollkommen zu nennen. So erscheinen beim Ätzen mit 25%ig. wss. HNO<sub>3</sub>-Lsg. bei 70° Kupferaluminid schwarz, Eisenaluminid violett u. der X-Bestandteil leicht grau. 1%ig. alkoh. HNO<sub>3</sub>-Lsg. färbt in Al-Mg-Legierungen Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub> braun. Ferrisulfat-Lsg. (R. J. ANDERSON) mit 5—10% Ferrisulfat wird zum Unterscheiden von Kupfer- (schwarz) u. Eisenaluminid (grau) gebraucht. Verdünnte wss. oder alkoh. NaOH-Lsgg. werden zur Feststellung von Kupferaluminid neben Fe-, Mn- u. Ni-Aluminid, die gleich gefärbt werden, gebraucht. Außerdem wird noch HF zum Entwickeln der Mikrostruktur benutzt. Das neue Ätzmittel soll nun sowohl die Mikrostruktur als auch die einzelnen Verb. unterscheiden lassen. Es besteht aus 1 Teil HNO<sub>3</sub> u. 2 Teilen HF, die in Glycerin gelöst werden. Die Stärke der Säuren u. die Ätzdauer kann nicht angegeben werden, da verschiedene Legierungen auch verschiedene Stärke der Ätzfl. verlangen. Für eine große Anzahl von Legierungen genügt folgende Zusammenstellung: 1 Vol.-Teil HNO<sub>3</sub>, 2 Vol.-Teile HF u. 3 Teile Glycerin. Auch bei dieser Fl. hat sich wie bei den früheren abwechselndes Ätzen u. Schleifen zur Entw. der Kornstruktur gut bewährt. Die Auffindung des Fe in den 6 verschiedenen Formen u. die Unterscheidung zwischen Fe-, Ni- u. Mn-Aluminide mit dem neuen Ätzmittel wird besprochen. (Iron Age 117. 903—07.) WILKE.

**Paul Heymans**, *Interpretation von Kerbschlagbiegeprobenergebnissen*. Die Unterss. sind mittels der photoelast. Methode der Zugverteilung um die Kerben, wie sie in den verschiedenen Biegeproben benutzt werden, ausgefüllt worden. Die Gestalt u. Abmessung der Kerben wurden unter gleichen physikal. Bedingungen analysiert. Vf. stellt fest, daß das örtliche Versagen beim stärksten Zug u. das Sichausbreiten von der allgemeinen Verteilung u. auch von den elast. Eigenschaften des Materials abhängt. Bei duktilem Material kann ein starker örtlicher Zug nur örtliches Fließen bewirken, andernfalls tritt Sprung ein. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 9. 604—14. Mass., Inst. f. Techn. Cambridge [Mass.].) WILKE.

**Heinz Bablik**, *Das Preece-Verfahren*. (Vgl. S. 1882.) Das Verf. wurde von 1848 von PETTENKOFER zur Unters. von verzinktem Draht benutzt, es ist bis jetzt aber durch kein neues u. besseres ersetzt worden, trotzdem die damit erhaltenen Resultate wertlos u. oft irreführend sind, was Vf. durch Verss. beweist. (Metal Ind. [London] 28. 369—70. Wien.) WILKE.

**M. U. Schoop**, *Über ein neues Metallisierungsverfahren*. An Stelle des in der sog. Spritzpistole mittels einer kleinen Druckluftturbine sich automat. verschiebenden Schmelzdrahtes wird fein zerteiltes Metallpulver verwendet. Dadurch wird die Apparatur vereinfacht, die im wesentlichen nur noch aus einer Düse mit einer zentralen Bohrung u. zwei konzent. darum angeordneten Ringschlitzen besteht. Die Überzüge sind sehr fein u. eine Nachbehandlung, wie Schleifen u. Polieren, kann unterbleiben. Da mit reduzierender Flamme gearbeitet wird, kann oxydhaltiges Pulver ruhig benutzt werden. (Montan. Rundschau 18. 160. Zürich.) WILKE.

**Edwin Bremer**, *Brüchigkeit im Tempergußeisen wird vermieden*. Die Ausführung des von L. H. MARSHALL (S. 2964) angegebenen Verf. in der Praxis wird beschrieben. (Foundry 54. 212—15. 231.) WILKE.

**C. L. Mantell**, *Die Benutzung von Chlor zur Wiedergewinnung von Zinn und Zinnsalzen aus Zinnblechabfällen*. (Vgl. S. 3180.) Verschiedene Ausführungsformen der Entzinnung mit Cl<sub>2</sub> werden besprochen. Die Temp. des Reaktionsraumes muß unter 38° gehalten werden, da sonst das Fe der Kammer angegriffen wird. Das entzinnte Fe neigt stark zum Rosten, weil sich auf seiner Oberfläche eine unsichtbare dünne Schicht von FeCl<sub>3</sub> bildet, die W. anzieht. Durch Waschen wird diese Schicht entfernt. — Die

Kosten einer Entzinnungsanlage werden besprochen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 49. 9 Seiten. Brooklyn [N. Y.], Pratt. Inst. Sep.)

R. SCHMIDT.

**Wilh. Palmaer**, *Die Korrosion der Metalle, Theorie und Versuche*. Vorl. Mitt. Es wird ein zusammenhängender Bericht über die Arbeiten vom Vf. an der techn. Hochschule zu Stockholm gegeben, die während der letzten 5 Jahre ausgeführt worden sind. Um den Verlauf bei der Korrosion der Metalle kennenzulernen, wurde die Auflösungs geschwindigkeit beim Auflösen von Metallen in Säuren bzw. W. oder Salzlsgg. untersucht. Die Geschwindigkeit der Auflösung ist bedingt durch den Unterschied der EMK., durch die Leitfähigkeit der Lsg. u. durch die Widerstandskapazität der Lokalelemente oder bei passender Wahl der Einheiten ist sie gleich der gesamten Intensität der Lokalströme. Für gewöhnliches Zn ist das Bild wie folgt: Zn bildet die Anoden, von diesen Zentren gehen Stromlinien aus, die auf den Pb-Teilchen, die als Kathoden wirken, endigen u. an denen H<sub>2</sub> abgeschieden wird. Es wird nun über Verss. an Zn, Al u. Fe (von verschiedenen Qualitäten) berichtet, die die Theorie der Lokalelemente stützen sollen. Ein Fall betrifft das Auftreten einer Induktionszeit, die Reaktionsgeschwindigkeit steigt anfangs bis zu einem Maximum, darauf nimmt sie wiederum ab, je nachdem das Metall oder die Säure verbraucht werden. Nach der Theorie der Lokalelemente befinden sich anfangs nur wenige Partikel mit kleiner Oberfläche, von den als Kathoden wirksamen fremden Metallen, an der Oberfläche des Metalles. Durch allmähliche Auflösung des Grundmetalles werden eine größere Anzahl von Verunreinigungen freigelegt u. deren Gesamtoberfläche dadurch vergrößert. Alles in allem kann gesagt werden, daß mit Ausnahme der Widerstandskapazität beinahe alles auch quantitativ berechenbar ist. Ist nun hiernach die Theorie der Lokalelemente für den Verlauf der Auflösung der Metalle maßgebend, so muß sie auch in erster Linie für die eigentliche Korrosion u. speziell für das Rosten des Fe angenommen werden. — Für die scheinbar vorliegenden Gründe zur Annahme, daß sich ein absolut reines u. auch physikal. homogenes Metall nicht löst, wird die Erklärung gegeben, daß ein metastabiler Zustand dadurch geschaffen ist, daß die EMK. an allen Punkten der Oberfläche gleich ist, so daß also kein bevorzugter Punkt vorhanden ist. u. die Rk. nicht anfangen kann. Zum Schluß wird die eigentliche Korrosion, speziell das Rosten des Eisens besprochen. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zur Überzeugung, daß die Kohlensäure an u. für sich einen kaum merkbaren Einfluß auf die Rostungsgeschwindigkeit ausübt, vorausgesetzt, daß der Luft-O<sub>2</sub> nicht als Depolarisator vorhanden ist. Vor allem scheint aber die elektr. Leitfähigkeit des Flüssigkeitshäutchens auf dem Fe von stark beschleunigendem Einfluß auf das Rosten zu sein. (Korrosion u. Metallschutz 2. 3—8. 33—38. 57—62. Stockholm.)

WILKE.

**M. Werner**, *Korrosionsbeispiele aus der Praxis*. Es werden einige besonders krasse Fälle aus der chem. Industrie beschrieben. So greift NaOH Flußeisen (besonders an der Berührungsstelle Rohr u. Ring) an, neutrales benzolsulfosaures Natrium bestimmte Blechstreifen (mit 0,1% Cu), Mischsäure aus 9 Teilen HNO<sub>3</sub> u. 1 Teil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Seigerungen. Besonders stark tritt Korrosion infolge von Kaltdeformation auf. Hierbei brauchen keine besonders scharfen Reagenzien zu wirken, es genügt schon das Kesselwasser. Meistens findet man dabei die Ätzfurchenkorrosion ausgebildet, die umso ausgeprägter ist, je stärker der „Elektrolyt“ wirkt. Z. B. sind H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. vor allem Mischsäure gefährlich. Ungeklärt ist ein Korrosionsfall, bei dem die Dampfverteilerrohre eines Benzolverdampfers verschieden stark angegriffen wurden. Das Schweißisenrohr hielt vorzüglich (19 Jahre), während die nahtlos gebogenen Flußeisenrohre, die keine zurückgebliebene Kaltdeformation zeigten, nach 2—3 Jahren versagten. Bei einer besprochenen Gasleitungskorrosion muß man vagabundierende Ströme zur Erklärung mit heranziehen. (Korrosion u. Metallschutz 2. 63—69. Leverkusen, Farbwerke vorm. FR. BAYER & Co.)

WILKE.



**Madsenell Corporation**, New York, übert. von: **Arthur Z. Pedersen**, West-Orange, N. J., *Metallplatten durch elektrolytisches Niederschlagen von Metallen*. Man kehrt die Richtung des elektr. Stromes im Niederschlagsbade mehrere Male um. (A. P. 1 574 055 vom 15/5. 1920, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

**Westinghouse Lamp Co.**, Bloomfield, übert. von: **J. W. Marden** und **M. N. Rich**, East Orange, V. St. A., *Auspressen von Metallen*. Dünne Stücke von Metallen der Cäsiumgruppe, besonders Mischmetalle werden bei etwa 500° aus einer Düse gepreßt. Die Düse befindet sich zwischen 2 elektr. geheizten, durch Schraubenpressen zusammengehaltenen Metallblöcken. Die Erzeugnisse werden in Radoröhren, Glühlampen u. dergl. verwendet. (E. P. 246 860 vom 29/1. 1926, Auszug veröff. 31/3. 1926. Prior. 29/1. 1925.) KÜHLING.

**Paul Jeanneret**, Bern, *Mittel zum Reinigen von Aluminiumgegenständen*, bestehend aus Harzseife u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. gegebenenfalls CaCO<sub>3</sub>. (Schwz. P. 112 571 vom 10/3. 1925, ausg. 16/11. 1925.) KAUSCH.

**T. W. Coslett**, Birmingham, *Rostschutz*. Eisen- oder Stahlgegenstände werden zunächst mit einer h. oder k. Lsg. von H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. dann mit einer wss. Lsg. behandelt, welche Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> enthält. Die B. des rostschützenden Belages aus dieser Lsg. kann durch Durchleiten eines elektr. Stromes unterstützt werden. (E. P. 247 071 vom 26/6. 1925, ausg. 4/3. 1926.) KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**P. Bruère**, *Der komprimierte Metaldehyd oder die weiße Kohle*. Er ist die Transform des trimeren Acetaldehyds u. ist im Gegensatze zum Paraldehyd fast geruchlos, unl. in W., gegen 110° sublimierbar. Er ist leicht zu handhaben u. kommt im Handel in opaken, weißen Stücken (Tabletten, Blöcken u. a.) vor, die mit dem Stempel „Meta“ versehen sind; er ist nicht hygroskop., entflammt leicht ohne Explosion u. verbrennt mit schwachleuchtender, nicht rußender Flamme; hergestellt in der Schweiz durch die Lonzawerke, demnächst auch in Frankreich durch die Kuhlmannwerke in Villiers-Saint-Paul bei Creil. Der aus Ca-Carbid gewonnene Paraldehyd wird durch Dest. im sauren Mittel in Acetaldehyd gespalten, den man in gekühlten Röhren auffängt u. in gußeisernen Gefäßen unter der Einw. eines Katalysators (z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei -15° zu *Metaldehyd* kondensiert. Das Ausfallen des Metaldehyds hierbei soll behutsam erfolgen, damit sich die kleinen prismat. Kristalle nicht zusammenballen u. dann Bestandteile der Reaktionsmasse, wie Acetaldehyd, Paraldehyd, der sich auch bildet, u. Katalysator, umschließen. Solche Verunreinigungen befördern die Depolymerisation u. beeinträchtigen die Beständigkeit des „Meta“. (F. P. 547152; C. 1923. II. 1152.) Der Verbrennungswert ist 270 Calorien für ein g-Molekül Acetaldehyd, entsprechend 6136 Calorien für 1 kg Meta. (Ann. des Falsifications 19. 70—73.) RÜHLE.

**General Motors Corporation**, Detroit, Michigan, übert. von: **Carroll Alonzo Hochwalt**, Dayton, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Dialkylseleniden und -telluriden*. Man läßt auf Alkaliselenide bzw. -telluride Dialkylsulfate einwirken. Z. B. gibt man zu in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß befindlichem Na<sub>2</sub>Se in kleinen Anteilen *Diäthylsulfat*, bis die exotherme Rk. beendet ist u. erhitzt das Gemisch im Wasserbade 3 Stdn. auf 100°. Nach Zugabe von W. wird das *Diäthylselenid* mit Dampf überdest. Das Na<sub>2</sub>Se kann durch K<sub>2</sub>Se bzw. die entsprechenden *Alkalitelluride*, das *Diäthylsulfat* durch andere Dialkylsulfate ersetzt werden. (A. P. 1 578 731 vom 3/10. 1923, ausg. 30/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Établissements Poulenc Frères** und **Carl Oechsli**, Paris, Frankreich, *Herstellung von organischen Derivaten des Zinns*. Man läßt SnCl<sub>2</sub> in Ggw. von Alkalihydr- VIII. 1.

oxyden auf Chlor- oder Bromhydrine einwirken. — Z. B. wird eine wss. SnCl<sub>2</sub>-Lsg. langsam zu einer eiskalten NaOH-Lsg. 36° B<sub>e</sub> gegeben. Nach beendeter Lsg. läßt man *Äthylchlorhydrin* einfließen. Hierbei verschwindet die Zinnsäure unter B. des Na-Salzes der *Oxyäthylstannonsäure* nach der Gleichung:

$$\text{SnCl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} = \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SnO} \cdot \text{ONa} + \text{NaCl} + \text{HCl}$$

Das Prod. wird aus der wss. Lsg. mit BaCl<sub>2</sub> gefällt, filtriert, mit H<sub>2</sub>S gesätt., neutralisiert, über Nacht stehen gelassen, erneut filtriert u. durch CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H als *Oxyäthylthiostannonsäure* der Zus. OH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SnS·S·SnS·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH, in W. wl., in Alkalien, selbst in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ll., sich bei 80° unter Entw. von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zers. Pulver, gefällt; verd. Säuren zersetzen das Prod. ebenfalls unter Gasentw., der gelbe Rückstand ist frei von C. — Analog erhält man aus SnCl<sub>2</sub> u. *Glycerinmonobromhydrin* die *Dioxypropylstannonsäure*. Die aus ihr gewonnene *Dioxypropylthiostannonsäure* ist in starken Säuren l., wird in saurer Lsg. schnell zers., hat keinen F. u. zers. sich beim Erhitzen unter B. von Sn·S·SnOS. (A. P. 1 573 738 vom 4/9. 1924, ausg. 16/2. 1926. F. P. 582 412 vom 12/9. 1923, ausg. 18/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Emil Hene**, Staßfurt, *Herstellung von Cyaniden des Kaliums oder Natriums* durch Umsetzung von Lsgg. von Ca(CN)<sub>2</sub> oder Cyancalciumbildungsgemischen mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1. dad. gek., daß zunächst so viel Alkalisulfat zugesetzt wird, daß sich ein wesentlich syngenitfreier Gipsschlamm absetzt, der durch Filtern von dem Lösungsgemisch getrennt wird, worauf die in diesem vorhandenen Cyanverbb. durch Zufügen eines Überschusses des Sulfates oder des Carbonates des betreffenden Alkalis vollständig in Alkalicyanid umgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß der in der zweiten Stufe der Umsetzung mit Alkalisulfat erhaltene Syngenitschlamm zum Zweck der Rückgewinnung seines Alkalisulfatgehaltes mit W. oder einer Lsg. von Ca(CN)<sub>2</sub> zers. wird. — Der Verbrauch an Alkalisulfat ist erheblich geringer als bei dem bekannten Verf. (D. R. P. 427 156 Kl. 12k vom 11/1. 1924, ausg. 25/3. 1926.) KÜ.

**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **Guy H. Buchanan**, Westfield, V. St. A., *Halbarmachen von Blausäure*. CNH des Handels, welche 3—10% W. enthält, wird mit einem Cyanhalogenid, zweckmäßig Chlorcyan, versetzt. Die Verb. wirken schon in sehr geringen Mengen, sollen aber vorzugsweise in Mengen von 10—15% zugesetzt werden, sie erniedrigen dann den F. der CNH auf —45,5° u. wirken ihrer tränenerregenden Eigenschaften wegen als Warnungsmittel. (A. P. 1 577 057 vom 16/9. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KÜHLING.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Earl A. H. Wertz**, Penns Grove, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Nitromethoxybenzolen*. Man erhitzt ein *Nitrochlorbenzol* mit CH<sub>3</sub>OH in Ggw. von W. u. einem Alkali-hydroxyd unter Druck auf 105—110°. — Z. B. wird in 80—90%<sub>ig</sub>. CH<sub>3</sub>OH gel. NaOH mit *o-Nitrochlorbenzol* im Autoklaven auf 105—110° 4—5 Stdn. erhitzt, der überschüssige CH<sub>3</sub>OH abdest., das *o-Nitranisol* abgezogen u. zur Entfernung von NaCl u. *Nitrophenolnatrium* mit h. W. gewaschen. Bei dem Verf. wird die B. von Azo- u. Azoxyverbb. vermieden, außerdem verläuft die Umsetzung in Ggw. von W. wesentlich schneller als mit absol. CH<sub>3</sub>OH. — Analog erhält man aus dem *p-Nitrochlorbenzol* das *p-Nitranisol*— u. aus dem *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol* das *2,4-Dinitro-1-methoxybenzol*. (A. P. 1 578 943 vom 17/9. 1920, ausg. 30/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Émilien A. O. Viel**, Rennes, Frankreich, *Herstellung von Piperazyltheobromin*. Man läßt *Halogensubstitutionsprodd.* des *Theobromins* auf in W. gel. *Piperazin* einwirken. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von *Piperazinhidrat* mehrere Stdn. mit *Bromtheobromin* zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten Lsg. krystallisiert beim Erkalten das *Piperazyltheobromin*, Nadeln, F. 247°, Mol.-Gew. 264, gibt mit Säuren krystallisierende Salze. (F. P. 584 735 vom 17/10. 1923, ausg. 12/2. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**M. Jakschin und A. Pirjatinski**, *Über das Drehungsvermögen russischer Handels-terpentinöle*. Das Drehungsvermögen ist für jedes Produktionsgebiet charakterist.; selbst alte, teilweise verharzte Terpentinöle weisen die ihrer Herkunft entsprechenden Drehungen auf. Die extremen Werte: + 7,75 u. + 24,72°. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 352—54. Trust „Russ. Harz.“) BIKERMAN.

**S. Mahdihassan**, *Beiträge zum wissenschaftlichen Studium der Lackindustrie*. XI. *Frühe Erkennung des Geschlechts bei den Lackinsekten*. (IX. u. X. vgl. FOWLER, MAHDIHASSAN u. SREENIVASAYA, Journ. of the Indian Inst. of Science 7. 285. [1924].) (Journ. of the Indian Inst. of Science 9. 1—24. Bangalore, Indian Inst. of Science.) FALKENTHAL.

**H. Rasquin**, *Neue Wege der Celluloselackierung*. (Vgl. S. 1056.) Da eine gute Spritzanlage teuer ist, ist anzustreben, die Celluloselackierung so auszugestalten, daß der Verarbeitung der Lacke mit dem Pinsel in althergebrachter Weise nichts im Wege steht. Beschrieben wird Arbeiten mit: Pb-Weißvorstrich oder Grundieren mit klarem, ölfreiem Cellulosefirnis, Streichspachtelaufstrich, Cellulosemesserspachtel, Celluloseöllack. Die Möglichkeit einer vollständigen Lackierung auf Cellulosebasis ist Tatsache geworden. (Farben-Ztg. 31. 1293—95.) SÜVERN.

**Hans Rebs**, *Glänzend trocknende Firnisse aus Holzöl*. (Vgl. RASQUIN, S. 265; OPPENHEIMER, S. 2627.) Holzöl liefert von allen fetten Ölen den am wenigsten wasserdurchlässigen Film, es ist im Fe-Schutz berufen, den Leinölfirnis zu verdrängen. Bei Leinöl bewirkt erst die Kombination mit dem Farbkörper den Rostschutz, reines Holzöl besitzt aber bereits ohne Farbkörper rostschützende Eigenschaften. Durch Verkochen allein ohne fremden Zusatz wird beim Holzöl kein einwandfreies Trocknen erzielt. Das Präparat HANKOWIN der Firma ROGLER, REBS & Co. G. m. b. H., Godesberg a. Rh. dient zur Herst. normaltrocknender Holzölfirnisse. Seine Vorteile werden besprochen. (Farbe u. Lack 1926. 128.) SÜVERN.

**J. D. Riedel Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, *Extraktionsmittel für Harze, Fettstoffe aller Art* nach D. R. P. 320807, gek. durch Verwendung der Chlorierungsprodd. des *Tetrahydronaphthalins*, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, als Extraktions- u. Lösungsm. (D. R. P. 425 511 Kl. 22h vom 25/1. 1925, ausg. 19/2. 1926. **Zus. zu D. R. P. 320807; C. 1920. IV. 225.**) RÖHMER.

**Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.** (Erfinder: **Erich Baum und Willy O. Herrmann**), München, *Veredlung von Harzen*, dad. gek., daß man an Harze Cl oder HClO anlagert u. diese Prodd. darauf mit wss. Alkalilsgg. so lange behandelt, bis das eingeführte Cl wieder abgegeben ist. — 2. dad. gek., daß man das erhaltene Rohprod., um es wasserbeständig zu machen, in einem Lösungsm. löst u. wieder ausfällt oder einer Nachbehandlung mit W., zweckmäßig bei Ggw. von Säuren, unterwirft. (D. R. P. 426 283 Kl. 22h vom 21/2. 1922, ausg. 8/3. 1926.) RÖ.

**Erwin Saxl**, Wien, *Künstliches Altern von Bernstein*. Bernstein wird bei Ggw. von katalyt. wirkenden Stoffen, wie Basen, Säuren, Salzen usw., mit Wasserdampf in der Wärme unter Druck behandelt; man behandelt z. B. Bernstein mit 70—90%ig. A. u. dann mit 4—10%ig. HCl, hierauf wird unter Druck auf Temp. über 100° erhitzt. (Oe. P. 101 950 vom 29/1. 1924, ausg. 10/12. 1925.) FRANZ.

**Clayton C. Monger**, Camden, V. St. A., *Terpentinersatz*. Zu geschmolzenem Harz, das man längere Zeit höher erhitzt hat, wird, gegebenenfalls nach Zusatz eines Bleichmittels, Bzn. u. eine Säure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugefügt u. die Mischung durchgerührt. Nach dem Absetzen wird die überstehende Fl. abgezogen, mit Alkali neutralisiert u. der Rückstand dest. (A. P. 1 572 902 vom 6/1. 1925, ausg. 16/2. 1926.) RÖHMER.

**Barrett Co.**, New York, übert. von: **S. P. Miller**, Philadelphia, *Synthetische Harze*. Öle, wie Naphtha, werden in einer Apparatur, in die man bestimmte Mengen Öl u. Polymerisationsmittel einbringt u. das erhaltene Prod. abzieht, polymerisiert. (E. P. 246 491 vom 22/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 23/1. 1925.) KA.

**Cella Drahtwerk G. m. b. H.**, Hamm, Westf., *Herstellung ofentrocknender Lacke* mit Hilfe von Acetylcellulose für die Emalldrachfabrikation, dad. gek., daß man in Phenol u. Trichloräthylen gel. Acetylcellulose mit Asphalt-, Harz- oder Pechlacken mischt. (D. R. P. 426 262 Kl. 22h vom 8/4. 1923, ausg. 5/3. 1926.) RÖHMER.

**Colloisil Colour Co. Ltd.** und **Carl Ernst Julius Goedecke**, Manchester, *Farbstoffemulsionen*. Man vermischt einen Farbstoff auf mechan. Wege mit einer zum Lösen des Farbstoffes unzureichenden Menge eines Lösungsm. u. gibt hierzu einen Stoff, der mit dem Farbstoff keinen Lack bildet, u. das Ganze in eine kolloidale Lsg. oder Emulsion überzuführen vermag. Man vermischt z. B. den Farbstoff mit W., A., Säure oder Alkalien u. gibt dann Öle, Fette, Mineralöle, Wasserglas, Seife, Dextrin, Stärke, Leim usw. zu. Die so erhaltenen Emulsionen können z. B. durch Vermischen mit Grünerde zur Herst. von Lacken verwendet werden. (E. P. 241 331 vom 16/8. 1924, ausg. 12/11. 1925.) FRANZ.

**Albert Akermann**, Frankreich, *Lack aus Kunstharz*. Das Kunstharz, (z. B. Phenol-Formaldehydharz) wird in einem pflanzlichen Öl, gegebenenfalls unter Zusatz eines bekannten Lacklösungsm. gel. Der so hergestellte Lack kann auch als Isolierlack angewendet werden. (F. P. 600 733 vom 11/10. 1924, ausg. 13/2. 1926.) RÖ.

**Maison Breton, Jean Fichot & Cie.** und **Georges Louis Auguste Crut**, Frankreich, *Industrieprodukte aus Früchten des Rhamnus*. Man läßt die Extraktlsg. von *Rhamnus infectoria* oder *cathartica* mit einer Säure kochen. Man erhält dann das *Rhamnetin*, das man in der Malerei zur Herst. von Lacken mittels  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$  usw. mit u. ohne Beizen verwenden kann. (F. P. 598 078 vom 21/8. 1924, ausg. 5/12. 1925.) KAUSCH.

**Ernest Bornand**, Bern, *Siegellack*. Zu dem Ref. nach Schwz. PP. 107858 u. 109248; S. 1058 ist nachzutragen, daß das Verlöschen des brennenden Siegellackes durch Anordnung des dochtartigen Gebildes aus polymerisierten Aldehyden verhindert wird. (Oe. P. 102 288 vom 30/7. 1924, ausg. 11/1. 1926. Schwz. Prior. vom 8/8. 1923, F. Prior. 6/12. 1923.) RÖHMER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Dietrich Wiegmann**, *Einige Sude mit und ohne Hopfenentlauger*. Die Unterss., die nach Ausführung u. Ergebnissen besprochen werden, lassen erkennen, daß die Bitterstoffe beim Hopfenkochvorgange nur zum Teil in Hartharze übergeführt werden. Was mit dem Reste der Bitterstoffe geschieht, ist unbekannt. Zur Best. der Bitterstoffe (Weichharze) empfiehlt Vf. Bzn. u. erörtert die Vor- u. Nachteile anderer dafür vorgeschlagener Lösungsm. (PAe.,  $CCl_4$ , Chlf., A.). (Ztschr. f. ges. Brauwesen 49. 41—45.) RÜHLE.

**Wallace Montgomery**, *Alkoholgewinnung aus Melassen*. Vf. verweist auf die Verarbeitung von Abfallmelassen auf A. u. bespricht kurz die Vergärung in theoret. u. prakt. Beziehung. (Sugar 28. 107—08.) RÜHLE.

**Fonzes-Diacon und Laforce**, *Die Salicylsäure als Erhaltungsmittel für der Untersuchung unterworfenen Weine*. Die Salicylsäure ist ein ausgezeichnetes Erhaltungsmittel für Weinproben, die zur Unters. dienen sollen, u. es empfiehlt sich ihre Anwendung zu diesem Zwecke sowohl für amtlich entnommene Proben als auch im Handel u. Verkehr. (Ann. des Falsifications 19. 99—102.) RÜHLE.

**Wüstenfeld**, *Der Langbildner der Essigfabrik Gebr. Möllgaard, Kiel*. Bericht über das Ergebnis einer Besichtigung des App. zum Zwecke der Feststellung seiner Einrichtung u. Betriebsweise. (Dtsch. Essigind. 30. 97—99.) RÜHLE.

**Fr. Schrank**, *Die Wärmeverhältnisse der Essigbildner und ihr Einfluß auf die Produktion.* (Vgl. S. 1314.) Aus beliebig gewählten Bildnerabmessungen u. den zugehörigen calorimetr. Daten lassen sich die für die Alkoholverarbeitung wärmetechn.-biolog. günstigsten Fabrikraumtemp. u. Bildnerformen u. -größen theoret. feststellen (kleines Span-Vol. bei großer Bildneroberfläche). Für *Großraumbildner* ist zur Vermeidung der schädlichen Wärmestauung eine recht breite, lange, sehr niedrige oder eine sehr schmale, lange, hohe Form am geeignetsten, für *Normalbildner* in unseren Regionen (Raumtemp. 15°) 1 qm Grundfläche u. 2 m Höhe.

GRASZMÉ bemängelt einige der zugrunde gelegten Daten u. mißt daher den errechneten Zahlen nur eine mehr relative vergleichende Gültigkeit zu. (Dtsch. Essig-ind. 30. 61—62. 70—72. Wiesbaden.)

HAHN.

**Pouget und Bonnier**, *Die Moste algerischer Trauben der Ernte 1925.* Es wurden 101 Proben untersucht, von denen 20 aus dem Departement Constantino, 56 aus Alger u. 35 aus Oran stammten. Die Ergebnisse der Unterss. werden in Tabellen zusammengefaßt gegeben, zusammen mit zweckentsprechenden Angaben über Bodenbeschaffenheit, Art der Weinstöcke, klimat. Verhältnisse, Zustand der Trauben, Umfang der Ernte, Art des Kelterns u. etwaige dabei erfolgte Zusätze. Die Unterss. ergeben, daß die Weine der Ernte 1925 an Güte erheblich hinter den Weinen der Ernten 1922, 1923 u. 1924 zurückblieben. (Ann. des Falsifications 19. 88—99. Algier.)

RÜHLE.

**Jules Ventre und Émiles Bouffard**, *Zuckereinfluß auf die Ammoniakmenge in Weinmost.* Vf. suchte die Erscheinung, daß Traubenmost trotz seines Mangels an Ammoniak u. seines Zuckerreichtums eine vorzügliche Gärung zuläßt, zu erklären, indem er zunächst den Einfluß der Zuckerkonz. auf die Absorptionsfähigkeit des Ammoniaks hin untersuchte. Er fand hierbei, daß die Absorption sehr erheblich mit der Zuckerkonz. zunimmt, daß aber ferner nicht alle Zuckerarten in gleicher Weise absorbieren, u. zwar absorbiert *Lävulose* am besten, dagegen *Glucose* am schlechtesten. Die Säure, wie die Menge des anwesenden Mg spielt keine Rolle. Das Ammoniak wird von dem Zucker zurückgehalten u. tritt daher in dem Most nicht in Erscheinung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 784—86.)

HAASE.

**G. Bonifazi**, *Die Bestimmung der Milchsäure im Weine.* Vf. bestimmt die *Milchsäure*, ohne vorher die Essigsäure abzutreiben, wie es nach dem Verf. von MÖSSLINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 1901. 1120) geschieht. Nach Vf. neutralisiert man 25 ccm Wein genau mit einer gesätt. Barytlg., gibt 2,5 ccm 10%ig. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. zu, ergänzt mit A. von 95° auf 100 ccm, schüttelt kurz u. überläßt der Ruhe. Dann filtriert man, verdampft 80 ccm vorsichtig, glüht den Rückstand, nimmt mit 20 ccm 1/10-n. HCl auf u. titriert zurück. Man erhält so die Summe Milchsäure + Essigsäure. Diese wird besonders nach dem üblichen Verf. bestimmt; der Unterschied beider Bestst. ist die Milchsäure. Das Verf. hat sich in der Mehrzahl der Fälle bewährt; bei stark geschwefelten Weinen muß man die SO<sub>2</sub> zuvor durch mäßiges Erhitzen auf höchstens 30° u. Hindurchsaugen von Luft vertreiben, was bei 50 ccm Wein z. B. schnell erledigt ist. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 17. 9—14. Lausanne.)

RÜHLE.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**Raoul Lecoq**, *Die Untersuchung der vitaminhaltigen Erzeugnisse des Handels.* Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse der *Vitamine* gestattet noch nicht eine behördliche Regelung des Handels mit vitaminhaltigen Erzeugnissen, wie sie RANDOIN (Ann. des Falsifications 18. 325; C. 1925. II. 1819) u. andere nach Verff. befürworten, die mehr theoret. als prakt. anwendbar sind. Das einzige, was jetzt geschehen könnte, wäre, der mißbräuchlichen Verwendung des Ausdrucks „vitaminhaltig“ entgegenzutreten. (Ann. des Falsifications 19. 76—79.)

RÜHLE.

**H. P. Averill** und **C. G. King**, *Der Phytin-gehalt von Nährstoffen*. Der Phytin-gehalt von 57 Nährstoffen (verschiedene Gersten-, Hafer-, Roggen-, Weizensorten, Hanf-, Hirse-, Rapssamen, Sojabohnen u. Nüsse) wurde nach der titrimetr. Methode von HEUBNER u. STADLER (Biochem. Ztschr. **64**. 422; C. **1914**. II. 590) untersucht. 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Salzsäure erwies sich am geeignetsten zur Extraktion. Die gefundenen Werte liegen zwischen 0,68 u. 3,33% Phytin u. sind in einer Tabelle angegeben. — Durch 2-std. Erhitzen auf 105<sup>0</sup> im elektr. Ofen, durch 1/2-std. Behandlung mit Wasserdampf u. längere Einw. von Feuchtigkeit wurde das Phytin teilweise zers. — Aus Weizenkleie extrahiertes Phytin wurde nach der Methode von ANDERSON (Journ. Biol. Chem. **44**. 429; C. **1921**. I. 456) gereinigt u. der Reinheitsgrad nach den verschiedenen Fällungen bestimmt; das gereinigte Prod. enthielt schließlich 99% Phytin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 724—28. Pittsburgh, Univ.) WINKELMANN.

**C. F. Muttelet**, *Siebung und Reife eingemachter Erbsen*. Vf. schließt sich den Folgerungen, die LASAUSSE (S. 2633) aus seinen Arbeiten zieht, an; diese hätten aber auch schon a priori abgeleitet werden können, wie Vf. zeigt. (Ann. des Falsifications **19**. 74—76.) RÜHLE.

**M. Rakusin** und **Galina Pekarskaja**, *Über das Legumin der Hülsenfrüchte*. Das Legumin entspricht in seinen Haupteigenschaften dem Casein der Milch, daher die Bezeichnung Pflanzencasein zutreffend: Es enthält wie Casein P, gibt dieselben N- u. Kohlenhydratrk., weist dieselben opt. Eigenschaften u. Löslichkeitsverhältnisse auf u. bildet mit NH<sub>3</sub> u. Alkalien wasserlösliche Leguminate von demselben Drehungs-sinn; schließlich wird es wie Casein durch verd. Säuren gefällt u. dargestellt. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 43—45. Moskau.) GROSZFELD.

**M. Rakusin** und **B. Maschkileisson**, *Über das Legumin der süßen Mandeln*. Aus dem Auszuge mit NaOH wurde das Legumin mit 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Essigsäure abgeschieden.  $[\alpha]_D$  der Lsg. in Pepsin-HCl = —42,9<sup>0</sup>. Die Leguminate wurden ebenso wie Caseinate, aber durch Erhitzen in der Druckflasche, dargestellt. Ebenso wie bei den Leguminaten der Hülsenfrüchte dreht das NH<sub>4</sub>-Salz ( $[\alpha]_D$  = —64<sup>0</sup>) stärker als das Legumin selbst, die Li-, Na- u. K-Salze dagegen infolge von Racemisierung schwächer (—34 bis —42,5<sup>0</sup>). Das von RITTHAUSEN 1869 dargestellte *Amandin* ist wahrscheinlich auch Mandel-legumin gewesen. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 45—47. Moskau.) GROSZF.

**J. Ruffy**, *Nachweis von Cocosfett in Kakaobutter und in Schokolade*. Es wird hierzu die Best. der „Übergangszahl“ nach HÄRTEL u. MARANIS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **47**. 205; C. **1924**. II. 1139) empfohlen. Vf. verfährt danach derart, daß er nach der Verseifung mit 4 ccm Glycerin u. 2 ccm KOH (1:1) destilliert wie bei Best. der Reichert-Meißelschen Zahl, dann die 110 ccm Destillat in einen 300 ccm-Kolben filtriert unter Nachspülen des 110 ccm-Kolbens, dann 15 Min. am Rückfluß-kühler sd. (CO<sub>2</sub>) u. titriert. Dann säuert man die titrierte Fl. leicht an, ergänzt zu 200 ccm u. destilliert wieder 100 ccm ab, man titriert das Destillat (B) u. bildet die Übergangszahl 100 B/(R—M); diese darf bei Kakaobutter u. Schokolade ohne Milch-zusatz nicht höher als 60 sein, bei Milchschokolade nicht höher als 80. (Mitt. Lebens-mittelunters. u. Hyg. **17**. 15—19.) RÜHLE.

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

**H. B. Shroff**, *Die Seidenindustrie von Benares*. Die verschiedenen Seidensorten, die Herrichtung u. das Färben der Seide durch die Weber, die Herst. der goldenen oder silbernen Effektfäden u. die Arbeit der eingeborenen Färber ist beschrieben. (Indian Textil Journ. **36**. 145—46.) SÜVERN.

**A. D. Merrill**, *Bleichen bei hoher Dichte*. Als vorteilhaft wird eine Dichte von 12—14<sup>0</sup>/<sub>10</sub> hingestellt. Bei im übrigen gleichen Bedingungen wurde ein Unterschied

im Verbrauch an Bleichmittel oder in den wesentlichen Eigenschaften des gebleichten Stoffs bei Dichten zwischen 12 u. 17% nicht festgestellt. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 161—62. Paper Industry 7. 2025—27.) SÜVERN.

**Ogden Minton**, *Thermodynamischer Vergleich von Papiertrocknungsmethoden*. Die thermodynam. Verhältnisse bei verschiedenen Papiertrocknern werden untersucht. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 152—57.) SÜVERN.

**J. D. Rue** und **W. Mousson**, *Ein neues Kochverfahren zur Gewinnung von Stroh-pappe aus Stroh*. Ein Aufschließungsverf. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ist beschrieben, als günstigstes Chemikalienverhältnis wird 7,5 lb  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 1,5 lb  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  auf 100 lb Stroh angegeben. Im Vergleich mit dem Kalkaufschluß gibt das Verf. ein weniger riechendes Erzeugnis bei größerer Ausboute u. besseren physikal. Eigenschaften, das weniger Asche enthält u. größere Widerstandsfähigkeit gegen 1%ig. NaOH zeigt. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 169—72. Nach Paper Trade Journ. 81. Nr. 15. 52—53. u. Nr. 20. 49.) SÜVERN.

**C. de Neyman**, *Kleine Laboratoriumsversuche*. Zur Gewinnung von pulverförmiger Cellulose scheint sich eine Kochung bei 100° mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 7—10° B $\text{é}$  am besten zu eignen. Bei der Einw. von  $\text{Cl}_2$  auf Cellulose tritt nicht nur Hydrolyse, sondern auch B. von chlorierter Hydrocellulose ein, die ein vorzüglicher Rohstoff zur Darst. von Celluloseacetat ist; Angabo einiger Verf. zu deren Bereitung. (Chimie et Industrie 15. 349—52.) GROSZFELD.

**E. Belani**, *Vorschläge zum Bau einer modernen Sulfit-Zellstoff-Fabrik*. Die neuesten Einrichtungen werden besprochen, für das Kocherfüllverf. Bauart „Fresk“ werden Betriebsergebnisse mitgeteilt. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 173—77. Villach.) SÜVERN.

**William Cauldwell Munro**, *Einrichtung einer modernen Natronzellstoffabrik*. Die Holzbearbeitung, Herst. der Kochlauge u. ihre Kaustizierung, das Kochen u. Waschen, das Aufarbeiten der Schwarzlauge u. das Bleichen, wie es bei der T o n a w a n d a P a p e r C o m p a n y ausgeführt wird, ist beschrieben. (Paper Industry 7. 1769—71.) SÜVERN.

**E. P. Wood**, *Eine moderne Natronzellstoffabrik*. (Vgl. W. C. MUNRO, vorst. Ref.) (Paper Trade Journ. 82. Nr. 8. 147—50.) SÜVERN.

**D. E. Cable**, **R. H. Mc Kee** und **R. H. Simmons**, *Apparate und Methoden zur experimentellen Untersuchung der Herstellung von Natronzellstoff*. Eine Holzzerkleinerungsvorrichtung, die Stücke gleicher Länge liefert, ein umlaufender Digestor mit Gasbeheizung u. die mittels dieser Vorrichtungen erzielten Ausbeuten sind beschrieben. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 158—61.) SÜVERN.

**C. L. Wagner**, *Ortsfester Wiedergewinnungssofen Wagner für Natron- und Sulfat-celluloseanlagen*. Die Vorteile eines stehenden Ofens vor Drehöfen u. Eindampfanlagen werden erörtert. Der Ofen wird mit Öl, Gas oder Holz angeheizt, ist der F. des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erreicht, so wird die aufzuarbeitende Lauge vorgewärmt eingespritzt. Die in der oberen Ofenzone entwickelten Gase entzünden sich, die Ölzufuhr wird dann abgestellt, die Kohle verbrennt, wenn sie unten angelangt ist, geschmolzenes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  läuft in die Lösungsgefäße ab. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 177—79.) SÜVERN.

**W. A. Taylor**, *Die Anwendung der Wasserstoffionenkontrolle bei der Herstellung von Zellstoff und Papier*. Die Wichtigkeit einer genauen pH-Best. für alle Teile der Papierherst. wird dargetan, die auszuführenden Unterss. werden theoret. erläutert u. näher beschrieben. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 166—77. Paper Industry 7. 1983 bis 1991.) SÜVERN.

**M. L. Griffin**, *Die Kupferzahl ein Exponent für die Beschaffenheit der Cellulose*. Die Methode von BRAIDY mit  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist vorteilhafter als das Arbeiten mit Fehlingscher Lsg. Einzelheiten für die Ausführung der Best. werden mitgeteilt. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 150—51.) SÜVERN.

**F. Kiefer**, *Über die Betriebskontrolle im Rohcelluloidbetrieb.* (Kautschuk 1926. 73—74.) EVERS.

**Abel Caille**, *Merkwürdige Eigenschaften der Schwefelsäureester der Cellulose.* Im Gegensatz zu zahlreichen anderen Forschern, die das starke Anfärben von Celluloseestern der Anwesenheit von Oxycellulose zuschreiben, glaubt Vf. die Ursache in dem Vorhandensein von Schwefelsäureestern gefunden zu haben. Er findet, daß *Sulfo-cellulose*, *Sulfonitro-* u. *Sulfoacetylcellulose* von bas. Farbstoffen, wie *Methylenblau*, *Rhodamin*, *Methylviolett* u. *Malachitgrün* im Gegensatz zu unveränderter Cellulose stark angefärbt wird, dagegen nicht von saueren. In quantitativen Verss. zeigt er, daß sowohl bei den Nitro- wie bei den Acetylcellulosen die Farbstoffaufnahme mit dem Schwefelgehalt steigt, jedoch nicht proportional, woraus hervorgeht, daß die Färbung kein chem. Vorgang ist. Bei der sog. stabilisierten Cellulose, die frei von Sulfogruppen ist, ist die Farbstoffaufnahme viel geringer. Vf. schließt daraus, daß man dies bei der Best. von Oxycellulose mit Methylenblau berücksichtigen muß und daß die Sulfogruppen in der Nitrat- u. Acetylcellulose eine wichtige Rolle bei der Färbung spielen, die man mit dem Gehalt an Sulfogruppen variieren kann. (Chimie et Industrie 15. 189—92.) BRAUNS.

**F. T. Carson**, *Eine kleine Untersuchungskammer mit konstantem Feuchtigkeitsgehalt.* Die Einrichtung einer solchen Kammer ist beschrieben, die Vorteile des Arbeitens in ihr für genaue Papierunterss., besonders Falzbarkeitsprüfungen, werden auseinandergesetzt. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 231—37.) SÜVERN.

**A. R. Harvey**, *Automatische Kontrolle des Feuchtigkeitsgehalts.* Die zu prüfende Papierbahn geht über eine Rolle, die in der Mitte elektr. beheizt wird. Ihre Temp. ist eine Funktion des Feuchtigkeitsgehalts der Papierbahn. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 227—29. Paper Industry 7. 2009—11.) SÜVERN.

**Th. Bentzen**, *Wertung von Sulfitzellstoff.* Angaben über die Best. von  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Cellulose. Cellulosezers.-Prodd. finden sich bereits in der natürlichen Cellulose, der größte Teil davon wird aber bei der Verarbeitung gebildet. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 197—203. Paper Industry 7. 2003—05.) SÜVERN.

**John L. Parsons**, *Die Wichtigkeit der Alpha-Cellulosebestimmung für die Zellstoffindustrie.* Es wird erörtert, welche Umstände bei den bekannten Methoden zur Best. der  $\alpha$ -Cellulose zu abweichenden Ergebnissen führen können. Eine Abänderung der JENTGENSchen Methode wird beschrieben, die bei verschiedenen Zellstoffen durchschnittliche Abweichungen von 0,13, bei gereinigten Baumwollen von 0,09% im  $\alpha$ -Cellulosegehalt ergab. Die chem. Zus. der Sulfitcellulose wird besprochen. (Paper Trade Journ. 82. No. 8. 211—15. Paper Industry 7. 2019—23.) SÜVERN.

**J. A. H. Itier**, Lyons, *Behandeln von Fasern mit Fll. zwecks Degummierung, Bleichung, Waschung, Spülung oder Färbung unter vorheriger Evakuierung.* (E. P. 247 975 vom 18/2. 1926, Auszug veröff. 21/4. 1926. Prior. 18/2. 1925.) KAUSCH.

**Victor Roche**, Frankreich, *Biologisches Röstverfahren von Pflanzenfasern.* Kurzes Ref. nach E. P. 239 161; S. 794. Nachzutragen ist folgendes: Zur Herst. der Bakterienkulturen kocht man die zerteilte Pflanze lange Zeit u. benutzt die dabei erhaltenen Lsgg. der l. Bestandteile der Pflanzen u. ihrer Gummiarten. Diese Lsgg. werden durch Kohle filtriert. (F. P. 602 362 vom 28/8. 1924, ausg. 17/3. 1926.) KAUSCH.

**Charles Jaloux**, Iles Baléares, *Reinigung und Extraktion der in den Wollschweißwässern enthaltenen Pottasche.* Diese Fll. werden method. dekantiert, filtriert, diffundieren gelassen u. an der Luft unter Wrkg. der Sonnenstrahlen eingedampft. (F. P. 602 659 vom 1/12. 1924, ausg. 24/3. 1926.) KAUSCH.

**Charles Jaloux**, Iles Baléares, *Gewinnung des Schweißes und Fettes aus der Schafwolle.* Die Wollflöße werden über ein Gewebe gespannt u. mit diesem in einen Gewebesack eingerollt, dann in einen Behälter mit bewegtem, zirkulierenden W. gebracht.



Dann läßt man die Fließe trocknen u. führt sie in ihre ursprüngliche Gestalt zurück. (F. P. 602 660 vom 1/12. 1924, ausg. 24/3. 1926.) KAUSCH.

**Judson A. de Cew**, Mount Vernon, New York, *Behandlung von Cellulosefasern für die Papierbereitung*. Die Cellulose wird vor der Leimung in einem Holländer o. dgl. der Einw. von k., NaOH oder KOH gelöst enthaltendem W. unterworfen. (A. P. 1 578 405 vom 20/1. 1925, ausg. 30/3. 1926.) OELKER.

**Henry Dreyfus**, England, *Lösungen für die Textilindustrie*, bestehend aus einem oder mehreren Salzen oder Seifen von Harzsäuren oder dgl. (z. B. Ca-, Mg-, Zn-, Al-o. dgl. -Salze, Naphthensäuren) u. Ölen, Fetten, Wachsen, fl. Fettsäuren. Die Prodd. dienen zum *Leimen von Textilstoffen*. (F. P. 599 127 vom 5/6. 1925, ausg. 5/1. 1926. E. Prior. 27/6. 1924.) KAUSCH.

**Henry Dreyfus**, England, *Lösungen für die Textilindustrie*, bestehend aus einem oder mehreren Fetten, Ölen, Wachsen, fl. oder festen Fettsäuren u. Dammar-, Mastix- oder einem anderen Harz. Sie dienen zum *Leimen von Fäden* o. dgl. (F. P. 599 128 vom 5/6. 1925, ausg. 5/1. 1926. E. Prior. 27/6. 1924.) KAUSCH.

**Maison Breton, Jean Fichot & Cie. Successeurs und Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels**, Frankreich (Seine), *Färben von stärke- oder cellulosehaltigen Produkten*. Die Ausgangsprodukte, wie Stärke, Mehl, Papierstoff u. dgl. oder deren Mischungen werden in eine wss., den Farbstoff in Lsg. oder Suspension enthaltende Fl., welcher man ein Beizmittel zugesetzt hat, eingetaucht. Anstatt dem Farbbad das Beizmittel hinzuzufügen, kann man auch die Ausgangsstoffe vor dem Färben mit einer Beize behandeln. (F. P. 596 801 vom 28/7. 1924, ausg. 2/11. 1925.) Oe.

**Valdemar Willemoes d'Orby**, Godesberg, Rheinland, *Herstellung von ungebleichtem Papier, Pappe u. dgl.* Gräser, Schilf, Getreidehalme u. dgl. werden im trockenen Zustande unter Druck gedämpft u. dann in Ggw. von W. in geeigneten Maschinen in Fasern zerlegt. Der so erhaltene Faserbrei wird direkt auf der Papiermaschine zu Papier, Pappe usw. verarbeitet. (Aust. P. 19 067 vom 11/8. 1924, ausg. 5/2. 1925.) OELKER.

**L. E. Granton**, London, *Gewinnung von Papierstoff aus Abfallpapier*. Der Abfall, welchen man bei der Entfernung der Druckerschwärze aus Zeitungspapier erhält, wird mit Sulfitzellstoff o. dgl. vermischt u. dann zur Herst. von Packpapier u. dgl. minderwertigen Papieren benutzt. (E. P. 240 924 vom 10/7. 1924, ausg. 5/11. 1925.) OELKER.

**Karl Sveen**, Norwegen, *Agglomeration der festen Bestandteile in der Papiermasse*. Man verleiht der M. eine Beize ( $Al_2[SO_4]_3$ ) u. sodann ein Kolloid (Leimlsg.) ein. (F. P. 600 932 vom 20/7. 1925, ausg. 18/2. 1926. N. Prior. 21/7. 1924.) KA.

**Carl G. Schwalbe**, Eberswalde, *Aufarbeitung von Sulfitzellstoffablauge*, dad. gek., daß man die n. oder eingedickte Sulfitablauge mit Salzen, wie  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  u. dgl. vermischt u. unter Druck auf Temp. zwischen 150 u. 200° erhitzt. — Neben der Sulfitablauge kann man Salzsgg., wie z. B. Kaliendlauge oder eingedampftes Meerwasser verwenden; ferner kann man diesem Gemenge Abfälle pflanzlichen Materials, wie Holzabfälle, Sägemehl, Stroh etc. zwecks leichterer Filtration beimischen. — Die organ. Substanz scheidet sich in Form feingepulverter Kohle aus der Lauge ab u. kann nach dem Trocknen zur Staubfeuerung unter Dampfesseln verwendet werden. Die Salzsg. wird nach dem Filtrieren durch Verdampfung auf die ursprüngliche Konzentration gebracht. (D. R. P. 414 772 Kl. 55 b vom 7/11. 1923, ausg. 30/3. 1926.) OELKER.

**Aktiengesellschaft für Zellstoff- und Papierfabrikation und Max Steinschneider**, Aschaffenburg, *Verwertung von Sulfitablauge* auf S,  $H_2S$  bezw. organ. S-Verbb. u. KW-stoffe, dad. gek., daß die Ablauge in einer  $H_2$ -Atm. mit oder ohne Druck auf höhere Temp. erhitzt wird. (D. R. P. 427 540 Kl. 12i vom 7/11. 1924, ausg. 9/4. 1926.) KAUSCH.

**J. Brandwood**, Southport, Lancashire, *Imprägnieren von Zellstoff*. Der hierbei verwendete App. besteht aus einem Troge, durch den der Zellstoff hindurchgeleitet wird, u. einer Presse, über die das Förderband läuft u. einer Preßplatte. Der Zellstoff wird in diesem App. mit Fl. imprägniert, ohne das an dem Troge Handgriffe vorgenommen werden. (E. P. 247 307 vom 16/8. 1924, ausg. 11/3. 1926.) KAUSCH.

**Valdemar Willemoes d'Orby**, Godesberg, Rheinland, *Halbstoff für die Herstellung von Cellulose*. Gräser, Schilf u. ähnliche Pflanzen werden im frischen Zustande durch mechan. Behandlung in gewöhnlichem W. in Rohfasern zerlegt. Nach dem Waschen mischt man diese Fasern mit einer sterilisierend wirkenden Substanz u. preßt sie dann zu Ballen o. dgl. zusammen. (Aust. P. 19 068 vom 11/8. 1924, ausg. 5/2. 1925.) OEL.

**William Mendel**, Beverly, N. J., *Fäden und Filme aus Viscose*. Man entfernt den S u. seine Verbb. aus den Fäden usw., indem man diese der Einw. von Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aussetzt. (A. P. 1 576 529 vom 29/4. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

**William Mendel**, Beverly, N. J., *Fäden und Filme aus Viscose*. Die Viscose wird mit einem Fallbad gefällt, das ein saures Salz enthält. Alsdann werden die Prodd. mit Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> behandelt. (A. P. 1 576 530 vom 29/4. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KA.

**William Mendel**, Beverly, N. J., *Fäden und Filme aus Viscose*. Die Viscose wird durch Hitze gefällt u. alsdann der Einw. von Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. wss. Lsg. ausgesetzt. (A. P. 1 576 531 vom 29/4. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

**Pathé Cinema anc. Établissements Pathé Frères**, Paris, *Kunstfäden, Filme usw.* Man koaguliert Celluloseester oder -äther, die in organ. Lösungsm. gel. sind, mittels eines wss. Fällmittelbades, trocknet gegebenenfalls die koagulierten Fäden usw. u. unterwirft sie sodann der begrenzten Behandlung mit einem Lösungsm. für die Cellulose-deriv. in fl. oder Gasform, wodurch sie aus dem opaken in den transparenten Zustand übergehen. (E. P. 247 974 vom 18/2. 1926, Auszug veröff. 21/4. 1926. Prior. 20/2. 1925.) KAUSCH.

**Silver Springs Bleaching & Dyeing Co., Ltd.**, und **A. J. Hall**, Congleton, Cheshire, *Kunstseide und Filme*. Den Glanz von Textilstoffen, Filmen u. dgl. Prodd., die ganz oder teilweise aus Celluloseacetat bestehen, werden konserviert in Bleich-, Färb-, Druckverf. u. gedämpft bei über 85° in Ggw. einer Lsg. eines Schutzsalzes (Alkali-, Ammonium- u. Erdalkalisalz). (E. P. 246 879 vom 31/7. 1924, ausg. 4/3. 1926.) KAUSCH.

**Henri Lumière**, Frankreich, *Kunstseide aus Cellulosexanthat*. Man verwendet als Fällmittel für die Cellulose aus den Xanthogenatlsgg. NaHCO<sub>3</sub>, gegebenenfalls gleichzeitig mit Neutralsalzen [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>]. (F. P. 602 711 vom 13/12. 1924, ausg. 25/3. 1926.) KAUSCH.

**Société Chimique des Usines du Rhône**, Paris, übert. von: **Jean Altwegg** und **Édouard Fau Chermette**, Lyon, Frankreich, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus aliphatisch-aromatischen Ketonen und mehrwertigen Alkoholen*. Man läßt aliphat.-aromat. Ketone auf mehrwertige Alkohole in Ggw. von mit geringen Mengen einer Mineralsäure versetzten prim. Alkoholen einwirken. — Z. B. gibt man unter Eiskühlung zu einem Gemisch von Glycerin, A. u. etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bezw. von Glycerin, CH<sub>3</sub>OH u. gasförmiger HCl, Acetophenon, läßt 24 bezw. 12 Stdn. bei —5 bis —10° stehen, neutralisiert gegebenenfalls mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dest. unter gewöhnlichem Druck den A. bezw. CH<sub>3</sub>OH u. dann im Vakuum das überschüssige Acetophenon ab, befreit den Rückstand durch Auswaschen mit W. von etwas Glycerin u. rektifiziert unter vermindertem Druck. Das Acetophenonglycerin, Kp.<sub>3</sub> 134°, D.<sup>15</sup> 1,159, ist ein viscoses Öl. — Das aus Glycerin u. Propiophenon analog erhaltliche Propiophenonglycerin, D.<sup>15</sup> 1,1255, sd. unter 5 mm Druck bei 140°. — Durch Einw. von Äthylenglykol, CH<sub>2</sub>OH u. gasförmiger HCl bei 15° auf Acetophenon entsteht das Acetophenonglykol, aus A. Nadeln, F. 62°, Kp.<sub>10</sub> 130°. — Das aus Glycerinmonochlorhydrin u. Acetophenon gewonnene Acetophenonmonochlorhydrin ist eine sirupartige Fl., Kp.<sub>10</sub> 153—153,3°, die

durch 2-n. HCl bei 60° in *Acetophenon* u. *Monochlorhydrin* gespalten wird. Die sedative u. schwach hypnot. Wrkg. besitzenden Prodd. finden einerseits *therapeut.* Verwendung, andererseits dienen sie als Lösungsm. für viele organ. Verbb., sowie als *Weichmachungsmittel* für *Fäden, Filme* oder *plast. MM.* aus *Celluloseestern*. In den meisten organ. Lösungsm., wie Ä., Bzl. u. dessen Homologen, sind sie l., in W. unl. (A. P. 1 572 176 vom 19/3. 1924, ausg. 9/2. 1926. F. P. 589 731 vom 7/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) SCHOT.

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

**Geoffrey Weyman**, *Prüfung und Bewertung von Kohlen für Verkokungszwecke.* (Vgl. S. 2988.) Art u. Weise der Bewertung der Kohlen auf Grund der in der kleinen Versuchsanlage erzielten Ergebnisse, Ermittlung eines Roh- u. Feinwertes, sowie des Qualitätsfaktors, Einfluß des Feuchtigkeits- u. Aschegehalts sowie der Verkokungsgeschwindigkeit, Beurteilung der Ergebnisse auf Grund der Zusammenstellung. (Gas Journ. 178. 746—47.) WOLFFRAM.

**Robert Fodermayer**, *Über die Verflüssigung der Steinkohle durch Druckhydrierung.* Besprechung der im Schrifttum bekanntgegebenen Laboratoriumsverff. zur Umwandlung der ungesätt., zur Verharzung neigenden KW-stoffe der Crackbznn. in gesätt. durch Anlagerung von H<sub>2</sub> mittels Kontaksubstanzen bezw. zu gleichzeitiger Spaltung der hochmolekularen Verbb., Einfluß von Druck u. Temp. auf die Hydrierungen, Anwendung der entsprechenden Rkk. zur Verflüssigung der Kohle unter Beigabe eines Suspensionsmittels durch BERGIUS, der Arbeitsbedingungen u. Ergebnisse, sowie der Vers. von FISCHER-Mülheim a. Rh. u. BUNTE in dieser Richtung. — Tabelle der bisher erprobten techn. Verff. für Verwertung der Kohle zur Gas- u. Ölgewinnung u. der dabei erzielten Erzeugnisse aus 100 kg: Entgasung von Steinkohle bei Hochtemp. (mit Bzl.-Wäsche, W.- u. Generatorgaszusatz), Gaserzeugung mit Urteergewinnung aus Steinkohle u. Braunkohle in der Drehtrommel u. bei restloser Vergasung, Verf. von BERGIUS allein u. kombiniert nach BUNTE. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. 66. 41—49.) WOLFFRAM.

**N. Gawrilow**, *Über die neuen Errungenschaften in der Technik der Brennstoffdestillation bei tiefen Temperaturen in Deutschland.* (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 332—35.) BIKERMAN.

**G. Stadnikow, N. Gawrilow und W. Rakowski**, *Befreiung der Kresole und sauren Teerfraktionen von darin befindlichen Schwefelverbindungen.* (Vgl. S. 3111.) Man nutzt die höhere Geschwindigkeit der Kondensation von *Thiokresolen* mit Aldehyden, verglichen mit der von Kresolen, aus. 100 g *Rohkresol* wird mit 1 g Formalin (40%ig. wss. *Formaldehyd*lsg.) u. 1 g *Naphthensulfosäuren* (als Kondensationsmittel) 12—15 Stdn. lang im geschlossenen Gefäß erhitzt (120—130°); bei der darauffolgenden Vakuumdest. (auf dem Ölbad nicht über 140—150°) erhält man ca. 85 g Destillat mit 0,02% (Kresol aus dem Steinkohlenteer, 2,25% Schwefelgehalt) bezw. 0,03% (Phenolfraktion des Urteers, 0,34% S) Schwefel. Formaldehyd kann durch Glucose ersetzt werden, die in Form des Kartoffelsirups gebraucht wird. Vorschrift: man vermischt 3 Teile *Kartoffelsirup* u. 1 Teil *Naphthensulfosäuren* mit 4 Teilen *Rohkresol* u. läßt das Gemisch in 100 Teilen 120° h. *Rohkresols* eintropfen; dann wird unter vermindertem Druck abdest. Das Destillat enthält 0,01% (Kresol aus dem Steinkohlenteer) bezw. 0,002% (Phenolfraktion) S. Dagegen gelingt das Entfernen von S aus dem Kresosot oder dem leichten Öl des Braunkohlenteers nicht, weil die Destillate des Braunkohlenteers viel neutrale S-Verbb. enthalten, die nicht nur selbst mit Aldehyden nicht reagieren, sondern auch das Reagieren der Thiokresole erschweren. Aus einem Gemisch gleicher Teile *Rohkresol* u. leichtem Öl wird nach dem Verf. weniger S entfernt als aus dem *Rohkresol* des Gemischs allein. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 315—19. Moskau.) BKM.

**C. B. Tully**, *Gleichzeitige Erzeugung von billigem Gas und Elektrizität.* Beschreibung der Anlage von TULLY u. YEO, bestehend aus einer Vertikalretorte u. einem direkt

darunter befindlichen Wassergasgenerator oder drei solchen, jeder in direkter Verb. mit der Retorte, einem Karburator u. Abhitzekeessel. Die Wärme des im Generator erzeugten Wassergases entgast direkt u. indirekt durch die umgebenden schachbrettartig ausgeführten Heizkammern die Kohle in der Retorte, der Koks gelangt direkt in die Generatoren, das erzeugte Mischgas wird carburiert u. dient einmal durch seine Eigenwärme u. weiter durch Verbrennung eines gewissen Anteils zur Erzeugung von Dampf, mittels dessen dann Elektrizität hergestellt wird. Es handelt sich also um eine Art restloser Vergasung, die nach Ansicht der Erfinder das von LEWES aufgestellte Verkokungsideal verwirklicht. (Gas Journ. 173. 751—52.) WOLFFRAM.

**L. Fokin**, *Kreisprozeß zum Auffangen des Ammoniaks aus den Koksofengasen*. Statt das NH<sub>3</sub> durch immer neues W. zu absorbieren, das dann mit Kalkmilch gekocht werden muß, läßt Vf. eine u. dieselbe M. dest. W. in Skrubbern das NH<sub>3</sub> auffangen, es in einer Destillationskolonne abgeben, wieder in Skrubbern herabrieseln usw. Dadurch wird die Verunreinigung der Skrubber durch Kalk u. Magnesia aus dem verwendeten W. u. die der Destillationskolonne durch Kalk aus der Kalkmilch vermieden, die Entstehung lästiger Abwässer beseitigt, die Einführung von Wärmerekuperatoren ermöglicht u. der Kalk gespart. — Mit dem W. aus den Skrubbern wird durch die Destillationskolonne auch das Gaswasser durchgeleitet; außerdem wird die Lsg. in der Destillationskolonne durch den Heizdampf verd.; das mit NH<sub>3</sub> zugleich abdestillierende W. kann dem dadurch bewirkten Flüssigkeitszuwachs bei weitem nicht Gleichgewicht halten. Die überschüssige Fl., die 0,2—0,5% NH<sub>3</sub> (meist als Sulfat) enthält, wird zur Befeuchtung der Kohle in Koksöfen verwendet, so daß darin befindliches NH<sub>3</sub> nicht verlorengeht; die Vollständigkeit seiner Ausnutzung ist aber nicht untersucht worden u. wird es bei den Kalkulationen nicht berücksichtigt. Das die Skrubber umspülende W. des Kreisprozesses, welches „fixe“ NH<sub>4</sub>-Salze enthält, absorbiert NH<sub>3</sub> jedenfalls nicht schwächer als das frische W. bei dem üblichen Verf. Zum „fixen“ NH<sub>3</sub> gehört allerdings nur das an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebundene, weil NH<sub>4</sub>Cl sich als flüchtig mit Wasserdämpfen erwies. Da das aus der Destillationskolonne abgehende h. W. keine festen Teilchen mitträgt, kann es durch ein Röhrenrekuperator geleitet werden, wo es die aus den Skrubbern kommende Fl. vorerwärmt. — Das Verf. wurde (mit **E. Lider**) in mehreren Kokereien seit Frühjahr 1925 durchgeführt. Die NH<sub>3</sub>-Ausbeute stieg von ca. 0,14% (auf trockene Kohle bezogen) auf 0,21%; der Selbstkostenpreis von NH<sub>3</sub> nahm um ca. 20—30% ab. Die jährliche Produktion der nach dem neuen Verf. arbeitenden Kokereien: ca. 3000 Tonnen NH<sub>3</sub>. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 319—29.) BIKERMAN.

**Gareis**, *Erfahrungen mit der Benzolgewinnung im Vakuumverfahren*. Kennzeichnung des Vakuumverf. zur Gewinnung von Bzl. nach RASCHIG u. der dadurch bedingten wesentlichen Ersparnis an Dampf, W. u. Öl; Vers.-Ergebnisse u. Vergleich mit anderen Anlagen, Aufstellung, Auswaschung des Naphthalins u. Reinigung des Bzl. (Gas- u. Wasserfach 69. 269—72. Elberfeld.) WOLFFRAM.

**F. C. Gaisser** und **H. Bader**, *Über württembergische Ölschiefer*. II. (I. vgl. Chem.-Ztg. 45. 837; C. 1921. IV. 1022.) An Stelle des Aufschluß im Autoklaven ermöglicht die Behandlung mit schmelzendem NaOH eine einfache Best. der organ. Substanz im Ölschiefer mit befriedigendem Ergebnis (Tabelle von 8 Bestst. mit Gesamtanalysen im Original). Nach den Ergebnissen ist Ölschiefer als Sapropelith aufzufassen u. die Bezeichnung „bituminöser Schiefer“ nicht zutreffend. Bei der Schwelung im Fischerischen App. wurde die größte Ausbeute an Teer erzielt, annähernd gleichviel beim raschen Erhitzen in eiserner Retorte, bei langsamem Erhitzen etwas weniger. Vakuumdest. in einer Glasretorte ergab geringste Ausbeute. Die Verschmelzung nach dem Aufschluß gibt wärmetech. bessere Resultate. Vf. teilt die Ergebnisse der Unters. des Schwelwassers mit. Die Gewinnung des NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> würde die Rentabilität der Ölschieferverwertung erhöhen. (Chem.-Ztg. 50. 277—80. Stuttgart.) JUNG.

**Richard v. Dallwitz-Wegner**, *Das Schmierungsproblem vom thermodynamisch-molekularen Standpunkt und die Messung der Schmierergiebigkeit.* (Vgl. Ztschr. f. techn. Physik 6. 221; C. 1925. II. 2038.) Es wird gezeigt, daß auf der Materie relativ große Kohäsionsdrücke  $K_{at}$  lasten, deren Größe für den Aggregatzustand der Materie maßgebend ist. Der Kohäsionsdruck von etwa 35 000—45 000 at ist die Grenze zwischen dem fl. u. festen Aggregatzustand. Die Schmiermetalle haben einen Kohäsionsdruck von einigen 100 000 at, während der Kohäsionsdruck der Schmiermittel 300—400 at beträgt. Durch die molekulare Anziehung wird in der Schmier-schicht aus dem Kohäsionsdruck der Schmiermittel ein Benetzungsdruck  $K_b$  at erzeugt u. im allgemeinen gibt der „Kosinus des Randwinkels“ an, welcher Betrag des Kohäsionsdruckes  $K$  in den molekularen Benetzungsdruck  $K_b$  umgewandelt ist. Der Randwinkel ist der Winkel, den das Schmiermittel ausbildet, wenn es gegen das geschmierte Metall frei ansteht u. es ist  $K_b : K = \cos \Theta$ , wenn  $\Theta$  den Randwinkel bedeutet. Der  $\cos \Theta$  ist also der Wirkungsgrad des Schmiermittels in bezug auf die Schmierwrkg. Denn von dem Benetzungsdruck  $K_b$ , der einige hundert at beträgt, hängt die Schmierergiebigkeit des Schmiermittels u. auch die Schmierreibung ab. Dabei ist aber auch das geschmierte Metall von Einfluß. Es wird eine Maschine angegeben, mit der man diese Verhältnisse prakt. demonstrieren kann. Will man einem Schmiermittel Viscosität „machen“, so muß man die Wirkungssphäre  $\lambda$  seiner Molekeln vergrößern, was nach der Gleichung  $\lambda = 3 \alpha : K$  durch Vergrößerung der Oberflächenspannung  $\alpha$  oder Verkleinerung des Kohäsionsdruckes  $K$  geschehen kann. Die Vergrößerung der Oberflächenspannung wirkt anscheinend ungünstig. Die Teerfettöle besitzen z. B. eine relativ große Oberflächenspannung, sind aber keine sehr guten Schmiermittel (Randwinkel relativ klein). Man muß demnach  $K$  verkleinern, um  $\lambda$  groß zu bekommen. (Kolloid-Ztschr. 38. 193—208. Heidelberg-Neckargemünd.)

LASCH.

**Ad. Rabanus**, *Bemerkungen über neuzeitliche Holzimprägnierung mit wasserlöslichen Salzen.* Einige Verss. mit dem von BASILIUS MALENKOVIC gefundenen Präparat, das anfänglich Bellit, später *Basilit* genannt worden ist, u. aus rund 89% NaF u. rund 11% Dinitrophenolanilin besteht, werden mitgeteilt. NaF dringt bei der Imprägnierung tiefer in das Holz ein als das Anilinderivat, was zusammen mit der Schwerherauswaschbarkeit des letzteren von großer Bedeutung ist, da das Dinitrophenolanilin in dem äußeren Teil des Holzes sitzt. Bei  $\text{CuSO}_4$ - u.  $\text{ZnCl}_2$ -Hölzchen trat schon nach 1-tägigem Wässern ein kräftiges Pilzwachstum ein, bei NaF erst nach 7 u. bei Basilit u. Dinitrophenolanilin war noch nach 16 Tagen kein Wachstum festzustellen. Bei Verwendung von wasserlöslichen Substanzen in eisernen App. besteht die Gefahr, daß Fe korrodiert wird, was bei vorliegendem Präparat nicht der Fall ist, ebenso wird die pilzwidrige Kraft dabei nicht herabgemindert. (Korrosion u. Metallschutz 2. 70—76.)

WILKE.

**E. R. Hayhurst**, *Kohlenoxyd und Automobilauspuffgase.* Die Formen der CO-Vergiftung, die möglichen Nachschädigungen u. die Möglichkeit zu solcher Vergiftung in verschiedenen Industriebetrieben u. im Automobilbetrieb werden erörtert. Anhangsweise wird ausgeführt, daß die Verwendung von Bleiäthyl als Benzolzusatz keine ernstlichen Befürchtungen in bezug auf Pb-Vergiftung bisher gegeben hat. (Amer. Journ. Publ. Health 16. 218—23. Ohio State Univ.)

MEIER.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

**Heyer**, *Das Gesteinstaubverfahren zur Bekämpfung von Kohlenstaubexplosionen und die behördliche Regelung seiner Anwendung.* Nach einer einleitenden Bemerkung über Entstehung u. Bedeutung der Kohlenstaubexplosionen in Bergwerken u. einer kurzen Besprechung der verschiedenen Verff. zur Bekämpfung dieser Explosionen (Stoßtränkungs-, Berieselungs-, Gesteinstaubverf.) geht Vf. auf die Entw. des zuletzt

genannten wichtigsten Verf. u. seine bergpolizeiliche Regelung in Deutschland ein. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 21. 22—23.) KAST.

**G. St. J. Perrott**, *Sprengungen unter Tag in Erzgruben mit Flüssiglufsprenstoffen*. (Vgl. S. 1492.) Entw., Vor- u. Nachteile der Flüssigluf-Sprengstoffe, Einfluß der Stopfdichte u. des Patronendurchmessers auf die Lebensdauer der Patronen aus Lampenruß, der Wartezeit u. des Sauerstoffgehalts auf die Sprengkraft im Vergleich zu 40%ig. Gelatinedynamit, gemessen mit dem ballistischen Pendel. Aufstellung der Bedingungen für Untertagsprengungen zur Vermeidung der CO-B. Vorsichtsmaßregeln für die Zündung u. Besetzung der Schüsse. Beschreibung der Sprengverss. in verschiedenen Minen. Kostenberechnung. (Eng. Mining Journ.-Press 121. 357—65. Pittsburgh Experimental Station, Bureau of Mines.) KAST.

**F. Blechta**, *Über Salpetrigsäureester der Cellulose*. Nach einer Kritik der Angaben von NICOLARDOT u. CHERTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 719; C. 1910. II. 1888) über denselben Gegenstand kommt Vf. auf seine Dissertationsarbeit „Über die Unstabilität der Schießbaumwolle u. ein neues Stabilisierungsverf.“ zu sprechen, worin er den Nachweis führt, daß die unstabilen Verb. in der Nitrocellulose durch Kochen mit 1%ig. Sodalsg. in kurzer Zeit zerstört werden. In Fortsetzung dieser Verss. wandte der Vf. die Methode von MEISSENHEIMER u. HEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3834; C. 1906. I. 84. 499) zur Best. der Nitrite neben Nitraten an, nachdem die von CARRON (Ann. chim. anal. appl. [2] 1. 235; C. 1919. IV. 850) vorgeschlagene Umwandlung der Nitrate in NO u. der Nitrite in N<sub>2</sub> mit Formaldehyd sich nicht als durchführbar erwiesen hatte. Er zersetzte somit die Nitrate in Ggw. von luftfreier KJ-Lsg. mit luftfreier verd. Schwefelsäure u. konnte aus dem entwickelten NO den Nachweis des Vorhandenseins von Salpetrigsäureestern in der Nitrocellulose u. ihrer B. durch den Untersalpetersäuregehalt der Nitriersäure führen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 21. 38—41.) KAST.

**S. H. Kershaw**, *Die Sicherheit in der Herstellung von Salpeter-, Schwefel- und Mischsäuren und von Ammonitrat bei Verwendung in der Sprengstoffabrikation*. Besprechung der Gefahrmöglichkeiten u. Schutzmaßnahmen gegen giftige Dämpfe, Verbrennungen durch Überlaufen, Spritzen u. Lockwerden, Explosionen durch heftige Rkk. u. Überdrucke, Abfallsäuren der Nitroglycerinfabrikation, Korrosionsvorgänge, Instandsetzungen, maschinelle Einrichtungen, Brände durch Säuren u. Natronsalpeter u. im besonderen der bei der Fabrikation von Ammonsalpeter auftretenden Gefahren. (Ind. and Engin. Chem. 18. 4—9. Hercules Powder Co.) KAST.

**Arthur B. Ray**, *Die Herstellung von gefärbten Rauchsignalen*. Beschreibung der in den Jahren 1917—1918 ausgeführten Verss. mit Rauchsignalen. Am besten erwies sich für gefärbten Rauch das Verf. der Verflüchtigung organ. Farbstoffe mit Hilfe einer Mischung von Kaliumchlorat u. Milchzucker, für schwarzen Rauch ein langsam abbrennendes Gemisch aus Hexachloräthan, Magnesium u. Anthracen. Als Träger der Signale wurden verwendet gewöhnliche u. Fallschirmraketen, Gewehrgranaten, Signalpistolen, Fliegerhandgranaten, Rauchtöpfe. Auch Zerstäuben fein gepulverter anorgan. Farbstoffe wie Englischrot u. Ultramarin erwies sich unter gewissen Bedingungen als brauchbar. Ein gutes gelbes, aber sich leicht verflüchtigendes Signal erhielt man bei Verwendung von Arsensulfid. Jod u. Jodverb. waren nicht befriedigend. Beschreibung der Konstruktion einiger Signale. (Ind. and Engin. Chem. 18. 10—17. Washington, Brandsektion der chem. Untersuchungsabteilung des Bureau of Mines an der amerikan. Universitätsversuchsstation.) KAST.

**J. Tagliabue**, Buenos Aires, *Sprengstoff*, welcher aus NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> oder einer Mischung dieser Nitrate, einem Schwefelmetall u. Kohle zusammengesetzt ist. (E. P. 236 413 vom 4/9. 1924, ausg. 30/7. 1925.) OELKER.

**Edmund von Herz**, Charlottenburg, *Herstellung von Zündsätzen*. (D. R. P. 424 380 Kl. 78e vom 24/10. 1924, ausg. 27/1. 1926. — C. 1926. I. 2766.) OELKER.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**J. Zender**, *Über die Einwirkung der Peroxydase auf die Gerbstoffe*. Tannin, Catechu, Gambir, Pistaze, Eichenrinde, Musacatechin u. Mate werden 1.  $H_2O_2$ , 2.  $H_2O_2 +$  Peroxydase, 3. Peroxydase allein, 4.  $H_2O_2 +$  Alkali + Peroxydase, 5. Alkali + Peroxydase u. 6. Alkali allein ausgesetzt. Am stärksten wirkt 4. bei  $pH = 6,4-7,0$ . Die Rk. macht sich als Fällung oder Färbung in einer für die einzelnen Gerbstoffe charakterist. Weise bemerkbar. Peroxydase allein verändert nur Mate. Die Intensität der Rk. ist vom Verhältnis Peroxydase:  $H_2O_2$  abhängig. Optimum liegt bei 1 Teil Peroxydase (1%) : 1,4 Teil  $H_2O_2$  (0,5%). Bei dem Braun- bzw. Schwarzwerden der Pflanzen, Rinden, Schalen, Blätter spielt die Einw. der Peroxydase eine große Rolle. (Compt. rend. des seances de la soc. de physique et d'hist. nat. de Genève 42. 56; Ber. ges. Physiol. 33. 661. Genf, Institut. de bot. univ. Ref. GERNGROSS.) OPPENHEIMER.

**Aug. C. Orthmann**, *Maschine zur Bereitung von Lederproben für Analysenzwecke*. Eine von C. P. BOSSERT, bei den Lederwerken PFISTER u. VOGEL, Milwaukee konstruierte Maschine wird an Hand von Zeichnungen u. photograph. Abb. beschrieben. Das Zerkleinern von vegetabil. u. Cr-Leder wird von der Maschine einwandfrei besorgt. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 579—83. 1925.) MEZEY.

**Ludwig Jablonski**, *Mechanische Lederuntersuchungen*. Zur Ermittlung der Durchlässigkeit von Leder für Feuchtigkeit, läßt Vf. W. unter bestimmtem Druck auf einer bekannten Fläche des zu untersuchenden Leders ruhen (Abb.) u. beobachtet die Zeit bis zum ersten Durchdringen von W. (durch elektr. Kontakt-schluß) sowie die in einer bestimmten Zeit hindurchfließende Wassermenge. Die Durchlässigkeit von Leder für Luft wird auf ähnliche Weise ermittelt (Abb.). Aus dem Verh. eines einseitig gehaltenen Lederstückes (Abb.) ermittelt Vf. den Elastizitätsmodul. Die Senkung eines solchen Freitragers ist direkt proportional dem Gewicht u. der Länge u. umgekehrt proportional dem Querschnitt u. dem Elastizitätsmodul. Gute Übereinstimmung so erhaltener Werte ergab sich mit solchen aus Dehnungswerten bei nicht übermäßiger Belastung. (Collegium 1925. 616—20.) LOE.

**Ludwig Jablonski**, *Histologische Lederuntersuchungen*. Um im lohgaren Leder die Gewebeteile durch Färbungen differenzieren zu können, zers. Vf. die Gerbstoffe durch Behandlung mit 5—7% Lsg. von Hydrosulfit oder 10—15% alkoh.  $H_2O_2$ -Lsg. u. findet, daß die Beize die elast. Fasern nicht zerstört, bei Cr-Leder als auch bei alaugarem Handschuhleder lassen sie sich in voller Klarheit u. scheinbar auch in ungeminderter Fülle beobachten. Bei lohgaren Ledern, die bis zu 3 Wochen mit einem mit  $Na_2S$  angescharften Äscher behandelt worden waren, war keine nachteilige Wrkg. zu beobachten. (Collegium 1925. 620—23.) LOEWE.

**A. Colin-Russ**, *Beitrag zur Ermittlung des Fettgehaltes und des Wasserlöslichen im Leder*. Vf. findet, daß sich zwischen fetthaltigem Leder u. einem Lösungsm. für Fett ein Gleichgewicht einstellt, bei welchem das Verhältnis der Konz. des vom Leder zurückgehaltenen Fettes zu der des Fettes im Fettlösungsm. konstant ist. Diese Tatsache gibt ein Mittel an die Hand, um Fett in Leder zu ermitteln, ohne dieses vollkommen zu entfetten. Eine bekannte Menge Leder wird nacheinander mit dem gleichen Vol. eines Fettlösungsm. bei Zimmertemp. unter gelegentlichem Umschütteln 24 Stdn. stehen gelassen. Im Lösungsm. wird die extrahierte Fettmenge durch Abdestillieren u. Trocknen des Rückstandes bei 100° bis zu Gewichtskonstanz ermittelt. Die gesamte im Leder vorhandene Fettmenge  $F$  ist dann, wenn  $E_1$  die zuerst u.  $E_2$  die darauf extrahierte Fettmenge bedeutet:  $E_1^2/(E_1 - E_2)$ . Ohne Einfluß auf das Ergebnis ist die Form, in der das Leder extrahiert wird, beeinflußt wird von dieser nur die Konstante, die das Gleichgewicht bestimmt. — Versucht man das Wasserlösliche auf die gleiche

Weise zu ermitteln, so ergeben sich insofern Schwierigkeiten, als durch Hydrolyse ebenfalls Stoffe im W. gel. werden. Vf. ändert die offizielle Methode dahin ab, daß er die das Leder durchlaufende Fl. fortlaufend untersucht. Er erhält so eine Kurve für die Abhängigkeit der ausgelaugten Mengen von der Zeit. Diese Kurve besteht, falls man die Logarithmen der Variablen als Koordinaten wählt, aus zwei Geraden. der Schnittpunkt beider ergibt den Wert für den wasserl. Anteil. Bei der Ausführung der offiziellen Methode werden zu hohe Werte erhalten, da auch hydrolyt. abgespaltene Stoffe als Wasserl. mit bestimmt werden. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 455—78. 1925. London, City Road 50.) LOEWE.

**R. Faraday Innes**, Bericht der Internat. Kommission für Analyse von Chromleder und Chrombrühen. In Anlehnung an die provisor. offiziellen Analysenmethoden (Barcelona 1923) werden kleine Abänderungen vorgeschlagen. Die allgemein angenommene Schorlemmersche Ausdrucksweise der Basizität hat auch bereits in England Eingang gefunden. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 508—09. 1925.) MEZEY.

**de la Bruère**, Die pH-Messung von Gerbextrakten. II. (Le Cuir Technique 17. 351—53. 1925. — C. 1926. I. 554.) GERNGROSS.

**John Arthur Wilson**, Vergleich der Prallwiderstände von Leder- und Gummiabsätzen. Zwecks Widerlegung der allgemeinen Ansicht, wonach der Prallwiderstand von Gummiabsätzen größer sei, als der von gewöhnlichen Lederabsätzen, werden diese Stoffe einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Der zu untersuchende Absatz wird auf einem Holzblock befestigt; ein kurzer Metallstab fällt durch ein Glasrohr, von einer bestimmten Höhe auf den Absatz u. wird von diesem in dem Glasrohr wieder nach oben zurückgeworfen. Die Höhe des Zurückspringens ist ein Maß für den Prallwiderstand. Für handelsübliche Sohllederabsätze fand Vf. 37—39% Rücksprung der Fallhöhe, für Gummiabsätze 20—37%, für Chromlederabsätze 17 bzw. 19%. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 576—79. 1925.) MEZEY.

**Egon Meier**, Friedberg, Hessen, Entgerbung und Entchromung von mit Zusatz von Formaldehyd gegerbten Chromlederabfällen und zur Vorbereitung derselben für die Gelatine- und Leimbereitung. (D. R. P. 425 131 Kl. 22i vom 13/1. 1923, ausg. 11/2. 1926. — C. 1926. I. 1915.) RÖHMER.

**Baptiste Brun** und **Robert Guillard**, Frankreich, Kalken von lohgerem Leder. Das Leder wird zum Entgerben in Körben oder dergl. in Kalkwasser eingebracht. (F. P. 601 274 vom 23/7. 1925, ausg. 26/2. 1926.) RÖHMER.

**Willy Moog**, Deutschland, Gefärbte Zeichnungen auf Leder. Eine Schablone o. dgl. wird gegen das Leder gepreßt, dann der fl. Farbstoff auf die freien Stellen aufgebracht, hierauf der Farbstoffüberschuß weggenommen, das Leder gewaschen u. dann erst die Schablone abgehoben. (F. P. 597 572 vom 4/5. 1925, ausg. 24/11. 1925. D. Prior. 26/6. 1924.) KAUSCH.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: Arthur Voß), Höchst a. M., Herstellung von in Wasser leicht löslichen, sulfonierten Kondensationsprodukten aus Aldehyden und aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten, dad. gek., daß man aromat. KW-stoffe, deren Derivv. oder Substitutionsprodd. mit Sulfosäuren von aromat. Aldehyden kondensiert. — Die Kondensation erfolgt in Ggw. von konz. Säuren als Katalysatoren. Beispiele sind angegeben für die Herst. von Kondensationsprodd. aus: Phenol u. Benzaldehyd-m-sulfosäure, — techn. Kresol u. Benzaldehyd-2,4-disulfosäure (durch Oxydation von 1-Methylbenzol-2,4-disulfosäure mit MnO<sub>2</sub> erhalten), — p,p'-Dioxydiphenyläthan (aus Phenol u. Paraldehyd erhalten) u. Benzaldehyd-o-sulfosäure, — Naphthalin u. Benzaldehyd-o-sulfosäure, sowie Phenanthren u. Benzaldehyd-m-sulfosäure. Die harzartigen, in W. ll. Prodd. finden zum Gerben tier. Häute Verwendung. Sie liefern schwach gefärbtes Leder von guter Reißfestigkeit, gutem



Narben u. genügender Kochechtheit. (D. R. P. 423 033 Kl. 12q vom 4/6. 1922, ausg. 18/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

**Albert Brylinski**, *Unlöslichmachen von Gelatine durch Formaldehyd bei mäßiger Temperatur in Gegenwart von Sulforicinat*. Ein neutrales, bei gewöhnlicher Temp. unl. machendes Mittel wurde im Sulforicinat gefunden. Geht man mit einem Stück in eine Gelatinelsg., dann in eine mit Formaldehyd versetzte Ammoniumsulfuricinat-lsg., so erhält man durch einfaches Trocknen in der Hänge eine in W. unl. Appretur. Auch Behandeln mit Sulforicinat u. Formaldehyd u. danach Gelatinelsg. gibt beim Trocknen eine unl. glänzenden Appretur. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 91. 611 bis 612. 1925.) SÜVERN.

**M. Gottlöber**, *Ein Beitrag zur Analyse des Harzleims*. Statt des bisher zur Best. des „Gesamtharzes“ üblichen Ausätherns des mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeflockten Harzes wird eine Trennung vom Harznd. u. Fl. mittels getrockneten u. gewogenen Filters vorgeschlagen. Dabei werden prakt. auch die anderen leimenden Kolloide mit erfaßt. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papierchemiker u. -Ingenieure 125.) SÜ.

**Aktiengesellschaft für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel**, Berlin, **Daniel Sakom**, Wiesbaden, und **Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Verfahren, durch Einlaufenlassen von Leimlösung in ein Kühlbad erzeugte Leimperlen von anhaftender Kühlflüssigkeit zu reinigen*, dad. gek., daß man die Leimperlen unmittelbar nach dem Kühlvorgang in eine mit der Kühlfl. nicht mischbare Fl. bringt. — 2. bei Verwendung einer Kühlfl., die leichter ist als die Reinigungsfl., dad. gek., daß die beiden Fl. unmittelbar übereinander geschichtet werden. (D. R. P. 408 192 Kl. 22i vom 3/10. 1922, ausg. 16/11. 1925.) RÖHMER.

**Aktiengesellschaft für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel**, Berlin, **Daniel Sakom**, Wiesbaden, und **Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Verfahren, durch Einlaufenlassen von Leimlösung in ein Kühlbad erzeugte Leimperlen von anhaftender Kühlflüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, zu befreien*, dad. gek., daß zwischen das eigentliche Kühlbad (z. B. Tetrachloräthan) u. das Reinigungsbad (z. B. W.) ein Zwischenbad mit einer Kühlfl. (z. B. Bzl.) geschaltet wird, die leichter ist als die Reinigungsfl. — 2. dad. gek., daß der Reinigungsfl. (z. B. W.) in ihr l. Stoffe (z. B. Salze) in solcher Menge zugesetzt werden, daß sie schwerer wird als die verwendete Kühlfl. (D. R. P. 422 778 Kl. 22i vom 15/10. 1922, ausg. 11/12. 1925. Zus. zu D. R. P. 408 192; vorst. Ref.) RÖHMER.

**Casein Manufacturing Company**, New York, übert. von: **Andrew A. Dunham**, Bainbridge, V. St. A., *Wasserfester Caseinleim*. Dem Casein werden 5—20% Holzmehl zugesetzt. (A. P. 1 571 662 vom 28/4. 1924, ausg. 2/2. 1926.) RÖHMER.

**Ellenberger & Schrecker**, Frankfurt a. M. und **Oskar Huppert**, Passau, *Darstellung von Leim aus Chromleder*, dad. gek., daß Chromleder bzw. Chromlederspäne oder Chromlederpulver zunächst mit Säuren von einer Normalität 0,02—0,1 gekocht wird, worauf das erhaltene zerkleinerte Gut gerade mit so viel CaO versetzt wird, als notwendig ist, um Cr als unl. Cr-Verb. niederzuschlagen bzw. die noch vorhandene Säure zu neutralisieren u. einen Alkalitätsgrad der erhaltenen Leimbrühe von 0,05 bzw. 0,01 zu erreichen, worauf entweder sofort oder nach längerem Stehen mit W. zu Leim verkocht u. die Leimbrühe von den unl. Cr- u. Ca-Verbb. getrennt wird. (D. R. P. 426 471 Kl. 22i vom 5/5. 1923, ausg. 10/3. 1926.) RÖHMER.

**Arthur Alfred Bergin**, Westminster, *Herstellung von Gelatine und Leim aus Chromlederabfällen*. (E. P. 226 722 vom 15/4. 1924, ausg. 22/1. 1925. — C. 1925. II. 2119 [F. P. 590 950].) OELKER.

**Kristian Holter** und **Sverre Thune**, Norwegen, *Extraktion von Öl, wäßriger Gelatine und fester Stoffe aus rohen tierischen oder pflanzlichen Stoffen*. Die Stoffe werden in Ggw. von Wasserdampf oder h. W. in einem App., in dem sie gegen eine sich drehende Walze gepreßt werden, zerkleinert. (F. P. 596 645 vom 15/4. 1925, ausg. 28/10. 1925. N. Priorr. 16/4 und 13/9. 1924.) KAUSCH.

**Adolf Leszynski**, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Klebstoffen* aus Stärke oder stärkehaltigen Rohstoffen, dad. gek., daß man die Rohstoffe bei niedriger Temp. (etwa 45°) mit CaCl<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub> oder einem Gemisch dieser Stoffe oder deren Lsgg. aufschließt u. nach dem Aufschließen das CaCl<sub>2</sub> bzw. MgCl<sub>2</sub> durch chem. Umsetzung in unl. Verb. überführt u. die M. auf h. Zylindern o. dgl. in an sich bekannter Weise trocknet. — Der Klebstoff ist in k. W. restlos l. u. ergibt einen fast für alle Zwecke brauchbaren Pflanzenleim. (D. R. P. 424 391 Kl. 89k vom 18/4. 1923, ausg. 22/1. 1926.) OELKER.

**Walter Leonhardt**, Berlin-Friedenau, *Darstellung von weißem Pflanzenleim*. (D. R. P. 412 125 Kl. 89 k vom 17/1. 1922, ausg. 11/3. 1926. — C. 1926. I. 2422.) OEL.

**Katsunaga Tamanaha**, Tokyo, Japan, *Imprägnierungs- oder Klebmittel*, Gelpulverte Knollen von Pflanzen der Gattung der *Araceen*, wie *Amorphophallus konjac*, der als Hauptbestandteil *Mannan* enthält (vermutlich handelt es sich also um *Tubera Salep!* der Referent) werden innig mit einer Säure, wie Borsäure, Salicylsäure, gasförmiger HCl, SO<sub>2</sub> oder einem sauer reagierenden Salze, wie NaHSO<sub>3</sub>, gemischt. Bei der Anwendung gasförmiger Säure leitet man die Säure in einen das Pulver enthaltenden geschlossenen Raum. Man erhält ein völlig geruchloses Prod., dessen Klebfähigkeit beim Vermischen mit W. nicht verloren geht. Es findet in dieser Form als *Schlichte* in der *Textilindustrie*, zum *Leimen von Papier* sowie als *Kitt* Verwendung. (A. P. 1 574 638 vom 12/10. 1923, ausg. 23/2. 1926.) RÖHMER.

**O. Johnson**, San Francisco, *Behandlung von Sojabohnen*. Man extrahiert die gemahlene Bohnen oder das Preßkuchenmehl derselben mittels einer wss. Alkalilsg., befreit den Extrakt von den festen Bestandteilen u. dem Öl, u. scheidet aus dem Saft durch Zusatz von Säuren o. dgl. die Eiweißstoffe ab, die man wäscht, bleicht u. trocknet. Das Prod. kann als *Kleb- u. Bindemittel* verwendet werden. (E. P. 241 249 vom 10/6. 1924, ausg. 12/11. 1925.) OELKER.

**Mark W. Nelson**, Lincoln, und **Walter F. Nelson**, College View, Nebraska, *Fensterkitt*. Man vermischt Gips u. Bleiglätte mit Firnis. (A. P. 1 570 169 vom 9/1. 1925, ausg. 19/1. 1926.) FRANZ.

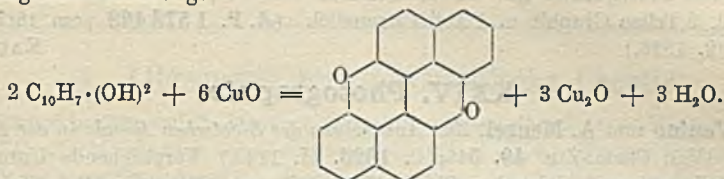
**Madeleine Ross**, Montreal, Quebec, Canada, *Verhinderungsmittel für das Ansammeln von Feuchtigkeit in Tropfenform auf Glas u. dgl.* Man behandelt *Gelatine* mit konz. HNO<sub>3</sub> u. Chromsäuren. (A. P. 1 576 363 vom 22/12. 1924, ausg. 9/3. 1926.) KAUSCH.

### XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

**Heinz vom Berge**, *Treibriemenschutz durch Riemenfette*. Treibriemenschmiermittel sollen die Lebensdauer der Riemen auch unter ungünstigen Umständen (z. B. in feuchten h. Räumen) verlängern, das Leder weich erhalten u. das Gleiten der Riemen an den Scheiben verhindern. Vf. bespricht Mischungen verschiedener Stoffe, die sich nach diesen Richtungen hin bewährt haben. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 54. 34—36.) RÜHLE.

**Stan. Ljubowski**, *Glycerinleim-Massen*. Die für die Herstellung erstklassiger Buchdruckwalzen- sowie Hektographiermassen, die vorwiegend aus Gelatine u. Glycerin bestehen, wichtigen Anforderungen u. Arbeitsbedingungen sind erläutert. Aufbereitung gebrauchter MM. Eine Reihe von Rezepten für verschiedene Verwendungszwecke. (Seifensieder-Ztg. 53. 215—16. 231.) HELLER.

**Jinkichi Inouye**, Japan, *Herstellung einer schwarzen, säure- und wasserbeständigen Tinte*. Tetra- oder Hexanitrosubstitutionsprodd. des Dinaphthylendioxyds werden, gegebenenfalls nach vorheriger Sulfonierung, in wss. NH<sub>3</sub> gel. — Das *Dinaphthylendioxyd* entsteht durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol mit CuO oder MnO<sub>2</sub> unter Druck im Sinne folgender Gleichung:



Erhitzt man das *Dinaphthylendioxyd* 2—5 Stdn. mit konz. HNO<sub>3</sub>, D. 1,38, auf 100°, so geht es in das *Tetranitroderiv.*, rote Krystalle, über. Die mit W. gewaschenen u. getrockneten Krystalle werden in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel. u. die Lsg. 3—4 Stdn. auf 170—180° erhitzt, wobei die Farbe der Lsg. in Dunkelviolett umschlägt. Beim Eingießen der k. Lsg. in W. scheidet sich die *Sulfosäure* als schwarzes Nd. ab, der nach dem Auswaschen mit W. in verd. wss. NH<sub>3</sub> gel. eine kolloidale, schwarzpurpurfarbige *Tinte* liefert. — Beim Erhitzen des *Dinaphthylendioxyds* mit konz. HNO<sub>3</sub>, D. 1,38, während 50 Stdn. auf 110° erhält man ein *Hexanitroderiv.*, orangefarbene rhomb. Plättchen, u. aus diesem durch Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D. 1,8, auf 220—230° während 2—3 Stdn. die entsprechende *Sulfosäure*, schwarzes, in W. unl. Pulver, die, in wss. NH<sub>3</sub> gel., ebenfalls eine schwarzpurpurfarbige *Tinte* gibt. — Auch aus dem *Hexanitroderiv.* selbst kann man beim Erhitzen mit NH<sub>3</sub>, D. 0,956, eine dunkelpurpurfarbige Fl. erhalten, die nach dem Abdestillieren des überschüssigen NH<sub>3</sub> u. Ansäuern ein in W. zu einer schwarzen, kolloidalen *Tinte* l. schwarzes Pulver liefert. Die völlig neutrale Lsg. greift die Federn nicht an, setzt keinen Nd. ab u. liefert beim Schreiben u. nach dem Trocknen gegen W. u. Säuren beständige Schriftzüge. (F. P. 600 390 vom 7/7. 1925, ausg. 5/2. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Wilhelm Scheffer**, Berlin-Wilmersdorf, und **Paul Knoche**, Charlottenburg, *Herstellung von Hektographenmasse mit Agar-Agar* als wesentlichem Bestandteil, dad. gek., daß Agar-Agar mit W. unter Druck auf Temp. über 100° erhitzt wird u. dann hygroskop. Stoffe hinzugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß hygroskop. Stoffe, die ohne schädigenden Einfluß auf das Kolloid sind, schon vor dem Erhitzen zugefügt werden. (D. R. P. 425 667 Kl. 151 vom 8/4. 1924, ausg. 24/2. 1926.)

RÖHMER.

**Kaumatograph Co.**, New York, übert. von: **Winthrop Stanley Lawrence**, Brooklyn, N. Y., *Kopiertinte*, bestehend aus einer schmelzbaren Grundsubstanz (Lanolin), einem Emulgiermittel (Türkischrotöl) u. einem Farbstoff. (A. P. 1 573 976 vom 29/9. 1924, ausg. 23/2. 1926.)

KAUSCH.

**Herbert W. Becker**, Milwaukee, Wisconsin, *Entfernungsmittel für Tinte*, bestehend aus 21 Teilen HCOOH, 3 Teilen Glycerin, 1 Teil Schwefelsäureester, 1/10 Teil Lorbeeröl u. 1/20 Teil Köln. W. (A. P. 1 571 313 vom 13/5. 1925, ausg. 2/2. 1926.)

KAU.

**Albert Schwenke**, Deutschland, *Reinigungs-, Konservierungs- und Desinfektionsmittel* für Fußböden durch Mischen (Kochen) von W. mit Bienenwachs, Natrolith, Tetralin, Bzn., CCl<sub>4</sub>, Leinöl, Oxalsäure, Benzaldehyd u. Formaldehyd. (F. P. 602 329 vom 21/8. 1925, ausg. 17/3. 1926. D. Prior. 10/7. 1925.)

KAUSCH.

**M. M. H. Cudworth**, Bradford, *Poliermittel* für Elfenbein, Papiermaché, Silber usw., bestehend aus NaCl, Borax, Leinöl, Glycerin, Paraffinöl, denaturiertem Spiritus u. Terpentin. (E. P. 246 380 vom 3/7. 1925, ausg. 18/2. 1926.)

KAUSCH.

**Johanne Johansen**, Newport, Rhode Island, *Politur*. Die Politur besteht aus einem Gemisch von Leinöl, Campherspirit, Weissessig, Terpentin u. raffiniertem Petroleum. (A. P. 1 572 021 vom 2/8. 1924, ausg. 9/2. 1926.)

RÖHMER.

**Charles J. Wagner**, Fort Lupton, Colorado, *Reinigungsmittel* für Kleider, bestehend aus  $\frac{3}{5}$  Teil  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\frac{1}{5}$  Teil S,  $\frac{1}{10}$  Teil Terpentin u.  $\frac{1}{10}$  Teil Waschblau. (A. P. 1 578 487 vom 8/3. 1922, ausg. 30/3. 1926.) KAUSCH.

**Frank Edwin Wieser** und **Roy R. Palmer**, San Luis Obispo, California., *Behandeln von Bremsfuttern* mit einem Gemisch von 96 Teilen Terpentin, 16 Teilen Ricinusöl, 8 Teilen Graphit u. 1 Teil Citronellöl. (A. P. 1 573 468 vom 16/7. 1924, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

## XXIV. Photographie.

**L. Vanino** und **A. Menzel**, *Zur Anwendung der Sidotschen Blende in der Lumino-graphie*. (Vgl. Chem.-Ztg. 49. 545; C. 1925. II. 1120.) Vergleichende Unters. ergaben, daß auch mit *Sidotscher Blende* (Firma GAMBA, DIEHL u. Co., Heidelberg, Hauptstr. 107; radioaktive Blenden Radium-Chemie A.-G., Frankfurt a. M.) gute Resultate erzielt werden. Das Maximum der Einw. ist in kürzerer Zeit erreicht. Bei Wrkg. auf größere Entfernungen wirkt die *Balmainsche M.* stärker infolge des langsameren Abklingens. Das beste Negativ ergab die grünleuchtende Tafel von ROTH-SCHILD. (Chem.-Ztg. 50. 225—26.) JUNG.

**A. Reychler**, *Photochemische Studien. VI. Mechanische Wirkungen auf die photographische Platte*. (V. vgl. S. 1628.) Vf. untersucht mkr. nach dem Fixieren noch feuchte Platten u. bestätigt so den Befund von WULFF (Ztschr. f. wiss. Photographie, Physik u. Photochemie 23. 145; C. 1925. II. 380), daß nur Druck verbunden mit Reibung schwärzend wirkt, Druck allein desensibilisierend. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 293—95. 1925.) LESZYNSKI.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin, übert. von: **Gustav Friedrich Wilmanns**, Wolfen, Kr. Bitterfeld, *Klischee für photomechanischen Druck*, bestehend aus einer Schicht (Film), auf deren Vorderseite die Druckplatte u. auf der anderen Seite eine kolloidale Schicht mit geeigneter Oberfläche für die Retouche vorgesehen ist. (Can. P. 251 942 vom 17/3. 1925, ausg. 21/7. 1925.) KAUSCH.

**Hermann Zimmermann**, Heidelberg, *Photographische Platten*, 1. dad. gek., daß am Rande eine Fahne aus Papier o. dgl. für Notizen angebracht ist. — 2. dad. gek., daß die Fahne aus einem schmalen Stoffstreifen u. einem breiteren Teil zur Aufnahme der Notizen besteht. (D. R. P. 426 660 Kl. 57b vom 9/1. 1925, ausg. 13/3. 1926.) KAUSCH.

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, N. Y., übert. von: **Samuel E. Sheppard**, Rochester, *Lichtempfindliches photographisches Material*, bestehend aus einer Sterol enthaltenden Fraktion eines biochem. Extrakts (Nebenprodd. der Haut-, Knochenbehandlung, Gelatineherst., ferner der Cerealienbehandlung usw.) in einem organ. Lösungsm. Die erhaltenen Prodd. erhöhen die gewöhnliche Lichtempfindlichkeit der Gelatine-Silberhalogenidemulsionen. (A. P. 1 574 943 vom 6/6. 1924, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

**Wadsworth Watch Case Co.**, Dayton, Kentucky, übert. von: **A. Murray C. Beebe** und **Alexander Murray**, Cincinnati, Ohio, *Mittel zur Herstellung photographischer Papiere*, bestehend aus einem hydrophoben Schutzkolloid (Asphalt) u. einer darin dispergierten halogenabspaltenden Verb. (Jodoform) u. gegebenenfalls einer organ. Metallverb. (Bleitriäthyljodid). (A. P. 1 575 143 vom 18/11. 1922, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

**Westland-Film G. m. b. H.**, Charlottenburg, *Sensibilisieren von Kinofilmen für Positivkopien mit Chromalösungen*. (D. R. P. 427 082 Kl. 57b vom 6/1. 1924, ausg. 23/3. 1926. — C. 1925. II. 1244.) KAUSCH.