

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 3.

21. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Speter, *Die erste Knallgasexplosion durch elektrischen Funken*. Vf. gibt einen Bericht über die Knallgasexplosion, die der holländische Physiker VAN MARUM im Jahre 1776 unbeabsichtigt durch Reibungselektrizität hervorrief. Im Anschluß daran erwähnt er VOLTAs Verss., *Sumpfgas* durch den elektr. Funken zu entzünden. (Chem. Weekblad 23. 196—97. Wehlen, Sächs. Schweiz.) RAECKE.

Edmund O. v. Lippmann, *R. Grassmann als Verkünder „neuerer“ physiko-chemischer Ideen*. Es wird auf das Werk von R. GRASSMANN: „Das Weltleben oder die Metaphysik“ (1881, Stettin) aufmerksam gemacht. R. GRASSMANN lehrt u. entwickelt zahlreiche Anschauungen, die zumeist als der neuesten Wissenschaft angehörig gelten. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 275—76.) ULMANN.

A. Uspenski, *Fünfzig Jahre der Stereochemie*. Eine Festrede. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 27—35. 1925.) BIKERMAN.

W. Kurbatow, *D. J. Mendelejew*. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 11—25. 1925.) BIKERMAN.

S. Glinka, *Persönliche Erinnerungen an Mendelejew*. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 25—27. 1925.) BIKERMAN.

P. Rischbieth, *Über die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff und Methan in Gemischen mit atmosphärischer Luft*. Vf. benutzt die von ihm konstruierte Glühdrahtpipette (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 34. 210; C. 1922. I. 77) zur Demonstration der Tatsache, daß H₂ mit überschüssiger Luft vermischt, bereits verbrennt, wenn der Pt-Draht zwar h., aber noch nicht glühend ist, während CH₄ unter den gleichen Umständen erst verbrennt, wenn der Draht hellrot glüht, u. daß man aus einem Gemisch von H₂ u. CH₄ mit nicht mehr als 50% des letzteren zuerst den H₂ u. dann das CH₄ verbrennen kann, wenn man den Pt-Draht zunächst bis zur dunklen u. dann bis zur hellen Rotglut erhitzt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 39. 121—22. Hamburg.) BTG.

Arthur A. Blanchard, *Die Valenz von Stickstoff und Wasserstoff*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 872; C. 1926. I. 3455.) Im allgemeinen läßt sich die Valenz eines Elementes nur durch bestimmte Postulate über die Elektronenanordnung im Atom genau definieren. Die mittleren oder stat. Lagen der Elektronen werden dabei vom Coulombschen Gesetz beherrscht. Stickstoff kann nur 8 u. Wasserstoff nur 2 Elektronen auf seiner Valenzschale haben, während Phosphor mehr als 8 haben kann. Definiert man als nichtpolare Valenz die Anzahl von Elektronenpaaren, die ein Atom mit anderen Atomen gemeinsam haben kann, so ist die maximale nichtpolare Valenz von Stickstoff 4. Die polare Valenz von Stickstoff ist +5, wenn sie als Nettoladung des Kerns definiert wird, oder —3, wenn sie als Ladung des Stickstoffatoms definiert wird u. die acht äußeren Elektronen als Teil des Atoms angesehen werden. — Die Wasserstoffbindung besteht nach Vf. aus dem Wasserstoffkern u. einem Paar von Elektronen im 1. Niveau, von denen jedes Elektron zu je einem der Atome gehört, die durch die Wasserstoffbindung gebunden werden, was z. B. durch die Formel (CH₃)₃N: $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \vdots \text{H} \vdots \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ ausgedrückt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1195—98. Cambridge [Mass.], Inst. of Technology.) JOSEPHY.

D. Alexejew, *Die aktiven Moleküle in der chemischen Statik.* (Vgl. Iswestja d. Schelaputin-Inst. 4. 1 u. Ztschr. f. physik. Ch. 118. 119; C. 1925. II. 1588. 1926. I. 1094.) Die Wahrscheinlichkeit der Umsetzung von Moll. ist proportional ihrer Konz., ihrer Geschwindigkeit u. dem Bruchteil der vorhandenen Moll., der nach der Maxwell'schen Verteilung eine überkrit. Geschwindigkeit besitzt. Der Proportionalitätsfaktor (ϵ) ist eine temperaturunabhängige u. für alle Molekülarten gleiche Größe. Dann folgt

für die Gleichgewichtskonstante $K = \epsilon^{-\sum n} \cdot \frac{[u_1 \cdot e^{-3 u_1^2 v_1^2}]^{n_1} \dots}{[u'_1 \cdot e^{-3 u_1'^2 v_1'^2}]^{n'_1} \dots}$, worin $n_1 \dots$ die

Zahl der (laut der Reaktionsgleichung) verschwindenden Moll. der Sorte $1 \dots$, n'_1 die Zahl der entstehenden Moll. von der Sorte $1'$, $\sum n = n_1 \dots + n'_1 + \dots$, u_1 die krit. Geschwindigkeit u. v_1^2 das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Moll. 1. Aus dem Vergleich mit der thermodynam. Isochorengleichung ergibt sich, daß $\frac{1}{2}(\sum n'_1 m'_1 u_1'^2 - \sum n_1 m_1 u_1^2) = Q$ (I), der Wärmetönung der Rk. Also ist:

$$\ln k = -\sum n \ln \epsilon + \sum (n \ln u) + Q/4,57 T.$$

Die krit. Geschwindigkeiten u berechnet Vf. aus den Temperaturkoeffizienten der Dissoziation von H_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 u. S_2 zu $1,84 \cdot 10^6$, $2,64 \cdot 10^5$, $1,55 \cdot 10^5$, $1,045 \cdot 10^5$ bzw. $3,535 \cdot 10^5$ cm/sec. Mit Hilfe der experimentell bestimmten K u. Q u. der soeben berechneten $\ln u$ läßt sich $\ln \epsilon$ zu $-9,4242$ ermitteln. Sind die u aller außer einem Reaktionsteilnehmer bekannt, so findet sich seine u nach der obigen Gleichung I. Reagiert das Mol., als ganzes (z. B. CO bei der Phosgenbildung), so ist die krit. u gleich der halben mittleren Geschwindigkeit der Moll. beim F. der Substanz (empir. Regel!). — Da den Nernstschen chem. Konstanten in Vfs. Formel der Ausdruck $-\ln \epsilon + \ln u$, in DUSHMANS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 397; C. 1921. III. 577) Formel der Ausdruck $\text{konst} + \ln M$ entspricht (M das Mol.-Gew.), so soll ein Zusammenhang zwischen u u. M bestehen. — Vf. konnte die Theorie an mehreren Beispielen (B. von HCl, HBr, HJ, H_2S , H_2O , CH_4 , $COCl_2$ usw.) prüfen u. bestätigen. (Journ. de Chim. physique 23. 415—46. Perm [Rußland], Univ.)

BIKERMAN.

Werner Kuhn, *Das thermische chemische Gleichgewicht vom kinetischen und vom photochemischen Standpunkte.* Vf. berechnet die Reaktionsgeschwindigkeiten nach den Gleichungen der kinet. u. der Strahlungstheorie der chem. Rkk. Wird die krit. Energie eines reaktionsfähigen Mol. $\epsilon = h \nu$ gesetzt, so ist (bei üblichen Umständen) die Zahl der im therm. Gleichgewicht befindlichen akt. Moll. (mit der kinet. Energie $> \epsilon$) viel größer, als die Zahl der im Strahlungsgleichgewicht mit der Frequenz c/ν befindlichen akt. Moll. Das Verhältnis verschiebt sich zugunsten der photochem. Rk. bei Verd., Vergrößerung der krit. Energie, des Absorptionskoeffizienten für die krit. Strahlung, des Mol.-Gew. u. bei Temperaturerhöhung. — Die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich aus den beiden Theorien verschieden, für die Gleichgewichtskonstante wird aber derselbe Ausdruck erhalten. Vf. leitet K ab auf Grund folgender Postulate: 1. Im Laufe einer Wechselwrkg. gehen die Moll. vor u. nach der erfolgten Verb. durch mehrere Zustände, die sich durch bestimmte Energiedifferenzen ϵ unterscheiden. 2. Diese Übergänge können unter Umständen durch Absorption bzw. Emission des Lichtes von der Frequenz $\nu = \epsilon/h$ begleitet werden. 3. Jedes Mol. hat einen Absorptions- (α) u. einen Emissionskoeffizienten (β), die von der Frequenz ν auch vom Zustande des Mol. abhängig sind. Vf. findet $\ln K = -\frac{h \sum \nu}{k T} + \ln \Pi \left(\frac{\alpha h \nu}{\beta c^2} \right)^\delta$ (c die Lichtgeschwindigkeit), wobei in der $\sum \nu$ die absorbierten Frequenzen als $-\nu$ auftreten u. im Prod. der Exponent $\delta = -1$, wenn der betreffende Übergang mit Energieaufnahme verknüpft ist. Das erste Glied rechts ist $= U/R T$ (U die Reaktionswärme), gleichfalls ist das zweite Glied nur vom Anfangs- u. Endzustand abhängig (im Widerspruch mit LEWIS, Journ. Chem. Soc. London 115. 1360; C. 1920. III. 118). Beim Vergleich der obigen Formel für $\ln K$ mit der Nernstschen ergibt sich, daß die chem. Konstanten

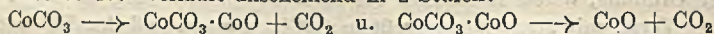
mit α , β u. ν , d. h. mit opt. Eigenschaften der Moll. zusammenhängen. Werden für die chem. Konstanten die theoret. Werte von SACKUR u. TETRODE angesetzt, so folgt, daß $\beta c^2 = \alpha \cdot h \nu^3$, eine Beziehung zwischen dem Absorptions- u. Emissionsvermögen des Mol. (Journ. de Chim. physique 23. 369—93.)

BIKERMAN.

F. A. Henglein, Die Geschwindigkeit der Gasreaktion $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ im magnetischen Felde. A. PINKUS (Helv. chim. Acta 4. 288; C. 1921. III. 1150) hat bei der Gasrk. $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ das Auftreten von Elektrizitätsträgern u. dadurch erhöhte elektr. Leitfähigkeit beobachtet. Zur Nachprüfung untersucht Vf. den inversen Effekt, nämlich den Einfluß der Ggw. von Elektrizitätsträgern auf die Geschwindigkeit der Rk. Es wird ein Magnetfeld von 20000 Gauss angewandt. Die Geschwindigkeit der Gasrk. wurde hierdurch jedoch nicht beeinflusst. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 213 bis 215. Danzig, Techn. Hochsch.)

HEIMANN.

B. Bružs, Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von Carbonaten. (Vgl. CENTNERSZWER u. BRUŽS, Journ. Physical Chem. 29. 733; C. 1925. II. 1578.) Vf. untersucht die isotherme Zers. von $FeCO_3$, $CoCO_3$, Zinkspat, Cerussit u. Hg_2CO_3 bei konstantem CO_2 -Druck (1 Atm.). Die zeitliche Abnahme der Geschwindigkeit J der CO_2 -Entw. bei der Zers. von natürlichen Sideritkrystallen zwischen 491 u. 581° folgt der Formel einer unimolekularen Rk.: $K = (\ln J_{t_1} - \ln J_{t_2}) / (t_2 - t_1)$; für die Temperaturabhängigkeit von K gilt die ARRHENIUSsche Formel, das krit. Inkrement $E = R / (1/\tau_2 - 1/\tau_1) \cdot \ln \lambda_{\tau_1} / \lambda_{\tau_2}$ ergibt sich zu 85500 cal. Unterhalb 490° ist der Zerfall nicht vollständig. Feingemahlenes Krystallpulver verhält sich im allgemeinen ebenso; E ist jedoch höher (110800 cal.). Nach dem Verf. von SÉNARMONT hergestelltes $FeCO_3$ zers. sich schon von 340° an vollkommen, E beträgt ca. 30700 cal. — Die Zers. von wasserfreiem, krystallisiertem, nach SÉNARMONT gewonnenem $CoCO_3$ zwischen 427 u. 477° verläuft anscheinend in 2 Stufen:



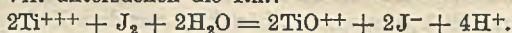
Wird nämlich der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit aufgetragen, so entsteht eine aus 2 Geraden zusammengesetzte Kurve; der Temperaturkoeffizient ist für die 1. Hälfte der Rk. ca. 2, für die zweite höher. Natürlicher Zinkspat zerfällt zwischen 407—452° bis zu 65% mit prakt. konstanter Geschwindigkeit; dann wird die Rk. merklich langsamer u. hört kurz vor dem Ende plötzlich ganz auf. Ein mathemat. Ausdruck für die Kinetik konnte nicht gefunden werden; aus der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit im Anfangsverlauf ergibt sich $E = 95000$ cal. Bei der Zers. von natürlichem, krystallisiertem Cerussit zwischen 320 u. 350° werden 50% des gesamten CO_2 -Gehalts abgegeben, der B. von $PbCO_3 \cdot PbO$ entsprechend; die Rk. ist unimolekular, $E = 69600$ cal. Anzeichen für die Existenz der anderen von CENTNERSZWER, FALK u. AWERBUCH (Acta Univ. Latviensis 11. 289 [1924]) beschriebenen intermediären Verbb. fehlen. Unterhalb 308° geht Cerussit nicht vollständig in $PbCO_3 \cdot PbO$ über, sondern hinterläßt einen Rückstand wechselnder Zus. Das weiße $PbCO_3 \cdot PbO$ zers. sich bei beträchtlich höherer Temp. zu rotbraunem PbO , die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bis zu ca. 70% der Rk. konstant u. fällt dann stark ab. Der Zerfall von synthet. Hg_2CO_3 wird durch das dabei gebildete Hg_2O katalyt. beschleunigt. Da das Hg_2O wieder unter B. von $Hg + HgO$ verschwindet, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit erst bis zu einem Maximum u. sinkt dann. — Das krit. Inkrement E von im Mittel ca. 80000 cal scheint für das Carbonation im Krystallgitter charakterist. zu sein; es stimmt mit der aus den Ultrarotmessungen von SCHAEFER u. SCHUBERT (Ann. der Physik [4] 50. 283; C. 1916. II. 452.) berechneten „Aktivierungsenergie“ von 89000 cal annähernd überein. Der niedrigere Wert für synthet. Ferrocarbonat wird auf die katalyt. Wrkg. von W. zurückgeführt. (Journ. Physical Chem. 30. 680—93. Princeton [New Jersey], Univ.)

KRÜGER.

M. Centnerszwer und B. Bružs, Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. II. Geschwindigkeit der Dissoziation des Cadmiumcarbonats. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch.

115. 365; C. 1925. II. 512.) Der Prozeß des Zerfalls des CdCO_3 weist eine Periode der Induktion auf, deren Dauer mit der Temp. abnimmt. — Verss. bei 376° zeigen, daß der Zerfall des CdCO_3 mit sehr geringer Geschwindigkeit anfängt u. daß die Geschwindigkeit der Dissoziation im ersten Stadium der Rk. ständig wächst; erst nach 380 Min. erreicht die Zerfallgeschwindigkeit des CdCO_3 ihr Maximum, worauf sie dann langsam abfällt. Frische Präparate zeigten eine Verzögerung der Dissoziation, während Präparate, die vor dem Vers. einer partiellen Dissoziation unterworfen waren, bei der n. Dissoziationstemp. mit merkbarer Geschwindigkeit zerfielen; im ersten Fall tritt die Induktionsperiode auf, im zweiten, bei nochmaligem Erwärmen, nicht mehr. — Es wird angenommen, daß das CdCO_3 eine Umwandlung erleidet, deren Temp. in der Nähe der Dissoziationstemp. liegt, wobei das bei niedrigen Temp. beständige $\alpha\text{-CdCO}_3$ keine Dissoziation erleidet, während nur das bei höheren Temp. beständige $\beta\text{-CdCO}_3$ nach der Rk. erster Ordnung zerfällt. — Die Voraussetzung einer stattfindenden Umwandlung der Substanz mit einem sukzessiven Zerfall des Umwandlungsprod., wenn beide Rkk. mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, führt zu einem analogen Ergebnis, wie es durch kompliziertero Fälle des radioakt. Zerfalls der Elemente dargestellt wird. Die Geschwindigkeitskonstanten λ_1 u. λ_2 beider nacheinanderfolgender Rkk. werden zu $\lambda_1 = 0,00612$ bei 376° u. $\lambda_2 = 0,00103$ bei 376° berechnet. Der ursprüngliche Anstieg der Dissoziationsgeschwindigkeit des CdCO_3 erstreckt sich nur auf den Anfangszustand des Systems. Ist die Rk. genügend weit fortgeschritten, so findet bei einer Wiederholung des Vers. keine Induktion des Prozesses statt. Der Mittelwert der Konstante der Dissoziationsgeschwindigkeit wurde in diesem Fall zu $\lambda_3 = 0,000814$ bestimmt. — Die Induktionsperiode ist um so kürzer, je höher die Versuchstemp. ist. Nach Ablauf der Induktionsperiode verläuft die Dissoziation als eine Rk. erster Ordnung, deren Konstante bei einer Temp.-Erhöhung um 10° sich verdoppelt. — Verss. mit zusammengepreßtem CdCO_3 zeigten, daß der Rk.-Verlauf im festen Carbonat unabhängig von der Oberfläche ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 405 bis 18. Riga, Univ.) BUSCH.

Don M. Yost und Sidney Zabaro, *Die Kinetik der Oxydation von dreiwertigem Titan durch Jod*. Vff. untersuchen die Rk.:



Da sich keine geeignete Substanz finden ließ, um die Rk. abzustoppen, so mußte das Jod in dem Reaktionsgemisch direkt mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert werden, obwohl sowohl das Säure- als auch das Jodidion die zu ermittelnde Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Bei einer bestimmten Endkonz. dieser beiden Ionen gelang es, den Jodgehalt bis auf 0,6% genau zu bestimmen. Die Bestst. ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Konz. von Ti^{+++} u. J_3^- ist u. umgekehrt proportional der $[\text{H}^+]$ u. der J^- -Konz. Die Annahme der B. von unterjodiger Säure läßt sich mit diesen Ergebnissen nicht vereinbaren. Wenn man das Gleichgewicht $\text{J}^- + \text{J}_2 = \text{J}_3^-$ u. die wahrscheinliche Hydrolyse der dreiwertigen Ti-Salze mit berücksichtigt, so entsprechen die Ergebnisse einer langsamen Rk. zwischen Jod u. Ti(OH)^{++} unter B. eines Additionsprod. $\text{Ti(OH)}^{++}\text{J}_2$, das seinerseits schnell mit weiterem Ti(OH)^{++} reagiert u. die Endprod. der Rk. liefert. Der Reaktionsmechanismus läßt sich auch durch das Auftreten von fünfwertigem Ti erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1181—87. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) JOSEPHY.

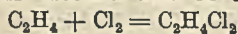
Wilhelm Moldenhauer und E. Mischke, *Über die Reduktion von Ferrisalzen mit Schwefelwasserstoff*. Es wird der Reaktionsverlauf bei der Einw. von H_2S auf saure Ferrisalzlsgg. untersucht, der nicht augenblicklich, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Zu den Verss. dient ein Reaktionsgefäß, das im wesentlichen einem von REICHER (COHEN VAN'T HOFF, Studien zur chem. Dynamik 109 [1898]), sowie von RAMBERG (Ztschr. f. physikal. Ch. 34. 563; C. 1900. II. 726) benutzten entspricht. Vff. stellen fest, daß die Red. in neutraler oder schwach saurer Lsg. unmeßbar schnell,

dagegen langsamer in Ggw. von Säuren verläuft u. zwar wenig verschieden in HCl- u. H_2SO_4 -saurer Lsg., außerordentlich viel langsamer in H_3PO_4 -saurer Lsg. — In H_2SO_4 -saurer Lsg. verläuft die Rk. rein trimolekular, in HCl-saurer Lsg. nur bei 0° trimolekular, bei gewöhnlicher Temp. aber bimolekular. Ebenso ist der Umsatz in H_3PO_4 -saurer Lsg. bimolekular. Die verzögernde Wrkg. der H_3PO_4 wird auf die B. komplexer Verb. zurückgeführt, die gleiche Ursache wird bei HCl u. H_2SO_4 für die Verzögerung der Rk. verantwortlich gemacht. Vff. nehmen an, daß in dem Ferrischwefelsäurekomplex nur ein Ferriatom, dagegen in dem Ferrichlorwasserstoff- u. dem Ferriphosphorsäurekomplex 2 Ferriatome vorhanden sind u. infolgedessen in H_2SO_4 -saurer Lsg. trimolekularer, in HCl- u. H_3PO_4 -saurer Lsg. dagegen bimolekularer Umsatz stattfindet. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 252—61. Darmstadt, Techn. Hochsch.) DERSIN.

Robert N. Pease und Roy S. Cook, *Gleichgewicht in der Reaktion $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$. Die freie Energie von Nickelooxyd.* Vff. bestimmen das Gleichgewicht in der Rk. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$, indem sie Wasserdampf oder Wasserstoff oder ein Gemisch beider bei Atmosphärendruck über Ni oder NiO leiten u. die Reaktionsprodd. messen. Die Unters. wurden bei 485° u. 600° ausgeführt. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten erreicht. In den Anfangsstadien der Red. u. auch der Oxydation wurden außerordentlich hohe Ausbeuten an den gasförmigen Prodd. erhalten. Das Gleichgewichtsverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ wurde bei 485° zu 330, bei 600° zu 240 gefunden. Ähnliche Ergebnisse wurden von RICHARDSON, VIBRANS u. BELL (Science 56. 27 [1922]) bei Eisenoxyden erhalten. Mit Hilfe dieser Werte wurde die Änderung der freien Energie bei obiger Rk. berechnet, $\Delta F_{298} = -5651$ cal. Die Wärmetönung der Rk. ist $\Delta H = -3647$ cal. Aus der freien Energie der untersuchten Rk. u. der des Wasserdampfes berechnet sich die freie Energie von NiO ΔF_{298} zu -56497 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1199—1206. Virginia, Univ.) JOSEPHY.

Louis J. Gillespie und Flemmon Porter Hall, *Das Palladium-Wasserstoff-Gleichgewicht und Palladiumhydrid.* Vff. untersuchen das System $\text{Pd}-\text{H}_2$ bei verschiedenen Temp. Gleichgewicht in dem System wurde durch Entfernen des überschüssigen H_2 aus der Gasphase, darauf folgendes Erhitzen des Systems eine kurze Zeit lang auf 360° u. Wiederherstellen der Untersuchungstemp. erreicht. Wenn das System einmal auf diese Weise in das Gleichgewicht gebracht war, kann der Wasserstoff durch kurzes Erhitzen auf 360° ausgetrieben werden u. reversibel wieder in das System eingeführt werden. Durch isotherme Behandlung ist es indessen nicht möglich, H_2 zu entfernen u. durch anderen H_2 wieder zu ersetzen. Daß diese Art der Gleichgewichtseinstellung hier zulässig ist, wird durch Druckmessungen vor u. nach dem Erhitzen gezeigt. Es wurden die Isothermen bei 0° , 30° , 80° , 160° u. 180° bestimmt. Die Kurven sind gezeichnet u. die Daten auch in Tabellen angegeben. Auf 2 verschiedene Arten durch Red. zu Metall hergestelltes Pd ergab dieselbe Isotherme für 0° . Die Kurven zeigen das Auftreten von zwei festen Lsgg. Die gesätt. wasserstoffreichere Lsg. hat bei 80° , 160° u. 180° prakt. die Zus. Pd_2H , aber bei tieferen Temp. enthält sie mehr Wasserstoff. Vff. schließen daraus, daß ein Hydrid, das wahrscheinlich am besten Pd_4H_2 geschrieben wird, existiert, das sich bei höheren Temp. prakt. rein abscheidet. Die Kondensationswärme von H_2 in Pd wurde bei 0° zu 8780, bei 30° zu 8700 u. bei 80° zu 8450 cal pro Mol. Wasserstoff gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1207—19. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) JOS.

T. D. Stewart und R. D. Fowler, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Äthylen und Chlor.* (Vgl. STEWART u. EDLUND, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1014; C. 1923. III. 900.) Vff. messen die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen gasförmigem Chlor u. Äthylen im Gemisch mit trockner Luft in Glasgefäßen. Die Rk.



ist eine reine Wandrk., die Geschwindigkeit ist proportional der Gefäßoberfläche. Die Rk. verläuft viel langsamer als die Rk. zwischen C_2H_4 u. Br_2 (l. c.). Bei 17

beträgt die Rk.-Geschwindigkeit zwischen C_2H_4 u. Cl_2 ungefähr $\frac{1}{10}$ der zwischen C_2H_4 u. Br_2 . Wahrscheinlich ist die Chlorrk. autokatalyt. Die Messungen erfolgten manometr., die Meßdaten sind tabellar. angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1187—94. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Carlos del Fresno, *Eine Beziehung zwischen Atomvolumen und Ordnungszahl.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 25—34. — C. 1926. I. 2872.) HANTKE.

W. Herz, *Binnendruck und freier Raum.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 325; C. 1924. II. 1552.) Mit steigender Temp. sinken die *Binnendrucke* u. steigen die *freien Räume* eines Stoffes. Bei sehr vielen Stoffen sind diese Veränderungen in einem großen Temperaturbereich so gleichartig, daß die Prodd. aus Binnendruck u. freiem Raum angenähert konstant werden. In der Nähe der krit. Temp. nehmen die Binnendrucke schneller ab als die freien Räume sich vermehren. In homologen Verbindungsreihen sinken mit steigendem Mol.-Gew. bei gleichen reduzierten Temp. die Binnendrucke, während die freien Räume wachsen. Bei den gewöhnlichen Stoffen gelten auch für Binnendrucke u. freie Räume die Regeln des Theorems der übereinstimmenden Zustände. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 210—13. Breslau, Univ.) ULMANN.

H. König, *Über elastische Nachwirkung bei verschiedenen Temperaturen.* Vf. beschreibt eine Apparatur zur Unters. der Biegunachwirkung, die an einseitig horizontal eingespannten dünnen Stäben aus *Glas*, *krystallin. Cu*, *Messing* u. *Al* zwischen 15 u. 360° auftritt. Im allgemeinen verläuft die Nachwirkung schneller als proportional mit dem Logarithmus der Zeit, bei Glas zwischen etwa 150 u. 250° langsamer. Das Gesetz ist nur für Zeiten bis zu etwa 100 Sek. angenähert gültig. Auch die Entlastungszeitkurven werden gemessen. Die Temp.-Abhängigkeit ist bei den Metallen größer als bei Glas (z. B. bei Messing: Deformationszunahme bei etwa 300° 100-mal größer als bei 16°); bei ersteren nimmt die Deformationsgeschwindigkeit mit der Temp. stets zu; bei Glas im Gebiet zwischen etwa 150 u. 250° ab, um dann wieder stark zuzunehmen. Weiterhin erweist sich die Nachwirkung als stark abhängig von der Vorbehandlung (Erwärmung, Bearbeitung): durch Erwärmen wird sie im allgemeinen verkleinert; bei gezogenem Cu ist das Verh. komplizierter; vermutlich spielen dabei Rokrystallisationserscheinungen mit. (Physikal. Ztschr. 26. 797—811. 1925.) FRBU.

Charles E. Ruby und **Juntaro Kawai**, *Die Dichten, Äquivalentleitvermögen und relative Viscositäten bei 25° von Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, Kaliumchlorid und Natriumchlorid und ihrer binären und ternären Gemische mit konstantem Gehalt an Chloridion.* Die *DD.*, Äquivalentleitvermögen u. relativen Viscositäten wurden von einer Reihe von Lsgg. von *HCl*, *KCl* u. *NaCl* u. von einer Reihe ihrer binären u. ternären Gemische mit jeweils konstanter *Cl*-Konz. bei 25° gemessen. Die Meßdaten sind in Tabellen zusammengestellt. Die *DD.* der Gemische dieser Elektrolyte hängen linear von den Zuss. der Lsgg. ab, in den konzentriertesten Lsgg. (4 Moll. auf 1000 g W.) betragen die Abweichungen von der Geraden nur 2%. Für 1-mol. Lsgg. u. solche niederer Konz. sind die Unterschiede zwischen den gemessenen *DD.* u. den nach der Regel für Gemische berechneten ganz zu vernachlässigen. Die Äquivalentleitfähigkeiten der Gemische stellen ebenfalls eine lineare Funktion der Konz. dar, obgleich die gemessenen u. für die Gemische berechneten Leitfähigkeiten in einigen Fällen um mehr als 7% differieren. Eine quantitative Beziehung zwischen Leitfähigkeit u. relativer Zus. muß von höherer als 1. Ordnung sein. Die relativen Viscositäten der Gemische dieser Elektrolyte sind stets kleiner als die aus den relativen Viscositäten der reinen Lsgg. ihrer Elektrolyte berechneten Werte, nur in den verdünntesten Lsgg. sind diese Unterschiede zu vernachlässigen. Die Werte für das Prod. $A \cdot \eta$ können für Gemische dieser Elektrolyte für Konz. zwischen 0,5- u. 1,0-mol. nach der Mischungsformel genauer berechnet werden als die Äquivalentleitfähigkeiten für dieselben Gemische. Für höhere Konz. sind die Daten für der-

artige Berechnungen nicht genau genug. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1119—28. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

Ernst Cohen und Saburo Miyake, *Der Einfluß von sehr geringen Spuren Wasser auf Lösungsgleichgewichte*. II. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 247—53. — C. 1926. I. 1757.) ULMANN.

N. Puschin, *Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen*. III. *Melachlornitrobenzol, Metabromnitrobenzol und ihre Mischungen bei hohen Drucken*. (II. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 118. 447; C. 1926. I. 1923.) Nach PUSCHIN u. GREBENSCHTSCHIKOW (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 57; C. 1925. I. 551) wird die Krystallisations-temp. von *m*-Chlor- u. *m*-Bromnitrobenzol u. ihrer Mischungen bei verschiedenen Drucken bestimmt. — Gemeinschaftlich mit **B. Kitran** hat der Autor das Temp.-Konzentrationsdiagramm des binären Systems *m*-Chlornitrobenzol-*m*-Bromnitrobenzol ausgearbeitet. — Die Koordinaten *p*, *t* für die beiden reinen Verbb. u. für ihre Mischungen bei einer Konz. von 30 u. 50 Molprozent der letzteren wurden bestimmt u. das Zustandsdiagramm für das binäre System *m*-Chlor- u. *m*-Bromnitrobenzol bei Atmosphären- u. bei höherem Druck untersucht. — Bei höheren Drucken, bis 2500 kg/qcm, bilden die beiden Verbb. feste Lsgg. u. bei Drucken, die höher sind, als der Atmosphärendruck, ist der Unterschied in der Zus. des Solidus u. der des Liquidus so gering, daß er auf den Abkühlungskurven nicht zu bemerken ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 400—04. Petrograd, Elektrotechn. Inst.) BUSCH.

G. Boehm, *Notiz über Mischkrystalle zwischen Perchromaten und Pertantalaten (Perniobaten)*. Eine Mischbarkeit in den Systemen K_3CrO_8 - K_3TaO_8 , $Na_3CrO_8 \cdot 14H_2O$ - $Na_3TaO_8 \cdot 14H_2O$ u. K_3CrO_8 - K_3NbO_8 konnte festgestellt u. durch mkr. Unters. bestätigt werden. Dadurch werden auch die Unterschiede in den Strukturformeln der roten Perchromate u. Pertantalate auf eine Einheitsformel zu bringen sein. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 319—20. Freiburg i. Br.) ENSZLIN.

Shigeru Toda, *Über „Wasserstoffaktivierung“ durch Eisen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 171. 231; C. 1926. I. 3595.) *Methylenblau* wird durch eine *ammoniakal. Cystein-chlorhydrat*lg. (pH 8) bei Zimmertemp. entfärbt. Die nach **WARBURG** durch HCN stark hemmbare Rk. beruht nicht auf der Rk. des „aktiven“ H in der SH-Gruppe, sondern auf Schwermetallkatalyse. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des Cystein-chlorhydrats aus A. u. Reinigen des Methylenblaus über die Leukoverb. sowie bei Verwendung von Fe-freiem NH_3 stieg die Entfärbungszeit der gereinigten Lsgg. auf das 12-fache der ungereinigten an. Durch Zusatz von Fe (10^{-5} g/Atom pro l) zu der gereinigten Lsg. wurde die Umsatzgeschwindigkeit noch über die der ungereinigten Lsgg. erhöht. (Biochem. Ztschr. 172. 34—35. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

Paul Askenasy, *Über die Beeinflussung der Form der Stickstoffbindung mittels Bariumcarbonat-Kohlegemischen durch Zusätze*. Nach Versuchen von **Johan Bring**. Vf. bringt in Diagrammen den Einfluß der Beimengungen von Cr, Mn, Ni, Ti, Mo, V u. Fe + Mo, Fe + Cr, Fe + Mn u. BaF_2 auf die Art der Bindungsform des N_2 durch $BaCO_3$ -C-Gemische zum Ausdruck. V u. BaF_2 begünstigen die *Cyanid*bildung, Fe u. Ni die von *Cyanamid*. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 216—17.) HEIMANN.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hans Bartels, *Das Problem der spektralen Intensitätsverteilung und die Kaskadensprünge im Bohrschen Atommodell*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 32. 415; C. 1925. II. 1008.) Vf. untersucht, inwieweit die Tatsache, daß die Rückkehr eines angeregten Atoms in den Ruhezustand stufenweise erfolgen kann, ihren Ausdruck findet in dem Zusammenhang zwischen der Verteilung der Anregung über die einzelnen Terme u. der spektralen Intensitätsverteilung. Vf. diskutiert verschiedene Möglichkeiten, auf

Grund reiner Intensitätsmessungen Aussagen über die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten u. Anregungsfunktionen zu gewinnen. (Ztschr. f. Physik 37. 35—59. Breslau, Univ.) JOSEPHY.

Louis V. King, *Gyromagnetische Elektronen und eine klassische Theorie der Atomstruktur und Strahlung*. Vf. berechnet die Energie des elektrost. u. des magnet. Feldes eines spinnenden Elektrons, das sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegt, u. gelangt bei seinen klass. Betrachtungen in erster Näherung zu der einfachen Grundbeziehung zwischen der elektromagnet. Strahlung des Elektrons u. seiner Geschwindigkeit: $h\nu = \frac{1}{2} m_0 v^2$, der fundamentalen photoelektr. Gleichung, worin die Plancksche Konstante eine fundamentale Konstante des spinnenden Elektrons wird. Vf. betont die Bedeutung dieser einfachen Beziehung, die zu den Serienformeln des Wasserstoff- u. Heliumspektrums mit richtigen Rydbergkonstanten u. zu einer Erklärung der Zeeman- u. Starkeffekte führen soll. In Verbindung mit der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung für Elektronen soll obige Formel auch zur Planck'schen Strahlungsformel für einen schwarzen Körper u. den damit verbundenen Formeln für die spezif. Wärmen führen. (Science 63. 504. McGill Univ.) JOSEPHY.

Hans Pettersson, *Über die Atomzertrümmerung durch α -Partikeln*. III. Die Zertrümmerung von Kohlenstoff. (II. vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa 133. 235; C. 1925. II. 452.) Mit der in der oben zitierten Arbeit beschriebenen Versuchsanordnung konnte Vf. nachweisen, daß bei der Beschießung von Paraffin u. sibir. Graphit mit RaC α -Strahlen vom C in der Richtung senkrecht zu der Primärstrahlung H-Teilchen von 6—8 cm maximaler Reichweite ausgesandt werden. Mit einer verbesserten Anordnung wurde dieses Resultat an pulverisiertem Diamant bestätigt, u. ferner wurden noch beim Be (als Be_2O_3) u. Si (als Element) H-Teilchen von einer Reichweite von 9 bzw. 10 cm festgestellt. Es konnten auch die an der zu untersuchenden Substanz gestreuten α -Teilchen beobachtet werden, deren Zahl wesentlich geringer war als die der gleichzeitig auftretenden H-Teilchen u. deren Reichweite 3,4 cm nicht überstieg. Bei einer Absorption entsprechend 1,5 cm Luft wurden für C u. Be 10 α -Teilchen u. 30 bzw. 35 H-Teilchen, für Si 5 α -Teilchen u. 50 H-Teilchen, bei 3,4 cm Absorption für C u. Be 2 α -Teilchen u. 16 bzw. 12 H-Teilchen u. für Si 0 α -Teilchen u. 20 H-Teilchen gezählt. Die Zahlen sind sämtlich pro Million der primären α -Teilchen berechnet. Auffallend ist die geringe Zahl u. Reichweite der gestreuten α -Teilchen bei Si. Die von Si-Kernen um 90° abgelenkten α -Teilchen sollten nach der Rutherford'schen Streuungstheorie eine Restreichweite von 4,5 cm haben. — Über die nach vorwärts ausfliegenden Atomtrümmer aus C konnten mangels genügend dünner Schiffe von Diamant die Verss. nur mit gasförmigen C-Verbb. ausgeführt werden. Der hierzu benutzte App. bestand aus einem Messingrohr von 14 mm Weite u. 90 mm Länge, das an dem einen Ende, im Rohr verschiebbar, die mit 20—60 Millicurie RaC aktivierte Messingscheibe trug u. am anderen Ende mit dem gewöhnlichen Verschlussglimmer, ZnS-Schirm u. auswechselbarer Glimmerabsorption versehen war. Bei einem Vers. mit CO_2 traten in beträchtlicher Zahl H-Teilchen mit einer maximalen Reichweite von 16 cm auf. Da aus anderen Verss. hervorgeht, daß aus O_2 nur sehr wenige H-Teilchen so großer Reichweite erhalten werden, stammen die bei CO_2 gefundenen H-Teilchen wohl aus dem C. Bei einem Vers. mit C_2H_2 konnten neben den sehr zahlreichen natürlichen H-Teilchen bei einer Absorption von 7,2 cm etwa 20 α -Teilchen pro 10^6 Primärteilchen festgestellt werden. Die maximale Reichweite betrug 10 cm. Die Unterscheidung der H- u. α -Teilchen geschah durch Verwendung von Graugläsern, die die Helligkeit der zu beobachtenden Szintillationen gerade so schwächten, daß die lichtschwächeren H-Teilchen unsichtbar wurden. — Die theoret. Betrachtungen am Schlusse der Arbeit zeigen, daß die Beobachtungen im Einklange mit der Explosionshypothese des Vfs. stehen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. IIa. 133. 445—60. 1924. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) PHILIPP.

Gerhard Kirsch, *Über Atomzertrümmerung durch α -Strahlen*. IV. *Abbau von Stickstoff und Sauerstoff. Helium als Abbauprodukt*. (III. vgl. vorst. Ref.) Aus Anlaß der hier mehrfach referierten Ergebnisse von BATES u. ROGERS über die weitreichenden α -Strahlen des RaC untersuchte Vf. das Auftreten weitreichender α -Teilchen beim RaC in reinem O u. reinem N. Der benutzte App. bestand aus einem zylindr. Messinggefäß, das an einem Ende luftdicht mit Glimmer von 3—6 mm Luftäquivalent verschlossen war. Im Abstand von 4 mm darüber befand sich der ZnS-Schirm. Zwischen Schirm u. Verschlusglimmer konnten Absorptionsfilter eingeschoben werden. Das andere Ende des Gefäßes ist durch einen Metallschliff verschlossen, durch den der Präparatenträger (Goldscheibe von 8 mm Durchmesser) verschiebbar durchgeführt ist. Vor dem Präparat wurde eine Scheibe von 11 mm Durchmesser in den Weg der direkten Strahlung gestellt, so daß diese nicht auf den Verschlusglimmer u. ZnS-Schirm gelangen konnte. Zur Beobachtung gelangten daher nur sekundäre Strahlen, die unter einem Winkel von mindestens 10° zu den einfallenden Primärstrahlen von den beschossenen Gasatomen ausgesandt werden. — Die Verss. zeigen nun, daß bei Durchgang von RaC- α -Strahlen durch N nicht nur H-Strahlen, sondern anscheinend auch in ähnlicher Menge sekundäre α -Strahlen mit einer maximalen Reichweite von 11,2 cm entstehen. In O wurden sekundäre α -Strahlen von 9,3 cm Reichweite erhalten. Nach der Form der Absorptionskurven handelt es sich beim O um vorzugsweise in der Einfallsrichtung der Primärstrahlen weiterfliegende Teilchen, während die beim N gefundenen Sekundärteilchen bedeutende Winkelstreuung zeigen. Aus dem Auftreten der α -Teilchen beim O schließt Vf., daß mit dem O-Kern eine wesentliche Änderung vor sich gegangen ist, die man als Atomzertrümmerung bezeichnen muß, bei der He als Abbauprod. erhalten wird. H-Teilchen konnten beim O nur in sehr geringer Zahl beobachtet werden. Als Zertrümmerungsprod. des O-Atoms konnten sie jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. — Unter der Annahme der Explosionshypothese von PETERSSON kann Vf. ferner auf einen Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeiten der stoßenden Primärstrahlen u. den Geschwindigkeiten der aus N herausgeschleuderten H-Teilchen hinweisen, aus dem folgen würde, daß bei der Emission eines H-Teilchens aus einem getroffenen Atomkern die freiwerdende Energie aus einem konstanten Teil u. der von dem stoßenden α -Teilchen in das explodierende System mitgebrachten Energie besteht. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIa. 133. 461—76. 1924. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) PHILIPP.

Hans Pettersson, *Über die Reflexion von α -Teilchen an Atomkernen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt zunächst die Verbesserungen seines App., der nunmehr die Beobachtung nahezu r e t r o g r a d e r Atomtrümmer mit einer Reichweite bis zu 0,3 cm herab gestattet. Mit diesem App. wurde die Zertrümmerbarkeit von C bestätigt. Bei diesen Verss. wurden die bei Beschießung mit RaC α -Strahlen unter Winkeln von 120 — 150° ausgeschleuderten H-Teilchen gezählt u. mit den aus Al als Bezugssubstanz ausgesandten H-Teilchen verglichen. Vf. machte nun hierbei die Entdeckung, daß bei einem Winkel von 150° keine am Al gestreuten α -Teilchen auftreten, wenigstens keine α -Teilchen mit einer Restreichweite größer als 0,7 cm, u. daß auf jeden Fall die Zahl der frei gemachten H-Teilchen bedeutend größer war als die Zahl der reflektierten α -Teilchen. Dasselbe Resultat ergab sich bei C u. Mg. Bei Kontrollverss. mit Ni u. Cu fand Vf. dagegen gestreute α -Teilchen auf, deren Restreichweite allerdings nur 3,5 bzw. 3 cm, statt, wie aus der Rutherford'schen Streuungstheorie folgt, 4,7 bzw. 4,6 cm betrug. Gleichzeitig konnten bei diesen beiden Elementen H-Teilchen festgestellt werden, die beim Cu offenbar aus einer Zertrümmerung des Cu-Atoms herrühren. Beim Ni ist die Zertrümmerung nicht so sicher festgestellt. In der Diskussion der Versuchsergebnisse führt Vf. mehrere mögliche Erklärungen an. U. a. nimmt Vf. z. B. an, daß bei den leichten Elementen bei einem nahezu zentralen Stoß das α -Teilchen in den Kern hineindringen könnte, u. daß dann aus dem System α -Teilchen + Atomkern

ein oder mehrere H-Teilchen ausgeschleudert würden. Das α -Teilchen würde hierbei nicht reflektiert werden. Das Reichweitedefizit bei den schwereren Elementen könnte durch einen Energieverlust bei der Zertrümmerung des getroffenen Atomkerns erklärt werden. Die eine Voraussetzung der Rutherford-Darwinschen Theorie der Kernstöße, die Annahme des vollkommen elast. Stoßes, wäre dann also nicht erfüllt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. IIa. 133. 573—88. 1924. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) PHIL.

Arthur F. Scott, *Eine Beziehung zwischen den Atomnummern und den Eigenschaften der Ionen im Krystallgitter. II. Die charakteristische Frequenz und die Bindungskraft.* (I. vgl. Journ. Physical Chem. 29. 304; C. 1925. II. 261.) Vf. berechnet die charakterist. Frequenzen ν von ca. 70 Elementen nach der Formel $\nu = \text{Const.} / d_0 \sqrt{T/M}$ (d_0 = kleinster Abstand der Ionen im Krystallgitter, T = absol. F., M = At.-Gew., $\text{Const.} = 3,83 \cdot 10^4$), die mit den aus den Elastizitätskonstanten abgeleiteten oder durch therm. Messungen bestimmten ν -Werten besser übereinstimmt als der Ausdruck von LINDEMANN; für d_0 werden, wenn möglich, die röntgenograph. gefundenen Werte eingesetzt. Zur Berechnung der charakterist. Frequenzen der Alkalihalogenide ist die Gleichung von MADELUNG u. EINSTEIN, $\lambda = C_x^{1/2} M^{1/2} \rho$, (x = Kompressibilität, ρ = Dichte) erheblich genauer als die LINDEMANNsche Formel. Die charakterist. Frequenzen der Elemente u. der in ihrer Struktur den Elementen ähnlichen Alkalihalogenide steht nicht nur mit den mechan. Eigenschaften, sondern auch mit den Kräften, die das chem. Verh. bestimmen, in engem Zusammenhang. Vf. setzt die Frequenz ν eines Edelgases (im festen Aggregatzustand) als Funktion der Atomnummer Z u. der Zahl der Valenzelektronen e an: $\nu = f(Z, e)$. Werden in einem Koordinatensystem die Frequenzen der Elemente mit einer den Edelgasen ähnlichen Ionenstruktur gegen die Frequenzen der Alkalimetalle oder gegen die Frequenzen der Elemente einer (z. B. der 3.) Periode aufgetragen, so liegen die Elemente einer Vertikalreihe bezw. einer Horizontalreihe des period. Systems auf einer Geraden, d. h. die Funktion f ändert sich mit jeder Gruppe u. Periode um einen bestimmten konstanten Parameter. Eine Ausnahme bilden die Elemente der 1. Periode bezogen auf die Elemente der 1. Gruppe, die Edelgase bezogen auf die danebenstehenden Metalle u. die Punkte für Al u. Sc. Bei den Alkalihalogeniden besteht dieselbe Gesetzmäßigkeit. Vf. erklärt sie damit, daß die „Bindungskraft“, d. h. der Faktor k der Gleichung $\nu = \frac{1}{2} \pi \sqrt{k/m}$ (m = Masse des Ions) die Resultante der abstoßenden u. anziehenden Kräfte auf das Ion ist, die beide mit Z u. die anziehende Kraft auch mit e in bestimmter Beziehung stehen. k ändert sich mit dem Quadrat von d_0 , kann also auf Grund der früher für d_0 gefundenen empir. Regel durch die Gleichung: $\sqrt{k} = a \ln(Z_c - Z_a) + b$ ausgedrückt werden (Z_c u. Z_a = Ordnungszahlen des Kations u. Anions, a u. b = Konstante). Trägt man $\ln(Z_c - Z_a)$ gegen \sqrt{k} auf, so liegen die Elemente einer Vertikal- bzw. einer Horizontalreihe des period. Systems auf einer Geraden; Abweichungen treten bei den Elementen der 1. Periode in Beziehung zu den Elementen derselben Gruppe u. bei Al auf. Bei den Alkalihalogeniden u. wahrscheinlich bei allen polaren Verbb. ist dasselbe Prinzip anwendbar, was die Beziehungen zwischen den physikal. Eigenschaften von Metallen u. Salzen erklären u. die Ableitung quantitativer Ausdrücke für diese Eigenschaften als Funktion der Atomnummern ermöglichen würde. (Journ. Physical Chem. 30. 577—94. Reed Coll., Departm. of Chemistry.) KRÜGER.

H. G. Grimm und **H. Wolff**, *Berechnung und Schätzung von Ionengrößen.* 9. Mitt. über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen. (8. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 31. 474; C. 1926. I. 294.) Das in früheren Arbeiten mitgeteilte Material über Ionengrößen ergänzen Vff. auf Grund der inzwischen bekannt gewordenen Krystallstrukturen, sowie durch Heranziehung anderer physikal. Daten u. durch Überlegungen am Atommodell. Tabellar. werden die Resultate der Unters. gebracht. Vff. behandeln von Ionen mit acht Außenelektronen die einwertigen Ionen, Edelgase u. zweiwertige Ionen,

dreiwertige u. vierwertige Ionen; anschließend werden Schätzungen von Ionen mit 18 Außenelektronen gebracht. (Ztschr. f. physik. Ch. 119, 254—74. Würzburg, Univ.) UL.

K. Weissenberg, *Dynaden und Inseln im Krystall*. Es wird der Satz bewiesen: Zwei im Krystall beliebig herausgegriffene strukturell gleichwertige oder ungleichwertige Dynaden haben entweder keine oder alle Partikel der einen gemeinsam. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 221. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Metallforsch.) ENSZ.

A. Schoenflies, *Über K. Weissenbergs neuere krystallographische Arbeiten*. Es werden die allgemeinen u. abstrakten Vorstellungen über den Aufbau der Krystalle nach K. WEISSENBERG (Ztschr. f. Physik 34. 433; C. 1926. I. 1100) an Beispielen erläutert u. mit den bekannten Ergebnissen der Strukturtheorie verbunden. Außerdem wird die Eigensymmetrie S_4 in den Raumgruppen C_{4h} behandelt. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 193—220. Frankfurt-Main.) ENSZLIN.

Georg Joos und Gustav F. Hüttig, *Studien zur Chemie des Wasserstoffs*. III. *Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs*. (II. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 39. 67; C. 1926. I. 2312.) Die chem. Bedeutung der Begriffe Ionisierungsarbeit u. Elektronenaffinität wird erörtert. Durch Zerlegung der B. der Alkalihydride in Einzelprozesse führen Vff. die Berechnung der Differenz Elektronenaffinität-Dissoziationsarbeit des H_2 zurück auf die Berechnung der Gitterenergie der *Alkalihydride*. Unter der Voraussetzung, daß das Abstoßungspotential des H^- gegenüber einem Ion mit Edelgasachterschale dasselbe sei wie zwischen dem Li^+ u. einem ebensolchen, wird die Gitterenergie der Alkalihydride gefunden, woraus die Differenz Elektronenaffinität-Dissoziationsarbeit von $\frac{1}{2}H_2$ zu -10 Cal folgt. Als wahrscheinlichsten Wert der Dissoziationsarbeit von $\frac{1}{2}H_2$ nehmen Vff. 33 Cal an, was für die Elektronenaffinität $E_H = 23$ Cal ergibt, womit H noch weniger elektronegativer wird als J. Im Gitter des LiH wird der Abstoßungsexponent zwischen den beiden Ionen mit He-Schale zu 3 ermittelt. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 201—04. Jena, Univ.) ULMANN.

H. Krüner, *Die Krystallstruktur des festen Kohlendioxyds*. Es wird ein neues Verf. zur Best. der Krystallstruktur verfestigter Gase angegeben u. die Messungen KEESOM u. SMEDTS (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 312; C. 1925. I. 2608) über die Krystallstruktur des festen CO_2 bestätigt. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 275—83. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.) ENSZLIN.

Wheeler P. Davey, *Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten verbreiteter Metalle*. Es werden Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten an Metallen ausgeführt. Die kleinsten Atomabstände betragen für das Al $2,860 \pm 0,003$ Å, für Ni $2,174 \pm 0,002$ Å, für Cu $2,543 \pm 0,003$ Å, für Pt $2,766 \pm 0,003$ Å, für Au $2,874 \pm 0,003$ Å, für Pd $2,729 \pm 0,003$ Å, für Ag $2,884 \pm 0,003$ Å, für Pb $3,479 \pm 0,003$ Å, für Fe $2,474 \pm 0,002$ Å, für Mo $2,720 \pm 0,003$ Å u. für W $2,732 \pm 0,001$ Å. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 316—17. New York.) ENSZLIN.

H. Ott, *Das Gitter des Monohydrats des LiCl ($LiCl + H_2O$)*. $LiCl \cdot H_2O$ kristallisiert kubisch. Dabei besetzt das Cl die Würfelcken u. das W die Würfelzentren. Die Li-Atome können nur auf den Verbindungslinien $Cl-H_2O$ liegen. Die Gitterkonstante ist $a = 3,83$ Å. Es konnte röntgenometr. die starke Hydratation des Li^+ bestätigt werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 231—35. München, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) ENSZLIN.

P. Terpstra, *Zur Krystallstruktur des Thalliums*. Das von LEVI (Ztschr. f. Krystallogr. 61. 561; C. 1925. II. 1332) veröffentlichte Debye-Scherrer-Diagramm des Tl läßt sich auch als trigonales Gitter mit $a = 5,2$ Å u. $c = 8,2$ Å u. 8 Atomen in der Elementarzelle annehmen. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 318—19. Groningen.) ENSZL.

O. Hassel, *Die Krystallstruktur einiger Verbindungen von der Zusammensetzung MRO_4* . I. Zirkon $ZrSiO_4$. Bei der Aufnahme von Drehspektrogrammen von Zirkon konnten die Messungen von VEGARD (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 33. 421; C. 1917.

II. 796) über die Symmetrie u. den Bau des Zirkongitters bestätigt werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 247—54. Oslo.)

ENSZLIN.

H. Ott, *Die Strukturen von MnO, MnS, AgF, NiS, SnJ₄, SrCl₂, BaF₂. Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide.* Die Strukturen einiger anorgan. Verb. wurden röntgenograph. bestimmt. MnO als natürliches Manganosil ergab nach der Pulvermethode ein Kochsalzgitter mit $a = 4,47 \text{ \AA}$, MnS als Alabandin hat ebenfalls ein Kochsalzgitter mit $a = 5,24 \text{ \AA}$. AgF ergab nach der Debye-Scherrer-Methode ein NaCl-Gitter mit $a = 4,92 \text{ \AA}$. Die theoret. D. berechnet sich hieraus zu 7,03. NiS als Millerit konnte nicht vollständig bestimmt werden. Die Länge der c-Achse beträgt $3,15_5 \text{ \AA}$, die der a-Achsen $9,6 \text{ \AA}$, woraus sich das Achsenverhältnis c/a zu 0,32 g berechnet. In diesem Elementarbereich liegen 9 Moll. NiS, deren Reflexionen die Rhomboederbedingung erfüllen. Bei dem SnJ₄ wurden die gleichen Resultate, wie von MARK u. WEISSENBERG (Ztschr. f. Physik 16. 1; C. 1923. III. 613) erhalten. Die Sn-Atome bilden ein einfaches kub. Gitter, die 4 Jodatome liegen in Tetracerdanordnung auf den Würfeldiagonalen je eine viertel Diagonale vom Sn entfernt. SrCl₂ ergab im Flußspatgitter mit der Konstante $a = 6,905 \pm 0,002 \text{ \AA}$. BaF₂ kristallisiert nicht wie DAVEY (Physical Review 19. 248 [1920]) annimmt, in einem Flußspatgitter. An einigen Alkalihalogeniden wurden Präzisionsmessungen ausgeführt. Sie ergaben bei einem Standardwert für NaCl $a = 5,6280$, für NaBr $5,962 \pm 0,002 \text{ \AA}$, für KCl $6,277 \pm 0,002 \text{ \AA}$, für KBr $6,586 \pm 0,002 \text{ \AA}$, für RbCl $6,535 \pm 0,002 \text{ \AA}$, für RbBr $6,854 \pm 0,003 \text{ \AA}$ u. für LiF $4,019 \pm 0,002 \text{ \AA}$. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 222—30. München, Inst. f. theoret. Physik der Univ.)

ENSZLIN.

W. Ehrenberg, *Die Größe des Diamantgitters.* Als Wert für die Gitterkonstante des Diamanten ist anzugeben $3,5597 \pm 0,001 \text{ \AA}$, woraus sich eine D. zu 3,511 ergibt. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 320—21. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

ENSZLIN.

Isamu Nitta, *Über die Krystalstruktur von Pentaerythrit.* Um die Nachprüfung der von MARK u. WEISSENBERG, ferner von HUGGINS u. HENDRICKS gemachten Angaben über das Vorhandensein eines nichttetraedr. C-Atoms im Krystall des Pentaerythrits, C(CH₂OH)₄, vorzunehmen, machte der Vf. von bestgereinigter Verb. Laueaufnahmen, ferner auch röntgenspektrometr. Unters. an Reflexionen verschiedener Atomebenen. Die von der (001)-Ebene erhaltenen Reflexionen lassen nur die Raumgruppen S₂⁴ u. C_s⁴ zu, von denen Vf. der ersteren mehr Wahrscheinlichkeit beimißt. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 62—63. Hongo, Tokyo, Inst. of Physical and Chemical research.)

HAASE.

William Augustus Caspari, *Die Krystalstruktur des Brenzcatechins.* Mit Hilfe des Drehkrystalverf. wird die Krystalstruktur des Brenzcatechins bestimmt. Die Verb. krystalisiert monoklin u. gehört der Raumgruppe C_{2h}³ an. Die Abmessungen des Elementarparallelepeds sind $a = 17,46$, $b = 10,74$, $c = 5,48 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 15'$. Es enthält 8 a. Moll. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 573—77. Royal Institution.) BCK.

H. R. Hassé, *Langevins Theorie der Ionenbeweglichkeit.* Vorbereitende Unters. der von LANGEVIN (Ann. Chim. et Phys. [8] 5. 245 [1905]) angegebenen Theorie der Beweglichkeit von Gasionen u. ihrer Anwendungen. (Philos. Magazine [7] 1. 139—60. Bristol, Univ.)

KYROPOULOS.

Rogers D. Rusk, *Die Absorption von Wasserstoff im Lichtbogen von K-Dampf.* Die bekannte Erscheinung der H-Absorption durch h. K-Dampf beim Durchgang von Hochspannungsentladungen wurde vom Vf. auch im Niederspannungsbogen beobachtet, in dem Ionisationsströme zwischen einem überzogenen Pt-Draht u. einer Anode erhalten wurden. Die Unters. des Vf.s gilt der Frage, ob es ein krit. Potential gibt, bei dem Dissoziation einsetzt u. welches sich durch Verb. von H mit K kundgibt, wobei auch die Möglichkeit in Betracht gezogen wird, daß Dissoziation durch Zusammenstoß mit K-Atomen höherer Anregungszustände erfolgt. Die Verss. wurden

in einem gläsernen Entladungsrohr mit seitlichem Ansatz für die K-Dest. angestellt, bei Drucken der Größenordnung von 0,01—1 mm u. bei Temp. von 40—200°. Die Absorptionsgeschwindigkeit des H ergab sich aus dem Druckabfall. Der Druck fiel stetig verzögert ab u. näherte sich im Verlauf der Zeit dem Dissoziationsdruck des Kaliumhydrids. Unterhalb 16 Volt wurde keine merkliche Absorption (Druckabfall) beobachtet, im Gegensatz zum Vergleichsvers. mit eingeführtem Hg-Dampf. Vf. schließt aus den Vers., daß die Absorption im Bogen von einer akt. H-Art herrührt, die sich erst oberhalb 16 Volt bildet u. nimmt an, daß es sich um H-Atome handelt, die durch einen Sekundärprozeß bei Anwesenheit geladener H₂-Moll. entstehen. (Philos. Magazine [7] 1. 97—109. Chicago, Univ.) KYROPOULOS.

Leonard Loeb und Edward Condon, *Theorie der Reichweite der α -Teilchen*. Vff. diskutieren ausführlich die Grundlagen der Hendersonschen Theorie der Reichweite der α -Strahlen (Philos. Magazine 44. 680; C. 1923. I. 186) unter Berücksichtigung der späteren Arbeiten von FOWLER (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 521; C. 1924. I. 613) u. BATES (Proc. Royal Soc. London Serie A. 106. 622. [1924]). Sie glauben, daß dieser Theorie die Annahme zugrunde liegt, daß längs der Bahn des α -Teilchens die vorhandenen Elektronen unabhängig u. zufällig verteilt seien, u. daß für ihre Abtrennung aus den Gasatomen stets die gleiche Ionisierungsspannung einzusetzen sei. Vff. zeigen, daß diese Annahme unberechtigt erscheint u. führen eine entsprechend korrigierte Rechnung für den Fall des Durchgangs von α -Teilchen durch He durch. Die von ihnen gefundene Reichweite (58 cm) weicht noch bedeutend stärker von dem experimentell beobachteten Wert (23,6 cm) ab als der von HENDERSON berechnete Wert (33,0 cm). Vff. schließen daraus, daß wahrscheinlich der Grund der Diskrepanz in der Vereinfachung u. Lösbarkeit des Problems wegen gemachten Annahme zu suchen ist, daß das Elektron als absolut frei u. in Ruhe befindlich anzusehen sei. (Journ. Franklin Inst. 200. 595—607. 1925. Kalifornien, Phys. Abt. d. Univ.) PHIL.

J. Chadwick und K. G. Emeléus, *Über die durch α -Teilchen in verschiedenen Gasen erzeugten δ -Strahlen*. Die Vff. besprechen die verschiedenen Methoden, mit denen die durch α -Teilchenbombardement hervorgerufene Elektronenemission, die δ -Strahlung beobachtet wurde, sowie die Gesetzmäßigkeiten, die sich hierbei ergaben. Wohl die anschaulichste Methode ist die der direkten photograph. Aufnahme der α -Teilchenbahnen in der bekannten Weise nach C. T. R. WILSON, bei der sich die δ -Strahlung gewissermaßen als Eflorescenz der α -Teilchenbahn kenntlich macht. Die Vff. untersuchten nach dieser Methode die Emission in H, He, Ar u. Luft (Abbildungen im Orig.). Als α -Strahler diente akt. Th-Nd, welcher α -Teilchen von 4,8 bzw. 8,6 cm Reichweite ergab. Die Beobachtungen stimmen mit der Anschauung überein, daß die δ -Strahlen beim Zusammenstoß des α -Teilchens mit Elektronen des Atoms entstehen, welches durchdrungen wird. Die Vff. nehmen an, daß sich bei den Stoßentfernungen α -Teilchen u. Elektron wie Punktladungen verhalten u. das einfache Kraftgesetz gilt. (Philos. Magazine [7] 1. 1—12. Cambridge.) KYROPOULOS.

L. A. Sommer, *Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Ruthenium*. (Vgl. Naturwissenschaften 13. 840; C. 1926. I. 311.) Vf. ordnet die Linien des Spektrums des Ru nach ihrer niveaumäßigen Zusammengehörigkeit. Aus der Analyse der tieferen Terme des Spektrums werden Schlüsse gezogen über Elektronenanordnungen einer Reihe von Elementen in den ersten Hälften der großen Perioden. Dabei werden Beziehungen aufgestellt zwischen den Grundtermen der Bogen- u. ersten Funkenspektren dieser Elemente. — Das Ionisationspotential des Ru-Atoms ergibt sich zu etwa 7,5 V. (Ztschr. f. Physik 37. 1—34. Göttingen.) JOSEPHY.

E. B. Ludlam, *Die Elektronenaffinität der Halogene*. (Vgl. BORN u. FRANCK, Ztschr. f. Physik 31. 411; C. 1925. I. 2282.) Vf. schildert die Vers., die in dichte, schmale Einzelbanden auflösbaren Spektren zu deuten, die man bei der Suche nach

den Elektronenaffinitätsspektren der Halogene fand. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 256—59.; Trans. Faraday Soc. 21. 610—13.) LESZYNSKI.

C. E. Bleeker, *Flammenspektren und chemische Reaktion*. Die Messungen von BLEEKER u. BONGERS (Ztschr. f. Physik 27. 195; C. 1924. II. 2317), die für Rb u. Cs ergeben hatten, daß das Intensitätsverhältnis von Gliedern der 1. u. 2. Nebenserie unabhängig von der Temp. ist, wurden auf K u. Na ausgedehnt. Die Resultate sind hier ähnlich, doch wegen ungünstiger Lage der zu messenden Spektralgebiete ungenauer. Zur Erklärung nimmt Vf. eine Oxydationsrk. an. Ein Vergleich der frei werdenden Oxydationswärmen mit den Ionisationsenergien führt zu Übereinstimmung mit den Messungen. Vf. berechnet das Intensitätsverhältnis durch Best. der Übergangswahrscheinlichkeiten unter korrespondenzmäßigen Annahmen. Das Ergebnis steht mit den Messungen an Cs u. Rb in Einklang, mit den Messungen an K nur bei Vertauschung von δ_2 u. σ_4 , was mit der Bezeichnungsweise von KAYSER (Handbuch der Spektroskopie, II. 523) übereinstimmt. Bei Na sind große Abweichungen vorhanden, doch sind hier die Messungen noch nicht zuverlässig genug. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 63—68; Trans. Faraday Soc. 21. 479—83.) LESZYNSKI.

T. Takamine, *Intensität der verbotenen Quecksilberlinie (λ 2270 Å)*. Für eine Quecksilberlampe besonderer Konstruktion wird die Intensität der verbotenen Linie als Funktion der Stromstärke untersucht u. der Verlauf der Intensität dieser Linie mit derjenigen der Bogenlinie u. einer nicht eingeordneten (wahrscheinlich Funken-) Linie verglichen. (Ztschr. f. Physik 37. 72—79. Utrecht, Univ.) JOSEPHY.

H. C. Ramsperger und **C. W. Porter**, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Ameisensäure*. Die Absorption des ultravioletten Lichts durch Ameisensäure wurde nach der Methode von PORTER u. IDINGS (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 40; C. 1926. I. 2074) bestimmt. Die Unterss. wurden bei 40 u. 75° bei Drucken des Ameisensäuredampfes zwischen 3,76 u. 16,63 cm Hg vorgenommen. Nach einer Dampfdichtemethode wurden die Gleichgewichtskonstanten $K = (\text{HCOOH})^2/(\text{HCOOH})_2$ für die Rk. $(\text{HCOOH})_2 = 2 \text{HCOOH}$ für Temp. zwischen 25 u. 80° bestimmt, damit die Konz. der monomol. u. der bimol. Form unter den jeweiligen Versuchsbedingungen ermittelt werden konnte. In erster Linie ist die bimol. Form der Ameisensäure für die Absorption im Ultravioletten zwischen 2260 u. 2500 Å verantwortlich zu machen, aber auch die monomol. Form absorbiert in diesem Gebiet. Die Absorptionskurven der beiden Formen sind gezeichnet, bei beiden ist der Absorptionskoeffizient bei 75° größer als bei 40°. — Die *Verdampfungswärme* der Ameisensäure wurde mit Hilfe der gefundenen Gleichgewichtskonstanten zu 121,2 cal/g berechnet. Die *Dissoziationswärme* ergab sich zu $\Delta H_{298} = 13\,900$ cal; $\Delta H_{323} = 14\,100$ cal; $\Delta H_{353} = 14\,300$ cal. Mit Hilfe der gefundenen Gleichgewichtskonstanten wurden auch die *Dampfdrucke* berechnet. Der Partialdruck der monomol. Form über der reinen Fl. beträgt bei 25° $1,17 \times 10^{-2}$ at, der der bimol. Form unter denselben Bedingungen $4,3 \times 10^{-2}$ at. Über der 1-mol. wss. Lsg. hat HCOOH einen Partialdruck von $7,89 \times 10^{-5}$ at u. $(\text{HCOOH})_2$ einen Partialdruck von $2,03 \times 10^{-6}$ at. Die *freie Lösungsenergie* ist $\Delta F_{298} = -2960$ cal, daraus wird die *freie Bildungsenergie* von fl. Ameisensäure zu $-84\,960$ cal berechnet. — Bei der vollständigen *photochem. Zers.* des Dampfes wurden 18% CO₂, 18% H₂, 32% CO u. 32% H₂O gefunden. Die Zers. vollzieht sich im Sinne I. $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$; II. $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1267—73. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Francesco Rizzi, *Über das Rotationsvermögen fluorierter Derivate des Benzols und von Homologen in Beziehung zur Wellenlänge*. Vf. berichtet über Unterss. über die Änderung des Drehungsvermögens in Beziehung zur Wellenlänge beim fluorato di benzolo, fluorato di toluolo, fluoruro di toluolo u. fluoruro di xilolo metasimmetrico bezw. meta-asimmetrico. — Es war trotz Nachfrage beim Autor u. der Fabrik, die die untersuchten Präparate herstellte, der Redaktion nicht möglich, die untersuchten

Verbb. zu identifizieren (es sind bekanntlich Fluorderivv. des Benzols u. seiner Homologen von obiger Konst. nicht opt. aktiv). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 124—26. 1925. Univ. di Napoli, Ist. fisico.)

BEHRLE.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren verschiedener Derivate der Salicylsäure*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2771; C. 1926. I. 2074.) Untersucht wurden die Absorptionsspektren von *Li-, Ca- u. Zn-Salicylaten, Li-o-Acetoxybenzoat, Cu-Salicylat, Uranylsalicylat, 3-Nitrosalicylsäure, 3,5-Dinitrosalicylsäure, 5-Sulfoalicylsäure, 5-Aminosulfoalicylsäure, 5-Nitrosulfoalicylsäure, Na-3-Nitro-5-aminosalicylat, Hexamethylentetraminsalicylat u. Hexamethylentetramin*. Die spezif. Absorption scheint von der Natur der bas. u. sauren Radikale abzuhängen. Die NO₂-Gruppe im Benzolkern verstärkt u. verschiebt die Bande mit der geringeren Frequenz u. schwächt diejenige mit der höheren Frequenz. Ersatz des H-Atoms der Hydroxylgruppe im Li-Salicylat (Li-o-Acetoxybenzoat) ändert das Absorptionsvermögen des übrigen Mol. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 775—78. Cambridge, Chem. Lab. f. öffentl. Gesundheitspflege.)

TAUBE.

S. L. Langedyk, *Die Absorptionsspektren einiger Ketone. Antwort an J. Plotnikow*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 798; C. 1925. II. 1413.) Das Absorptionsgesetz von PLOTNIKOW ist nur in den Fällen der photochem. Praxis ohne Schwierigkeiten anwendbar, in denen die therm. Absorption klein ist. Wegen der Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes ist die photochem. Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur der absorbierten Lichtmenge, sondern auch der Lichtintensität proportional. Vf. weist den Vorwurf, aus Verss. bei einer Wellenlänge Schlüsse gezogen zu haben, zurück u. verteidigt die von ihm abgeleitete Formel (vgl. BOESEKEN, COHEN u. LANGEDYK, Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 173; C. 1925. I. 2057) über die Lichtverteilung zwischen 2 einander nicht beeinflussenden Stoffen. Am Beispiel Fluorenon + Benzophenon wird gezeigt, daß die Formel von PLOTNIKOW unbrauchbar ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 931—34. 1925. Delft, Techn. Hochschule.)

KRÜGER.

Norman Stewart Capper und Joseph Kenneth Marsh, *Absorptionsspektren kondensierter ringförmiger Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2847; C. 1926. I. 1628.) Untersucht wurden die Absorptionsspektren von *Phenanthren, Fluoren, Anthracen, 9-Phenylanthracen, 1,2-Benzanthracen, Octahydroanthracen, Bis-diphenylenäthylen u. Chrysofen* (Struktur unbekannt, findet sich in geringer Menge — wohl weniger als 0,1% — in den meisten Anthracenproben). Die Reinigung des Phenanthrens u. Fluorens vom Anthracen gelingt durch rückfließendes Erhitzen der Verbb. in Xylol mit Hilfe der Strahlung einer Quarzlampe als Wärme- u. Strahlungsquelle, indem hierbei das Anthracen als Dianthracen ausfällt. So untersucht, enthielt Kahlbaums reinstes Phenanthren ca. 1% Anthracen. Die reinen Substanzen zeigen keine sichtbare Fluorescenz, die FF. sind für Fluoren —114—114,5°, für Phenanthren —98°. Die gereinigten Verbb. zeigen gänzlich neue Spektren, Fluoren gibt ein dem o-Xylol ähnliches Spektrum, während Phenanthren ein, bzgl. Stärke u. Lage der Banden, von Anthracen verschiedenes Spektrum aufweist. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 724 bis 730. Belfast, Queens Univ.)

TAUBE.

E. Kepianka und L. Marchlewski, *Absorption des ultravioletten Lichts durch Oxyssäuren, Oxyphenole und Kresole*. (Vgl. MARCHLEWSKI u. NOWOTNOWNA, Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 159; C. 1926. I. 3302.) Die Absorptionskoeffizienten der drei *Dioxybenzole, Kresole u. Oxybenzoesäuren* im Ultraviolett wurden bestimmt u. in Tabellen dargestellt. — Die Absorption der Dioxybenzole ist stärker als die des Phenols bzgl. der Intensität, weniger bzgl. des allgemeinen Charakters. In allen Fällen zeigt sich eine Bande, deren weniger brechbare Seite im Vergleich zum Phenol beträchtlich nach Rot verschoben ist, am meisten beim Hydrochinon, am wenigsten beim Resorcin. — Einführung eines CH₃ in das Phenol verstärkt die Absorption etwas u. verändert gleichzeitig ein wenig ihren Charakter, indem die

Bande nach dem weniger brechbaren Teil des Spektrums verschoben ist, am meisten beim p-Kresol. — Die Oxycarbonsäuren absorbieren viel intensiver als die Carbonsäure, besonders im weniger brechbaren Teil des Spektrums. Die Stellung des OH ist von Einfluß. In allen Fällen wirkt das OH bathochrom, besonders in o u. m, wenig in p. Die konstitutionelle Ähnlichkeit der 4 Säuren kommt in der Absorption nicht klar zum Ausdruck. (Bull. internat. de l'Acad. Polonaise des Sciences et des Lettres 1926. 75—91.)

LINDENBAUM.

A. J. Allmand, *Das Einsteinsche „photochemische Äquivalentgesetz“*. Vf. weist auf den berechtigten Prioritätsanspruch STARKS hin. Nach eingehender Würdigung der Arbeiten WARBURGS wird eine Zusammenstellung u. Diskussion der bekanntesten experimentellen Daten gegeben, wobei nur die Unterss. berücksichtigt wurden, in denen die absorbierte Energie gemessen wurde. Vf. weist auf den Unterschied der beiden Einsteinschen Arbeiten hin. In der ersten handelt es sich um eine molekulare Zers. als Folge der Quantenabsorption, die unter den gegebenen idealen Bedingungen streng thermodynam. bewiesen wird. In der zweiten ist zwischen Primär- u. Sekundärreaktion zu unterscheiden. Für die B. des Primärprodukts, das einen höheren Quantenzustand darstellt, gilt das Gesetz unbedingt. Beispiele für das Gesetz, wie es in der ersten Arbeit ausgesprochen ist, sind sehr selten. Rkk. mit zu hohem Güteverhältnis sind zahlreicher als die mit zu niedrigem. In der Mehrzahl der Fälle nimmt mit abnehmender Wellenlänge das Güteverhältnis zu im Widerspruch mit den Forderungen des Gesetzes. Eine Diskussion der ersten Arbeit führt zu den Bedingungen, unter denen das Gesetz streng gilt. In der Praxis gilt die Beziehung im allgemeinen nicht, 1. weil die sekundären Rkk. nicht mit der Primärreaktion stöchiometrisch gekoppelt sind; 2. weil nicht alle Moleküle durch eine Absorption aktiviert werden, sei es, daß das Quant zu klein ist, sei es, daß bei der Absorption Energie durch Dämpfung verloren geht; 3. weil der Primärvorgang zur B. von Produkten führen kann, die nicht unbeständig in bezug auf die absorbierenden Moleküle sind. Die Lichtabsorption erfolgt quantenhaft. Darüber, was danach erfolgt, kann wenig ausgesagt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 1—23; Trans. Faraday Soc. 21. 438—52. Univ. of London, Kings Coll.)

LESZYNSKI.

Fritz Weigert und Lotte Brodmann, *Über die Bestätigung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes in einer sehr einfachen photochemischen Reaktion*. Zur Prüfung des Äquivalentgesetzes halten Vff. intramolekular verlaufende Rkk. für besonders geeignet. Unter diesem Gesichtspunkt setzen Vff. die Unterss. von WEIGERT u. KUMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1207. 1884; C. 1913. I. 1920; II. 255) über die photochem. Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoessäure fort. Vff. arbeiten in Acetonlsg. u. bestimmen die gebildete Säure durch Leitfähigkeitsmessung. Die absorbierte Energie wird bolometr. unter Benutzung der photoelektr. Absorptionsmessungen von I. HYMAN (Dissertation, Leipzig 1924) bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die sehr ausgedehnten Belichtungszeiten relativ groß werden, ergibt sich ein Güteverhältnis in der Nähe von 0,5. Zur Erklärung kann weder eine zweifache Absorption eines Mol., noch ein Zusammentreffen zweier Molek. angenommen werden, da der Einfluß der Konz., der dann vorhanden sein müßte, nicht gefunden wird. Vff. nehmen die ungeordneten Molekeln, ähnlich wie in der kinet. Gastheorie, in 3 senkrecht zueinander orientierten Hauptrichtungen an u. fordern einen bestimmten Zusammenhang zwischen den Polarisationsrichtungen des Lichts (das verwendete natürliche Licht ist in polarisiertes zerlegbar) u. den Richtungen der Verbindungslinie der C- u. O-Kerne der Carbonylgruppe, damit wirksame bzw. unwirksame Absorption eintreten kann. In einem im Original gegebenen Schema erkennt man, daß unter diesen Voraussetzungen $\frac{1}{6}$ der vorhandenen Molekeln absorbieren, aber nur $\frac{2}{6}$ wirksam. Diese Vorstellung wird gestützt durch Verss. mit polarisiertem Licht an festen, also gleich gerichteten o-Nitrobenzaldehydmolekeln. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 24—31; Trans. Faraday Soc. 21. 453—58.)

LESZYNSKI.

Chr. Winther, *Eine Beziehung zwischen Quantenempfindlichkeit und Strahlungsintensität*. Vf. bespricht diejenigen Rkk., bei denen die Energie variiert wurde. Entweder bleibt die Quantenempfindlichkeit konstant oder sie sinkt mit zunehmender Energie. Für die Zers. von O_3 u. H_2O_2 sowie für die Oxydation von HJ kann dieses Abnehmen nicht durch Erschöpfung erklärt werden. Für den letztgenannten Fall nimmt Vf. an, daß lediglich solche Molekeln oder J_3 -Ionen, die nur ein Quant aufnehmen, zur B. von J befähigt sind, nicht aber solche, die zwei oder mehr Quanten aufgenommen haben. Obwohl Vf. sich der physikal. Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme bewußt ist, führt er die Rechnung durch u. kommt hierbei zu einer Formel, die die beobachteten Tatsachen gut wiedergibt. Vf. zeigt eigene Versuchsdaten für 5 verschiedene Wellenlängen (WINTHER u. MYNSTER, *Ztschr. f. physik. Ch.* 108. 236; C. 1924. I. 2065) in zwei Figuren, 1. die Quantenempfindlichkeit in Abhängigkeit von der absorbierten Energie, 2. von der Zahl der absorbierten Quanten. Die Werte liegen auf einer Kurve, d. h. die Quantenempfindlichkeit ist unabhängig von der Wellenlänge. Und zwar ist dies im ersten Fall besser der Fall als im zweiten. Die Abweichungen lassen sich durch die ebenfalls wiedergegebene Extinktionskurve deuten. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 120. 32—37; *Trans. Faraday Soc.* 21. 459—62. Kopenhagen.) LES.

Daniel Berthelot, *Über das Gesetz der photochemischen Äquivalenz und die Beziehungen der Quantentheorie zu Atomtheorie und Energetik*. Vf. unterscheidet den Kapazitätsfaktor der strahlenden Energie (Entropie der Strahlung oder Wrkg.) u. den Intensitätsfaktor (Schwingungsfrequenz oder photochem. Potential). Die Rolle der Temp. bei der Wärmemaschine nach CARNOT spielt bei der Strahlungsenergiemaschine die Frequenz. Das Gesetz der photochem. Äquivalenz ist ein Sonderfall des Gesetzes der äquivalenten molekularen Kapazität. Die Materie zwingt die Diskontinuität ihrer Struktur nicht der Energie selbst, sondern den Kapazitätsfaktoren auf, durch welche sich die Energieformen offenbaren. Bei der Prüfung des Einsteinschen Gesetzes sind freiwillige, nicht umkehrbare Rkk. auszuschließen. Den Atomen der Materie entsprechen die Kapazitätsatome der elektr., therm. u. Vibrationsenergie (das Elektron, das Thermon u. das Radion). Vf. sagt in der zukünftigen Entw. der Wissenschaft dem atomisierten kalor. Fluidum in Verb. mit dem Thermon ein glückliches Schicksal voraus. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 120. 38—57; *Trans. Faraday Soc.* 21. 463—74.) LESZYNSKI.

P. Lasareff, *Über die Beziehungen zwischen photochemischer Reaktionsgeschwindigkeit und Wellenlänge*. (Vgl. *Journ. de Chim. physique* 21. 161; C. 1925. I. 339.) Zur Stütze seines Satzes, daß die Geschwindigkeit photochem. Rkk. unabhängig von der Wellenlänge u. der absorbierten Energie proportional ist, setzt Vf. seine Verss. über das Ausbleichen dünner Farbstoff-Kollodiumschichten im Licht fort. Er findet innerhalb der Fehlergrenzen, daß das Verhältnis der relativen Rk.-Geschwindigkeit sowohl zur absorbierten Energie als auch zur Zahl der absorbierten Quanten konstant ist. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 120. 58—59; *Trans. Faraday Soc.* 21. 475—76.) LESZYNSKI.

Otto Stern, *Über die Umwandlung von Atomen in Strahlung*. Da die Berechnung des Gleichgewichts zwischen materieller M. u. Strahlung unter Annahme semipermeabler Wände (*Ztschr. f. Elektrochem.* 31. 448; C. 1925. II. 2125) auf Widerspruch gestoßen ist, gibt Vf. eine Ableitung, bei der unter Vermeidung semipermeabler Wände die Annahme gemacht wird, daß Energie u. Entropie des Hohlraums, der schwarze Strahlung u. ein ideales Gas im Gleichgewicht enthält, sich additiv aus den Werten dieser Größe zusammensetzt, die Gas u. Strahlung jedes für sich allein in diesem Hohlraum besitzen würden. Die Ableitung ist nur für kleine D. des Gases gültig, da die Wechselwrkg. zwischen Materie u. Strahlung nicht berücksichtigt ist. (*Ztschr. f. physikal. Ch.* 120. 60—62; *Trans. Faraday Soc.* 21. 477—78.) LESZYNSKI.

J. Plotnikow, *Über photochemische Grundgesetze*. Das sogenannte Äquivalentgesetz von EINSTEIN muß als gänzlich falsch fallen gelassen werden. Der photochem.

Effekt ist eine Funktion von $h\nu$. Die Form dieser Funktion muß gesucht werden, um auf diese Weise dem Grothuss-van't Hoff'schen Grundgesetz eine quantentheoret. Deutung u. Vertiefung zu geben. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 69—74; Trans. Faraday Soc. 21. 484—88.)

LESZYNSKI.

J. Plotnikow, *Allgemeine Betrachtungen über die Lichtreaktionen und ihre Meßmethoden*. Vf. hält Technik u. Methoden photochem. Unters. für verfeinerungsbedürftig, da die üblichen Methoden entweder zu einseitig physikal. oder zu einseitig chem. sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 291—300; Trans. Faraday Soc. 21. 637—43. Zagreb, Physik.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

LESZYNSKI.

N. R. Dhar und **B. K. Mukerji**, *Das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz*. (Vgl. Ztschr. f. anorgan. u. allg. Ch. 141. 1; C. 1925. I. 813.) Vff. geben eine Literaturzusammenstellung, aus der hervorgeht, daß die meisten Rkk., bei denen das Einsteinsche Gesetz versagt, exothermer Natur sind. Zur Erklärung der Chlorknallgasrk. sowie anderer Rkk. mit enorm hoher Ausbeute geben Vff. folgendes Schema: 1. $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl}_2$ (akt.), 2. Cl_2 (akt.) + $\text{H}_2 = 2\text{HCl} + \text{Elektron} + \text{Wärmeenergie}$; 3. $\text{Elektron} + \text{Cl}_2 = \text{Cl}_2$ (akt.). Photochem. Nachwrkkg. hängen wahrscheinlich mit verlängerter Lebensdauer der aktivierten Molekeln zusammen. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 75—82; Trans. Faraday Soc. 21. 489—93. Allahabad Univ.)

LESZYNSKI.

James Rice, *Bemerkungen über die Strahlungstheorie chemischer Reaktionen*. Durch korrespondenzmäßige Gedankengänge in Anschluß an die Theorie von BOHR-KRAMERS-SLATER sucht Vf. die Quantonannahme in der Strahlungstheorie chem. Rkk. zu rechtfertigen. Er muß hierzu annehmen, daß die reguläre Absorption eines Oszillators ununterbrochen 10^{-7} Sek. andauern kann. Nun sind derartig lange Zeiten experimentell noch nicht gefunden; Vf. hält es daher für möglich, daß diese langen Zeiten ein unterscheidendes Merkmal derjenigen Molekeln sind, die Rkk. 1. Ordnung eingehen. Mathemat. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 83—97; Trans. Faraday Soc. 21. 494 bis 503. Liverpool, Physics Dep., Univ.)

LESZYNSKI.

L. S. Ornstein, *Notiz über den Einfluß der Strahlung auf chemische Reaktionen*. LEWIS (Philos. Magazine [6] 39. 26; C. 1920. I. 664) hat auf die Schwierigkeit hingewiesen, aus der Strahlungstheorie chem. Rkk. den Temp.-Koeffizienten monomolekularer Rkk. zu berechnen. Er kommt, indem er den Radius eines Lichtquants gleich dem eines Elektrons setzt, zu einem viel zu kleinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante. ORNSTEIN u. BURGER haben gezeigt (Ztschr. f. Physik 21. 358 [1923]), daß Lichtquanten, wenn sie existieren, einen Radius von der Größenordnung der Lichtwellenlängen besitzen; aber auch unter Einsetzung dieses Wertes kommt man zu Werten von der Größenordnung 10^{-8} , während experimentell die Größenordnung 10^{-2} gefunden wurde. Zu einem Ausweg führen die Gedanken FRANCK'S (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften II. 1923), die davon ausgehen, daß die Erscheinungen der Photochemie u. der Chemilumineszenz thermodynam. umkehrbar sind. Durch bestimmte experimentell zu prüfende Annahmen über die Lebensdauer im Falle der Chemilumineszenz kommt Vf. auf diesem Wege zur Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 98—102; Trans. Faraday Soc. 21. 504—07. Utrecht.)

LESZYNSKI.

H. S. Hirst und **Eric K. Rideal**, *Über die Mitwirkung der Strahlung bei monomolekularen Reaktionen*. Durch Vers. mit N_2O_5 (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 526; C. 1926. I. 563) ist bewiesen, daß die Aktivierung nicht die Folge von Zusammenstößen oder Kettenmechanismen sein kann. Durch die Annahme, daß die Aktivierungsenergie der Molekeln in dem System bereits als innere Energie vorhanden ist, geht, vorausgesetzt, daß für die innere Energie auch die Maxwell'sche Verteilung gilt, das Problem der Wechselwrkg. zwischen Materie u. Strahlung in die Aufgabe über, den Mechanismus zu klären, durch den die innere Energie von Mol. zu Mol. weitergegeben wird. Die Geschwindigkeiten, zu denen man

kommt, wenn man annimmt, daß dies nur durch Vermittlung der Translationsenergie geschieht, sind kleiner als die experimentell bestimmten. Die erste Deutungsmöglichkeit, die Annahme, daß die innere Energie auch mittels Strahlung verteilt wird, ist nicht wahrscheinlich. Die zweite führt zu einer Schwankungshypothese, die mit den Brownschen Energie- u. Dichteschwankungen vergleichbar ist, wenn man im Falle der N_2O_5 -Zers. durch die einem krit. Zustand nahen Gasmoleküle die Gummiguttteilchen u. durch die Strahlung das Dispersionsmittel ersetzt. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 103—08; Trans. Faraday Soc. 21. 508—11. Cambridge, Lab. of Physic. Chem.) LES.

S. C. Roy, *Bemerkungen über das Gesetz und den Mechanismus monomolekularer Reaktionen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 109—12; Trans. Faraday Soc. 21. 512—14. — C. 1926. I. 2998.) LESZYNSKI.

Max Bodenstein, *Der Mechanismus photochemischer Reaktionen.* Vf. gibt eine Analyse des Vorgangs der Lichtabsorption u. seiner Folgen. Eine Molekel sucht nach der Absorption den Energieüberschuß auszustrahlen, wenn sie nicht Gelegenheit hat, ihn durch einen Zusammenstoß zu übertragen oder mit Hilfe des erhöhten Energieinhalts eine chem. Rk. einzugehen (z. B. Dissoziation). Nur bei den Dämpfen von J (WOOD, Physikal. Ztschr. 13. 353; C. 1912. I. 1962) u. Hg (STUART, Ztschr. f. Physik 32. 262; C. 1925. II. 637) ist bisher bei so niedrigen Drucken gearbeitet worden, daß die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen etwa 10^{-8} Sek. (Größenordnung für die Dauer angeregter Zustände) beträgt. Nur in diesen Fällen wurde daher der Wettbewerb zwischen Energieübertragung u. Fluoreszenz beobachtet; doch sind weitere Verss. bei hinreichend kleinen Drucken auch für die Kinetik der Dunkelrk. wichtig. Bei höheren Drucken haben wir nur Wettbewerb zwischen chem. Rk. u. Energieübertragung. Letztere ist unerheblich, u. man erhält die Gleichung: $d x/dt = n \cdot J$ (absorbiert). Das Einsteinsche Gesetz besagt, daß der Faktor n gleich Eins wird. In dieser einfachen Form ist es prakt. nie verifiziert worden, da fast stets das ursprüngliche Prod. instabil ist. Schon für die „primären Prozesse“, das sind Fälle, in denen der Faktor n 1, 2, 3 oder 4 beträgt, gibt das Gesetz keine vollständige Beschreibung der beobachteten Tatsachen. Bei dem *HJ*-Zerfall, für den LIENEWEG kürzlich zeigen konnte, daß auch für fl. *HJ* die Ausbeute 2 Molekeln/Quant beträgt u. daß die Geschwindigkeit unabhängig von der Temp. ist, handelt es sich um die Frage, ob die Rkk. durch das Schema 1. $HJ + h\nu = H + J$, 2. $H + HJ = H_2 + J$, 3. $J + J = J_2$ darzustellen ist, oder durch das Schema 1. $HJ + h\nu = HJ'$, 2. $HJ' + HJ = H_2 + J_2$. Im ersten Fall läßt sich berücksichtigen, daß zum Zerfall ein Zusammenstoß notwendig ist. Eine energet. Entscheidung ist kaum zu treffen, da die Grenzwellenlänge 4740 Å von *HJ* prakt. nicht absorbiert wird. Einer kinet. Prüfung steht entgegen, daß eine aktivierte *HJ*-Molekel auch bei Zusammenstößen ihre Energie bewahren kann. Von sensibilisierten Rkk. ist der durch Cl_2 sensibilisierte O_3 -Zerfall das bestuntersuchte Beispiel (BONHOEFFER, Ztschr. f. Physik 13. 94; C. 1923. I. 1018). Auch bei sensibilisierten Rkk. stehen wir der Tatsache gegenüber, daß die absorbierte Energie trotz zahlreicher Zusammenstöße nicht in kinet. verwandelt wird. Eine Ausnahme bildet die Oxydation von Chinin durch Chromsäure bei niedrigen Chromsäurekonz. (LUTHER u. FORBES, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 770; C. 1909. II. 890). Ein besonders interessanter Fall der Energieübertragung ist der Zerfall von O_3 in ultraviolett u. rotem Licht. Verss. von KISTIAKOWSKI (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 337; C. 1926. I. 562) haben ergeben, daß die durch Lichtabsorption aktivierten O_3 -Molekeln sich in solche verteilen, die sich mit einer anderen O_3 -Molekel in $3O_2$ umsetzen, u. in solche, die ihre Energie an andere, die Rk. daher hemmende Molekeln abgeben. Diese Energieübertragung gelingt nicht bei allen Molekeln gleich leicht, u. zwar erscheinen hierbei die untersuchten Gase in etwa der gleichen Reihenfolge wie bei der Auslöschung der Fluoreszenz. Vf. geht dann kurz auf die Vereinigung von H_2 u. Cl_2 ein. Die Tatsache, daß die instabilen Zwischenprod. nie in faßbaren Mengen zu erhalten sind, erlaubt, die Geschwindigkeiten für

ihre B. u. ihr Verschwinden gleich zu setzen; so kommt man zu einer Geschwindigkeitsgleichung, die nur die Konz. derjenigen Reaktionsteilnehmer enthält, die in faßbaren Mengen vorhanden sind. Über den Temp.-Koeffizient von Dunkelrkk. ist zu sagen, daß, wenn bei Zwischenstoffen jeder Zusammenstoß zu einem Umsatz führt, diese Rk. naturgemäß nicht so temperaturempfindlich ist wie ein rein chem. Umsatz. HEISENBERG hat bei der B. von Phosgen einen negativen Temp.-Koeffizienten gefunden. Dies ist durch eine „nutzlose“ Nebenrk. zu deuten, die stärker temperaturempfindlich ist als die Rk., die zum „gewünschten“ Endprod. führt. Bei „sekundären Prozessen“ (d. h. Prozessen, bei denen der Faktor n in der oben angeführten Gleichung nicht gleich 1, 2, 3 oder 4 ist) in Verb. mit rein chem. Rkk., gibt es Fälle, wo die Geschwindigkeit durch die Quadratwurzel der absorbierten Energie bestimmt wird. In dieser Hinsicht ist die Vereinigung von Br_2 u. H_2 völlig aufgeklärt (BODENSTEIN u. LÜTKE-MEYER, Ztschr. f. physik. Ch. 114. 208; C. 1925. I. 1473). Mit der Unters. photochem. Prozesse muß das Studium der Dunkelrkk. Hand in Hand gehen. Für den Mechanismus photochem. Rkk. sind von analogen Unterss. mit α -Strahlen u. schnell bewegten Elektronen wertvolle Aufschlüsse zu erwarten, da hier größere Energiemengen u. vielfach sehr handliche Methoden zur Verfügung stehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 129—43; Trans. Faraday Soc. 21. 525—35.) LESZYNSKI.

Hugh Stott Taylor, *Photosensibilisierung und der Mechanismus chemischer Reaktionen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 183—95; Trans. Faraday Soc. 21. 560—68. — C. 1926. I. 3.) LESZYNSKI.

Emil Baur, *Die durch Zinkoxyd sensibilisierte Photolyse von Methylenblau.* Aus Verss. über den Becquereffekt geht hervor, daß durch Licht angeregte Moleküle sich so verhalten, als ob sie zur Hälfte in eine höhere, zur Hälfte in eine niedere Oxydationsstufe übergegangen sind. Vf. faßt die Elektrolyse als molekulare Elektrolyse auf u. sucht zur Stütze dieses Satzes nach photolyt. Nachbildungen von Elektrolysen (vgl. BAUR u. PERRET, Helv. chim. Acta 7. 910; C. 1924. II. 2635). Nach Verss. von A. Perret reagiert ZnO im Licht bei Ggw. von Glucose mit *Methylenblau* unter Ausschluß von Luft unter B. von einem Oxydationsprod. der Glucose u. der Leukoverb. des Farbstoffs. Eine Absorption des Methylenblau wird durch Verwendung von Methylenblaufiltern ausgeschaltet. An der Luft bildet sich der Farbstoff vollständig zurück. Bei Abwesenheit von Glucose bildet sich neben der Leukoverb. ein Oxydationsprod. des Farbstoffs. In diesem Fall findet an der Luft keine vollständige Rückbildung statt. Vf. hält gerade sensibilisierte photochem. Rkk. besonders geeignet zum Eindringen in den Mechanismus der Photolyse. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 278—81; Trans. Faraday Soc. 21. 627—29. Zürich, Physik.-Chem. Inst. d. Eidg.-Techn. Hochsch.) LESZ.

W. J. D. van Dyck, *Der Becquereffekt an Kupferoxydelektroden.* Nach der Hypothese der Elektronenausschleuderung von GOLDMANN (Ann. der Physik 44. 849; C. 1914. II. 523) müßte das Verzögerungspotential, d. h. dasjenige Potential, das die Elektronen am Verlassen der Elektrode hindert, nach der Einsteinschen Beziehung von der Wellenlänge abhängig sein. Vf. kann durch Verss. an reinen CuO -Elektroden zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Man muß also zu den chem. Erklärungsweisen zurückkehren. Vf. diskutiert zwei Möglichkeiten zur Erklärung der charakterist. Kurven. — 1. kann ein CuO -Molekül nach der Absorption in Cu u. O zerfallen, die beide mit weiteren CuO -Molekülen reagieren, so daß ein Teil des frei gewordenen O wieder gebunden wird. — 2. kann ein aktiviertes CuO mit einem zweiten CuO unter B. von Cu_2O reagieren, so daß kein O gebunden wird. Dann müßte zur Erklärung der charakterist. Kurve eine Schutzwrkg. des entstandenen O auf angeregte CuO -Moleküle angenommen werden. Verss. an Elektroden aus Mischungen der Cu -Oxyde ergeben eine etwas veränderte Abhängigkeit von der Wellenlänge, so daß auch eine Empfindlichkeit von Cu_2O anzunehmen ist. Die Verss. werden unter Benutzung eines für diesen Zweck konstruierten, sehr schnell reagierenden Torsions-Saitengalvanometers

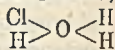
fortgesetzt, um die Erscheinungen der ersten Zehntelsekunde zu erfassen. Es ist bereits die vorherrschende Rolle der elektrostat. Kapazität der Zelle u. des Widerstandes des Stromkreises festgestellt worden. (Ztschr. f. Physik. Ch. 120. 282—90; Trans. Faraday Soc. 21. 630—36. Utrecht, Physik. Lab. d. Univ.)

LESZYNSKI.

J. Franck, *Elementarprozesse photochemischer Reaktionen. (Bemerkungen über die homöopolare Bindung.)* Vf. vertritt die Arbeitshypothese, daß Dissoziation homöopolar gebundener Moleküle durch einen einzigen Elementarprozeß der Lichtabsorption nur bei unecht gebundenen Molekülen möglich ist. Hierzu muß die Bindung im angeregten Zustand wesentlich lockerer sein als im n. Das hervorrufende Licht muß kurzwelliger sein als die Bandenkonvergenzstelle ist. — Vf. gibt eine Gegenüberstellung von echter u. unechter homöopolarer Bindung. Nur bei echter Bindung kreisen gemeinsame Elektronenbahnen um mehrere Kerne. Bei der unechten bleiben die den Bahnen zugeordneten Quantenzahlen im Atom u. Molekül die gleichen. Hier sind die Bahnen der freien Atome in die der Atome im Molekül adiab. überführbar, u. nur hier wird das Elektronentermschema der Moleküle u. Atome enge Verwandtschaft zeigen. Nur im Falle der in Einzelschritte zerlegten B. echter Verbb. wird über die Wrkg. der van der Waalschen Kräfte hinaus ein Quantensprung des Elektronengebäudes erfolgen. Bei der unechten Bindung wird bei Steigerung der Kernschwingungsenergie bis zur Dissoziation ein Zerfall in Atome eintreten, während sich bei der echten die Kernschwingungsenergie weiter bis zu komplizierterem Zerfall (etwa in positive Ionen u. Elektronen) steigern lassen wird. — Kaum ein Zweifel besteht bei der Einordnung der durch die überlagerten Rotations- u. Schwingungsfrequenzen nachweisbar gewordenen, ganz lockeren Moleküle in den als einatomig bezeichneten Metaldämpfen. Bei Hg wurde aus dem Verschwinden der Bandenabsorption die Dissoziationsarbeit bestimmt; sie beträgt 1 Cal/Mol, d. i. weniger als die Verdampfungsarbeit (KÖRNICKE, Ztschr. f. Physik 33. 219; C. 1925. II. 1661). In zweifelhaften Fällen ist durch Stoßvers. keine Entscheidung zu treffen, da hier auch Quantenübergänge angeregt werden können, die sowohl zur Trennung von echten wie auch von unechten Bindungen führen können. Bei Vergrößerung der Schwingungsenergie durch Lichtabsorption tritt Übertragung von Schwingungsenergie nur gekoppelt mit einem Elektronensprung auf, der in diesem Fall wohl nicht zum Übergang einer echten in eine unechte Bindung führen kann. Man kann also eine unechte Bindung wahrscheinlich machen, wenn man zeigt, daß durch Lichtabsorption in einem Elementarakt ein Molekül in ein angeregtes u. ein n. Atom zerfällt. Im Anschluß an die Theorie von LENZ (Ztschr. f. Physik 25. 229; C. 1924. II. 2119) gibt Vf. 3 Diagramme für die Abhängigkeit der potentiellen Energie der Kerne angeregter u. n. Moleküle vom Kernabstand, 1. für den Fall, daß durch Anregung die Dissoziationsarbeit kleiner wird, 2. daß sie gleich bleibt, 3. daß sie größer wird. Man erkennt, daß im Fall 1 bei Anregung nicht schwingender Moleküle ein Zerfall zu erwarten ist, im Fall 2 keine oder geringe Änderung der Schwingungsenergie, u. im Fall 3 ist eine Verkleinerung der Schwingungsenergie möglich, d. h. bei Lichtabsorption kann schon vorhandene Schwingungsenergie in Anregungsenergie des Elektronensystems übergehen. Vf. zeigt, daß zu Fall 1 die Halogene gehören. Im Anschluß an die Arbeit von DYMOND (Ztschr. f. Physik 34. 553; C. 1926. I. 1114) läßt sich die Anregungsenergie eines beim Zerfall in angeregte u. n. Atome gebildeten angeregten Halogenatoms für J, Br, Cl bezw. zu 1, 0,5, 0,3 Volt berechnen. Entsprechende Absorptionslinien sind nicht bekannt u. auch unwahrscheinlich. Es läßt sich jedoch sagen, daß die Halogenatome ein Dublettsystem besitzen müssen, u. daß der Normalzustand ein $2p_2$ -Zustand sein muß. Aus Analogieschlüssen zu dem Verh. der Edelgase läßt sich die Energiedifferenz der Terme $2p_2 - 2p_1$ zu bezw. 0,9, 0,4, 0,1 Volt abschätzen, d. i. innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung mit den oben errechneten Werten. Es sollte hiernach möglich sein, auf rein opt. Wege die Dissoziationsarbeiten der Halogene sehr genau zu bestimmen. Die sehr lockeren

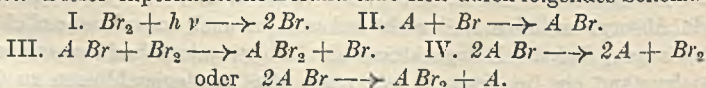
Moleküle vom Typ Hg_2 gehören zu dem oben gekennzeichneten Fall 3. Zu Fall 2 rechnen z. B. H_2 u. N_2 , die beide Beispiele für echte Bindungen sind, was schon durch die großen Dissoziationsarbeiten nahegelegt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 144—56; Trans. Faraday Soc. 21. 536—42. Göttingen, II. Physik. Inst.) LESZYNSKI.

D. L. Chapman, *Einige Folgerungen aus neueren photochemischen Arbeiten*. Da die Mitwirkung von H_2O bei der *Chlorknallgasrk.* sichergestellt erscheint, ergänzt Vf. die Arbeitshypothese von CHAPMAN u. CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. London 123. 3079; C. 1924. I. 1334) durch die Annahme einer unbeständigen Zwischenverb.



Da CHAPMAN gefunden hat (Journ. Chem. Soc. London 125. 1521; C. 1924. II. 2010), daß bei Anwesenheit von wenig O die Geschwindigkeit der HCl-B. proportional der Lichtintensität ist, ist auch die Geschwindigkeit des Verbrauchs der akt. Substanz proportional der Lichtintensität. Vf. wendet sich dann der Rk. zwischen J_2 u. $K_2C_2O_4$ in w. Lsg. zu. Hier hat in noch unveröffentlichten Verss. **E. Walters** den Befund von BERTHOUD u. BELLENOT (Helv. chim. Acta 7. 307; C. 1924. II. 585) bestätigt, daß die Wrkg. proportional der Quadratwurzel der Intensität ist. Da mit intermittierender Belichtung gearbeitet wurde, schätzt Vf. aus der Konstanz der Rk.-Geschwindigkeit bei variiertem Unterbrechungszeit die Lebensdauer der akt. Substanz u. kommt auf Zeiten von der Größenordnung einer Sekunde. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 163—73; Trans. Faraday Soc. 21. 547—53.) LESZYNSKI.

A. Berthoud, *Photochemische Sensibilisierung*. Die photochem. Sensibilisierung wird nicht durch nur einen Vorgang bewirkt. Vf. bespricht die folgenden Erklärungen, die einander nicht ausschließen. 1. Die photochem. B. eines Katalysators; hierzu scheinen die Fälle zu gehören, bei denen die Ausbeute viel größer ist als nach dem Äquivalentgesetz zu erwarten ist. Eine Erklärung der Sensibilisierung liegt jedoch nur vor, wenn man auch von der Natur des Katalysators Kenntnis hat. 2. Die Annahme einer komplexen Verb. zwischen Sensibilisator u. Acceptor, bei deren photochem. Zers. der Sensibilisator regeneriert wird. Durch die Verss. von HENRI (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 230; C. 1913. I. 989), die ergaben, daß in einer gegebenen Verb. die Wrkg. des Lichts auf die Atomgruppe beschränkt bleibt, die die Absorption bewirkt, ist diese Erklärung ganz unwahrscheinlich geworden. 3. Zwischen dem photochem. Effekt u. der Stärke der Fluorescenz besteht im allgemeinen kein Parallelismus, so daß die Hypothese von JODLBAUER u. v. TAPPEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2602; C. 1905. II. 885), die der Fluorescenz eine wesentliche Rolle bei der Sensibilisierung zuschreibt, zumindest nur ganz ausnahmsweise anwendbar ist. 4. Es ist wahrscheinlich, daß die in den Verss. von CARIO u. FRANCK (Ztschr. f. Physik 11. 16; C. 1923. I. 1114) festgestellte Übertragung durch Stoß auch bei anderen Rkk. die Sensibilisierung bewirkt. 5. Der häufigste Fall scheint der zu sein, daß der durch Licht aktivierte Sensibilisator eine Kette von Rkk. hervorruft, an deren Ende der Sensibilisator zurückgebildet wird. Ein interessantes Beispiel für diesen Fall hat Vf. gemeinsam mit BÉRANECK untersucht. Die Geschwindigkeit der Bromaddition an *Zimtsäure* u. *Stilben* (deren Moleküle im folgenden mit A bezeichnet werden) wird annähernd gegeben durch die Formel $d[A Br_2]/dt = k \cdot J_0^{1/2} [Br_2]$, wenn die Lichtabsorption prakt. vollständig ist, u. durch die Formel $d[A Br_2]/dt = k \cdot J_0^{1/4} [Br_2]^{3/2}$, wenn die Absorption schwach ist. Dieser experimentelle Befund läßt sich durch folgendes Schema erklären:



Außer diesen beiden nicht umkehrbaren Rkk. wurde gemeinsam mit **M. G. Nicolet** die reversible Bromaddition an das *Nitril* der α -*Phenylzimtsäure* untersucht. Hier wird ein von der Lichtintensität unabhängiges Gleichgewicht erreicht. Auch in diesem Fall wird der experimentelle Befund durch ein Schema erklärt, bei dem die Sensi-

bilisierung von dem primär entstandenen atomaren Br ausgeht. Die Rolle von Br_2 u. J_2 als Sensibilisatoren für die *Umwandlung geometr. cis-trans-Isomeren* wird durch die Annahme, daß primär Halogenatome, dann eine unbeständige monohaloide Additionsverb. entsteht, ebenfalls erklärt werden können. Die photochem. Oxydation von HJ in Ggw. von Jod hofft Vf. in analoger Weise erklären zu können wie die Oxydation von $K_2C_2O_4$ durch Jod (BERTHOUD u. BELLENOT, *Helv. chim. Acta* 7. 307; C. 1924. II. 585), da er aus den experimentellen Resultaten im Gegensatz zu WINTHER (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 236; C. 1924. I. 2065) schließt, daß die Geschwindigkeit proportional mit $J_0^{1/2}$ zunimmt, was auch hier für akt. atomares Jod sprechen würde. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 174—82; Trans. Faraday Soc. 21. 554—59.) LESZYNSKI.

N. R. Dhar und B. K. Mukerji, *Der Mechanismus photochemischer Reaktionen*. (Vgl. DHAR, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 1; C. 1925. I. 813.) Vff. stellen sich vor, daß Elektronen nach u. nach Energie absorbieren, ehe sie einen Sprung nach einer höheren Bahn ausführen u. daß der „aufgeblähte“ Zustand der Elektronen während dieser sukzessiven Absorption das ist, was unter Anregung von Molekülen verstanden wird. Die Aktivierungsenergie ist also etwas geringer als das entsprechende Resonanzpotential. — Vff. glauben die Sensibilisierung allgemein nach dem Schema von FRANCK u. CARIO (Ztschr. f. Physik 11. 16; C. 1923. I. 1114) erklären zu können. — Fälle, in denen der Temp.-Koeffizient größer als 1 ist, werden dadurch erklärt, daß Moleküle nicht nur durch Lichtabsorption, sondern auch durch Temp.-Erhöhung aktiviert werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 302—10; Trans. Faraday Soc. 21. 645—50. Allahabad, Chem. Lab. d. Univ.) LESZYNSKI.

Edmund John Bowen, *Die Dissoziationstheorie und die photochemische Schwelle*. Die Bindungswärmen bedeuten den Unterschied zwischen den Energien der niedrigsten Elektronenbahnen in den freien Atomen u. im Molekül, während die Absorptionsspektren der Moleküle für diese allein charakterist. sind. So lange die Theorie der Bandenspektren nicht weiter fortgeschritten ist, ist es nicht sehr berechtigt, Bindungswärmen mit „unteren Grenzen“ oder Maxima der Absorption zu verknüpfen. Auch die photochem. Schwelle ist nicht mit der Bindungswärme oder der unteren Grenze zu verbinden. Nach Unterss. von HINSHELWOOD u. HUGHES (*Journ. Chem. Soc. London* 125. 1841; C. 1924. II. 2569) aus Temp.-Koeffizienten u. Geschwindigkeiten bimolekularer therm. Gaskk. errechnete Aktivierungswärmen sind erheblich kleiner als die aus den Absorptionsspektren erhältlichen Aktivierungen u. stehen in keiner Beziehung zu den Bindungswärmen. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 157—62; Trans. Faraday Soc. 21. 543—46.) LESZYNSKI.

M. Padoa, *Vergleich der Ausbeuten photochemischer Reaktionen im gemischten und einfarbigem Licht*. Im Gegensatz zu den früher untersuchten Rkk. (PADOA u. NERINA VITA, *Gazz. chim. ital.* 54 (I). 147; C. 1924. I. 2497) ist bei der *B. von HCl aus ihren Elementen* weißes Licht wirksamer als einfarbiges. Bei Verbreiterung des Spektrums nimmt die Ausbeute ab, während bei Verwendung von weißem Licht die Ausbeute unabhängig von der Ausdehnung der Zone ist, auf die das Licht trifft. Bei der Bromierung von *Zimtsäure* ergeben sich Schwierigkeiten aus den Tatsachen, daß die Induktionsperiode von der Wellenlänge abhängig ist u. daß das Gesetz der Proportionalität zwischen Lichtintensität u. photochem. Wrkg. nicht innerhalb des ganzen Intensitätsbereichs gültig ist. Hier trägt die Wrkg. einfarbigen Lichts je nach den Versuchsbedingungen 172—366% der Wrkg. des weißen. Hierüber wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 202—04; Trans. Faraday Soc. 21. 573—74. Parma, Kgl. Univ., Inst. f. allg. Chemie.) LESZYNSKI.

W. Albert Noyes, jr., *Die Bildung polarer Verbindungen durch photochemische Reaktionen*. Vf. bespricht eingehender als in der ursprünglichen Veröffentlichung (MOORE u. NOYES, *Journ. Americ. Chem. Soc.* 46. 1367; C. 1924. II. 2010) die Ergebnisse der Verss. über die Rk. zwischen NO_2 u. Hg . Vf. glaubt, daß bei den Rkk.,

die zu stark polaren Verb. führen, Licht durch Entfernung des Elektrons aus dem elektropositiven Element beschleunigend wirken kann. Im vorliegenden Fall würde diese Annahme folgendes Schema ergeben: 1. $\text{Hg} + \text{Strahlung} = \text{Hg}^+ + \text{Elektron}$, 2. $\text{Elektron} + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^-$, 3. $\text{NO}_2^- + \text{Hg} = \text{HgNO}_2 + \text{Elektron}$ etc. Aus den Verss. kann errechnet werden, daß eine derartige Kette 10^8 Moleküle bilden würde. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 196—201; Trans. Faraday Soc. **21**. 569—72. Chicago, Univ.) LESZ.

Wilfrid Taylor, *Die physikalische Vorgeschichte der Lichtempfindlichkeit von Chlor*. (Vgl. Proc. Univ. Durham **7**. 67; C. **1926**. I. 2880.) Vf. versucht die Ggw. aktivierter Moleküle auf opt. Wege nachzuweisen. Die Aktivierung des Chlor hat man sich so vorzustellen, daß als Folge von Elektronensprüngen die Lage der Kerne u. damit das Trägheitsmoment so verändert wird, daß das ganze System weniger beständig wird. Dabei ist eine Verkleinerung der „quasielektr.“ zurücktreibenden Kräfte bei kleinen Schwingungen zu erwarten, u. als Funktion des unbekanntes Wertes dieser Verkleinerung läßt sich die bei Anwesenheit aktivierter Moleküle zu erwartende Änderung des Brechungsindex sowie der DE. des Mediums darstellen. Um die Änderung des Brechungsindex bei Chlor nachzuweisen, arbeitet Vf. mit einem Jaminschen Interferometer von 150 cm Rohrlänge. Zur Erzeugung der Interferenzstreifen dient die Natrium-D-Linie, die für die Aktivierung unwirksam ist. Die aktivierende Beleuchtung wurde von einer 1000-Kerzen-Fadenlampe u. einem an violetten Strahlen reichen Bogen geliefert. Sämtliche Ergebnisse waren negativ, woraus zu schließen ist, daß der Prozentsatz der aktivierten Moleküle außerordentlich gering ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 261—67; Trans. Faraday Soc. **21**. 614—19.) LESZYNSKI.

Ronald G. W. Norrish, *Die Rolle des Wassers bei der Photosynthese des Chlorwasserstoffs*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2316; C. **1926**. I. 1367.) Zur Stützung seiner Hypothese von der katalyt. Wrkg. des Wassers an der Gefäßoberfläche schildert Vf. die Ergebnisse von Unterss., die an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden sollen. Nach Behandlung mit Ammoniak von niedrigem Druck bleibt eine hartnäckig an der Oberfläche haftende Schicht zurück, die durch belichtetes Chlor entfernt werden kann. Dies stützt die Erklärung der Induktionsperiode als Wrkg. einer Oberflächenvergiftung. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 205—13; Trans. Faraday Soc. **21**. 575—80. Cambridge, Laboratory of Physical Chemistry.) LESZYNSKI.

A. J. Allmand, *Ein Vorschlag zur Deutung des Mechanismus der Ozonchlorreaktion*. Nach den Verss. von NORRISH u. RIDEAL (Journ. Chem. Soc. London **127**. 787; C. **1925**. II. 139) ist wahrscheinlich bei der *Ozon-Chlor-Rk.* auch mit der Zers. der O_3 -Moleküle durch angeregte O_2 -Moleküle zu rechnen. Vf. gibt einen Mechanismus, der diesen Umstand berücksichtigt u. den Verlauf der experimentellen Kurve (vgl. BONHOEFFER, Ztschr. f. Physik **13**. 94; C. **1923**. I. 1018) rechtfertigt. Hierbei muß angenommen werden, daß die Lebensdauer aktivierter Cl_2^- u. O_2 -Moleküle lang ist im Vergleich mit der Zeit zwischen B. u. Zusammenstoß mit einem O_2 - bzw. O_3 -Molekül. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 245—49; Trans. Faraday Soc. **21**. 603—06. London, Univ. Kings College.) LESZYNSKI.

R. O. Griffith und **A. Mc Keown**, *Die photochemische und thermische Ozonzersetzung*. Vff. stellen die experimentellen Ergebnisse über die Ozonzers. im sichtbaren (vgl. KISTIAKOWSKI, Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 337; C. **1926**. I. 562) u. ultravioletten Licht (vgl. WARBURG, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 644; C. **1913**. II. 564) u. über die therm. Zers. (GRIFFITH u. MC KEOWN, Journ. Chem. Soc. London **127**. 2086; C. **1926**. I. 563) gegenüber. Über den Einfluß indifferenter Gase auf die Zerfallsgeschwindigkeit ist zu sagen, daß die Wrkg. von Ar auf die photochem. Zers. im sichtbaren Licht zwischen der von He u. H liegt, während sie in der therm. Rk. die Wrkg. der beiden Gase übertrifft; CO_2 übt auf die therm. Zers. einen relativ großen Einfluß aus, auf die photochem. nur einen geringen. Der Einfluß von H_2 ist bei beiden Rk.-Typen von der gleichen Größenordnung. Die Abhängigkeit des Temp.-Koeffi-

zienten von der Wellenlänge steht in Übereinstimmung mit der Theorie von TOLMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2290; C. 1924. I. 2406). Für die beiden photochem. Rkk. u. für die therm. Rk. wird der primäre Schritt eine Aktivierung eines O₃-Moleküls sein, deren Art natürlich für die photochem. u. therm. Rkk. verschieden sein wird. Trotz der qualitativen Ähnlichkeiten kann der weitere Rk.-Verlauf in den einzelnen Fällen ein verschiedener sein. Vff. stellen die Mechanismen gegenüber, die von GRIFFITH u. MC KEOWN (l. c.) für die therm. Zers., von GRIFFITH u. MC WILLIE (Journ. Chem. Soc. London 123. 2767; C. 1924. I. 541) für die Zers. im sichtbaren u. von WARBURG (l. c.) für die Zers. im ultravioletten Licht vorgeschlagen wurden. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 236—44; Trans. Faraday Soc. 21. 597—602. Liverpool, Univ., Muspratt Lab. of Physic. and Electro-Chemistry.) LESZYNSKI.

H. Kautsky, *Über Reaktionsleuchten*. Zusammenfassung der gemeinsam mit **Zocher** aus Unters. an Permutoiden (vgl. KAUTSKY u. HERZBERG, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 81; C. 1925. II. 1835) gewonnenen Ergebnisse, nach denen das Reaktionsleuchten als eine Umkehrung einer photochem. bzw. einer sensibilisierten photochem. Rk. aufzufassen ist. (Vgl. KAUTSKY u. NEITZKE, Ztschr. f. Physik 31. 60; C. 1925. I. 1950.) (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 230—33; Trans. Faraday Soc. 21. 591—94. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie.) LESZYNSKI.

E. K. Rideal, *Der gegenwärtige Stand der Photochemie. Eine Zusammenfassung der allgemeinen Diskussion, im Auftrag des Vorstandes der Faraday-Society verfaßt*. Es herrscht mehr Verschiedenheit als Einmütigkeit der Meinungen über den Verlauf photochem. Rkk. Bei Betrachtung der Mannigfaltigkeit von Schicksalen, die einem angeregten Molekül bevorstehen können, ist es erstaunlich, wie oft das Stark-Einsteinsche Gesetz erfüllt ist. — Es scheint, daß photochem. Schwellen tatsächlich existieren, deren Wert allerdings nicht notwendig mit dem Maximum oder der „unteren Grenze“ in der Absorptionsbande eines komplexen Moleküls zusammenfällt. — Die Lebensdauer angeregter Moleküle liegt bei 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ Sekunden, während für angeregte Atome längere Zeiten in Frage kommen können. — Die Frage, was bei Zusammenstößen mit aktivierten Molekülen geschieht, ist noch wenig geklärt. — Das Güteverhältnis ist von der Intensität der anregenden Strahlung abhängig, u. es ist sogar möglich, daß man zu verschiedenen Resultaten kommt, je nachdem, ob man die Intensität des auffallenden Lichts variiert, oder ob man mit intermittierender Belichtung arbeitet. Auch dieser Punkt ist noch nicht geklärt. — Ebenso ist es noch nicht sicher, ob es sich bei dem akt. Wasserstoff von CARIO u. FRANCK um atomaren Wasserstoff handelt, um ein unbeständiges Quecksilberhydrid oder um ein aktiviertes Wasserstoffmolekül. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 313—19; Trans. Faraday Soc. 21. 652—56.) LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

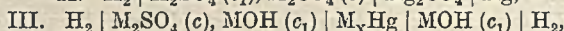
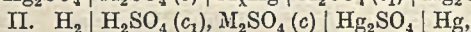
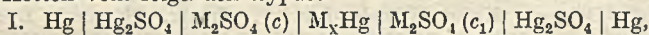
Warren C. Vosburgh, *Die Anwendbarkeit der Wolffschen Temperaturformel auf das Westonnormalelement*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1255. 2531; C. 1925. II. 640. 1926. I. 594.) Die EKK. einer Anzahl von Westonnormalelementen mit neutralen u. schwach sauren Elektrolyten wurden zwischen 15 u. 40° in Abständen von 5° gemessen. Außerdem wurden zwischen 25 u. 35° auch Elemente mit 0,02 bis 0,08-mol. H₂SO₄ enthaltenden Elektrolyten gemessen. Es wurde gefunden, daß die von WOLFF (Bureau of Standards, Bull. 5. 326 [1908]) aufgestellte Temperaturformel:
$$E_t = E_{20} - 0,00004075 (t - 20) - 0,000000944 (t - 20)^2 + 0,0000000098 (t - 20)^3$$
 in allen Fällen galt. Die Ggw. von Säure hat nur geringen oder gar keinen Einfluß auf den Temperaturkoeffizienten. (Journ. Opt. Soc. America 12. 511—17. Newport [R. I.], Eppley Labor.) JOSEPHY.

D. J. Brown und **Ralph F. Tefft**, *Die Mangandioxyd-Permanganatelektrode*. VII. untersuchen die Mangandioxyd-Permanganatelektrode in perchlorsaurer Lsg.,

um das Oxydationspotential genauer zu bestimmen. Die EK. der Zelle $H_2, HClO_4(m_1); HClO_4(m_2), KMnO_4(m_3), MnO_2$ wurde bei 25° gemessen. Dabei spielt sich folgende Elektrodenrk. ab: $MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$. Das beobachtete Elektrodenpotential $E = E_0 + (0,05915/3) \log(a_{MnO_4^-} / a_{H^+})^4$. Für die Aktivitätskoeffizienten des H-Ions in Perchlorsäure wurden die von SCATCHARD (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 641; C. 1925. I. 2294) in HCl bestimmten Werte eingesetzt, da nach SCHUHMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 58; C. 1924. I. 1637) diese Werte bis zu 1,1-mol. Lsgg. einander gleich sein sollen. Es wurde bei den Berechnungen angenommen, daß für die Überführungszahlen von $HClO_4$ bei 25° u. endlichen Konz. dieselben Werte gelten wie bei 18° u. unendlicher Verdünnung. Als Oxydationspotential der Rk. $MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$ wurde in 0,0250-mol. $HClO_4$ -Lsg. bei 25° der Wert 1,586 V erhalten. Änderung in der Säurekonz. beeinflusst das Potential in der zu erwartenden Weise. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1128—32. Lincoln [Nebr.], Univ.)

JOSEPHY.

Gösta Åkerlöf, *Untersuchungen von Sulfatlösungen. Experimentelle Methoden und Ergebnisse an Ketten ohne Berührungsstelle Flüssigkeit—Flüssigkeit*. VI. mißt die EKK. der Ketten vom folgenden Typus:



worin M an Stelle von Li, K u. Na steht. Die zu den Messungen benutzten App. sind im Original beschrieben u. gezeichnet (vgl. auch HARNED, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 676; C. 1925. I. 2293). Die Messungen wurden bis zu Salzkonz. von etwas über 1-n. für K_2SO_4 , 5-n. für Na_2SO_4 u. 4-n. für Li_2SO_4 ausgeführt. Aus den EKK. der Ketten vom Typus I wurden die *Aktivitätskoeffizienten* von K_2SO_4 , Na_2SO_4 u. Li_2SO_4 berechnet. Aus den Messungen der Ketten vom Typus II wurden die Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 in Na_2SO_4 -, K_2SO_4 - u. Li_2SO_4 -Lsgg. berechnet, u. aus den Messungen der Ketten vom Typus III wurden die Aktivitätskoeffizienten von $NaOH$ u. KOH in ihren entsprechenden Sulfatlsgg. berechnet. Die Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 u. den Hydroxyden in den entsprechenden Sulfatlsgg. wurden außerdem noch nach einer Näherungsgleichung ähnlich der von DEBYE u. HÜCKEL berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den aus den Beobachtungen u. der Theorie errechneten Werten ist in allen Fällen gut, für die konzentrierteren Lsgg. im allgemeinen besser als für die verdünnten. In Tabellen sind die Meßdaten, die sich daraus ergebenden u. die nach der Theorie von HÜCKEL u. DEBYE berechneten Aktivitätskoeffizienten zusammengestellt. Die Konstanten der HÜCKELschen Gleichung für die Sulfate u. H_2SO_4 ergeben, daß das Sulfation ein größeres elektrostat. Moment besitzt als W . u. aus diesem Grunde eine Erhöhung der DE. des Lösungsm. bewirkt. Ferner ist das elektrostat. Moment des Sulfations in Ggw. von H- u. Li-Ionen größer als in Ggw. von Na- u. K-Ionen. Das deutet darauf hin, daß das elektrostat. Moment eines Ions durch die Ggw. eines anderen Ions beeinflusst werden kann, besonders in dem Falle, wo das ursprüngliche elektrostat. Moment des beeinflussten Ions sehr hoch ist. — Aus den Ergebnissen der 3 Arten von Ketten wurde das Ionenaktivitätsprod. von W . in den Salzlsgg. berechnet. Bei einer gegebenen Konz. ergab es sich größer in K_2SO_4 -Lsg. als in Na_2SO_4 -Lsg. analog wie bei den Chloriden (vgl. HARNED, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 930; C. 1925. II. 142). Nach den Ergebnissen scheint es, daß die Quadratwurzel aus dem Ionenkonzentrationsprod., $\sqrt{c_H c_{OH}}$, durch die erste Zugabe von Sulfaten stark erhöht wird, u. zwar etwas stärker durch Na_2SO_4 als durch K_2SO_4 . In Na_2SO_4 -Lsgg. erreicht die Größe $\sqrt{c_H c_{OH}}$ ein Maximum ($3,6 \times 10^{-7}$) bei 1,5-mol. u. nimmt dann mit zunehmender Salzkonz. wieder etwas ab. Bei K_2SO_4 wurde kein Extremum beobachtet, da bei 0,7-mol. Lsg. dieses Salzes schon Sättigung

erreicht wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1160—76. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

F. F. Colcord, E. F. Kern und J. J. Mulligan, *Die Leitfähigkeit von Elektrolyten, welche bei der elektrolytischen Trennung von Silber und Gold gebraucht werden.* NH_4NO_3 hat einen großen Einfluß auf die Leitfähigkeit von $\text{AgNO}_3\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. u. auf die Art des abgeschiedenen Silbers u. zwar fördert es die Abscheidung in konz. Lsgg. von AgNO_3 u. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Die Erhöhung der Leitfähigkeit geht bis zu einer Konz. von 165 g NH_4NO_3 pro Liter. Aus Lsgg. mit geringem Cu- u. Ag-Gehalt wird das Ag in feinen Krystallen abgeschieden. (Mining and Metallurgy 7. 227.) ENSZLIN.

Heinrich Goldschmidt und Erling Mathiesen, *Die Alkohololyse von Salzen schwacher Basen mit schwachen Säuren in Äthyl- und Methylalkohol und die Dissoziationskonstanten der Basenionen.* Für eine Reihe von Salzen, bestehend aus schwachen Basen u. schwachen Säuren wurde die Alkohololyse in A. u. CH_3OH gemessen (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 99. 116; 112. 423; C. 1922. I. 634. 1924. II. 2737). — K_B ist als die Dissoziationskonstante einer Kationsäure (vgl. BRÖNSTEDT, Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 718; C. 1924. I. 457) zu verstehen. Je stärker der bas. Charakter ausgeprägt ist, um so kleiner wird K_B ausfallen. — In nachfolgender Zusammenstellung sind die Mittelwerte für K_B in A. u. CH_3OH , sowie in W. aufgeführt. Die K_B -Werte in wss. Lsg. sind aus den Affinitätskonstanten der betreffenden Base durch Division in $1,2 \cdot 10^{-14}$, der Affinitätskonstante des W. bei 25° berechnet. — Alle Verss. sind bei 25° ausgeführt. — Die Basenionen sind in CH_3OH in allen Fällen weniger dissoziiert als in A. u. in W. In A. ist die Dissoziationskonstante der Basenionen in einigen Fällen kleiner, in anderen größer als in W. — Zusatz von W. zu den Alkoholen drängt die Alkohololyse zurück. Die Dissoziationskonstanten der Basenionen in alkoh. Lsgg. können durch Wasserzusätze in verschiedener Weise beeinflusst werden. — Bei den Verss. in A. wurden als Säuren *Trichlorbuttersäure, Dichloressigsäure, 1,2,4-Dinitrobenzoesäure, 1,3,5-Dinitrobenzoesäure, Salicylsäure, m-Nitrobenzoesäure u. Benzoesäure* angewandt, deren Affinitätsgrößen, sowie die λ_∞ -Werte ihrer Na-Salze für $n = 0, = 1$ u. $= 3$ angegeben werden. — Der für *1,3,5-Dinitrobenzoesäure* früher (l. c.) aus der Leitfähigkeit in A. mit $n = 3$ ber. Wert $8,16 \cdot 10^{-9}$ ist wohl zu niedrig; aus der alkoholyt. Konstante des Anilinsalzes (13,6), indem $K_B = 2 \cdot 10^{-9}$ gesetzt wurde, wird $1,08 \cdot 10^{-8}$ berechnet. — Bei den Verss.

Base	K_B			Base	K_B		
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	CH_3O	H_2O		$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	CH_3O	H_2O
Anilin . . .	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	Methylanilin . . .	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,55 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
o-Toluidin . . .	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Äthylanilin . . .	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
m-Toluidin . . .	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Benzylanilin . . .	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	—
p-Toluidin . . .	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	Dimethylanilin . . .	$4 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
o-Chloranilin . . .	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—	Pyridin . . .	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
m-Chloranilin . . .	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	α -Picolin . . .	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
p-Chloranilin . . .	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	β -Picolin . . .	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
o-Bromanilin . . .	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—	s-Kollidin . . .	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
m-Bromanilin . . .	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	Aldehydkollidin . . .	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	—
p-Bromanilin . . .	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Chinolin . . .	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
α -Naphthylamin . . .	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Chinaldin . . .	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$
β -Naphthylamin . . .	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	Imidazol . . .	$2 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

in CH_3OH wurden die Säuren *Salicylsäure, 1,2,4- u. 1,3,5-Dinitrobenzoesäure u. Dichloressigsäure* angewandt. Neu bestimmt wurde *Benzoesäure*, $K = 3,79 \cdot 10^{-10}$; λ_∞ (Mittel) des Na-Salzes 90,9 u. *Phenyllessigsäure*, $K = 3,97 \cdot 10^{-10}$; λ_∞ (Mittel) des Na-Salzes 90,0. Die Best. der Affinitätskonstanten dieser Säuren geschah durch Best. der alkoh. Konstanten K der Anilinsalze. — In der Diskussion der Resultate wird der Einfluß der Konst. u. des Lösungsm. auf die Stärke der Basen eingehend erörtert. Über den

Einfluß von W.-Zusätzen auf die Alkoholyse von Salzen vgl. die Ausführungen u. tabellar. Zusammenstellungen im Original. Vff. kommen dabei zu dem Resultat, daß die Änderung der Alkoholyse mit steigender W.-Konz. des Alkohols, sowohl von der Änderung der Dissoziationsverhältnisse der Säure, wie auch von der der Dissoziationsverhältnisse des Basenions abhängt. Erstere wirkt immer der Alkoholyse entgegen, u. zwar bei verschiedenen Säuren fast immer in gleicher Stärke. Die Änderung der Dissoziationsverhältnisse des Basenions ist dagegen von der Individualität der Base abhängig. Sie kann in verschiedener Stärke u. in verschiedener Richtung vor sich gehen. Einer der bestimmenden Faktoren scheint das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der Basenionen in W. u. in dem betreffenden Alkohol zu sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 439—73. Oslo, Univ.) BUSCH.

Wilhelm Klemm und Wilhelm Biltz, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Leitfähigkeit von Salzschnmelzen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 110. 318; C. 1924. II. 1894.) Vff. bestimmen die *Leitfähigkeit* einer weiteren Reihe geschmolzener Chloride. Die Messungen an $HgCl_2$ wurden in einem besonderen App. ausgeführt, um durch Zersetzungserscheinungen auftretende Fehler möglichst auszuschalten; k_{529} 1,00; k_{540} 1,03. $HgCl_2$: k_{294} 0,82; k_{350} 1,10 (vgl. auch v. HEVESY, Kong. Danske Vitensk. Meddelelser 3. 13; C. 1923. III. 472). Bei HgJ_2 bestätigen Vff. die Angaben von v. HEVESY u. beobachten den negativen Temperaturkoeffizienten weiter bis 400°, hingegen ergaben die Absolutwerte der hier gefundenen Leitfähigkeiten einen ca. dreimal höheren Wert. YCl_3 : k_{714} 0,40; k_{875} 0,73; festes YCl_3 : k_{884} 0,07. F. elektrolyt. bestimmt 704°. $LaCl_3$: k_{808} 1,13; k_{1005} 1,55. $SnCl_2$: k_{283} 0,89; k_{411} 1,72; festes $SnCl_2$: $k_{220-244}$ $0,2 \cdot 10^{-2}$ bis $1,4 \cdot 10^{-2}$. Messungen an $CaCl_2$: k_{995} 1,99; k_{966} 2,59 bestätigen die Angaben von ARNDT (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 337; C. 1906. I. 1816. ARNDT u. GESSLER, Ztschr. f. Elektrochem. 14. 662; C. 1908. II. 1405), was eine Zusammenstellung von dessen Resultaten mit denen der Vff. zwecks Vergleich sämtlicher Chloride ermöglicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 225—34.) ULMANN.

Wilhelm Klemm, *Dichtemessungen an geschmolzenen Chloriden*. Unter Mitarbeit von **Joachim Rockstroh**. (Vgl. vorst. Ref.) Zur *Dichtemessung* benutzen Vff. ein von E. BRUNNER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 38. 350; C. 1904. I. 704) angegebenes u. von W. BILZ u. A. VOIGT (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 39. 133. 277; C. 1923. I. 1211. 1924. I. 2072) weiter ausgearbeitetes Verf., bei welchem die zu untersuchende Substanz unter Ausschluß von Feuchtigkeit u. Luft in ein Gefäß eingeschmolzen, u. bei verschiedenen, über dem F. liegenden Temp., der Stand des Meniskus der Schmelze beobachtet wird. Nach Best. des Gewichtes des Meßröhrchens voll u. leer u. nach Austarieren desselben mit W., läßt sich die gesuchte D. errechnen. Vff. erweitern dieses Verf., so daß es möglich ist, DD. von zersetzlichen u. sublimierenden Stoffen im Schmelzfluß bis zu 1000° zu bestimmen. Vff. finden: $CuCl$ D.⁴²²₄ 3,677, $TiCl$ D.⁴³⁰₄ 5,628, $RbCl$ D.⁷¹⁴₄ 2,252, $SnCl_2$ D.²⁴⁵₄ 3,394, $ZnCl_2$ D.³¹⁸₄ 2,532, $MgCl_2$ D.⁷¹²₄ 1,682, $BeCl_2$ D.⁴¹⁶₄ 1,51₈, YCl_3 D.⁷⁰⁰₄ 2,52, $LaCl_3$ D.⁸⁰⁰₄ 3,15₃, $ScCl_3$ D.^{ca.1000}₄ 1,63 ± 0,01, $HgCl$ D.⁵²⁵₄ 5,90, $ThCl_4$ D.⁷⁸⁵₄ 3,30—3,35. — In einem mit Petroleum gefüllten Pyknometer bestimmen Vff. die D.D. einiger fester Chloride: $SnCl_2$ D.²⁵₄ 3,950; 3,949, $SeCl_3$ D.²⁵₄ 2,38₂; 2,39, YCl_3 D.²⁵₄ 2,66₂; 2,67, $LaCl_3$ D.²⁵₄ 3,82₂; 3,81₃. — Während der Dichtemessungen vorgenommene F.-Bestst. ergaben als wahrscheinlichste Werte: $BeCl_2$ ≤ 416 ± 2°, $ZnCl_2$ 318 ± 2°, $HgCl$ ~ 525°, YCl_3 ≤ 700 ± 5°, $ThCl_4$ ≤ 765 ± 2°. (Für $CuCl$ bestimmen Vff. D.²⁵₄ 4,14.) (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 235—51.) ULMANN.

Wilhelm Klemm, *Messungen an Indiumhalogeniden*. I. (Vgl. vorst. Ref.) Die verschiedenen bestimmten Konstanten werden von Vf. nur so weit sicher gestellt, als es zur Charakterisierung der einzelnen Verb. notwendig ist, wobei auf besondere Genauigkeit verzichtet wird. — $InCl_3$, F. 586 ± 3°, Schmelze gelblich, durchsichtig; k_{594} 0,417, k_{694} 0,32₈; D.⁵⁸⁶₄ 2,14; $InCl_3$ fest, farblos; D.²⁵₄ 3,46. — $InBr_3$, F. 436 ± 2°;

Schmelze schwachbraun, durchsichtig; k_{445} 0,16₇, k_{540} 0,15₇; D_{436} 3,12; InBr_3 fest, farblos. — InJ_3 , F. $210 \pm 2^\circ$; Schmelze dunkelbraun, undurchsichtig; k_{221} 0,054, k_{372} 0,096; D_{210} 3,82; InJ_3 fest, gelblich. — InCl_2 , F. ca. 235° , oft beobachtet man sehr große Schmelzintervalle, was wohl auf eine Zers. bei höherer Temp. zurückzuführen ist. Schmelze gelb, bei höherer Temp. braun, durchsichtig. k_{254} 0,47, k_{507} 0,72; D_{235} 3,05. InCl_2 fest, farblos; D_{25} 3,62. — InCl , F. $225 \pm 1^\circ$; Schmelze dunkelrot, undurchsichtig; k_{242} 0,97, k_{351} 1,66; D_{225} 3,74. Das feste InCl tritt in zwei Modifikationen auf. Beim Erstarrenlassen der Schmelze, wegen Lichtempfindlichkeit des InCl im Dunkeln, u. längerem Stehen finden sich nur citronengelbe Krystalle vor. Beim langsamen Erwärmen tritt eine himbeerrote Form auf. Der Umwandlungspunkt der beiden enantiotropen Formen dürfte nahe bei 120° liegen; D_{25} 4,19. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 252—66.)

ULMANN.

Wilhelm Biltz und Wilhelm Klemm, *Über das elektrische Leitvermögen und den Molekularzustand geschmolzener Salze*. (Vgl. vorst. Ref.) Für den Vergleich von Schmelzleitfähigkeiten erweist sich die Benutzung des molaren Leitvermögens $\mu = \kappa V$, oder weiter des Äquivalentleitvermögens $\mu/n = \kappa \cdot V/n$ gegenüber dem spezif. Leitvermögen κ von entschiedenem Vorteil. Bezogen werden die Leitfähigkeiten zunächst auf den F., da der Kp. vieler Verbb. noch nicht sicher festliegt. Bei Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens unterscheiden Vff. den „absoluten Temperaturkoeffizienten“, den Leitfähigkeitszuwachs pro Grad, $a = \frac{\mu_2/n - \mu_1/n}{t_2 - t_1}$

u. den „relativen Temperaturkoeffizienten“ $c = a \cdot n/\mu_1$, welcher unabhängig davon ist, ob Mole oder Äquivalente gewählt werden. Tabellar. u. graph. stellen Vff. die spezif. u. Äquivalentleitfähigkeiten von 30 Chloriden u. 15 Fluoriden, Bromiden u. Jodiden zusammen. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeitskurven der Hauptgruppen des period. Systems in den höchsten Temperaturgebieten (600 — 1100°), die der „Nebengruppen“ im mittleren (300 — 700°) u. die der „ungesätt. Verbb.“ im tiefsten (200 bis 600°) Temperaturgebiet liegen. Als zu den „Nebengruppen“ gehörig betrachten Vff. die Halogenide von Cu^I , Ag , Au^I ; Zn , Cd , Hg^{II} u. Ga^{III} , In^{III} , Tl^{III} . Unter „ungesätt. Verbb.“ werden solche Verbb. verstanden, in welchen die Gruppenvalenzzahl eines Ions unterschritten wird. Anschließend bringen Vff. eine Zusammenstellung von Leitfähigkeiten einiger O-haltiger Verbb. einwertiger Kationen. — Wie schon früher (BILTZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 312; C. 1924. I. 2073) betont, zeichnen sich die zwei natürlichen Extreme des Leitvermögens deutlich ab; beim Ordnen der ersten sechs Hauptgruppen nach dem period. System lassen sich durch eine von links oben nach rechts unten gehende Trennungslinie die guten ($\kappa = 1$ — $0,1$) von den schlechten ($\kappa < 10^{-5}$) Leitern trennen. Durch neues Beweismaterial bestätigen Vff. die Sätze, daß das niedrigere Chlorid eines Metalles besser leitet als ein höheres Chlorid desselben Metalles, u. daß schlechte Leiter u. Isolatoren relativ niedrig, gute Leiter verhältnismäßig hoch schmelzen. Die letztere Beziehung gilt aber nicht beim Vergleich guter Leiter unter sich, überhaupt findet sich hier kein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Schmelzbarkeit u. Leitvermögen. — Der Einfluß des Anionenwechsels ist bei den Chloriden, Bromiden u. Jodiden des Na u. K auffällig klein, was besonders beim Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten hervortritt; die Fluoride stehen abseits. An einigen Beispielen veranschaulichen Vff. den Wechsel des Anioneneinflusses. Bei Ag, In u. Pb leiten die Chloride am besten, von den schlecht leitenden Halogeniden des Hg u. Al leiten die Jodide besser. Mehrfach, so bei Na, Ag u. Al, steht Br nicht in der Mitte der Halogene. Eine tabellar. Zusammenstellung der absoluten Temperaturkoeffizienten zeigt, daß die α -Werte sämtlicher Alkalisalze nicht sehr verschieden sind; ebenso gleichen einander die Erdalkalimetallchloride, MgCl_2 steht abseits. Es fällt auf, daß die Temperaturkoeffizienten mit wachsender Nummer der Hauptgruppe sinken, von 0,16 bis 0,05. In den Nebengruppen sind die α -Werte

durchweg kleiner, dreimal tritt ein negativer Temperaturkoeffizient auf. Bei den ungesätt. Verbb. ist das verhältnismäßig steile Ansteigen u. die stärkere Divergenz der Kurven bemerkenswert.

Der Einteilung der Schmelzen salzartiger Verbb. in gute u. schlechte Leiter entspricht ihr Zustand: Es sind im Extremfalle *Ionenschmelzen* oder *Molekülschmelzen*. Bei den dazwischen liegenden Fällen ist die Ionenbeweglichkeit u. der Dissoziationsgrad zu berücksichtigen. Erstere erscheint durch die stoffliche Eigenart des Schmelzelektrolyten u. durch die Temp. beeinflußt. Was den Dissoziationsgrad betrifft, so ist stets mit einem Nebeneinander von Moll. u. Ionen zu rechnen, wobei in einigen Fällen durch Temperaturerhöhung Verminderung des Dissoziationsgrades hervorgerufen wird, während im allgemeinen, bei schlechten Leitern, eine Vergrößerung zu beobachten ist. — Auf Grund ihrer Unterss. beurteilen Vf. den Zustand geschmolzener Salze wie folgt: Gruppe I: *HCl* verflüssigt, fast vollständig aus Moll. Geschmolzene *Alkalimetallhalogenide*, fast vollständig aus Ionen. *CuCl* u. *Ag-Halogenide*, Ionenschmelzen. — Gruppe II: *BeCl₂*, im wesentlichen Moll. *Erdalkalichloride*, weitgehend dissoziiert; bei *MgCl₂* ist der molekulare Anteil wesentlich größer. *ZnCl₂*, Hauptanteil molekular. *CdCl₂*, mit der Temp. scheint der molekulare Anteil u. auch eine Ionendeformation zu wachsen. *HgJ₂* Zunahme der Moll. mit der Temp. *HgBr₂*, wenig Ionen. *HgCl₂*, fast ionenfreie Molekülschmelze. *HgCl*, weitgehend aus Ionen. — Gruppe III: *BCl₃*, keine nachweisbaren freien Ionen. *Al-Halogenide*, im wesentlichen Moll. *ScCl₃*, *YCl₃* u. *LaCl₃*, dissoziiert. *InCl₃*, nur zum Teil Moll., Wachsen derselben bei steigender Temp.; *InBr₃*, ebenso, nur weniger ausgeprägt; *InJ₃*, vorzugsweise Moll. *InCl* u. *InCl₂*, stärker dissoziiert als *InCl₃*. *TlCl₃*, fast nur Moll. *TlCl*, im wesentlichen Ionen. — Gruppe IV: *CCl₄*, *SiCl₄*, *TiCl₄*, *GeCl₄* u. *SnCl₄*, Dissoziationsgrad prakt. Null. *PbCl₄*, Dissoziationsgrad äußerst klein. *TbCl₄*, nicht vollkommene Ionenschmelze. *PbCl₂*, *PbBr₂* u. *SnCl₂*, im wesentlichen Ionen. *BiCl₃*, *UCl₄* u. die *Chloride* von *Cr*, *Fe*, *Mn*, *Co*, *Ni* u. *Pd* Ionenbildner. Die übrigen Glieder dieser Gruppe bestehen im Schmelzzustand aus Moll. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 267—94.) U.

Wilhelm Klemm, *Dichte und Molekularzustand geschmolzener Salze*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wertet die *Raumerfüllung* von Salzschnmelzen zur Aufklärung ihres inneren Aufbaues aus, wodurch die aus den Leitfähigkeiten gezogenen Schlüsse bestätigt werden. Die Unterss. gründen sich auf die Annahme, daß Molekülschmelzen ein „vergleichsweise“ großes, Ionenschmelzen ein kleines Mol.-Vol. besitzen; Schmelzen, die sowohl Ionen wie Moll. in erheblichen Anteilen besitzen, sollten mit ihren Mol.-Voll. in der Mitte stehen. Um Werte bei „übereinstimmenden“ Zuständen zu erhalten, rechnet Vf. sowohl mit dem Mol.-Vol. beim F., wie auch mit den Werten für $\frac{3}{4} T_{Kp.}$; beide Berechnungsarten geben keine grundsätzlichen Verschiedenheiten. Trägt man die Mol.-Voll. der geschmolzenen Chloride in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Kations auf, so erhält man eine schwach ansteigende Kurve, u. man ersieht deutlich den für die Schmelzen der Hauptgruppen charakterist. allmählichen Übergang von Molekülformen über unvollkommen dissoziierte Zwischenglieder zu den Ionenschmelzen, ein Herausfallen einzelner Stoffe ist nicht zu bemerken. Die Nebengruppen ergeben gleichfalls nur schwach ansteigende Kurven, doch ist hier das Mol.-Vol. sehr wesentlich durch die Wertigkeit beeinflußt; das gleiche gilt auch für die „ungesätt. Verbb.“

Wie das Mol.-Vol. gestattet auch der *Ausdehnungskoeffizient* α eine Prüfung der Konst. von Schmelzen. Tabellar. stellt Vf. die α -Werte einer großen Zahl von geschmolzenen Halogeniden zusammen. Für Molekülschmelzen ist $\alpha > 80 \cdot 10^{-5}$. Bei den Ionenschmelzen zeigen die Alkalihalogenide ein besonders regelmäßiges Verh., die α -Werte aller K-, Rb- u. Cs-Halogenide liegen sehr nahe bei $40 \cdot 10^{-5}$; sie fallen, wenn man über die Na- zu den Li-Salzen übergeht, auf ca. $28 \cdot 10^{-5}$. Die Werte für die Fluoride liegen durchweg tiefer. Es zeigt sich, daß in den Molekülschmelzen dem lockeren Zusammenhang große therm. Ausdehnung entspricht, bei Ionenschmelzen

finden sich kleine α -Werte entsprechend den starken, der Wärmeausdehnung entgegenwirkenden Coulombschen Kräften. So erklärt sich auch, daß die Ausdehnungskoeffizienten bei den Anfangsgliedern, den Li- u. Na-Salzen u. den Fluoriden (verminderte Bornsche Abstoßung) u. besonders bei den Salzen mit doppelt geladenen Ionen (vermehrte Coulombsche Kräfte) kleiner sind als bei den einwertigen Alkalimetallsalzen mit hohem At.-Gew. des Kations.

Um die Mol.-Voll. der Schmelzen mit denen der kristallisierten Stoffe zu vergleichen, ordnet Vf. wie vorher die Mol.-Voll. der kristallisierten Chloride der Hauptgruppe bei Zimmertemp. den Ordnungszahlen des Kations zu (als Mol.-Vol. des $CuCl$ wird 23,9 gefunden). Als erstes ist der unregelmäßige Verlauf der Werte festzustellen, weiter lassen sich ausgesprochene Minima im Mol.-Vol. bei $MgCl_2$, $AlCl_3$ u. $ZrCl_4$ erkennen, offenbar haben diese Verbb. u. alle Chloride ihrer Gruppe mit höherem Mol.-Gew. Ionengitter, während die ihnen vorausgehenden Molekülgitter besitzen. Der Unterschied gegenüber den Schmelzen ist ein doppelter: Einmal ist der Übergang sprunghaft; Zwischenglieder, wie sie für die Schmelzen so bezeichnend sind, scheinen unter den festen Chloriden der Hauptgruppe nicht aufzutreten. Ferner sind die Stellen, an denen erstmalig Ionengitter auftreten, gegenüber den Schmelzen verschoben. Die festen Chloride der Nebengruppen zeigen ganz ähnliche Erscheinungen wie die Schmelzen, das gleiche gilt für die „ungesätt. Verbb.“. Charakterist. ist für die Nebengruppenhalogenide, daß ganz allgemein die FF. niedriger liegen als in den Hauptgruppen, obwohl die Mol.-Voll. kleiner, also die zwischen den Ionen wirksamen Kräfte größer sind. Es scheint dies ein charakterist. Merkmal der Deformationseinflüsse zu sein. Eine Zusammenstellung der Quotienten aus Mol.-Vol. (fest) bei Zimmertemp. u. Mol.-Vol. (fl.) beim F. (vgl. R. LORENZ u. W. HERZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 145. 88; C. 1925. II. 1014) zeigt, daß $MV_{fest}/MV_{fl.}$ bei Molekülschmelzen mit $\alpha > 80 \cdot 10^{-5}$ um den Wert 0,85, bei den Übergangsgliedern, $\alpha = 45$ bis $75 \cdot 10^{-5}$ um 0,82 schwankt. Bei den Ionenschmelzen mit $\alpha = 24-42 \cdot 10^{-5}$, den Alkalihalogeniden, liegt der Mittelwert bei 0,76, während die ebenfalls gut leitenden Schmelzen mit $\alpha < 30 \cdot 10^{-5}$ Quotienten nahe bei 0,86 ergeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 295-313. Hannover, Techn. Hochsch.)

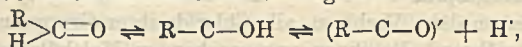
ULMANN.

G. Grube und L. Schlecht, Über das elektrochemische Verhalten des Chroms. II. Mitt. Die Gleichgewichtspotentiale Cr/Cr^{++} und Cr^{++}/Cr^{+++} . (I. vgl. GRUBE, HEIDINGER u. SCHLECHT, Ztschr. f. Elektrochem. 32. 70; C. 1926. I. 2539.) Messungen der Vff. zeigen, daß das Gleichgewichtspotential einer akt. Cr-Elektrode gegen nahezu neutrale 1,138-n. Chromosulfatlsg. bei $\epsilon_h = -0,581$ V. liegt. Hieraus berechnet sich das Normalpotential Cr/Cr^{++} zu ca. $\epsilon_h = -0,55$ Volt. Das Gleichgewichtspotential Cr^{++}/Cr^{+++} in neutraler Chromoacetatlsg. (0,02 Grammatome Cr im Liter, $Cr^{II}:Cr^{III} = 1:1$) wird gefunden zu $\epsilon_h = 0,403 \pm 0,003$ V., in 0,003-n. schwefelsaurer Sulfatlsg. (0,1-0,3 Grammatome Cr im Liter, $Cr^{II}:Cr^{III} = 1:1$) zu $\epsilon_h = -0,412 \pm 0,002$ V., u. in sehr schwach saurer Chloridlsg. (0,4 Grammatome Cr im Liter, $Cr^{II}:Cr^{III} = 1:1$) zu $\epsilon_h = -0,454 \pm 0,002$ Volt. Beim Verdünnen der Chloridlsg. auf 0,02 Grammatome Cr im Liter finden Vff. $\epsilon_h = -0,398 \pm 0,001$ V.; das Potential Cr^{++}/Cr^{+++} erweist sich also in der Chloridlsg. stark abhängig von der Cr-Konz. Ganz allgemein finden Vff., daß letzteres Potential mit wachsender Acidität der Lsg. edler wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 178-86. Stuttgart.)

ULMANN.

Saul B. Arenson, Pleasant Ernest Roller und D. J. Brown, Die Natur der Reaktionsfähigkeit von Aldehyden vom Standpunkt ihrer scheinbaren elektromotorischen Kraft. Vff. messen die EK. wss. Lsgg. von Acetaldehyd u. Chloralhydrat mit verschiedenen Zusätzen gegen die Kalomelektrode im roten Licht bei 25°. An Acetaldehyd u. NaOH n. Lsgg. ändern ihre EK. sehr schnell, in verdünnteren Lsgg. erreicht die EK. nach einigen Minuten ein negatives Maximum; Zusatz von Na-Acetat u. K-Oxalat sind ohne Einfluß. Saure Lsgg. geben keine reproduzierbaren Werte. Die verd. alkal.

Lsgg. ändern beim Stehen ihre Alkalität nicht, die Kondensationsgeschwindigkeit des Aldehyds verläuft anscheinend als Rk. 1. Ordnung. Die Zers. wss. Chloralhydratlsgg. führt bis zu einer gewissen maximalen $[H^+]$, z. B. $6 \cdot 10^{-4}$ bei 0,06 mol. Chloralhydratlsgg.; $\frac{1}{100}$ -n. Säure behält bei mehrtägigem Stehen mit Chloralhydrat ihren Titer. Die EK. schwefelsaurer Chloralhydratlsgg., auch bei Ggw. von Trichloracetat, steigt in einigen Minuten zu einem Maximum, in alkal. Lsg. (0,06-n. $Ba(OH)_2$) geht sie durch ein negatives Maximum. Lsgg. von Chloralhydrat in 2-n. $Ba(OH)_2$ zersetzen sich fast momentan, in verdünnterem $Ba(OH)_2$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit gut meßbar, läßt sich aber nicht ohne weiteres durch die Gleichung einer bimolekularen Rk. ausdrücken. Vf. erklären den Einfluß der $[H^+]$ auf das chem. u. elektrochem. Verh. der Aldehyde durch Annahme des Gleichgewichts



wobei die Konz. des reaktionsfähigen Radikals mit zweiwertigem C der $[H^+]$ direkt proportional u. die scheinbare EK. bei 25° durch die Gleichung

$$E_a = E_o - 0,06/n. \log [RCHO][OH^-]$$

gegeben ist; die zeitlichen Änderungen der EK. hängen mit der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts zusammen. Dieses wird in sauren Lsgg. in wenigen Minuten erreicht; das Maximum in alkal. Lsgg. ist wegen der gleichzeitigen Konzentrationsabnahme der akt. Form durch Kondensationsvorgänge nicht der wahre Gleichgewichtswert. Der Verlauf der Zers. von Chloralhydrat durch verd. $Ba(OH)_2$ -Lsg. wird dahin gedeutet, daß für die Rk. gleichfalls die akt. Form maßgebend ist entsprechend der Gleichung $(Cl_3 \cdot C-CO)^- + HOH = Cl_3 \cdot CH + (H \cdot COO)^-$. (Journ. Physical Chem. 30. 620—27. Lincoln [Nebraska], Univ.) KRÜGER.

Henry S. Simms, *Dissoziation polyvalenter Substanzen. I. Beziehung der Konstanten zu Titrationsdaten.* Vf. stellt Gleichungen auf, nach denen die elektrometr. Titrationsdaten für jede polyvalente Säure, Base oder für Ampholyten so berechnet werden können, als ob ein äquivalentes Gemisch monovalenter Säuren vorläge. Die so erhaltenen „Titrationskonstanten“ sind ungefähr (aber nicht genau) gleich den klass. „Dissoziationskonstanten“, mit denen sie jedoch durch einfache Formeln verknüpft sind. Die entsprechenden, für die Aktivität der Ionen korrigierten Titrations- u. Dissoziationskonstanten sind für polyvalente Säuren u. Basen — aber nicht für Ampholyte — durch dieselben Formeln verbunden. Das liefert eine einfache Methode zur Berechnung von *Dissoziationskonstanten*. Zum Vergleich werden Titrations- u. Dissoziationskonstanten von *Kohlensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure u. Sebacinsäure* einander gegenüber gestellt. Außerdem gibt Vf. noch Formeln zur Berechnung von Konz., der $[H^+]$ u. von isoelekt. Punkten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1239—50.) JOSEPHY.

Henry S. Simms, *Dissoziation polyvalenter Substanzen. II. Beziehung der Konstanten zur chemischen Struktur.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die *Dissoziationskonstanten* einer polyvalenten Säure, Base oder eines Ampholyten hängen in erster Linie von den Arten ionisierbarer Gruppen, zweitens von dem Einfluß aller Substituenten u. schließlich von den elektrostat. Kräften zwischen den ionisierenden Gruppen ab. In den Gleichungen des Vf. werden diese Kräfte durch die Entfernungen zwischen den gleichen u. ungleichen Ladungen in dem einfach u. dem doppelt geladenen Ion einer divalenten Säure ausgedrückt. Mit Hilfe dieser Formeln werden die Entfernungen zwischen den negativen Ladungen der „Monoionen“ (einfach geladene Ionen) der divalenten Säuren: *Kohlensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure u. Sebacinsäure* berechnet. Außerdem wurden nach den Formeln die Werte $P_{K_2} - P_{K_1}$ ($P_K = -\log K$; $K_1, K_2 =$ Dissoziationskonstanten) für die cis- u. trans-Säuren: *Malein- u. Fumarsäure, cis-2,5-*

Anhydrosaccharinsäure, cis-2,5-Anhydroschleimsäure, trans-2,5-Anhydromannosaccharinsäure u. trans-2,5-Anhydroidosaccharinsäure berechnet. Isomere cis- u. trans-Säuren haben fast ident. Strukturkonstanten. — Für höher polyvalente Basen, Säuren u. Ampholyte werden Formeln zur Berechnung der Dissoziationskonstanten gegeben. Diese Formeln tragen den eingangs erwähnten Beziehungen Rechnung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1251—61. New York [N. Y.], Rockefeller Inst. of Med. Research.)

JOSEPHY.

Wendell M. Latimer, *Die Lösungsenergie von Gasionen in Beziehung zu der Wirkung einer Ladung auf das Dielektricum*. Vf. berechnet die Lösungsenergie der folgenden Gasionen: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cu^+ , Ag^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Al^{+++} aus den Energiewerten verschiedener Rkk., die z. B. für Na^+ die folgenden sind:

1. Na (Gas) = Na (Metall) ; $\Delta E = -27$ kcal
2. Na^+ (Gas) + e^- (Metall) = Na (Gas) ; $\Delta E = -118$ kcal
3. Na (Metall) = Na^+ (1 Mol.) + e^- (Gas) ; $\Delta E = 49$ kcal

Daraus ergibt sich Na^+ (Gas) = Na^+ (1 Mol.) ; $\Delta E = -96$ kcal. Die Energie der 1. Rk. ergibt sich aus den Sublimationswerten, die Energie der 2. Rk. ist das Ionisationspotential, die Energie der 3. Rk. setzt sich aus 3 Größen zusammen, aus der EK. gegen H, der Entropieänderung der Elektrode u. des Elektronengases, wozu die Entropie des Ions berechnet werden mußte. Analog wurde die Rechnung für die übrigen Ionen durchgeführt, für die die in Betracht kommenden Energiewerte bekannt waren. Aus den Lösungsenergien wurde nach der Gleichung von BORN (Ztschr. f. Physik 1. 45; C. 1921. I. 168) $\Delta E = (e^2/2r) (1 - [1/D])$, worin D die DE. des Lösungsm. ist, der Radius r der Ionen berechnet, die dabei als Kugeln betrachtet werden. Die so gefundenen Ionenradien stimmen überraschend gut mit den von BRAGG u. BRAGG („X-Rays and Crystal Structure“, Bell and Sons, London 1924) aus der Krystallstruktur berechneten überein. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die spezif. Verbindungsenergie der verschiedenen Ionen mit W. klein ist im Vergleich zu der Wrkg. des Ions als ein geladenes Teilchen auf das W. als Dielektricum. Für die Ionen Cl^- , Br^- u. J^- wurde umgekehrt aus den aus Krystallstrukturdaten abgeleiteten Ionenradien die Lösungsenergie berechnet u. daraus die Werte für die Elektronenaffinität für Chlor 17, Brom 17, Jod 19 berechnet. — Die Ergebnisse des Vf.s stützen die Debyesche Theorie der Lsgg. starker Elektrolyte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1234—39. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

M. v. Laue, *Nachweis der Piezoelektrizität von Krystallen durch Schwingungen im hochfrequenten elektrischen Wechselfeld*. (Unter Mitarbeit von E. Glebe u. A. Scheibe) Es gelang durch Schwingungen im hochfrequenten elektr. Wechselfeld einen Nachweis für das Vorhandensein von Piezoelektrizität zu finden. Bei der Unters. vieler Verb., deren Krystallbau diese Eigenschaft erwarten ließ, wurde Piezoelektrizität neu festgestellt bei $LiSO_4 \cdot H_2O$, *d*-weinsäurem K, Na u. NH_4 , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, *ameisensäurem K*, *saurem d*-weinsäurem K u. NH_4 , *Asparagin*, $CH(C_6H_5)_3$, $C_2O(NH_4)_2$, $NH_4H_2PO_4$, *Harnstoff*, $N(C_2H_5)_4J$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, *Pentaerythrit*, *Benzil*, *Arsensilberblende*, $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$. Zu erwarten war sie auch bei den *Nitrat*en des Ba, Sr u. Pb, *Antimonsilberblende* u. *Skolezit*, konnte aber nicht festgestellt werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 312—15. Berlin-Zehlendorf.)

ENSZLIN.

D. H. Andrews, George Lynn und John Johnston, *Die spezifischen Wärmen und Krystallisationswärmen einiger isomerer aromatischer Verbindungen*. Die Krystallisationswärmen u. spezif. Wärmen im festen u. fl. Zustand werden von den folgenden Substanzen bestimmt: *o*-, *m*-, *p*-Toluylsäure, -Dinitrobenzol, -Nitrobenzoesäure, -Dioxybenzol, -Chlorbenzoesäure, -Aminobenzoessäure, -Nitroaniline; *Naphthalin*, α - u. β -Naphthol, *Bzl.*, *Benzoessäure*, *Chinon* u. *Oxyacetanilid*. Die Werte sind tabellar. zusammengestellt. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die *Schmelzwärme* u. die

spezif. Wärme bei Isomeren bei der p-Verb. größer sind als bei der o-Verb.; die Werte für die isomere m-Verb. weisen nicht solche Regelmäßigkeit auf. Die Molekülwärmern der verschiedenen festen Substanzen liegen bei 25° innerhalb enger Grenzen, das trifft besonders für die Triaden der o-, m-, p-Isomeren zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1274—87. New Haven [Conn.], Yale Univ.) JOSEPHY.

Donald H. Andrews, *Die spezifischen Wärmen einiger Isomeren vom Typus ortho-, meta- und para-C₆H₄XY zwischen 110 und 340° K.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur Messung der spezif. Wärmen hat Vf. ein neues *Calorimeter* konstruiert, worin die „kalibrierte Wärmeleitung“ gemessen wird. Die Substanz wird in eine Kupferkugel getan, die von einer Schicht Glaswolle umgeben ist, wohin langsam Wärme von außen geleitet wird. Gemessen werden Temp. der Glaswolle u. der Temperaturgradient um die Glaswolle in häufigen Intervallen. Durch Vergleich dieses Gradienten mit dem bei einer Eichsubstanz beobachteten wird die Wärmemenge berechnet, die in einem gegebenen Intervall in die Kugel geleitet ist. Daraus u. aus der Temp.-Erhöhung der Substanz wird die spezif. Wärme berechnet. Die Arbeitsweise mit diesem Calorimeter wird genau beschrieben, es ermöglicht rasches Arbeiten bei einem großen Temperaturbereich bei einer Genauigkeit von 1—2%. — Die spezif. Wärmen der folgenden Substanzen wurden zwischen 110 u. 340° K. gemessen: o-, m-, p-Nitroanilin, -Nitrobenzoesäure, -Dioxybenzol u. o- u. m-Dinitrobenzol. In dem genannten Temperaturintervall erweisen sich die spezif. Wärmen als lineare Funktion der Temp. Die Isomerie in o-, m-, u. p-Verbb. hat nur geringen Einfluß auf die Werte. Die Meßdaten umgerechnet auf cal/Mol. sind tabellar. angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1287—98. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

P. E. Verkade, H. Hartman und J. Coops, *Calorimetrische Untersuchungen. X. Verbrennungswärmen der aufeinander folgenden Glieder von homologen Reihen: Zweisäure Säuren der Oxalsäurereihe.* (IX. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 983; C. 1925. I. 844.) Vff. können die Verbrennungswärmen geeigneter Substanzen auf 0,1% genau bestimmen. Da viele Substanzen jetzt leichter u. reiner zugänglich sind als früher, sollen die alten STOHMANNschen Unterss. über die geraden u. ungeraden Glieder von homologen Reihen wieder aufgenommen werden. — Verbrennung meist bei 19,5°; Verbrennungswärmen pro Mol. im Vakuum nach SCHOORL. Eichung mit Benzoesäure (6324) u. Salicylsäure (5241,8).

Substanz	cal/g	kcal/Mol (konst. Dr.)	Δ_{CH_2}	$\Delta_{\text{C}_2\text{H}_4}$
Oxalsäure	678,0	60,1	146,4	
Malonsäure	1991,3	206,5	150,6	
Bernsteinsäure	3028,8	357,1	157,8	311,8
Glutarsäure	3900,8	514,9	154,0	
Adipinsäure	4579,7	668,9	158,8	314,3
Pimelinsäure	5169,5	827,7	155,5	
Korksäure	5645,7	983,2	158,5	314,1
Azelainsäure	6066,7	1141,7	155,6	
Sebacinsäure	6415,2	1297,3	158,3	313,4
Nonandicarbonsäure	6730,8	1455,6	155,1	
Decandicarbonsäure	6994,0	1610,7	157,9	313,0
Brasylsäure	7238,9	1768,6		

Bei Oxalsäure muß soviel Paraffinöl zugegeben werden, daß 70—85% der Wärmetönung auf Korrekturen entfällt. Stets werden zwei verschieden hergestellte oder umkristallisierte Präparate untersucht. Die Säuren mit 8—13 C-Atomen werden aus Ricinusöl gewonnen. Die Resultate werden krit. mit denen von STOHMANN u. von LUGININ verglichen; die Übereinstimmung mit STOHMANN ist meist sehr gut. Die ersten beiden Glieder der homologen Reihe fallen wegen ihres zu großen Energie-

inhaltes heraus; später wechseln die Inkremente regelmäßig zwischen ca. 158 u. 155 kcal CH₂, so daß man zwei homologe therm. Reihen hat, wie schon STOHMANN (1893/94) konstatiert hat. Die genauen Werte sind $158,3 \pm 0,2$ u. $155,1 \pm 0,4$ kcal. Obwohl im allgemeinen die molekularen Verbrennungswärmen in einer homologen Reihe additive Größen sind, spielen Struktureinflüsse doch eine große Rolle; in den höheren Gliedern indessen überwiegt meist der additive Charakter stark. Von Bernstein- u. Glutarsäure an ist das Inkrement für 2 CH₂ ganz konstant 313,2 bis 313,4; hier gleichen sich also die Unterschiede in den geraden u. ungeraden Reihen aus. Vff. haben noch viel Material über die Schwankungen der Inkremente u. die Schwankungen anderer physikal. Größen gesammelt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 373—393. Rotterdam, Handelshochsch.)

W. A. ROTH.

Max Trautz und Albert Narath, *Die innere Reibung von Gasgemischen*. Vff. ermitteln mittels einer in der Anordnung eingehend beschriebenen Durchströmungsmethode die Koeffizienten der inneren Reibung von HCl-Gas u. seinen Gemischen mit H₂ (beide Gase sorgfältig gereinigt) bei 21, 54, 99, 154, 200 u. 250°; die Werte werden in isotherme Reibungskoeffizient-Molenbruchdiagramme eingetragen. In diesen Kurven treten Maxima auf, die bei tiefen Temp. ausgeprägt sind, jedoch mit steigender Temp. sich verflachen, um bei 250° zu verschwinden; die Verbindungslinie dieser Maxima ist eine Gerade. Bei niederen Temp. ist die Erhöhung der inneren Reibung durch Zusatz von H₂ seinem Molenbruch proportional, was für höhere Temp. nicht mehr gilt; bei etwa 310° dürfte HCl kein Maximum mehr aufweisen. Die Sutherland'sche Konstante wird für HCl zu 362, für H₂ zu 83,7 bestimmt; beide Gase gehorchen der Sutherland'schen Formel. Die zur Kontrolle gemessenen Reibungskoeffizienten der Luft stimmen mit den von anderen Autoren gefundenen Werten gut überein. Vff. diskutieren die zur Darst. des Verh. von Gemischen bisher aufgestellten Formeln für die Reibungskoeffizienten u. stellen fest, daß sie noch keine befriedigende Lösung des Problems der physikal. Deutung der zugrundeliegenden Vorgänge darbieten. Vff. erklären das Verh. der Gase durch Annahme der B. von Polymeren der einfachen Gasmolekeln (Molekelkomplexe), womit auch in einfacher Weise das Attraktionsglied der Zustandsgleichung der Gase u. dessen Temp.-Abhängigkeit in der von VAN LAAR gegebenen Form eine einfache Deutung erfährt; zugleich wird hiermit das stat. Verh. (Zustandsgleichung) der Gase sowie ihre dynam. Gesetzmäßigkeit (innerer Reibung) auf die chem. Dynamik der gebildeten Polymeren zurückgeführt u. Anhaltspunkte für die Vorgänge beim „Aktivierungsprozeß“ chem. Molekeln gefunden. (Ann. der Physik [4] 79. 637—72. Heidelberg, Physikal. Chem. Inst. des Univ.-Lab.) FRBU.

Karl Jellinek und Robert Uloth, *Über die Chlortensionen von Metallchloriden und die chemischen Konstanten des Chlors*: (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 16; C. 1926. I. 3305.) Vff. untersuchen die Gleichgewichte der fundamentalen Rk.: $\text{Mo} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{MoCl}_2$ u. ermitteln den Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen wie einatomigen Cl. — Zur Best. der Gleichgewichtsdrucke des Cl₂ arbeiten Vff. einen indirekten Weg aus, indem sie nach einer dynam. Methode die Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride mit H₂, z. B. $2\text{AgCl} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{HCl}$ messen (vgl. JELLINEK u. ZAKOWSKI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 1; C. 1925. I. 2677). Tabellar. bringen Vff. die zwischen ca. 300—750° u. 1 at bestimmten derartigen Gleichgewichte bei AgCl, Cu₂Cl₂, NiCl₂, CoCl₂, PbCl₂, CdCl₂ u. MnCl₂. Durch Rechnung wird die Tension des Cl₂ über den genannten Chloriden (u. AuCl, HgCl u. ZnCl) aus den Reduktionsgleichgewichten, sowie aus elektromotor. Kräften von wss. Ketten u. Schmelzketten gefunden, desgleichen die zugehörige Tension des einatomigen Cl mittels der von K. WOHL (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 36; C. 1924. I. 1163) bestimmten Cl₂-Dissoziation. In dem untersuchten Temperaturintervall überwiegen bei AuCl die Tensionen des Cl₂, stark die Tensionen des Cl, bei AgCl u. HgCl sind sie von gleicher Größenordnung, bei den übrigen Chloriden überwiegen die Tensionen des Cl stark. — Bei AgCl, HgCl

u. PbCl_2 liegen die therm. Daten mit genügender Genauigkeit vor, so daß die thermodynam. Berechnung der Chlortensionen streng durchführbar ist. Die Messungen an den drei genannten Chloriden ergaben die chem. Konstante des Cl_2 zu $J_{\text{Cl}_2} = 1,99 \pm 0,18$ u. weiter $J_{\text{Cl}} = 1,68 \pm 0,28$. Die Übereinstimmung dieser Konstanten durch ein großes Temperaturintervall stellt eine sehr gute Bestätigung des Nernstschen Wärmetheorems dar. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 161—200. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule.)

ULMANN.

Albert F. O. Germann und **Quimby W. Taylor**, *Die kritischen Konstanten und der Dampfdruck von Phosgen.* (Vgl. GERMANN u. MCINTYRE, Journ. Physical Chem. 29. 102; C. 1925. I. 1557.) Der krit. Druck des Phosgens wurde im App. von CAILLETET (Ann. Chim. et Phys. [5] 15. 140 [1878]) direkt bestimmt, die krit. Temp. wurde neu bestimmt u. die krit. D. neu berechnet. Dampfdruckmessungen wurden zwischen 0 u. 182° ausgeführt. In der Nähe von Zimmertemp. bestätigen die Werte die von PATERNO u. MAZZUCHELLI (Gazz. chim. ital. 50. I. 30; C. 1920. III. 43) angegebenen. Zwischen 0° u. der krit. Temp. folgen die Dampfdrucke der Gleichung: $\log p = 4,4659 - (1207,9/T)(13297/T^2)$. Als krit. Konstanten wurden gefunden: $T_k = 455^\circ$; $p_k = 56$ at; $D_{,k} = 0,52$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1154—59. Stanford Univ. [Cal.]

JOSEPHY.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Ganswindt, *Die Beziehungen der Kolloidchemie zur Textilindustrie.* Nach einer Erklärung der Begriffe Element, Atom, Kolloid u. Emulsion bespricht Vf. den Zusammenhang der Kolloidchemie u. Textilindustrie. (Melliands Textilber. 7. 462 bis 528.)

BRAUNS.

Louis Meunier, *Die industriellen Anwendungen der organischen Kolloide.* Es werden vom Standpunkte der Kolloidchemie aus 1. die eiweißverarbeitenden Industrien (Gelatine, Casein, Gerberei) besprochen, dann 2. die Verarbeitung der Textilfasern, wobei besonders Quellungsprobleme Berücksichtigung finden. (Merceresation der Baumwolle, Verfilzung der Wolle, Färbung der Textilfasern, Herst., Verarbeitung der Kunstfasern). Ein 3. Abschnitt ist der Kautschukindustrie gewidmet (Latex, Koagulation des Latex, Vulkanisation u. Quellung des Kautschuks), ein 4. den Nitrocellulosestg. u. den von der Cellulose sich herleitenden Kunststoffen u. Filmen, ein 5. der Fabrikation u. speziell der Leimung des Papiere, ein 6. den Fetten, Seifen u. fetthaltigen Emulsionen. (La Technique moderne 17. 97—107. 1925. Lyon, Univ.)

GERNGROSS.

Wl. Kistiakowsky, *Über die Zahl elektrischer Quanten auf kolloiden Teilchen.* Für kolloide Teilchen, deren Größe sich nicht scharf von derjenigen der sie begleitenden Ionen unterscheidet, besteht die Beziehung $r = K \cdot \rho \cdot u$ (r = Zahl der elektr. Quanten auf einem kolloiden Teilchen, ρ = Teilchenradius, u = elektr. Wanderungsgeschwindigkeit); durch Vergleich der Diffusionsformeln mit den Gleichungen für die Wanderungsgeschwindigkeit im elektr. Feld ergibt sich $K = 1,18 \cdot 10^{13} \cdot \eta$ (η = Viscosität der dispersen Phase). Setzt man für den maximalen Wert von u nach SMOLUCHOWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 139. [1903]) $6,8 \cdot 10^{-4}$ cm/sec bei 18° , so folgt für die von GALECKI (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 74. 174; C. 1912. I. 1206) u. SVEDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 105; C. 1909. II. 954) untersuchten Au-Sole ($\rho = 7,5$ bzw. $0,5 \cdot 10^{-7}$ cm) $r = 63$ bzw. 4. Der vom Vf. berechnete Diffusionskoeffizient stimmt mit dem von SVEDBERG gefundenen gut überein. Die Formel für r wird auch dadurch bestätigt, daß nach den Messungen von GALECKI die Mittelwerte von

$$\Delta r = \Delta (\eta \cdot u) / n \cdot 1,18 \cdot 10^{13} \cdot \rho$$

(n = ganze Zahlen) sehr nahe 1 betragen; die Dreiwertigkeit des Au kommt darin zum Ausdruck, daß $n = 3$ oder einem Vielfachen von 3 ist. (Kolloid-Ztschr. 39. 26—27. Leningrad.)

KRÜGER.

Lionello Petri, *Elektrostatische Kapazität pflanzlicher Gewebe und organischer Kolloide*. Die Entladungskurve von lebenden u. getöteten, an einem Al-Blattsystem hängenden pflanzlichen Geweben (Blätter von *Spiraea salicifolia* L. u. a.), die eine bestimmte elektrostatische Ladung erhalten haben, zeigt, daß zunächst eine mehr oder minder bedeutende Zunahme des Potentials stattfindet. Steigen der Luftfeuchtigkeit vermindert, Fixation der Blätter in einer $HgCl_2$ -Lsg., Tauchen in Glycerin oder Paraffin bringt die Potentialzunahme zum Verschwinden. Vf. nimmt an, daß die Potentialerhöhung von einer Abnahme der elektrostatischen Kapazität herrührt, welche die Folge eines Wasserverlustes der an das Elektroskopsystem gehängten Gewebe ist. Wird ein Brei von zerstampften Blättern oder von getrockneten organischen Kolloiden, z. B. *arab. Gummi* oder *Albumin*, auf ein Tüllstückchen gebreitet, an die Elektrode des Elektroskops gehängt u. diese geladen, so findet ebenfalls eine geringe Potentialerhöhung statt; bei anorganischen Kolloiden tritt die Erscheinung nicht auf. Vf. schließt, daß bei wachsenden pflanzlichen Geweben mehr oder weniger große Schwankungen der elektrostatischen Kapazität stattfinden können, je nach deren Turgor u. dem Aggregatzustand der lebenden Materie. (Kolloid-Ztschr. 39. 63—67. Rom.) KRÜGER.

Hsi-Ching Chen, *Ein Laboratoriumslatex*. Durch Schütteln von 1 g feingeschnittenem *Campher* mit 4 ccm W. u. 2 ccm *Acetaldehyd* stellt Vf. eine Emulsion her, die wie Kautschuklatex durch Einleiten von sauren Dämpfen, Eindampfen, Kochen, Verdünnen, Ausfrieren u. Zusatz von Säuren, Alaun oder A. zerstört wird. Aceton oder Phenol koagulieren nicht. (Journ. Physical Chem. 30. 713—15. Cornell Univ.) KR.

Wolfgang Ostwald und **Rudolf Auerbach**, *Über Polychromie des Schwefels*. (Vgl. VAN WEIMARN, Kolloidchem. Beihefte 22. 38; C. 1926. I. 3126.) Kryoskop. Best. des Mol.-Gew. von S in seinen blauen Lsgg. in $H_2S_2O_7$, ergab die Molekulargröße S_2 . Durch steigenden Zusatz von W. zu diesen hochdispersen Lsgg. wird eine Serie stetig größer werdender S-Dispersoide u. parallel damit eine Verschiebung der Farbe von Blau nach Grün, Gelb usw. bis zu einem 2. Blau, bisweilen noch ein äußerst trübes 2. Grün vor dem Auftreten des makroskop. gelben S erhalten. Beim 1. Gelb beginnt schwache Opaleszenz, bei Rot starke Trübung. Die Farbänderungen bei Verdünnung werden gemäß der Ostwaldschen Farbenlehre zahlenmäßig dargestellt. Die Beobachtungen der Vf. u. die Angaben der Literatur über polychrome S-Lsgg. lassen sich durch die Annahme dreier Absorptionsbanden in den S-Dispersionen deuten, die bei Variation des Dispersitätsgrades entsprechend der Farbe-Dispersitätsregel von Wo. OSTWALD nacheinander durch das sichtbare Spektrum wandern. Spektrophotograph. Unters. der blauen S-Lsgg. in $H_2S_2O_7$ ergaben eine Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet von $530 \mu\mu$ ab nach längeren Wellen u. 2 Banden im Ultraviolett, eine bei $320\text{--}370 \mu\mu$, die andere bei $240 \mu\mu$ beginnend mit einem Maximum bei ca. $230 \mu\mu$. Die blaue Farbe ist sehr „rein“; die von den beiden letzteren Banden erzeugten Färbungen ziemlich unrein. Die blauen Lsgg. von S in anderen Lösungsmitteln enthalten, sofern sie molekulardispers sind, wahrscheinlich ebenfalls S_2 . — In *Ultramarinblau* u. *-grün* nehmen Vf. ebenfalls Ggw. von S_2 , in *Ultramariningelb* u. *-rot* kolloide Zerteilung an; im *violetten Ultramarin* ist der färbende Bestandteil entweder ein polydisperses Gemisch von S_2 u. rotem, größer dispersen S, oder das an der Grenze kolloid-grobdispers stehende System. Für diese Auffassung der Ultramarine spricht auch die Geschwindigkeit ihrer Zers. (Koagulation u. Dissolution) durch verd. Säuren. Die Dissolutionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Teilchengröße ab, die Koagulationsgeschwindigkeit zu; daraus erklärt sich das Maximum der Stabilität für mittlere Dispersitätsgrade (Ultramariningelb u. -rot). (Kolloid-Ztschr. 38. 336—43. Leipzig.) KRÜ.

Rudolf Auerbach, *Über Selen- und Tellurdispersoide variierender Teilchengröße*. (Vgl. vorst. Ref.) Metalloides Se löst sich in $H_2S_2O_7$, nach Kryoskop. Messungen als Se_2 . Es verwandelt sich, ganz gleich in welchem Dispersitätsgrade es vorliegt, bei 130° in eine metall. Modifikation. Hierbei vollzieht sich in molekulardispenser Lsg. eine

Spaltung des Mol. Se₂ in 2 Atome Se. Diese tiefgreifende Änderung ist mit einer bathochromen Farbänderung (grün → gelb) verbunden. Bei der Kondensation bzw. Koagulation des Se durch Zusatz von W. zur molekularen Lsg. in H₂S₂O₇, treten ausgesprochene Farbänderungen auf. Die grünen Lsgg. des *metalloiden* Se verfärben sich bei der Teilchenvergrößerung bei 20° in der Richtung grün → gelb → rot → violett, d. h. im Sinne der Farbe-Dispersitätsgradregel. Es fällt das Metallloid aus. Die gelben Lsgg. des *metallischen* Se verfärben sich bei der Koagulation oberhalb 130°, d. h. im Stabilitätsgebiete des metall. Zustandes in gleichem Sinne. Koaguliert man dagegen bei Zimmertemp., d. h. im Stabilitätsgebiete des metalloiden Zustandes, so ist das erste Ergebnis der Kondensation eine Rückbildung des hier stabilen Metalloids, 2Se = Se₂; Farbenänderung gelb → grün. Erst dann erfolgt bei weiterer Teilchenvergrößerung eine n. bathochrome Verschiebung, es fällt die metalloide Modifikation aus.

Te ist in H₂S₂O₇ auf Grund kryoskop. Messungen entsprechend seinem Metallcharakter nur atomist. gel. Bei Entziehung des Lösungsm. verschiebt sich die Farbe von rot über violett nach blau. — VI. bringt Spektrophotogramme der molekulardispersen Lsgg. von Se in beiden Modifikationen u. von *Tc*. Auf die Beziehungen zu den kryoskop. Messungen wird hingewiesen. (Kolloid-Ztschr. 38. 343—47. Leipzig, Univ.)

ULMANN.

H. Freundlich und **H. Cohn**, *Über die Eigenschaften alkalischer Kieselsäuresole*. Die Koagulationswerte von *LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *MgSO₄*, *Ca(NO₃)₂* u. *BaCl₂* für *SiO₂-Sole* ($K. = \text{ca. } 40 \cdot 10^{-6}$) werden bei Ggw. wechselnder Mengen *LiOH*, *NaOH*, *KOH* u. *NH₄OH* gemessen; mit wachsender [OH'] nehmen die Koagulationswerte zuerst stark ab u. steigen dann wieder bis zur völligen Unflockbarkeit der Sole. Die Lage des Minimums ist unabhängig von der Art u. Wertigkeit der flockenden Elektrolyte u. nur eine Funktion der Alkalität der Lsg. Die Alkalität liegt für Sole verschiedener *SiO₂-Konz.* im Gebiet stärkster Sensibilisation bei $p_{\text{H}} = 9,5-11$; bei *NH₄OH* liegt das Minimum bei erheblich höheren Konz. als bei den übrigen Alkalien. Auch die Beobachtung, daß die Sensibilisation durch Neutralisation mit verd. Säuren u. durch Dialyse gegen W. rückgängig gemacht werden kann, läßt schließen, daß bei der Sensibilisation den OH' eine entscheidende Rolle zukommt. Sensibilisation der Sole durch HF, H₃PO₄, H₂SO₄, A., Zucker, Tannin, Saponine gelang nicht; kleine Zusätze von Na₂SiO₃ sensibilisieren ebenfalls, wahrscheinlich wegen der dadurch bewirkten alkal. Rk. Mit zunehmender Sensibilisation wird das hydrophile Sol in ein solches mit hydrophoben Eigenschaften verwandelt. Für die Annahme, daß das schnelle Ansteigen der Koagulationswerte jenseits des Minimums auf einer Umwandlung des Sols in eine molekulardisperse Silicatlg. beruht, sprechen das Verschwinden des Tyndallkegels u. die Ergebnisse von Leitfähigkeits- u. p_{H} -Messungen u. von Dialyseverss. Zusatz von *SiO₂-Sol* zu wss. *KOH* ruft eine starke, der *SiO₂-Konz.* annähernd proportionale Erniedrigung der Leitfähigkeit hervor, die Erniedrigung wächst bis zu einer gewissen, von der *Solkonz.* abhängigen Alkalikonz.; weiterhin verlaufen die Leitfähigkeitskurven von reiner Lauge u. *Sol* parallel. Das Gebiet wachsender Depression der Leitfähigkeit fällt mit dem Sensibilisationsgebiet zusammen, der 2. Teil der Kurven entspricht einer reinen Silicatlg. Die zur Umwandlung des Sols in eine Silicatlg. notwendige *KOH-Menge* ist erheblich kleiner als die Formel *K₂SiO₃* verlangt (etwa der B. von *K₄Si₃O₈* oder *K₄Si₄O₁₀* entsprechend). Bei kleineren Alkaligehalten tritt ein starkes Abnehmen der [OH'] der alkal. Sole gegenüber reinen Laugen ein. Proportional dem Alkaligehalt wird das *Sol* durch Pergament- u. Kollodiummembranen dialysierbar, die Minimalkonz. für vollständige Dialysierbarkeit stimmen mit den Alkalikonz., bei denen die Koagulierbarkeit u. die Depression der Alkalileitfähigkeit aufhören, ungefähr überein. Ammoniakal. Sole werden auch bei stärksten *NH₃-Konz.* nie vollständig dialysierbar, sondern es bleibt ca. $\frac{1}{5}$ der ursprünglichen *SiO₂-Konz.* zurück. Unter Anwendung eines besonders konstruierten Kataphoreseapp.,

der es durch Zwischenschaltung von Kolloidmembranen ermöglicht, die Katalyse der kolloiden SiO_2 ohne Störung durch die Wanderung der Silicationen zu messen, wurde eine starke Aufladung des negativen Sols durch ganz kleine Alkalikonz. (0,002—0,01-n. KOH) gefunden, die bei Steigerung der letzteren wieder etwas abnahm. Die Alkalisensibilisation kommt also nicht durch Ladungserniedrigung zustande, sondern beruht wahrscheinlich auf Dehydratation der SiO_2 -Teilchen (vielleicht Verdrängung der W.-Moll. von der Micelloberfläche durch Adsorption von Silicationen). Für diese Annahme spricht das Sinken der Viscosität des Sols mit wachsender Alkalität bei kleinen Alkalikonz., die starke Schutzwirkg. hydrophiler Kolloide, wie *Gelatine* u. *Tannin*, auf sensibilisierte Sole (Umkleidung des hydrophob gewordenen SiO_2 -Teilchens mit einer hydrophilen Hülle) u. die Form des Koagulums, das bei steigender Alkali- u. Elektrolytkonz. immer kompakter wird. — Bei Zusatz der neutralen SiO_2 -Sole zu Eiweißsolen — elektrosmot. gereinigtes *Serumalbumin*, *Paraglobulin*, *Tetanuserum*, *Lichtfiltergelatine* — trat stets (schon bei 0,001% SiO_2) Trübung bezw. Flockung des Solgemisches ein. Zusatz von Spuren Säure oder Alkali bringt die Trübung völlig zum Verschwinden, Neutralisation stellt sie wieder her. Die Unterscheidung einer α - u. β -Kieselsäure durch die Eiweißfällung (vgl. WILLSTÄTTER, KRAUT u. LOBINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2462; C. 1926. I. 1375) verlangt daher genaue Beachtung der pH u. vielleicht auch des Elektrolytgehaltes. (Kolloid-Ztschr. 39. 28—35. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für physikal. Chem. u. Elektrochemie.)

KRÜGER.

A. Steopoe, *Darstellung von kolloidem Mangandioxyd durch Reduktion einer $\text{MnO}_4\text{-K-Lösung mittels organischer reduzierender Gase. I. Die Reduktion mittels Äthylen.$* Vf. stellt durch Einleiten von C_2H_4 in KMnO_4 -Lsgg. MnO_2 -Sole her, deren Stabilität mit der Konz. abnimmt. Nach der Darst. bildet die kolloide Lsg. mitunter mehrere vollkommen durchsichtige, aber verschieden — gelb bis braun — gefärbte Schichten. Anscheinend entsteht bei der Rk. ein Gemenge von Teilchen verschiedener Größe, u. die Schichtung ist eine Folge des verschiedenen Gewichts der Teilchen; durch Stehen oder Rühren wird die Lsg. homogen. (Kolloid-Ztschr. 39. 35—37. Bukarest, Univ.) KRÜ.

D. N. Chakravarti und N. R. Dhar, *Die Zähigkeit einiger Sole in Gegenwart von Kaliumchlorid.* (Vgl. GHOSH u. DHAR, Journ. Physical Chem. 29. 659; C. 1925. II. 1513.) Vf. führen Zähigkeitsmessungen an Solen von V_2O_5 , Sb_2S_3 , *Mastix* u. *Dammarharz* mit u. ohne Zusatz von *KCl* verschiedener Konz. aus. Es zeigt sich, daß eine Abnahme der Zähigkeit stattfindet, wenn kleine Mengen des Elektrolyten dem Sol zugesetzt werden; bei Anwendung größerer Mengen steigt die Zähigkeit. Demnach geht die Zähigkeit eines Sols durch ein Minimum, wenn die Konz. des zugesetzten Elektrolyten vergrößert wird. Vf. erklären diese Ergebnisse durch die Annahme, daß die ungeladene Substanz stärker hydratisiert ist als das Sol, daß die Zähigkeit mit Zunahme der Hydratation steigt, sowie daß ferner die Ladung des Sols vermehrt u. die Zähigkeit vermindert wird durch die Adsorption von Ionen, die dieselbe Ladung tragen wie das Sol. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 393—98.) UL.

S. Ghosh, D. N. Chakravarti und N. R. Dhar, *Die Bildung der Gallerten von Vanadimpentoxyd und anderen anorganischen Stoffen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. finden, daß sich feste, durchsichtige Gallerte von V_2O_5 leicht durch Dialyse eines Sols von V_2O_5 herstellen lassen. Nicht dialysierte Sole erstarren nach Zugabe kleiner Elektrolytmengen schon in 5 Min. Auch die *Vanadate* von Mn, Fe, Al, Zn usw. geben unter geeigneten Bedingungen Gallerte. Vf. schließen aus ihren Unterss., daß bei einem Stoff ein hoher Grad von Hydratation, große Zähigkeit u. B. von stabilen Gallerten in enger Beziehung zueinander stehen u. von der chem. Affinität des Stoffes zu W. abhängen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 399—404.)

ULMANN.

N. R. Dhar und S. Ghosh, *Peptisation und Bildung von komplexen Ionen.* (Vgl. vorst. Ref. u. DHAR, SEN u. GHOSH, Journ. Physical Chem. 28. 467; C. 1924. II. 444.)

An Hand eines umfassenden Tatsachenmaterials kommen Vff. zu dem Schluß, daß der B. von komplexen Ionen aus einer wl. Substanz, besonders in frisch gefällter Form, die B. eines Kolloides vorausgeht. Kolloidbildung tritt auch ein, wenn ein frisch gefällter Nd. mit einem Reagenz in Berührung gebracht wird, das ihn unter B. von einfachen Ionen lösen kann. Diese Erscheinung ist sehr wahrscheinlich zurückzuführen auf die chem. Affinität zwischen den wl. Stoffen u. den Peptisationsmitteln. In vielen Fällen bestehen Kolloide u. komplexe Ionen nebeneinander, wo man gewöhnlich von der B. komplexer Ionen spricht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 405—12. Allahabad [Indien], Univ.)

ULMANN.

W. W. Lepeschkin, *Zur Kenntnis des Koagulationsmechanismus*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 166. 1923; C. 1924. II. 921.) Auch bei hydrophoben Kolloiden ist reversible Koagulation möglich, wenn die Kolloidteilchen ohne Mitwirkung von Elektrolyten entladen werden. Durch Dialyse oder Kataphorese von As_2S_3 -Sol geflocktes As_2S_3 löst sich beim Umrühren mit W. wieder auf, wahrscheinlich indem sich nach der Rk. $As_2S_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 3H_2S$ H_2S bildet, der die Teilchen wieder auflad. Irreversible Koagulation tritt bei Ggw. von Salzen ein, die zur B. durch W. nicht zersetzbarer Adsorptionsverbb. führen. Für die Annahme, daß die Koagulation kein rein physikal. Vorgang ist, spricht auch der früher gefundene hohe Temperaturkoeffizient der Salzkogulation. HNO_3 zers. die Adsorptionsverbb. von As_2S_3 mit Salzen; verd. HNO_3 (ca. 0,1-n.) verzögert, stärkere verhindert daher die Koagulation durch $(NH_4)_2SO_4$. KOH läßt bei Zimmertemp. die Koagulationszeit unbeeinflusst, so lange seine Konz. nicht ausreicht, um das As_2S_3 weitgehend chem. zu verändern, bei höheren Temp. wirkt schon 0,001-n. KOH erheblich verzögernd. Verminderung der DE. des Mediums durch Zusatz von A. führt bei Zimmertemp. je nach der A.- u. $(NH_4)_2SO_4$ -Konz. eine Abnahme oder Zunahme der Koagulationsgeschwindigkeit herbei, da A. offenbar nicht nur die DE., sondern auch die Dissoziation u. die Geschwindigkeit der Bindung des Salzes durch die Kolloidteilchen verändert; bei Verss. mit kleinen Zusätzen von NaCl u. höheren Temp. war die Verkürzung der Koagulationszeit so bedeutend, daß Vf. Vergrößerung der Adsorption des NaCl an die As_2S_3 -Teilchen durch A. annimmt. Gesätt. Lsgg. von A. in As_2S_3 -Sol geben mit NaCl u. $(NH_4)_2SO_4$ die gleiche Koagulationszeit wie reine Sole, Ä.-Emulsionen eine kürzere. Gemische von A. u. Ä., ferner *Amylalkohol* verzögern, *Agar*, *Glycerin* oder *Zucker* verzögern oder hemmen die Koagulation. (Kolloid-Ztschr. 39. 41—47. Prag.)

KRÜGER.

A. Frumkin, *Über die Ausbreitung von Farbstoffen auf der Wasseroberfläche*. Wirft man auf eine reine Wasseroberfläche gepulvertes *Krystallviolett*, so geraten die Farbstoffpartikeln infolge der ungleichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der oberflächenakt. Substanz nach verschiedenen Richtungen in lebhafte Bewegung; die Färbung ist zunächst in der der Bewegung der Kryställchen entgegengesetzten Richtung am intensivsten, allmählich färbt sich die ganze Oberfläche. Wird ein Tropfen Ölsäure auf die gefärbte Oberfläche gebracht, so verdrängen die Ölsäuremoll. die Farbstoffmoll., die gefärbte Schicht sinkt in Schlieren zu Boden. Auf einer vorher mit einem Ölsäurefilm bedeckten Wasseroberfläche bleiben die Krystallviolettpartikeln in Ruhe u. die Oberfläche ungefärbt. Mit Hilfe von 2 Farbstoffen, z. B. *Krystallviolett* u. *Tetraodfluorescein*, läßt sich die Konkurrenz von 2 Substanzen um eine Wasseroberfläche gut demonstrieren. (Kolloid-Ztschr. 39. 8—9. Moskau, Karpow-Inst. für Chemie.)

KRÜGER.

Ferdinand Schmidt und **Hans Steyer**, *Neue Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Spannung reiner Wasseroberflächen*. Vff. beschäftigen sich mit der experimentellen Best. der zeitlichen Änderung, welche reine W.-Oberflächen in der ersten Zeit nach B. der Oberfläche aufweisen; ein Effekt, der von LENARD auf das Vorhandensein verschiedenartiger Moll. im reinen W. u. der allmählichen Anreicherung derjenigen Moll. in der Oberfläche zurückgeführt wird, welche die Oberflächenspannung

am stärksten erniedrigen. Vff. verwenden zur Messung der Änderungen eine Modifizierung der Hißschen Methode (R. HISZ, Diss. Heidelberg [1913]), die auf dem Prinzip der Steighöhe beruht u. die B. stets frischer Fl.-Oberflächen durch Zersprühen mittels eines darübergeblasenen Luftstromes bewirkt. Vff. beschreiben im einzelnen die Versuchsanordnung, die im wesentlichen sorgfältigste Auswahl u. Messung der Steigröhren u. Reinigung, Regulierung u. Schaltung des Luftstroms sowie die mkr. Beobachtung der parallel mit den Änderungen der Oberflächenspannung erfolgenden Bewegungen der W.-Oberfläche im Steigrohr betrifft. Die Störungen, welche auf Erschütterungen, Benetzungseffekten, Temp.-Einflüssen, dynam. Druckeffekten der Blaseluft u. dem Einfluß der Wasserfallelektrizität beruhen, werden ausgeschaltet. Die Beobachtungen der zeitlichen Änderungen der Oberflächenspannung bei verschiedenen Temp. zeigen, daß dieselben für frische Oberflächen im Gebiet von 4—36° von denen gealterter Oberflächen nach der Seite höherer Werte hin abweichen, u. zwar bilden sich 2 Maxima zwischen 10 u. 13°, sowie zwischen 25 u. 30° aus; der Abfall auf den Endwert erfolgte innerhalb einiger Tausendstel Sekunden. Sehr exakte Ausmessungen der Dimensionen der Steigröhren gestatten auch die Best. der stat. Werte der *Oberflächenspannung des W.*; sie beträgt bei 18° für eine frische Oberfläche etwa 9,15, für eine gealterte 7,395 mg/mm. (Ann. der Physik [4] **79**. 442—64. Heidelberg.)

FRANKENBURGER.

L. Gay, *Die Thermodynamik der Capillarwirkungen*. II. *Die Änderung der Oberflächenspannung mit dem Druck*. (I. vgl. Journ. de Chim. physique **22**. 116; C. 1925. II. 146, vgl. auch Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 941; C. 1925. II. 2237.) Vff. untersucht thermodynam. die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von den Drucken in aneinander grenzenden Phasen (wenn die Capillarercheinungen im Spiele sind, braucht der Druck in verschiedenen Phasen nicht gleich zu sein) bei verschiedenen Freiheitsgraden des Systems (bei Berücksichtigung der Capillarität ist die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems um 1 größer als die Zahl der unabhängigen Bestandteile). Im Zusammenhang damit werden mehrere Theoremen über die Adsorption bewiesen, z. B., daß in einem System, welches aus so vielen Phasen besteht, wie es unabhängige Komponenten hat, eine selektive Adsorption unmöglich ist, vielmehr muß jede Phase als solche von den Nachbarphasen adsorbiert werden. Das dabei pro Flächeneinheit adsorbierte Vol. ist bis auf Vorzeichen gleich der Änderung der Oberflächenspannung der Grenzfläche bei Änderung des Druckes der betreffenden Phase um eine Einheit. — In der zweiten Abhandlung wird die Capillarität des Systems im krit. Zustande behandelt. Die Adsorption an der im krit. Punkt entstehenden (bezw. verschwindenden) Trennungsfäche ist Null, ihre Abgeleiteten nach der Temp. u. dem Druck einer der entstehenden Phasen sind unendlich. — Hat man eine Fl. von der D. d im Gleichgewicht mit ihrem Dampf u. ist die D. der Übergangsschicht δ , so ist $(d\gamma/dP)_T = -(\delta - d)/d$, γ die Oberflächenspannung, P der Druck in der Fl. — In einem Anhang wird die Anwendung der Phasenregel auf ein System, dessen eine Phase sich im krit. Zustande befindet, besprochen. (Journ. de Chim. physique **23**. 321—52. 394—414. Montpellier, Fac. des sciences.)

BIKERMAN.

Agnes Iwanitzkaja und Michael Proskurnin, *Über die Kataphorese kolloider Lösungen bei kleiner Elektrolytkonzentration*. Vff. untersuchen den Einfluß von Elektrolyten auf die kataphoret. Geschwindigkeit U einer Reihe durch Dialyse weitgehend gereinigter oder bei kleinsten Elektrolytkonz. hergestellter Hydrosole. Zusätze von HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ u. KOH zu C-Sol rufen zunächst eine Erhöhung der kataphoret. Geschwindigkeit hervor; die Höhe des Maximums, das bei den Elektrolyten bei verschiedenen Konz. (10⁻² bis 10⁻³-n.) liegt, fällt in der Reihenfolge HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄, d. h. ebenso wie die verminderte Wrkg. bei höheren Konz. C-Sole koagulieren erst bei Ggw. von 0,5—0,6-n. KOH, dagegen sinkt die kataphoret. Geschwindigkeit nach Erreichung eines Maximums sehr schnell auf 0 (bei ca. 10^{-0,6}-n. KOH). — V₂P₅-Sol verhält sich gegenüber HCl u. H₂SO₄ wie das C-Sol, bei KOH-

Zusatz zeigt sich vor dem Maximum ein Abfall der kataphoret. Geschwindigkeit, der wahrscheinlich von der Neutralisation von Spuren im Sol enthaltener Säure herührt. Bei V_2O_5 -Sol u. $AlCl_3$, $BaCl_2$ bzw. KCl tritt ebenfalls Anstieg auf ein Maximum, dann mehr oder minder rascher Abfall von U u. schließlich Koagulation ein; die Wrkg. der Kationen nimmt beträchtlich mit der Wertigkeit zu. — Bei einem Vers. mit As_2S_3 -Sol u. HCl wurde ebenfalls nach einem Maximumgebiet bei 10^{-4} — 10^{-3} -n. HCl Sinken der kataphoret. Geschwindigkeit beobachtet. — Bei nach BREDIG hergestellten *Pt-Solen* geht der Erniedrigung von U durch HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH , KCl u. $SrCl_2$ eine mehr oder weniger deutliche Zunahme voran. NH_3 beschleunigt die Kataphorese auch bei höheren Konz., $AlCl_3$ vermindert U stärker als KCl u. $SrCl_2$, wobei keine anfängliche Beschleunigung auftritt. — Nach BREDIG bereitete *Cd-Sole* geben bei Zusatz von HCl u. H_3PO_4 keine regelmäßigen Änderungen von U , mit $SrCl_2$ u. KCl tritt ein Maximum von U auf; $SrCl_2$ scheint wirksamer als KCl . — Bei *Zn-Sol* u. KOH hat die kataphoret. Geschwindigkeit ein scharfes Maximum, NH_3 , HCl u. H_2SO_4 sind in ihrer Wrkg. ziemlich gleich u. rufen kein oder nur unerhebliches Ansteigen von U hervor. — Die positiven Sole lassen keine bestimmte Reihenfolge erkennen, welche sonst durch Alkali, Säure u. verschiedene Kationen erhalten wurde. — Eine Suspension von geglühtem Al_2O_3 , deren Elektrolytgehalt etwa den Bredigschen Solen entspricht, ergibt einen ausgesprochenen Unterschied in der Wrkg. verschiedener Salze ($AlCl_3 > SrCl_2 > KCl$) u. Säuren ($HCl > H_3PO_4$) u. einen besonders starken Ladungsanstieg bei kleinen Konz. von HCl u. KOH ; ausgenommen bei Ggw. von $AlCl_3$ geht U stets durch ein Maximum. Wie bei C-Sol wurde auch hier die B. eines sehr stabilen Systems bei Abwesenheit von Kataphorese beobachtet. (Kolloid-Ztschr. 39. 15—26. Moskau, Hochschule für Volkswirtschaft.) KRÜGER.

M. Dunin und **F. Schemjakin**, *Die Bildung des sekundären Systems der Liesegang-schen Schichtungen*. Beim Überschichten $K_2Cr_2O_7$ -haltiger Gelatinegallerten mit $AgNO_3$ -Lsg. entstand zunächst ein System von $Ag_2Cr_2O_7$ -Schichtungen, dann schieden sich größere oder kleinere $Ag_2Cr_2O_7$ -Globulite mehr oder minder gleichmäßig verteilt im Gel aus; schließlich hörten beide Erscheinungen auf. Nach längerer Zeit begann dann von neuem Schichtenbildung u. die üblichen Stadien wiederholten sich; gelegentlich wurde sogar noch ein 3. System von Schichtungen erhalten. Vff. können noch keine Erklärung über den Mechanismus der Unterbrechung u. den Entstehungsgrund des sekundären, auf die Unterbrechung folgenden Schichtensystems geben, weisen jedoch auf die ähnliche Periodizität bei der B. der mkr. Ndd., aus denen die makroskop. sichtbaren Schichtungen bestehen, hin. (Kolloid-Ztschr. 39. 50—52. Moskau.) KRÜ.

T. Orłowski, *Rhythmische Reaktionen von Quecksilbersalzen in Gelatinegallerten*. Vorl. Mitt. Beim Schichten wss. NH_3 -Lsgg. auf Gelatinegallerten, die durch Erstarren eines Gemisches von Gelatinesol u. $Hg_2(NO_3)_2$ -Lsg. erhalten wurden u. durch einen weißen Nd. getrübt sind, entstehen je nach der Hg -Konz. im Gel entweder 1—3 Perioden farbiger Schichtungen in der Reihenfolge der Regenbogenfarben oder Ringe bzw. spiralförmige Schichtungen von abwechselnd weißer u. grauschwarzer Farbe. Die erste Erscheinung tritt gleichzeitig mit der Diffusion des NH_3 in die Gallerte u. desto intensiver auf, je höher die $Hg_2(NO_3)_2$ -Konz. ist; die schwarz-weißen Ringe bilden sich in einem gewissen Konzentrationsbereich erst nach einiger Zeit aus. Bei sehr geringer Hg -Konz. erhält man nur eine ganz schwache farbige Schichtung an der Berührungsfläche der Gallerte mit der NH_3 -Lsg., darunter eine schmale schwarz-graue u. dann eine sich immer mehr aufhellende durchsichtige Zone. Die Gelatinekonz. scheint auf die Erscheinung keinen wesentlichen Einfluß auszuüben. Mit $NaOH$ -Lsgg. wurden keine farbigen Schichtungen beobachtet. (Kolloid-Ztschr. 39. 48—49. Posen, Univ.) KRÜGER.

Rowland Marcus Woodman, *Herstellung und Bildungsbedingungen der beiden möglichen Emulsionstypen im System Kresol-Gelatine-Wasser*. Im System W.-Kresol

(reines o-, m- oder p-Kresol oder deren Gemisch) mit *Gelatine* als Emulgierungsmittel sind beide Typen von Emulsionen — W. in Kresol u. Kresol in W. — möglich. Die ersteren sind im allgemeinen beständiger als die letzteren; die Emulsionen von Kresol in W. sind mit Ausnahme von p-Kresol, vielleicht infolge der unvollständigen Emulsifikation der Kresole, nur einige Std. haltbar. Der Emulsionstypus hängt von dem Verhältnis W.: Kresol u. den mechan. Bedingungen bei der Herst. ab. Relativ große Mengen W. begünstigen den Typus Kresol in W. u. umgekehrt, unabhängig davon, welche Phase ursprünglich die *Gelatine* gel. enthält. In Fällen, wo beide Typen möglich sind, gibt bei Verwendung einer mindestens 1 Tag alten *Gelatine*lg. sofortiges energ. Schütteln W. in Kresolemulsionen, anfängliche langsame Rotation oder sehr schwaches Schütteln Emulsionen von Kresol in W., bei frischer *Gelatine*lg. sind die Resultate ungleichmäßig, 2 Monate lang gealterte Lsgg. liefern nur den Typus Kresol in W. Wenn die Phasen vorher auf 52° erhitzt wurden, entstehen, vielleicht infolge Zerstörung der Struktur der *Gelatine*, nur Emulsionen von W. in Kresol. Verss. mit Handelsgelatine waren weniger gut reproduzierbar als solche mit gereinigter *Gelatine*. Die Ergebnisse des Vf. zeigen, daß entgegen der allgemeinen Erfahrung Emulsionen möglich sind, wenn das Emulgierungsmittel in beiden fl. Phasen l. ist. Starkes Schütteln oder Dispergierung der *Gelatine* durch Erhitzen begünstigt wahrscheinlich die Verteilung der *Gelatine* zwischen W. u. Kresol, wobei die im Kresol gel. *Gelatine*partikeln kleiner u. zahlreicher sind als die in W. gel. u. daher auf den Wassertropfen adsorbiert werden; langsame Bewegung oder durch Altern entstandene Strukturen in der *Gelatine*lg. die B. einer Adsorptionsschicht von *Gelatine* auf den Kresoltröpfchen. — Im System *Korkstaub*-W.-*Toluol* erhält man stets Emulsionen vom Typus *Toluol* in W., unabhängig davon, ob der *Korkstaub* zuerst von W. oder von *Toluol* benetzt wurde. (Journ. Physical Chem. 30. 658—72. Cambridge, School of Agriculture.)

KRÜGER.

N. R. Dhar und S. Ghosh, *Studien über Adsorption*. XIII. *Das Schulze-Hardy'sche Gesetz und die Adsorption*. (XI. vgl. Journ. Physical Chem. 29. 659; C. 1925. II. 1513.) Die Adsorbierbarkeit von Kationen durch *MnO₂-Sol* oder frisch gefälltes, lufttrockenes hydrat. *MnO₂* (ausgedrückt in mmol pro g *MnO₂*) sinkt in der Reihenfolge $Ag > K > Cu > Ba > Al$; kolloid gel. $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, *MnO₂* sind viel bessere Adsorbentien als die gefällten Verbb. Diese u. frühere Ergebnisse der Vff. u. anderer Forscher über Adsorption u. Flockungsvermögen von Elektrolyten bei Solen von As_2S_3 , Sb_2S_3 , HgS , $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, As_2S_3 -Pulver u. über Adsorption durch gefälltes $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ u. $BaSO_4$ zeigen, daß im Gegensatz zu der üblichen Auffassung die adsorbierte Menge eines Ions um so geringer ist, je höher seine Valenz ist, u. um so größer ist, je kleiner sein Flockungsvermögen ist. Die Ionenmicellen organ. Farbstoffe verhalten sich wie polyvalente Ionen mit hohem Koagulationsvermögen. Die Valenz eines Ions ist wahrscheinlich ein wichtigerer Faktor bei der Koagulation als seine Adsorbierbarkeit. (Journ. Physical Chem. 30. 628—42. Allahabad [Indien], Univ.)

KRÜGER.

S. Liepatow, *Zur Lehre der Adsorption*. III. Mitt. *Notiz über die Adsorptionsgeschwindigkeit*. (II. vgl. Kolloid-Ztschr. 37. 112; C. 1925. II. 2251.) Best. des zeitlichen Verlaufs der Adsorption durch gereinigte *Stärke* aus alkoh. *NaOH*- u. *KOH*-Lsgg. ergibt, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit ist, mit der sich der Ausgleich der Konz. zwischen der äußeren u. inneren Oberfläche des Adsorbens vollzieht; Vf. nimmt an, daß die Adsorption sich aus 2 Vorgängen zusammensetzt: der Elektrolytdiffusion in das Gel u. der chem. Wechselwrkg. mit dem Adsorbens, die in der festen Phase vor sich geht. Verss. mit *Stärke* u. *KOH* bei verschiedenen Temp. zeigen, daß Temperaturerhöhung die Adsorptionsgeschwindigkeit vergrößert. Die in der II. Mitt. vom Vf. abgeleitete Formel für die Adsorptionsgeschwindigkeit aus alkoh. Medien, $K = 1/t \ln m/(m - \gamma x)$, umfaßt auch die Fälle der Quellung u. Diffusion

von Elektrolyten in ein Gelatinegel, was beweist, daß die 3 Vorgänge auf dieselbe Ursache zurückgehen; die Konstante K ist der Diffusionskonstante u der Gesamtoberfläche des Adsorbens direkt, der Dicke der Diffusionsschicht umgekehrt proportional. Die Gültigkeit dieser Formel u. der allgemeineren Gleichung

$$\gamma K_1 = \gamma x/A t (a - \gamma x)$$

wird an den Beispielen der Stärkequellung u. an Verss. von MILSA u. TAKAMINE (PELET-JOLIVET, Die Theorie des Färbeprozesses [1910], S. 6, 8) über die Adsorption von Säuren u. Methyleneblau durch Wolle gezeigt. (Kolloid-Ztschr. 39. 9—14. Moskau.) KRÜGER.

Maurice L. Huggins und **John Field 2nd.**, *Adsorptionmechanismus*. Vff. halten die Einteilung der Adsorptionsverb. in „polare, u. „nicht polare“ für zu unbestimmt u. schlagen eine an die Atom- bzw. Molekularstruktur der Komponenten anknüpfende Klassifikation vor. In Atomen oder Atomgruppen sind folgende Affinitätsquellen möglich: a) ein „ungeteiltes“ Elektronenpaar in der Valenzschale eines Atoms; b) ein positiver, nicht von Elektronenpaaren umgebener positiver Atomkern; c) ein elektronegatives Atom; d) doppelte u. 3-fache Bindungen u. ähnliche Strukturen, bei denen mindestens 1 der bindenden Elektronenpaare nicht in der Nähe der Verbindungslinie der Mittelpunkte der Atome, die es zusammenhält, liegt. Die Struktur a) ist im allgemeinen bei gewöhnlicher Temp. nicht beständig. Adsorption vom Typus (b d) ist polar, Adsorption (d d) vielleicht ident. mit apolarer Adsorption. Die anderen möglichen Typen von Adsorptionsverb. — (a b), (a d), (b c) u. vielleicht auch (a c) u. (c d) — fallen nicht in diese beiden Gruppen. (Science 63. 454—55. Stanford, Univ.) KRÜGER.

Markus Reiner, *Über die Strömung einer elastischen Flüssigkeit durch eine Capillare. Beitrag zur Theorie der Viscositätsmessungen*. Das Poiseuillesche Gesetz ist nicht empir., sondern folgt mit Notwendigkeit aus dem Newtonschen Ansatz $\tau = \eta \cdot d v/d x$ (τ = Reibungswiderstand zwischen aneinander vorbeigleitenden Flüssigkeitsschichten, $d v/d x$ = Geschwindigkeitsgefälle, η = Viscositätskonstante), falls die Bewegung der Fl. eine laminare ist. Eine dem Poiseuilleschen Gesetz entsprechende Lsg. der Newtonschen Differentialgleichung für turbulente Strömungen gelingt nicht in ähnlicher Weise; die techn. Viscositätsformeln für turbulente Strömungen sind daher empir. Die Annahme von FREUNDLICH u. SCHALEK (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 153; C. 1924. I. 2077), daß das Geschwindigkeitsgefälle bei der Strömung durch eine Capillare konstant sei, trifft nicht zu. — Für die Behandlung sogenannter elast. Fl. ist außer der Hydrodynamik die Elastizitäts- u. Festigkeitslehre heranzuziehen. An die Stelle des Newtonschen Ansatzes tritt der Ausdruck $\tau = \vartheta + \eta d v/d r$, wobei ϑ eine Konstante, die „Fließfestigkeit“ bedeutet, $d v/d r$ aber nicht als konstant anzusehen ist (vgl. SZEGVARI, Ztschr. f. physik. Ch. 108. 175; C. 1924. I. 2077). Hieraus wird für die Menge Q der Fl., die in der Zeiteinheit durch eine Capillare fließt, die allgemeine Formel $Q = R^4 \pi p/8 \eta l \cdot [1 - 2,667 \vartheta l/pR + 5,333 p^4 (\vartheta l/R)^4]$ abgeleitet (R u. l = innerer Radius bzw. Länge der Capillare, p = treibende Druckdifferenz), die für $\vartheta = 0$ die Poiseuillesche Formel als Spezialfall einschließt. Am Beispiel des von FREUNDLICH u. SCHALEK untersuchten *Benzopurpurinsols* wird gezeigt, daß die allgemeine Formel die Versuchsergebnisse auch ohne Berücksichtigung des 3. Summengliedes gut wiedergibt. (Kolloid-Ztschr. 39. 80—87. Jerusalem, Univ.) KRÜGER.

W. v. Neuenstein, *Über Viscositätsanomalien bei Cellulosesolen*. Die im Ostwaldschen App. gemessene Viscosität der Lsgg. von *Nitrocellulose* in Aceton, Aceton + Campher, Aceton + Tetrachloräthan + A. u. von *Acetylcellulose* in Aceton nimmt beim Altern (mehrtägiges Stehen im Viscosimeter) ab; durch mechan. Behandlung (wiederholtes Hochdrücken im Viscosimeter) steigt die Viscosität wieder an. Vf. erklärt die Viscositätsabnahme durch Aggregation stäbchenförmiger Micellen zu größeren

Sekundärteilchen, die Zunahme durch Zerstörung dieser Aggregate unter B. ungeordneter „sperriger“ Strukturen. (Kolloid-Ztschr. 39. 88—90. Heidelberg.) KRÜGER.

Hans Netter, *Beobachtungen über die Elastizität von Eiweißlösungen*. Es wird unter Verwendung eines Ostwaldschen Viscosimeters die Anomalie (Vergrößerung) der Viskositätskoeffizienten von *Gelatin*lsgg. bei verschiedenen geringen Drucken (vgl. FREUNDLICH u. SCHALEK, Ztschr. f. physik. Ch. 108. 153; SZEGVARI, Ztschr. f. physik. Ch. 108. 175; C. 1924. II. 2077) nach 24—30-std. Alterung gemessen u. damit auf die Elastizität der Lsgg. geschlossen. Diese „Fließelastizität“ wird im Zusammenhang mit der Gelatinierungsfähigkeit betrachtet u. ihre Abhängigkeit vom Ionen- u. Nichtleiternmilieu untersucht. In der isoelekt. Zone ($p_H = 4,5-6,5$) zeigt sich ein Gelierungsmaximum, im isoelekt. Punkt ein besonderes Lockerwerden des Gels. Die Fließelastizität ist im stark Alkalischen gering, nimmt bei fallendem p_H ziemlich stark zu, fällt kurz vor dem isoelekt. Punkt ab, steigt im Sauren nochmals schwach an, fällt bei $p_H = 4$ wieder ab. In $m/4$ - bis $m/2$ -Neutralsalzlsgg. zeigt sich im Sinne der Hofmeisterschen Anionenreihe bei Alkalihalogeniden geringere Elastizität als bei Na_2SO_4 . Das Trübungsmaximum liegt in $m/2$ - Na_2SO_4 -Lsg. bei ca. $p_H = 2,7$. Der Charakter der Trübung u. Flockung ist hier anders als ohne Salz, die Neutralsalzwrgk. wird auf veränderte Löslichkeit der entstehenden Komplexsalze zurückgeführt. Im allgemeinen findet Vf. im Einklang mit den bekannten Quellungs- u. Gelatinierungsverss., daß starker Quellung geringe Fl.-Elastizität entspricht. Pferde- u. Rinderserum geben keine Fl.-Elastizität, erst sehr stark konz., stark saure ($p_H < 1$) oder stark alkal. Lsgg. von *Albumin* u. *Globulin* bilden Gele. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 450—61. 1925. Kiel, Physiolog. Inst.) GERNGROSS.

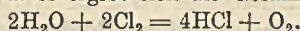
B. Anorganische Chemie.

N. Juschkewitsch und **N. Karshawin**, *Gewinnung von Schwefel aus Schwefeldioxyd*. Mit Hilfe der Literaturwerte für die Wärmetönungen u. Wärmekapazitäten berechnen Vf. die Gleichgewichtskonstante der Rk. $2SO_2 + 4CO \rightleftharpoons S_2 + 4CO_2$ zu:

$$\log K = \log \frac{P_{S_2}^{1/2} \cdot P_{CO}^4}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{SO_2}^2} = -\frac{23000}{T} + 4,34 \log T - 1,62 \cdot 10^{-3} T + 2,3 \cdot 10^{-7} T^2 + \text{const.}$$

Für die „const.“ finden sie aus eigenen Verss. die Werte $-2,22$ bis $-2,66$, im Mittel $-2,43$. Die Übereinstimmung der bei verschiedenen Temp. ermittelten „chem.“ Konstanten spricht dafür, daß der Vorgang wirklich nach der obigen Gleichung erfolgt u. nicht, wie RIESENFELD (Journ. f. prakt. Ch. [2] 100. 115; C. 1921. I. 69) meinte, nach der Gleichung $SO_2 + 2CO \rightleftharpoons 2CO_2 + S$. — Die Verss. wurden ausgeführt, indem man SO_2 -CO-Gemische (mit P_2O_5 getrocknet) in einem Quarzrohr über FeS, als Katalysator, erhitzte. — Darst. vom FeS: man tränkte Bimsstein mit gel. Mohrschen Salz durch, erhitzte auf 1000° , dann bei 900° in CO, schließlich bei 900° in $SO_2 + CO$ -Strom. — Nachdem der Katalysator fertig war, ließ man SO_2 -CO-Gemische darüber mit solcher Geschwindigkeit strömen, daß der Gleichgewichtszustand sich ausbilden konnte, u. bestimmte im abgehenden, abgekühlten Gas SO_2 (durch Oxydation mittels J u. Fällung mit $BaCl_2$), CO_2 (durch Auffangen neben SO_2 in Kalilauge u. Extrahieren der SO_2 -Menge) u. CO (der durch KOH nicht absorbierte Anteil; Prüfung durch Auflösung in Cu_2Cl_2 -Lsg.). Die Gasgemische enthielten außerdem ca. 2% N_2 . Die Gleichgewichtskonstante K ergab sich im Durchschnitt bei 800° zu $4,45 \cdot 10^{-13}$; 900° $2,81 \cdot 10^{-11}$; 1000° $3,09 \cdot 10^{-9}$; 1100° $5,66 \cdot 10^{-8}$; 1180° $5,44 \cdot 10^{-7}$. Bei 800° wird SO_2 durch theoret. Menge CO zu 99% reduziert, bei 1180° zu 91,9%. — In der Technik kann man CO durch Generatorgas ersetzen. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 474—78. 559—63.) BIK.

Bernhard Neumann und Richard Domke, *Die Umsetzung von Chlor mit Wasserdampf zu Salzsäure bei Gegenwart von Kohle*. Bei der Umsetzung von Chlor mit W.-Dampf bei Ggw. von Kohle ist bei Verwendung von Holzkohle von 600° ab eine quantitative Umsetzung zu Cl-freier HCl zu erzielen; Korngröße der verschiedenen angewandten Holzkohle 2,5—4,5 mm, Länge der C-Schicht im Rk.-Rohr 40 cm; Strömungsgeschwindigkeit der Gase: 1 l Cl in 15 Min. Bei niedrigeren Temp. treten gewisse Mengen freies Cl in der HCl auf; außerdem wird die Umsetzung zu HCl mit sinkender Temp. prozentual immer schlechter. — Besser als Holzkohle reagiert Koks, mit welchem schon bei 450° die vollständige Umsetzung möglich ist. Der Koks hatte die Zus. 83,50% C, 0,65% H, 1,38% S, 10,74% Asche, 1,86% H₂O, unterer Heizwert 7030 Cal. — Mit akt. Kohle (82,30% C, 2,24% H, 0,71% Asche, 9,96% H₂O, unterer Heizwert 7230 Cal.) ist die vollständige Umsetzung schon bei 350° zu erreichen; mit ZnCl₂ aktivierte Kohle ist ungeeignet. Da die akt. Kohle infolge ihrer Absorptionsfähigkeit mehr Cl festhält, wurde etwa 7-mal so viel Cl durchgeschickt wie bei den anderen Verss. — In allen Fällen kann nicht alles eingebrachte Cl in HCl übergeführt werden, da eine gewisse Menge desselben von der Kohle so gebunden wird (bei akt. Kohle ca. 6%, Holzkohle ca. 4%, Koks ca. 2%), daß es sich mit W.-Dampf nicht austreiben läßt. — Die auffällig gute Reaktionsfähigkeit des Kokes ist auf die katalysierende Wrkg. seiner Aschebestandteile, nämlich des Eisenoxyds, zurückzuführen. Gemische von Holzkohle u. Eisenoxyd ergaben auch schon bei 350° völlige Umsetzung. Ein Vers. mit Eisenoxyd allein, ohne C, ergab bei 500° eine Umsetzung von 59,1%, gleichzeitig erhebliche Cl-Mengen; das Eisenoxyd leitet also die Rk. ein; C ist aber notwendig, um den freiwerdenden O zu binden. — Auch andere Substanzen wirken, wenn auch schlecht, katalysierend, z. B. Porzellanscherben (Vers. von L. Bünger). — Die Rk.-Fähigkeit der verschiedenen Kohlen bei 450° ist schon so groß, daß mit den größten anwendbaren Gasgeschwindigkeiten (Berührungszeit 3 Sek.) noch vollständige Umsetzung erreicht wird. Ohne besondere Kühlung lassen sich Konz. von 32—35 Gew.-% HCl erreichen. Mit Holzkohle, Holzkohle + Eisenoxyd u. akt. Kohle wird chem. reine, mit Koks durch S gebrühte HCl erhalten. — Die Verwendung von Holzkohle u. Eisenoxyd (D. R. P. 427 539; C. 1926. I. 3504) hat den Vorteil niedriger Temp. (350—400°), daß für Wassergasbildung kaum C verbraucht wird u. dadurch, daß fast ausschließlich CO₂ entsteht, der C-Verbrauch nur halb so groß ist, als wenn sich CO bilden würde. — Der Rk.-Verlauf ist folgendermaßen: Bei tiefer Temp. wirken Cl u. W. nach der Gleichung H₂O + Cl₂ = HCl + HOCl aufeinander ein, bei höherer Temp. wird HOCl gespalten u. es ergibt sich die Gesamtgleichung



Daß die Rk. in dieser Weise eintritt, zeigen die Verss. mit Eisenoxyd u. Porzellanscherben allein. Die Kohle ist nur dazu da, den freiwerdenden O zu binden; vorausgehende Wassergasbildung ist nicht erforderlich. — Primär bildet sich CO₂ nach der Gleichung $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = 4\text{HCl} + \text{CO}_2$, das entsprechend der im Rohr herrschenden Temp. in geringem Maße zu CO (im Verhältnis CO₂:CO wie 6:1) reduziert wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 368—74.)

BUSCH.

B. Neumann, W. Steuer und R. Domke, *Die Umsetzung von Brom mit Wasserdampf zu Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kohle*. Ähnlich wie aus Cl u. W.-Dampf HCl (vgl. vorst. Ref.), läßt sich aus Br u. W.-Dampf durch Überleiten des Gemisches über Holzkohle reine HBr darstellen (D. R. P. angem. N 25526, IV./12i). Mit gewöhnlicher Holzkohle ist zur quantitativen Umsetzung eine Temp. von mindestens 600°, mit Holzkohle u. Eisenoxyd von 500° nötig. — Die Konz. der Säure ist nur abhängig von dem angewandten W.-Dampfüberschuß. Schwächere Säuren lassen sich völlig Br-frei herstellen, die höchste konz. Säure war eine mit 62% HBr, die an der Luft stark rauchte. Konzentrierte Säuren scheiden nachträglich am Licht u. an der Luft freies Br aus. — Bei höheren Konz. fehlen die Nebelbildungen, die bei größerem

W.-Dampfüberschuß stets auftreten; diese Nebel widerstehen hartnäckig der Kondensation u. Absorption. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 374—75. Breslau, Techn. Hochschule.)

BUSCH.

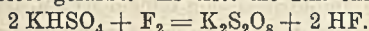
Reinau, *Zur Entstehung von Salzsäure aus Chlor und roher Braunkohle*. Erwiderung auf die Ausführungen von NEUMANN u. DOMKE (vgl. vorst. Ref.) Bei der Herst. von HCl mittels Braunkohle sind keine Tempp. über 100° nötig, während bei Holzkohle, Koks oder akt. Kohle reine HCl erst bei 350° erhalten wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 557. Steglitz.)

JUNG.

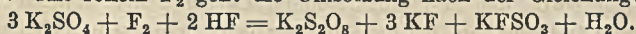
Fr. Fichter und Karl Humpert, *Oxydationen mit Fluor*. II. *Darstellung von Ammoniumpersulfat*. (I. vgl. Helv. chim. Acta 6. 640; C. 1923. III. 427.) Durch Einw. von F₂ auf eine gesätt. Lsg. von NH₄HSO₄ im Pt-Gefäß erhält man Krystalle von (NH₄)₂S₂O₈. Während der Oxydation entwickelt sich ozonisiertes O₂, die Lsg. zeigt außer den Persulfatrk. auch die Fähigkeit, Mn^{II} zu HMnO₄ zu oxydieren. Durch zweimaliges Umkrystallisieren bei 60° erhält man reines (NH₄)₂S₂O₈. Zur Best. des SO₄-Gehalts wurde das Persulfat durch Kochen mit verd. HCl in Sulfat verwandelt. Die Best. des NH₃ erfolgte unter Zusatz von Devardascher Legierung, um eine Oxydation zu N₂ u. NO₃⁻ zu verhindern. Angaben über die Betriebserfahrungen mit dem Fluorapp. nach ARGO, MATHERS, HUMISTON u. ANDERSEN. (Helv. chim. Acta 9. 467—69. Basel, Anstalt f. anorgan. Chemie.)

ENSZLIN.

Fr. Fichter und Karl Humpert, *Oxydationen mit Fluor*. III. *Einwirkung von Fluor auf trockene Bisulfate und Sulfate; Nachweis der Fluorsulfonate*. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von F₂ auf trockenes KHSO₄ bildet sich ebenfalls K₂S₂O₈ u. zwar wurden bei 13-std. Versuchsdauer Präparate mit 20,27—79,97% K₂S₂O₈ erhalten. Das Reaktionsprod. scheidet aus einer Lsg. von KJ sofort J₂ aus, AgNO₃ bildet sofort Ag₂O₂, eine Lsg. von MnCl₂ gibt beim Erwärmen Mn(OH)₂ u. eine verd. Lsg. von MnSO₄ wird schwach violett gefärbt. Es tritt die Rk. ein:



Neutrales K₂SO₄ u. (NH₄)₂SO₄ reagieren mit reinem, HF-freiem Fluor nicht. Die aus den Bisulfatlsgg. u. dem festen KHSO₄ erhaltenen Persulfate halten hartnäckig F₂ zurück. Es gelang nun, festzustellen, daß es sich dabei um die Salze der *Fluorsulfonsäure*, HSO₃F, handelt. Diese wurden mit Nitronacetat als Nitronfluorsulfonat abgeschieden. Mit rohem F₂ geht die Umsetzung nach der Gleichung:



(Helv. chim. Acta 9. 521—25.)

ENSZLIN.

H. Kautsky und H. Thiele, *Die Herstellung von völlig sauerstofffreiem Stickstoff*. Der von Vff. beschriebene App. zur Befreiung des N₂ von letzten Spuren O₂ u. auch zur Trennung anderer Gasgemische, beruht auf dem einfachen Prinzip der Waschflasche. Eine möglichst feine Verteilung des zu reinigenden Gases in der Absorptionsfl. wird erreicht, indem die Gase unter geringem Überdruck durch poröse Wände, wie z. B. Filterkerzen aus Ton, Porzellan, Kieselgur usw. gepreßt werden. Dabei ist darauf zu achten, daß Gas u. poröse Zelle die gleiche Ladung besitzen, andernfalls B. großer, an der Wand fest haftender Blasen auftritt. Die üblichen Filterkerzen können daher mit Erfolg nur in alkal. Absorptionsfl. benutzt werden, hier sind Gasblasen wie Zelle negativ. Positive Ladung gegenüber Säuren besitzen Zellen aus gebranntem Zr. In der Anordnung der Vff. wird der zu reinigende Bomben-N₂ durch eine 20 cm hohe Filterkerze, welche am Grunde eines 1,5 m langen u. 8—10 cm breiten Rohres befestigt ist u. in welchem sich eine Hydrosulfatls. befindet, hindurchgepreßt. Weiter durchstreicht der N₂ ein Ausfriergefäß (zur Entfernung von Wasserdampf), ein elektr. heizbares Rohr mit Adsorptionskohle u. ein P₂O₅-Rohr. Blasenähler u. Manometer sind angeschlossen. Der App. liefert in der Std. ca. 20—30 l. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 342—46. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.)

ULMANN.

A. R. Olson, *Der Mechanismus der Ammoniaksynthese in Niederspannungsbögen.* (Vgl. STORCH u. OLSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1605; C. 1924. I. 542.) Vf. gibt folgenden Mechanismus für die Synthese von NH_3 im Niederspannungsbogen, deren Geschwindigkeit zwischen 17 u. 23 V konstant bleibt, bei 23 V jedoch plötzlich ansteigt: Bei 17 V ist die Hauptrk.:

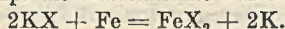
$N + 3H \longrightarrow NH_3 + \text{Wärme}$ oder $N + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow NH_3 + \text{Wärme}$;
bei 23 V findet außerdem die Rk. $N^+ + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow NH_3^+$ statt. Die Dissoziationsenergie des N_2 beträgt nur 11,5 Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1298—99. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

E. Briner, Ch. Meiner und A. Rothen, *Die Zersetzung des Stickoxyduls bei erhöhten Temperaturen.* (Vgl. Helv. chim. Acta **8**. 923. C. 1926. I. 1625.) Der therm. Zerfall des N_2O wurde mit u. ohne Katalysatoren zwischen 700 u. 1350° untersucht. Dabei zeigt sich B. von NO, welche mit steigender Temp. zunimmt u. bei 1350° etwa 20% beträgt. Quarz u. Pt als Kontaksubstanzen vermindern die B. von NO. Ältere Autoren haben die B. von NO bei der Zers. von N_2O nicht wahrgenommen. Dieselbe ist auch nur eine Zwischenrk. der Zers. in N_2 u. O_2 . (Helv. chim. Acta **9**. 409—14. Genf, Univ.) ENSZLIN.

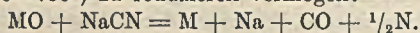
F. Schuster, *Die Verflüssigung des Kohlenstoffs.* Überblick über die bisherigen Arbeiten über dieses Thema. Durch die Verss. von RYSCHKEWITSCH (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 445; C. 1922. I. 917 etc.) muß man die Verflüssigung unter n. Druck als bewiesen betrachten. (Sparwirtschaft 1925. 2 Seiten. Sep. Wien, Univ.) BUSCH.

Germaine Marchal, *Einwirkung der Kieselsäure auf einige metallische Sulfate.* Wurde bereits nach C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 784; C. 1926. I. 855 u. Journ. de Chim. physique **23**. 38; C. 1926. I. 2176 referiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 401—08. Paris, Coll. de France.) BIKERMAN.

L. Hackspill und R. Grandadam, *Beitrag zur Kenntnis einiger Salze von K und Na.* Vff. bestimmen die Dampfdrucke von reinem KCl u. $NaCl$ in einem Temperaturintervall von 800 bis ca. 1120°, desgleichen von Gemischen beider Salze. Die Resultate werden tabellar. u. graph. gebracht u. zeigen die Möglichkeit auf, beide Chloride durch fraktionierte Dest. voneinander zu trennen. — Bei ihren Unterss. finden Vff., daß Fe im Vakuum bei höherer Temp. die Alkalimetalle aus ihren Salzen frei macht:



In vielen Fällen, so bei den Sulfaten, Cyaniden, Carbonaten u. Hydroxyden läßt sich das Alkalimetall frei erhalten, bei den Halogenverbb. kann sein Auftreten nur durch H_2 -Entw. bei Ggw. von Wasserdampf nachgewiesen werden. — Weiter finden Vff., daß KCN u. $NaCN$ Metalloxyde im Vakuum u. bei einer von der Natur des Oxydes abhängigen Temp. (560—750°) zu reduzieren vermögen:



Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus fl. NH_3 lassen sich die Cyanide von K u. Na reinigen. KCN , F. $634,5 \pm 0,3^\circ$ u. $NaCN$, F. $563,75 \pm 1^\circ$. (Vgl. auch HACKSPILL u. STAEHLING, A. P. 1528824; C. 1925. II. 337.) (Ann. de Chimie [10] **5**. 218—50. Straßburg, Univ.) ULMANN.

Hugo Ditz, *Über die Konstitution des Chlorkalks.* I. Zur Ansicht von B. Neumann und F. Hauck. Vf. hält gegenüber NEUMANN u. HAUCK (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 18; C. 1926. I. 2448) an seiner Ansicht fest, daß der Prozeß der Chlorkalkbildung kein einheitlicher, durch eine Rk.-Gleichung ausdrückbarer Vorgang ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 231—37. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) HEIMANN.

B. Neumann, *Über die Konstitution des Chlorkalks.* II. Entgegnung auf die Einwände von H. Ditz. (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 237—38.) HEIMANN.

Hugo Ditz, *Über die Konstitution des Chlorkalks.* III. Erwiderung auf die Entgegnung von B. Neumann. (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 238 bis 240.) HEIMANN.

Ja. Goldstein, *Überführung des Natriumchromats in Dichromat mit Hilfe der Kohlensäure*. Polemik gegen die Überlegungen u. Experimente von JUSCHKWITSCH u. LEWIN (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 329; C. 1926. I. 3390). (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 564—66.)

BIKERMAN.

W. C. Hansen und **R. H. Bogue**, *Untersuchungen über das System Calciumoxyd-Ferrioxyd-Kieselsäure*. Vff. untersuchen 3 Felder des Systems $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ u. bestimmen die in diesen Feldern im Gleichgewicht existierenden Verb. Ein Diagramm veranschaulicht die untersuchten Gebiete u. die Gleichgewichtsverb. Die Prüfung erfolgte opt., u. Mk. u. mit Hilfe der Brechungsindizes. Die Temp. betrug 1200° bzw. 1400° u. 1600° . Für die Existenz einer ternären Verb. von $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ wurde kein opt. Beweis gefunden. In allen Proben wurden bei den Gleichgewichten die Verb. $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gefunden. Wenn die Chargen von hohen Temp. rasch abgekühlt wurden, trat die Verb. $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in der α - u. β -Form auf, bei langsamer Abkühlung herrschte indessen die γ -Form vor; nur wenn die Konz. der $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verb. hoch ist im Vergleich zu der des Silicats, wird die Umwandlung in die γ -Form verhindert. Ein mkr. Vergleich des Fe-haltigen Portlandzementklinkers mit den $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verb. weist darauf hin, daß im *Portlandzementklinker* wahrscheinlich nur ein Teil des Fe_2O_3 in Form der krystallinen Verb. $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ oder $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ enthalten ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1261—67. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) JOS.

M. Le Blanc und **H. Sachse**, *Über schwarzes Nickeloxyd. Verhalten von NiO gegenüber Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen -182 bis $+350^\circ$* . (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 32. 58; C. 1926. I. 2555.) Vff. weisen nach, daß die aus *Nickelcarbonat* oder *Nitrat* in Ggw. von O_2 bei Temp. bis 350° entstehenden schwarzen oder grauen Prodd. nicht als einheitliches höheres Oxyd des Ni angesehen werden können, sondern ein System von *NiO*, akt. O u. W. darstellen, in dem ein höheres Oxyd des Ni zu höchstens 10% enthalten sein könnte. Über die Art der Mischung beider Ni-Oxydationsstufen zu dem schwarzen Prod. lassen sich vorläufig keine bestimmten Aussagen machen. — Das von VAUBEL (Chem.-Ztg. 46. 978; C. 1923. II. 295) erhaltene angebliche *NiO₂* ist nach Unterss. der Vff. keine Verb. dieser Zus., sondern ist ident. mit dem Oxyd aus *Carbonat*. Es gelang Vff. nicht, das von BAUBIGNY (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1232; C. 1906. I. 325) beschriebene *Ni₂O₄* bei Wiederholung von dessen Verss. zu erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 204—10. Leipzig, Univ.) UL.

J. S. Dunn, *Die Oxydation der Metalle bei hoher Temperatur*. Vf. studiert die Oxydationsgeschwindigkeit von 3 Cu/Zn-Legierungen in Abhängigkeit von der Temp. Bei diesen Metallen ist das Vol. des gebildeten Oxyds größer als dasjenige des Metalls, so daß ersteres eine Schutzschicht bildet, durch welche der O_2 nur infolge langsamer Diffusion zur Metalloberfläche zu gelangen vermag. Die theoret. Gleichung für das Anwachsen der aufgenommenen O_2 -Menge W der Zeit t ist $W^2 = Kt$; es zeigt sich, daß diese parabol. Beziehung in erster Annäherung in den beobachteten Fällen erfüllt ist. Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Temp. ist erheblich größer als sie für einen reinen Diffusionsvorgang gelten dürfte; sie zeigt einen exponentiellen Anstieg mit der Temp. u. läßt sich durch eine Gleichung $d k/d t = Q/R T^2$ wiedergeben. Vf. sieht in diesem exponentiellen Anstieg der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temp. ein Anzeichen dafür, daß für die Fortbewegung des O_2 im Krystallgitter der Oxydschutzschicht eine bestimmte therm. Bewegung der Einzelteilchen der letzteren Vorbedingung ist, für deren Zustandekommen eine bestimmte Mindestenergie Q notwendig ist; vermutlich handelt es sich dabei um bestimmte Schwingungen der Bausteine der Oxydschicht um ihre Ruhelagen. (Proc. Royal Soc. London Serie A 111. 203—09.)

FRANKENBURGER.

J. S. Dunn, *Die Oxydation von Kupfer bei niedriger Temperatur*. Vf. verfolgt die Oxydation verschieden hergestellter Proben von metall. Cu bei etwa 200 — 800° .

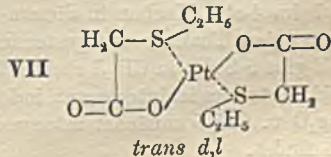
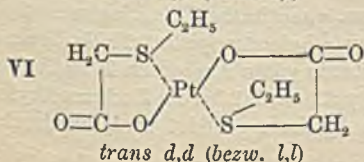
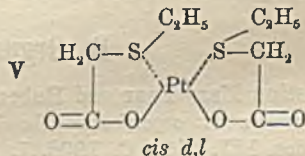
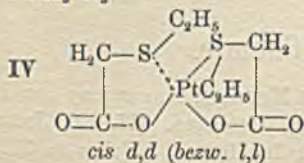
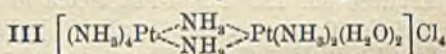
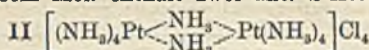
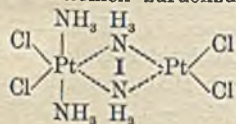
Er legt zuerst dar, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Prozesses durch die Diffusion des O_2 durch die entstehende, kompakte Oxydschicht gegeben ist u. daß die theoret. Gleichungen für letzteren Vorgang die Beziehung $W^2 = K \cdot t$ erwarten lassen ($W =$ der in der Zeit t chem. gebundene O_2 -Menge). Es werden die verschiedenen Arbeiten anderer Autoren diskutiert, nach denen bei Oxydationsvorgängen von Metallen diese Beziehung teils bestätigt, teils nicht bestätigt wird. Vf. unternimmt daher Präzisionsbest. der Oxydationsgeschwindigkeit von Cu; das Fortschreiten der Reaktion wird sowohl mit Hilfe der Beobachtung der bei der Oxydation auftretenden Interferenzfarben der Oxydschichten als auch durch Messungen der Änderungen der elektr. Leitfähigkeit der sich oxydierenden Metallschicht verfolgt: beide Methoden liefern ähnliche Werte. Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit einer dünnen, auf Porzellan niederschlagenen Cu-Schicht ergeben die Gültigkeit der obigen Beziehung für diesen Prozeß, auch getempertes Cu wird noch mit einer, derselben Beziehung gehorchenden Geschwindigkeit oxydiert, wenn auch die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeit infolge einer Sinterung u. vermehrter Undurchlässigkeit der Oxydschicht für diese Präparate kleiner sind. Katalyt. wirksames, durch wiederholte Oxydationen u. Reduktionen „aktiviertes“ Cu zeigt eine erhebliche höhere Oxydationsgeschwindigkeit u. folgt nicht mehr der obigen Beziehung, was für eine Vergrößerung sowie auch für Eigenschaftsänderungen der Cu- bzw. Cu-Oxydschichten des aktivierten Materials spricht, vermutlich handelt es sich bei ihnen um kolloidale Anhäufungen verschieden orientierter winziger Einzelkryställchen. (Proc. Royal Soc. London Serie A 111. 210—19.) FRBU.

J. A. M. van Liempt, *Die grüne Farbe von Wolframoxyd*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 310; C. 1922. I. 492.) Bei gewöhnlicher Temp. nimmt WO_3 eine gelbgrüne Farbe an, beim Glühen wird es dunkelgrün (vgl. SMITH u. LUKENS, Chem. News 132. 33; C. 1926. I. 1959). Die Umwandlung gelb in grüngelb, die sich bei gewöhnlicher Temp. vollzieht, beruht auf der Red. des WO_3 durch organ. Substanzen unter dem Einfluß des Lichts. Die grüne Farbe ist eine Mischfarbe aus dem rein gelben WO_3 u. dem blauen W_2O_5 . Spuren von W_2O_5 genügen, um die grüne Farbe hervorzurufen. Beim Glühen bewirken die reduzierenden Gase des Brenners u. Alkalisalze, u. zwar von den letzteren Na-Salze am stärksten, das Auftreten der grünen Farbe. (Chem. News 132. 357. Eindhoven [Holland].) JOSEPHY.

W. Manchot und A. Leber, *Über die Verbindungen und Legierungen des Titans mit Aluminium*. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 26—34. 1925. — C. 1926. I. 1959.) JOSEPHY.

Hans Reihlen und K. Th. Nestle, *Über eine neue Erklärung der cis-trans-Isomerie der Platosalze*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 71; C. 1926. I. 2449.) Nimmt man an, daß beim Pt die 4 Liganden tetraedr. um das Zentralatom verteilt sind, so bleibt zur Erklärung der Isomerie der Platoverb. vom Typus $PtCl_2(NH_3)_2$ nur eine Möglichkeit übrig, die einer Polymerie. Vff. haben durch Mol.-Gew.-Best. von Diacidodiamminverb. in fl. NH_3 , das sich als geeignetes Lösungsm. für das cis- u. trans-Dichlorodiamminplatin erwies, festgestellt, daß die trans-Verb. das Dimere der cis-Verb. ist, die Isomerie der Platosaminverb. also in das Kapitel der Polymerie gehört. — Bei der Temp. des fl. NH_3 , zwischen -78 u. -33° konnte die Dichloroverbb. als solche längere Zeit unverändert in Lsg. gehalten werden. Die entsprechenden Dibromo- u. Dijodoverbb. reagieren viel schneller mit NH_3 , so daß an diesen Mol.-Gew.-Best. nicht ausgeführt werden konnten. Die ganze Unters. wurde in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt, wie sie HÜTTIG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 161; C. 1921. I. 609), STOCK, BILTZ u. a. verwendet haben (Einzelheiten vgl. Original) u. die Mol.-Gew. durch Messung der Dampfspannung der Lsg. bei einer bestimmten Temp. bestimmt. Die Temp.-Messung wurde nach STOCK u. POHLAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 657; C. 1925. I. 2713) ausgeführt, wobei statt der Hg-Ventile Glashähne verwendet, das mechan. gerührte \ddot{A} - CO_2 -Bad durch ein Bad von

fl. NH_3 u. das Rührwerk durch einen kräftigen NH_3 -Strom ersetzt wurden. — Die monomolekularen Platochloridamminverb. entstehen stets dann, wenn Umsetzungen schon durch milde Einww. zu erzielen sind, die dimolekularen dagegen, wenn hohe Temp. oder sd. Säuren angewandt werden; für die S- u. Se-Verb. gilt das Umgekehrte mit gleicher Regelmäßigkeit. — Daß die Annahme der ebenen Lagerung falsch ist, können die Mol.-Gew.-Best. nicht beweisen; es wäre möglich, aber nicht wahrscheinlich, daß die trans-Form ein Polymeres u. gleichzeitig ein Stereoisomeres der cis-Form ist. — Das Zustandekommen eines dimeren Mol. kann bei Erklärung des völlig verschiedenartigen Verh. der beiden Körper bei Substitutionsrkk. durch B. einer zweikernigen Verb., die durch N-Brücken verbunden ist, entsprechend Formel I erklärt werden; geometr. betrachtet, bedeutet das die Anlagerung eines Tetraeders an ein Oktaeder. Das trans-Dichlorodiamminplatin muß danach in drei stellungsisomeren Formen auftreten können, indem die beiden Cl- bzw. die beiden N-Atome des Oktaeders entweder in Nachbar- oder in Axialstellung zueinander stehen, u. zweitens muß das eine, koordinativ nur 4-wertige Pt-Atom durch Aufnahme von zwei weiteren Moll. NH_3 in die koordinativ gesätt., 6-wertige Form übergehen können. — Die NH_3 -Aufnahme verläuft so, daß zunächst die Cl-Atome in die 2. Sphäre gedrängt werden, so daß das Tetramminplatochlorid, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Das W.-Mol. ist leicht durch NH_3 zu ersetzen, so daß das Endprod. der Einw. von NH_3 auf Diamminplatochlorid ein scheinbares *Pentamminplatochlorid* ist, das als zweikerniges *Dekammindiplatotetrachlorid* (II) aufzufassen ist; das Tetramminchlorid mit 1 Mol. W. ist demnach *Diäquoctammindiplatotetrachlorid* (III). Beim Jodid, das viel leichter mit NH_3 reagiert, wird die Brückenbindung aufgesprengt unter B. des Hexammins. — Bei Auffassung der Isomerie als Polymerie muß sie auch dann auftreten, wenn die 4 Liganden gleich sind, was auch beim Tetramminplatochlorid u. Tetra-chloroplatosalz der Fall ist. — Da die Brückenbindung durch die N-Atome bzw. durch die S-, Se- u. P-Atome u. nicht durch die Acidoreste zustande kommt, wird die analoge Isomerie weder beim Kaliumplatochlorid, noch einem Tetraacidoplatosalz beobachtet. — Die entwickelten Strukturformeln setzen voraus, daß der N koordinativ 5-wertig auftreten kann (vgl. KOSSEL, Ann. der Physik 49. 331; C. 1916. I. 819) u. erklärt gleiche Verss. von EPHRAIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1828; C. 1914. II. 827; vgl. auch REIHLEN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 65; C. 1921. I. 550; WEISZENBERG, Ztschr. f. Krystallogr. 62. 13; C. 1925. II. 2306). — Der Unterschied der beiden Isomeren von *Platoäthylthioglykolat* (vgl. RAMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3886; C. 1914. I. 228) ist auf verschiedene Konfigurationen der Liganden an den S-Atomen zurückzuführen. Sein Mol. enthält zwei akt. S-Atome, die kon-



figurativ gleich oder entgegengesetzt sein können; danach sind 3 isomere Formen, d,d-, l,l- u. die d,l-Form zu erwarten; die beiden ersten werden ein Racemat bilden u. die dritte, meso-Form, muß sich von ihm unterscheiden; die Zahl der Isomeren verdoppelt sich u. es entstehen dabei keine neuen Racemate, wenn angenommen wird, daß die Anlagerung der Äthylthioglykolsäure an das Pt in cis- u. trans-Stellung erfolgen kann entsprechend Formel IV—VII; im ganzen sind also 6 oder, wenn man die Racemate je nur als eine Form zählt, 4 Isomere zu erwarten (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 71; C. 1926. I. 2449) u. FRITZMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 73. 239; C. 1912. I. 985.)

Versuche: *cis-Diamminplatochlorid*, 1 Teil l. in 33 Teilen sd. W. wird durch sd. 30%ig. KOH nicht angegriffen. — *trans-Diamminplatochlorid*, 1 Teil l. in 140 Teilen sd. W.; Auslöschwinkel im polarisierten Licht 25°. — *trans-Diamminplatojodid*. — *trans-Diamminplatochlorid*. — *Tetramminplatochlorid*, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, verliert bei 110—120° sein Mol. Krystallwasser. Wird durch sd. 50%ig. NaOH nur sehr langsam angegriffen. Entsteht beim Stehen an der Luft oder Umkrystallisieren aus W. aus *Pentamminplatochlorid*, Nadeln, das aus cis- oder trans-Diamminplatochlorid in fl. NH_3 unter Druck (9 Atm.) entsteht. — *Tetramminplatojodid*, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus Platojodid mit sd. verd. NH_3 -W.; wird durch konz. H_2SO_4 in der Hauptsache zu Diamminplatosulfat unter Entw. von J abgebaut. — Angaben über die Mol.-Gew.-Best. von cis- u. trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ u. Nachweis, daß beide während des Vers. kein NH_3 aufgenommen haben, vgl. Original. (LIEBIGS Ann. 447. 211—33. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

Marcel Guillot, *Untersuchungen über die Komplexsalze, welche durch die Einwirkung des α -Picolins auf die Alkaliiridohexachloride entstehen*. Durch Einw. von α -Picolin (α -Pic) bei 100° während einer Stde. auf $\text{R}[\text{IrCl}_6]$ erhält man gelbe, in W. unl. Krystalle von *Tri- α -picolintrichloroirideat*, $\text{Ir}^{\text{III}}(\alpha\text{Pic})_3\text{Cl}_3$. Diese sind Nichtelektrolyte, l. in Chlf. u. Pyridin. Bei niedriger Temp. konnte dieser Komplex selbst bei langer Einw. nicht erhalten werden. Wird eine kalt gemischte Lsg. erhitzt, so erhält man das *Irido-di- α -picolinoaquotrichlorid*, $\text{Ir}^{\text{III}}(\alpha\text{Pic})_2\text{H}_2\text{OCl}_3$, welches sich vom *Irido-di- α -picolinotetrachloropicolin*, $[\text{Ir}(\alpha\text{Pic})_2\text{Cl}_2]\alpha\text{Pic} \cdot \text{H}$. Dieses ist in wss. Lsg. nicht beständig. Durch Einw. von α -Pic auf $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$ erhält man feine lange Nadeln von *Irido- α -picolinopentachlorammonium*, $[\text{Ir}\alpha\text{PicCl}_5](\text{NH}_4)_2$. In Ggw. eines Überschusses von $[\text{IrCl}_6](\text{NH}_4)_3$ bildet dasselbe ein schön krystallisiertes reguläres Doppelsalz der Zus. $\{[\text{Ir}^{\text{III}}(\alpha\text{Pic})\text{Cl}_5](\alpha\text{Pic} \cdot \text{H})_2 \cdot 2[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6](\text{NH}_4)_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\alpha\text{Pic}) \cdot \text{HCl}\}$. Ein analoges Salz kann mit K erhalten werden. Durch Einw. einer berechneten Menge HCl auf $[\text{Ir}(\alpha\text{Pic})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$ in Ggw. eines großen Überschusses von α -Pic. kann ein Salz $[\text{Ir}^{\text{III}}(\alpha\text{Pic})\text{Cl}_5](\alpha\text{Pic} \cdot \text{H})_2$ erhalten werden. Auch dessen Ag-Salz ist beständig. Durch Erhitzen auf 130° mit α -Pic. treten in das Hexachlorid höchstens 3 Atome α -Pic. Bei der Oxydation von $[\text{Ir}(\alpha\text{Pic})\text{Cl}_5](\alpha\text{PicH})_2$ durch HNO_3 bei 100° entsteht $[\text{Ir}^{\text{V}}(\alpha\text{Pic})\text{Cl}_5]\alpha\text{PicH}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1090—92.)

ENSZLIN.

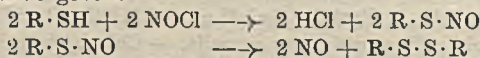
D. Organische Chemie.

Christina Mary Fear und Robert Charles Menzies, *Anwendung von Thalliumverbindungen in der organischen Chemie*. III. *Alkylierungen*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2369; C. 1926. I. 1170.) Thallopalmitat, welches in CH_3J l. ist, liefert beim 4-std. Kochen in diesem Lösungsm. quantitativ *Palmitinsäuremethylester*, ebenso reagiert Thalloacetessigester in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ zu *Äthylacetessigester*. *Tri-thalliummethylglucosid* gibt 5 Stdn. in CH_3J rückfließend erhitzt in guten Ausbeuten *Trimethylmethylglucosid*. Letzteres ist interessant, indem die Hypothese, daß bei der Zuckermethylierung mit Ag_2O u. CH_3J zunächst intermediär eine Ag-Verb. gebildet wird, hierdurch eine Stütze findet.

Versuche. Aus Thallostearat u. CH_3J in Bzl. *Stearinsäuremethylester*, F. 38,5°; aus Thallopalmitat u. CH_3J *Palmitinsäuremethylester*, F. 29,5°; mit Propyljodid *Palmitinsäurepropylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$, F. 15,3—15,4°, Kp.₂₂ 209°. Aus Thalliumacetessigester u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ *Athylacetessigester*, Kp.₇₅₀ 192—195°, $n_D^{12} = 1,4237$. Methylglucosid u. Thalliumhydroxyd liefern *Trihassiummethylglucosid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{K}_3$, gelbes, amorphes Pulver, u. dieses gibt mit CH_3J 5 Stdn. erhitzt *Trimethylmethylglucosid*. Thalloalicylaldehyd liefert 50 Stdn. in CH_3J erhitzt *o-Methoxybenzaldehyd*, F. 36,3°. Vers., analog Dimethoxybernsteinsäuredimethylester aus Tetrathalliumtartrat zu gewinnen, schlugen fehl. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 937—40. Bristol, Univ.) TAUBE.

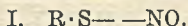
C. A. Taylor und Wm. H. Rinckenbach, *Die Eigenschaften des Glykoldiacetats*. *Glykoldiacetat* schien wegen seines hohen Kp., seiner hohen lösenden Kraft, seines niedrigen Dampfdrucks u. seiner Unentflammbarkeit als Reinigungs- u. Krystallisationsmittel für Sprengstoffe geeignet u. wurde daraufhin näher untersucht. — Kp.₇₆₀ 190,2° (korr.). (WURTZ, Ann. Chim. et Phys. [3] 55. 433 [1859]: 186—187°.) F. $-31 \pm 1^\circ$, E. $-40 \pm 1^\circ$. Es zeigt eine ausgesprochene Tendenz zur B. unterkühlter Lsgg. — Von 100—190° in Abständen von 10° wurden Dampfdruckwerte bestimmt. Mol.-Ref. 33,12 (ber. 33,22). 100 g lösten bei $25^\circ \pm 0,05$ 44,4 g *Trinitrotoluol*, 46,3 g *Pikrinsäure*, 0,8 g *Trinitroxylol*, 0,9 g *Trinitronaphthalin*, 2,4 g *Tetranitroanilin*. Die Entfernung des Lösungsm. mittels trockener Luft erforderte 9 Monate. Die folgenden Werte wurden durch direkte Beobachtung der sich noch lösenden Substanzmenge festgestellt: *Tetryl* 14 g, *Trinitroresorcin* 13 g, *Hexamethylenetriperoxyddiamin* <0,9, u. *Bleitrinitroresorcinat* <0,1, *Cyansäuretriazid* <0,9 g. *Trinitrotoluol* kam aus w. Glykoldiacetatlsgg. bei langsamer Abkühlung in außerordentlich großen u. fast weißen Krystallen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1305—09. Pittsburgh [Pennsylvania], Univ.) HARMS.

Heinrich Rheinboldt, *Nitrosylmercaptide und Thionitrite*. (Vorl. Mitt.) Vf. untersucht mit O. Diepenbruck die Rk. von *Nitrosylchlorid* mit Mercaptanen u. Mercaptiden in der Absicht, Verbb. vom Typus $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{NO}$ darzustellen. Es zeigte sich, daß alle primären u. sekundären Mercaptane u. deren Salze in CCl_4 -, Ä.- oder Bzl.-Lsg. mit NOCl primär „*Nitrosylmercaptide*“ liefern. Es bilden sich weinrot gefärbte Lsgg., die bei tiefer Temp. haltbar sind, bei gewöhnlicher Temp. aber unter NO -Entw. die entsprechenden Disulfide geben:



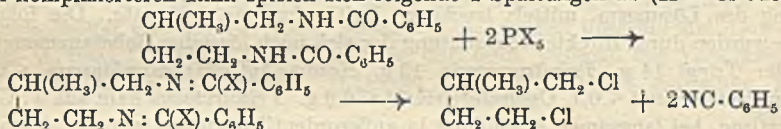
Bei der Einw. von NOCl auf *Quecksilberäthylmercaptid*, *Hg-Cetylmercaptid*, *Hg-Isobutylmercaptid*, *Hg-Trimethylselenmercaptid*, *Pb-Trimethylexmercaptid*, *Allylmercaptan*, *Na-Benzylmercaptid*, *Hg-Isopropylmercaptid* u. *Thiobenzhydrol* wurden in allen Fällen unter Zers. der primär entstehenden Nitrosylmercaptide die zugehörigen Disulfide erhalten. — Bei den tertiären Mercaptanen gelingt die Isolierung der $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{NO}$ -Verbb. Sie werden als „*Thionitrite*“ bezeichnet. Das *Triphenylmethylthionitrit*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{NO}$, aus dem Na-Salz des Triphenylmethylthiocarbinols ist ident. mit der von VORLÄNDER u. MITTAG auf anderem Wege dargestellten Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 422; C. 1919. I. 636). *Tert. Butylmercaptan* u. *tert. Amylmercaptan* sowie deren Hg-Salze liefern *tert. Butylthionitrit*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{NO}$, u. *tert. Amylthionitrit*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{NO}$; dichroitisch grünrote Fl., im Vakuum unzersetzt destillierbar. — Die Thiophenole reagieren mit NOCl wie die tertiären Mercaptane unter dichroit. Färbung. Die primär entstehenden Reaktionsprodd. zerfallen jedoch unter B. von Disulfiden. Aus *Hg-Thiophenolat*, *Hg- α -Thionaphtholat*, *o-Methoxythiophenol*, *o-Methoxybleithiophenol*, *o-Bromthiophenol*, *m-Bromthiophenol*, *p-Thiokresol*, *Dithiohydrochinon* u. *Hg-Anthrachinon-1-mercaptid* sowie aus *p-Dimethylaminothiophenol*, *p-Bromthiophenol*, *p-Diphenylmercaptan* u. deren Pb-Salzen wurden die entsprechenden Disulfide isoliert. Das *Thiobiazoldisulphhydrat* reagiert mit NOCl unter vorübergehender tiefer

Grünfärbung, während bei dem Monobenzyläther keine Färbung auftritt. Beim p,p'-Diphenylendimercaptan u. p,p'-Ditylendimercaptan gelang die Isolierung des Diphenylendithionitris bzw. des Ditylendithionitris; feste, tiefgrüne, unbeständige Körper. — Vf. kennzeichnet die Nitrosylmercaptide durch Formel I. Hierdurch



wird die leichte Abspaltbarkeit von NO zum Ausdruck gebracht. Demgegenüber findet durch Formel II. für die Thionitrite, in der das S-Atom fester an NO gebunden erscheint, die Tatsache eine ungezwungene Erklärung, daß die Thionitrite bei ihrer Zers. nicht im Sinne ihrer B. zerfallen, sondern einen S-freien Rückstand hinterlassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1311—13. Bonn, Chem. Inst.) SIEBERT.

Julius v. Braun und **Fritz Jostes**, *Zur Kenntnis der Imidchlorid- und Imidbromidsplaltungsreaktion.* (Vgl. v. BRAUN u. SOBECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1039; C. 1911. I. 1694.) Wie sich die Verhältnisse bei dem Ersatz einer NH₂-Gruppe durch ein Atom Halogen oder einer NH-Gruppe durch zwei Atome Halogen nach dem Schema R·NH₂ → R·NH·CO·C₆H₅ → R·N:C(Cl)·C₆H₅ → R·Cl gestalten würden, wenn ein asymm. C-Atom etwas von der unmittelbar von der Rk. betroffenen Stelle wegrücken würde, haben Vff. am akt. β-Methyltetramethyldiamin untersucht. — Neben komplizierteren Rkk. spielen sich folgende 2 Spaltungen ab (X = Cl oder Br):

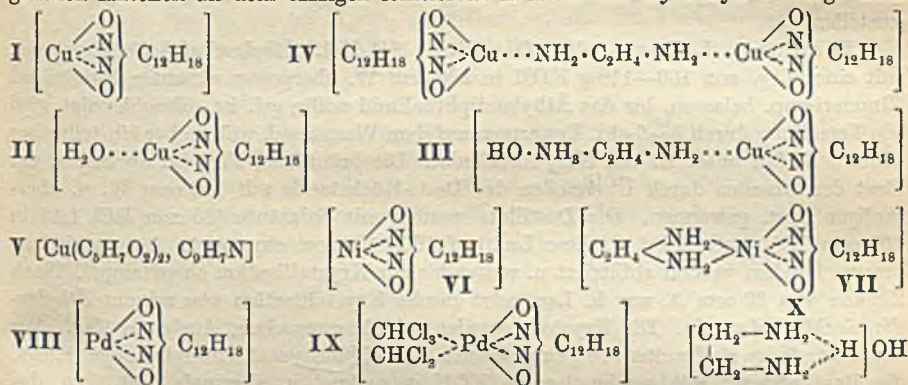


von denen die erstere (mit Cl) in einem Umfang von 28%, die andere (mit Br) in einem Umfang von fast 40% bewerkstelligt werden kann. Das CH₃-tragende a. C-Atom erleidet dabei nicht die geringste Konfigurationsänderung.

Versuche. *Pulegon*, [α]_D²⁰ = +22,1°, gibt mit KMnO₄ d(+)-β-Methyladipinsäure, Kp.₁₈ 220—222°, F., aus Chlf.-Bzl., 85°; [α]_D²⁰ = +8,43°. — d(+)-β-Methyladipinsäureamid, aus dem Chlorid (Kp.₁₃ 127°; D.²⁰ 1,217; [α]_D²⁰ = +1,40° ohne Lösungsm.) mit wss. NH₃ oder aus β-Methyladipinsäure + NH₃ bei 200—210°; F. 191°; [α]_D²² = +14,71°; wird durch 20%ig. Alkali verseift. — d(+)-β-Methyl-1,4-diaminobutan, Benzoylverb., aus Methyladipinsäureamid mit NaOH, Br u. C₆H₅COCl; aus 96%ig. A., F. 154°; l. in k. Pyridin; [α]_D²² = +1,11° (in Pyridin). Wird durch HCl im Rohr bei 130° ohne Racemisierung verseift. — Chlorhydrat des akt. β-Methyltetramethyldiamins, C₅H₁₆N₂Cl₂, aus CH₃OH-Ä., F. 173°; [α]_D²² = +5,58° (in wss. Lsg.). Das Salz gibt durch Rückwärtsbenzoylierung das opt. reine Benzoylderiv. — d(+)-β-Methyl-1,4-dibrombutan, C₅H₁₀Br₂, aus dem Amid + 2 Moll. PBr₅ bei Dest. im Vakuum bei 70—140° u. mit rauchender HBr im Rohr bei 105°; Kp.₁₂ 78—79°; riecht angenehm süßlich; D.¹⁷ 1,695; [α]_D¹⁷ = +4,21° (ohne Lösungsm.). — d(-)-β-Methyladipinsäurenitril, C₇H₁₀N₂, aus dem Bromid mit KCN in sd. W.-A.; farblos; Kp.₁₀ 150°; D.²² 0,9573; [α]_D²² = -5,65° (in alkoh. Lsg.). Gibt mit konz. HCl im Rohr bei 110° reine d(+)-β-Methyladipinsäure. — d(-)-1,4-Diphenoxy-β-methylbutan, C₁₇H₂₀O₂, aus dem Bromid mit 4 Moll. Phenol-Na in sd. A.; farblos; Kp.₁₂ 200°; erstarrt im Gegensatz zum 1,5-Diphenoxybutan nicht beim Abkühlen; [α]_D²² = -24,78° (in 96%ig. A.). — d(+)-β-Methyl-1,4-dichlorbutan, C₅H₁₀Cl₂, aus N,N'-Dibenzoyl-β-methyltetramethyldiamin + 2 Moll. PCl₅ bei Dest. unter gewöhnlichem Druck bei 170—210° neben Benzonitril u. Behandeln bei 110° im Rohr mit rauchender HCl; farbloses Öl; Kp.₁₂ 50°; riecht etwas schärfer als das Bromid; D.²¹ 1,103; [α]_D²¹ = +9,73° (ohne Lösungsm.). — Setzt sich mit Na-Phenolat langsamer um als die Br-Verb. zu der Diphenoxyverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1091—96. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Gilbert T. Morgan und **J. D. Main Smith**, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination.* XXVI. Eine vierwertige Gruppe in Verbindung mit zweiwertigen

Metallen. (XXV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2030; C. 1926. I. 342.) Vff. dehnen die in der vorhergehenden Arbeit (l. c.) beschriebenen Verss. auf zweiwertiges Cu, Ni u. Pd aus. *Cu-Äthylendiaminobisacetylaceton* kann durch Formel I dargestellt werden, in welcher das vierwertige Radikal um das Metallatom entweder als Tetracoder oder mit vier Punkten in einer Ebene gruppiert ist. Die Verb. ist ungesätt. u. nimmt z. B. leicht H₂O (II) bzw. Äthylendiaminhydrat (III) auf. III verliert im Exsiccator sein W. u. die Hälfte des Äthylendiamins u. bildet IV. Aus der Existenz der Verb. II—IV geht hervor, daß eine charakterist. Koordinationszahl des Cu 5 ist. Die B. eines Monochinolinderiv. des Cu-Acetylacetons (V) bestätigt diese Tatsache. *Ni-Äthylendiaminobisacetylaceton* (VI) ist sehr beständig u. läßt sich bei Luftabschluß unzers. destillieren, mit Äthylendiamin VII. *Pd-Äthylendiaminobisacetylaceton* (VIII) ist in organ. Lösungsm. ll. u. addiert diese beim Krystallisieren; so aus Chlf. IX. Die erwähnten Verb. zeigen für Ni u. Pd die Koordinationszahl 4, doch besteht, wie die Additionsverb. beweisen, die Möglichkeit zur Koordinationszahl 6. Aus dem Verh. des Äthylendiaminhydrates in den Verb. III u. IV, sowie aus seinem Verh. gegen Säuren, schließen Vff., daß ihm die Konst. X zukommt, in der die beiden Aminogruppen zu gleichen Anteilen an dem einzigen ionisierten H-Atom des Hydroxyls beteiligt sind.



Versuche. COMBES (C. r. d. l'Acad. des sciences 108. 1252 [1889]) violette Salz I liefert an feuchter Luft leicht *Aquocupriäthylendiaminobisacetylaceton*, C₁₂H₂₀·O₃N₂Cu (II), grüne Tafeln, unl. in W., ll. in organ. Lösungsm.; verliert das W. bei 100° u. schm. bei 137°. I bildet in der Wärme in Äthylendiaminhydrat gel. *Cupriäthylendiaminobisacetylacetonäthylendiaminhydrat*, C₁₄H₂₈O₃N₄Cu (III), grasgrüne Platten, an der Luft Zers. unter B. von I. Im Exsiccator entsteht aus III *Äthylendiaminodicupribisäthylendiaminobisacetylaceton*, C₂₈H₄₄O₄N₆Cu₂ (IV), grüne Schuppen, mit 2-n. NaOH entsteht I. Cupriacetylaceton liefert in sd. Chinolin gel. beim Abkühlen *Chinolin-cupriacetylaceton*, C₁₉H₂₁O₄N₂Cu (V). Hexaaquonickelchlorid gibt mit Äthylendiaminobisacetylaceton *Nickeläthylendiaminobisacetylaceton*, C₁₂H₁₈O₂N₂Ni (VI), rote Schuppen, unl. in W., ll. in organ. Lösungsm., F. 200°. Mit Äthylendiaminhydrat *Äthylendiaminonickeläthylendiaminobisacetylaceton*, C₁₄H₂₆O₂N₄Ni (VII), rotbraune Nadeln. VI gibt mit 18-n. NH₃ *Diamminonickeläthylendiaminobisacetylaceton*, rote Prismen, doch ist die Verb. wegen sofortigen Verlustes von NH₃ nicht zu analysieren. Wie oben aus Palladiumchlorid *Palladiumäthylendiaminobisacetylaceton*, C₁₂H₁₈O₂N₂Pd (VIII), gelbe Nadeln vom F. 228° unl. in W., ll. in organ. Lösungsm., aus Chlf. krystallisiert *Dichloroformpalladiumäthylendiaminobisacetylaceton*, C₁₄H₂₀O₂N₂Cl₂Pd (IX), sechseckige gelbe Tafeln. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 912—21. Edgbaston, Univ. Birmingham.)

TAUBE.

N. Putochin, *Über eine verbesserte Methode zur Darstellung von Diaminen und Aminalkoholen.* Im Gegensatz zu der üblichen Arbeitsmethode GABRIELS (vgl. Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 22. 1137 [1889]), die Phthalimidverb. mit sd. verd. wss. Laugen zu zersetzen, benutzt Vf. konzentriertere Lauge (1 Teil Ätzkali auf 3 Teile W.) bei gewöhnlicher Temp. oder unter Erwärmen u. dest. dann die Fl. ab bis zur Trockene. Das entstandene Diamin ließ sich mit fast theoret. Ausbeute übertreiben. Auf diesem Wege konnten das *Äthylendiamin*, *Trimethylendiamin* u. *Pentamethylendiamin* in sehr reinem Zustand dargestellt werden. — Bei dem Vers., Monophthalimidderiv., besonders das *N-γ-Brompropylphthalimid* analog zu verseifen, um zum Trimethylenimin zu kommen, zeigte sich, daß der Zerfall zum *γ-Oxy-n-propylamin* in einer Ausbeute von 90% führt. Die Rk. ist verallgemeinerungsfähig u. stellt somit eine bequeme Methode dar, primäre Oxyamine darzustellen. Vf. stellte so dar: *β-Oxyäthylamin*, *γ-Oxy-n-propylamin* u. das bisher unbekannte *ε-Oxy-n-amylamin*. Auch hier wird die Reaktionsfl. nach Zers. durch wss. Lauge bis zur Trockene abdest. GABRIEL hat diese Rk. auch untersucht, aber ebenfalls nicht bis zu Ende geführt. Bei der Synthese von Aminoalkoholen nach GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2671 [1888]) verwendete er statt Lauge H_2SO_4 bei hoher Temp. u. starkem Druck. Die Ausbeuten waren nur gering u. die Prodd. schwieriger zu reinigen. Die neue Methode gestattet, bei einfacherer Apparatur in kurzer Zeit größere Mengen reiner Aminoalkohole darzustellen.

Versuche. I. Darst. der Diamine: $\frac{2}{10}$ Mol. *Äthylendiphthalimid* werden mit einer Lsg. von 100—110 g KOH in 300 ccm W. übergossen u. unter Rühren bei Zimmertemp. belassen, bis das Äthylendiphthalimid völlig gel. ist. Beschleunigt wird die Verseifung durch 5—6-std. Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei aber ein teilweiser tieferer Zerfall unter B. von NH_3 stattfindet. Die bräunliche Fl. wird abdest. u. der Rest des Diamins durch Übergießen des Dest.-Rückstands mit 100 ccm W. u. abermaliger Dest. gewonnen. Die Destillate werden mit Salzsäure (35 ccm HCl 1,19 in 100 ccm W.) neutralisiert u. diese Lsg. auf 100—150 ccm eingengt. Ausgeschiedene braune Flocken werden abfiltriert u. weiter bis zur Krystallisation eingedampft. Nach Zugabe von 30 ccm A. zur h. Lsg. setzt rasche Krystallisation von reinem *Äthylendiaminchlorhydrat* ein. Die Krystalle werden mit A. gewaschen, Ausbeute 15 g. Aus der Mutterlauge sind weitere 10 g zu gewinnen. Das Chlorhydrat wird mit Lauge zerlegt, die Base abdest., mit geschmolzenem KOH getrocknet u. abermals dest., Kp. des Hydrats 118°. — *Trimethylendiamin*, Kp. 135—136° u. *Pentamethylendiamin*, Kp. 178 bis 180° analog dargestellt.

II. Darst. der Aminoalkohole (Oxyamine): Das *Bromtrimethylenphthalimid* wurde nach GABRIEL dargestellt, indem 70 g Phthalimidkalium mit 210 g Trimethylen dibromid 3 Stdn. bei 180—190° erwärmt werden. Überschuß von Trimethylen dibromid wird mit Wasserdampf entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrt krystallin u. wird mit W. gewaschen u. in 80 ccm h. A. gel. Zwecks Trennung von Trimethylen diphthalimid wird mit Ä. extrahiert, worin dieses unl. ist. Nach dem Abdest. des Ä. bleiben 75 g (75—80% der Theorie) *γ-Bromtrimethylenphthalimid* rein zurück. Die Verseifung dieses Bromids wird mit Ätzkali (80 g in 350 ccm W.) durch Erwärmen am Rückflußkühler (20—30 Min.) vorgenommen. Das Bromid geht in Lsg. Die h. Fl. wird sofort dest., wobei die ersten 200 ccm beseitigt werden. Der Rest des Destillats enthält den Aminoalkohol, woraus dieser durch erneute Dest. rein gewonnen werden kann. *γ-Oxy-n-propylamin*, C_3H_7ON , siedet konstant bei 185—186°. Ausbeute 90%. — Analog wurden in reinem Zustand erhalten: *β-Oxyäthylamin*, C_2H_5ON , Kp. 171—172°, Ausbeute 80%, u. *ε-Oxy-n-amylamin*, $C_5H_{13}ON$, Kp. 221—222°, F. 27—28°. Ausbeute 60%; farblose, dicke Fl. mit schwachem Amingeruch. Das Chloroplatinat bildet Schuppen aus A. nach Zusatz von Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 625—30. Moskau, Inst. Pure Chem. Reagents.)

HORST.

Paul Nylén, Zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen. II. Über *β-Phosphonpropionsäure* und *γ-Phosphon-n-buttersäure*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges.

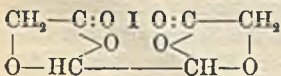
57. 1023; C. 1924. II. 304.) Genannte Säuren wurden nach dem l. c. mitgeteilten Verf. mittels Na-Diäthylphosphit synthetisiert. Die Darst. des letzteren Reagens wurde durch Verwendung von NaOC_2H_5 an Stelle von Na wesentlich verbessert. Die beiden neuen Säuren sind der Phosphonessigsäure sehr ähnlich. Aus ihren neutralen Estern lassen sich zwei Alkyle leicht, das dritte viel schwerer abspalten; dieses dürfte auch hier an P gebunden sein. Die freien Säuren sind sehr beständig. Bemerkenswert ist, daß die β -Phosphonpropionsäure mit ungerader C-Zahl höher schm. als die beiden benachbarten Säuren mit gerader C-Zahl. Die CO_2H -Gruppe ist in üblicher Weise esterifizierbar. — Die Löslichkeit der Salze der zweiwertigen Metalle in W. scheint bei allen Säuren dieses Typus mit steigender Temp. zu sinken; diese Eigenschaft ist sogar beim Ca- u. Ba-Salz der γ -Phosphon-n-buttersäure im Vergleich zu den Salzen der n-Buttersäure selbst erheblich gesteigert. Bei einigen Salzen erhält man beim Erhitzen ihrer wss. Lsgg. erst einen flockigen Nd., der bei weiterem Erhitzen krystallin wird u. dann auch bei Zimmertemp. unl. ist (z. B. Mn^{11} -Salz der Phosphonessigsäure). Zur Erklärung dieser diskontinuierlichen Löslichkeitsveränderung könnte man verschiedene Hydrate annehmen, doch ist auch gesteigerte Hydrolyse unter B. von Neutralsalz bei höherer Temp. möglich. — Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ist bei den neuen Säuren wie bei H_3PO_4 angenähert erfüllt. Die Phosphonessigsäure hat, wie zu erwarten, eine größere K ($3,5 \times 10^{-2}$) als H_3PO_4 ($0,8 \times 10^{-2}$), die γ -Phosphon-n-buttersäure dagegen eine kleinere. Der Einfluß des negativen CO_2H macht sich also im letzteren Falle nicht geltend.

Versuche. β -Phosphonpropionsäuretriäthylester, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Zu mittels Toluol zerstäubtem u. mit Ä. überschichtetem Na tropft man die berechnete Menge A., so daß der Ä. nicht sd. Nach Stehen über Nacht läßt man Diäthylphosphit u. zu der gebildeten klaren Fl. unter Kühlung in Ä. gel. β -Jodpropionsäureäthylester tropfen, kocht 30 Min., zentrifugiert u. dest. im Vakuum, wobei stürm. Gasentw. eintritt. Ausbeute ca. 35%. Kp.₁₀ 149,5—150° (korr.), D.^{16,7}₄ 1,1021, fast geruchlos, l., auch in W. — β -Phosphonpropionamid-P-diäthylester, $\text{CH}_2(\text{CONH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Aus dem vorigen mit gesätt. alkoh. NH_3 (Zimmertemp., 2—3 Wochen). Nadeln aus Bzl., F. 61—62,5° (korr.), ll. in W., A., w. Bzl., wl. in Ä. — β -Phosphonpropionsäure, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$. Mit sd. Säuren oder Alkalien liefert der Triäthylester den P-Monoäthylester, dessen neutrale alkal. Lsgg. mit Pb-Acetat keine Fällung geben. Mit AgNO_3 entsteht ein weißer Nd., nach Umkrystallisieren aus W. annähernd von der Zus. $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Ag}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OAg})$. Das dritte C_2H_5 wird erst bei 140—150° im Autoklaven (2 Stdn.) abgespalten. Die Säure bildet nach Einengen Prismen, F. 178—180° (korr.), ll. in W., A., Aceton, unl. in Ä., Chlf., KW-stoffen, dreibas. gegen Thymolphthalein. Die bei 0 u. 20° gesätt. wss. Lsgg. enthalten 39,7 u. 48,8% $K = 1,0 \times 10^{-2}$. Salze: $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{PNa}_2$, rhomb. Tafeln, bei 145° wasserfrei. $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{P})_2\text{Ca}_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus Tri-Na-salz, aus w. Lsg. zunächst als Flocken, die sich beim Erkalten wieder lösen, nach längerem Erhitzen krystallin., dann in k. W. weniger l. $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{P})_2\text{Ba}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus Di- oder Tri-Na-salz schon in der Kälte, mkr. Nadeln. $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{P})_2\text{Zn}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus Di-Na-salz schon in der Kälte, beim Erwärmen krystallin. $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{P})_2\text{Mn}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, analog. $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{P})_2\text{Pb}_3$, aus Tri-Na-salz u. sd. Pb-Acetatlg., amorph. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{PAg}_3$, aus Tri-Na-salz, krystallin. — β -Phosphonpropionsäure-C-monoäthylester, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{P}$. Aus der Säure mit alkoh. HCl. Tafeln aus Bzl., F. 64,5—66° (korr.), meist ll., sehr hygroskop. u. sehr leicht verseifbar (schon durch die Luftfeuchtigkeit), zweibas. gegen Phenolphthalein. Die neutrale Lsg. des Na-Salzes gibt mit Zn-, Mn-, Ca- u. Ag-Salzen weiße, mit Cu-Salzen blaue, mit Ba- u. Pb-Salzen keine Ndd. $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{PAg}_2$, aus wss.-alkoh. Lsg. — Zur Darst. der γ -Phosphon-n-buttersäure erwies sich der γ -Chlor-n-buttersäureester als ungeeignet. Viel glatter reagiert das γ -Chlorbutyronitril mit Na-Diäthylphosphit. Nach 1-std. Erhitzen erhält man mit ca. 40% Ausbeute γ -Phosphon-n-butryronitrildiäthylester, $\text{CH}_2(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Kp.₈

163—164°, D.¹⁷₄ 1,0885, nitrilartig riechend, l., auch in W., unl. in Alkalien. — γ -Phosphon-*n*-buttersäure, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$. Voriges mit 20%ig. HCl 10 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, einengen, W. zusetzen, 3 Stdn. im Autoklaven auf 140—150° erhitzen, neutralisieren, h. mit CuSO_4 fällen, Cu-Salz mit H_2S zerlegen, mit W. verd. u. erhitzen. Rhomben oder Prismen aus W., F. 127—128,5° (korr.) nach Sinterung bei 122°, sonst der β -Phosphonpropionsäure ähnlich. Die bei 0 u. 20° gesätt. wss. Lsgg. enthalten 41,3 u. 53,3%. $K = 0,54 \times 10^{-2}$. Salze: $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{P})_2\text{Ba}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus Tri-Na-Salz bei ca. 90° oder aus der Säure mit sd. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg., geht schon bei 80° wieder in Lsg. Ebenso verhält sich das Ca-Salz. $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{P})_2\text{Cu}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, aus Di-Na-Salz, krystallin. $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{PMn} + \text{H}_2\text{O}$, aus Di-Na-Salz (Wasserbad). $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{PZn} + \text{H}_2\text{O}$, analog. $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{P})_2\text{Pb}_3$, erst flockig, auf Wasserbad krystallin. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{PAg}_3$, aus Di- oder Tri-Na-Salz, krystallin. — γ -Phosphon-*n*-buttersäure-*C*-monoäthylester, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{P}$. Darst. wie oben. Rhomben aus Bzl., F. 76—77°, nicht hygroskop. u. nicht so leicht verseifbar wie das Propionsäurederiv. Salzbildung ähnlich wie bei diesem; mit Ba-Salzen keine Fällung, mit Ca- u. Pb-Salzen nach einigen Stdn. Nadeln. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{PAg}_2$, weiße Flocken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1119—28. Upsala, Univ.) LINDENBAUM.

R. R. Read und Richard M. Freer, *Die elektrolytische Reduktion von Acrolein*. Es erschien den Vff. wünschenswert, die Ansichten von HIBBERT u. READ (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 983; C. 1924. III. 331) an einem anderen α,β -ungesätt. aliphat. Aldehyd zu prüfen. In dem Nachweis von *Cyclopentaldehyd*, *Propionaldehyd*, *Allyl*, *Propylalkohol* u. Δ' -*Cyclopentencarbinol* finden sie ihre damaligen Ansichten über den Verlauf der Rk. bestätigt. Die Maximalausbeute an Δ' -*Cyclopentaldehyd*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, Kp. 159—160°¹⁾ wurde erzielt, wenn das rohe Red.-Prod. auf einen H_2SO_4 -Gehalt von 5% gebracht u. auf 90° erhitzt wurde (20% Rohausbeute). Die Fraktion 85—145° enthielt erwartungsgemäß W., das erst während der Dest. gebildet sein konnte, da der Ä.-Auszug vorher sorgfältig getrocknet war. — Δ' -*Cyclopentaldehydsemicarbazon*: derbe rechteckige Prismen, opt. biaxial, entweder monoklin oder orthorhomb., F. 208° (korr.). — Δ' -*Cyclopenten- β -naphthocinchoninsäure*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, nadelähnliche braune Krystalle aus A., F. 241—243° (korr.). — Δ' -*Cyclopentencarbinol*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (I), Fl. Kp. 162—165°. Ausbeute sehr gering. — *Divinylglykol*, durch Red. von Acrolein mit verkupfert. Zn-Staub bei 29% Ausbeute erhalten, wird unter ähnlichen Red.-Bedingungen wie oben nicht verändert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1401—05. Burlington [Vermont], Univ.) HARMS.

Hermann O. L. Fischer und Carl Taube, *Über Glyoxal*. Ausgehend vom *Glyoxalsulfat*, $\text{SO}_2\langle\text{O}\rangle\text{CH}\cdot\text{CH}\langle\text{O}\rangle\text{SO}_2$, konnten Vff. eine Reihe von interessanten Deriv. auf leichte Weise in guter Ausbeute darstellen. Ebenso gelang die Reindarst. von polymerem *Glyoxal* selbst. Durch Erwärmen des Glyoxalsulfats mit Eg. + Essigsäureanhydrid erhielten Vff. in 70% Ausbeute das *Tetraacetat des Glyoxals*. Durch Lösen des Sulfats in Methyl- bzw. Äthylalkohol bei Zimmertemp. entsteht das *Methyl*- u. *Äthyltetraacetat des Dialdehyds*. Aus dem nun in jeder Menge gut zugänglichen Tetraäthylacetal kann durch Verseifen mit wenig $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 u. Wegnahme der Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in der Kälte ein sehr reines *polymeres Glyoxal* erhalten werden. Die direkte Verseifung des Glyoxalsulfats führt hingegen zu einem an Glykolsäure sehr reichen Prod., aus dem letztere nicht mehr entfernt werden kann. Bei der Vakuumdest. entsteht durch Rk. der *Glykolsäure* mit Glyoxal ein destillierbares, in W. wl., krystallines Prod. der Zus. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ vom F. 120°, dem Vff. die Formel I zuschreiben. — Bei der Einw. von wss. *Aceton* auf das Sulfat entsteht ein kom-



¹⁾ An zwei anderen Stellen steht 149—150°!

pliziertes Prod. der Zus. $C_{12}H_{18}O_8$ u. dem Mol.-Gew. 290, das durch Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Glyoxal u. Aceton gespalten wird. Die Verb. ist indifferent gegen Methylmagnesiumjodid u. Ketonreagenzien; enthält demnach keine freien OH- oder Ketogruppen. Auf Grund der Verseifbarkeit nehmen Vff. an, daß die 2 Acetonreste mit den 3 Glyoxalresten nur durch Sauerstoffbindungen verknüpft sind. Für die Tendenz zur C-O-Sechsringbildung liegen bereits im trimeren Phenylglyoxal Beweise vor. — Bei der Rk. von 1 Mol. Sulfat mit 2 Moll. *Phenylmagnesiumbromid* entsteht in einer Ausbeute von 44% *Isohydrobenzoin*. Es entsteht stets nur eine Form des substituierten Glykols. — Mit tertiären Basen werden Additionsverb. gebildet mit 2 Moll. Base im Mol. In guter Krystallform konnte die Additionsverb. des Sulfats mit 1 Mol. *Eg.* dargestellt werden. — Bei der quantitativen *Best. des Glyoxals* in wss. Lsg. als *Phenylosazon* wurde beobachtet, daß bei Anwendung von nur 1 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin auf 1 Mol. Glyoxal das noch unbekannte *Glyoxalmonophenylhydrazon*, $O:CH:CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht, das aus h. W. durch Krystallisation leicht rein erhalten wird.

Versuche. *Glyoxaltetraacetat*, $(CH_3CO \cdot O)_2CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, F. 104—105°, aus A. u. W. Die Rk. bei dem Zusammenbringen von *Glyoxalsulfat* mit *Essigsäureanhydrid* u. *Eg.* setzt nach kurzem Anwärmen heftig ein. Nach 2-std. Stehen wird die braunschwarze Lsg. in Eiswasser gegossen. Ausbeute 70% der Theorie. — *Glyoxaltetramethylacetal*, $(CH_3O)_2CH \cdot CH(OCH_3)_2$, Kp.₇₆₀ 160—161°, D.₄²² 1,0103. Zur Darst. werden Glyoxalsulfat in etwa der 3-fachen Gewichtsmenge absol. CH_3OH suspendiert u. am Rückfluß 16 Stdn. belassen, wobei das Sulfat unter Selbsterwärmung in Lsg. geht. Man extrahiert mit Ä. u. schüttelt 2-mal mit überschüssiger k. Natronlauge zur Entfernung der gebildeten Methylschwefelsäure. Der Ätherrückstand wird fraktioniert. Ausbeute 50% der Theorie. Geruch angenehm fruchtätherartig. — *Glyoxaltetraäthylacetal*, $(C_2H_5O)_2CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$, Kp.₇₆₀ 200—201°, $n_D^{21.5} = 1,4056$. — *Glyoxalverb. der Glykolsäure*, $C_6H_5O_8$ (I), aus 2 g gepulvertem Glyoxal u. 3 g Glykolsäure durch Dest. im Vakuum nach 20—30 Min. Erhitzen im Säbelkolben bei 120—140°. Bei 160—180° geht bei einem Druck von ca. 12 mm ein zähes Öl über, das aus W. in Prismen krystallisiert; F. 119—120°. — *Acetonverb. des Glyoxals*, $C_{12}H_{18}O_8$, glänzende Schuppen vom F. 206—207°. — *Isohydrobenzoin*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (mitbearbeitet von B. Kühn), lange Nadeln aus Bzl., F. 119,5°. Zur Darst. wird Glyoxalsulfat in einer Extraktionshülse durch eine sd. Grignardlsg. aus Brombenzol, Mg u. Ä. während 4 Stdn. extrahiert. Die äther. Lsg. wird mit Eis + HCl zers. — *Acetylderiv.*, F. 117,5°; *Methyläther*, F. 92—93°. — *Essigsäure-Additionsverb. des Glyoxalsulfats*, $C_2H_2O_8S_2, CH_3 \cdot COOH$, F. 121—122°. Beim Liegen an der Luft u. im Exsiccator verliert die Verb. schließlich vollständig die Essigsäure. — *Glyoxalmonophenylhydrazon*, $O:CH:CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$, gelbbraune prismat. Nadeln vom F. 108° (Zers.). Zur Darst. wird Glyoxalsulfat mit w. W. verseift, mit kryst. Na-Acetat versetzt, filtriert u. unter Rühren mit 0,65 Mol. Phenylhydrazin in 10 cm 50%ig. *Eg.* versetzt. Der Nd. wird nach 1 Sde. abgesaugt u. mit viel W. ausgekocht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 851—56. Berlin, Univ.)

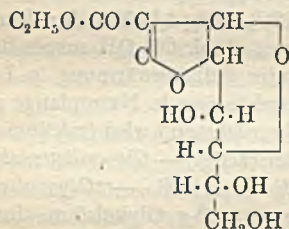
HORST.

Hermann O. L. Fischer und Carl Taube, Über Methylglyoxal. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1502; C. 1924. II. 2242.) Vff. teilen in Ergänzung ihrer früheren Arbeiten mit, daß bei der Dest. von *Dioxyaceton* mit *Phosphorpenoxyd* im Vakuum zwecks Darst. des wasserfreien *Methylglyoxals* stets Spuren von Phosphorsäure mit übergerissen werden, die ungünstig auf Farbe u. Haltbarkeit des Präparates einwirken. Das nach der alten Vorschrift gewonnene polymere Methylglyoxal, $CH_3 \cdot CO \cdot COH$, wurde daher nochmals im Vakuum dest. Das polymere Methylglyoxal wird aus einem Rundkolben, der sich in einem auf 100—120° vorgewärmten Bad befindet, über eine Chlorcalciumschicht in eine mit fl. Luft gekühlte Vorlage dest. Zwischen Vorlage u. Pumpe wird ein weiteres Chlorcalciumrohr eingeschaltet. Man erhält so

aus 5 g Ausgangsprod. 4 g einer rein gelben Fl. vom Kp_{760} 72° u. Brechungsindex $n_D^{17.5} = 1,4002$. — Das trockene Methylglyoxal wurde in absol. äther. Lsg. durch Diazomethan in Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, übergeführt, das bei ca. 110° als gelbgefärbtes Öl übergeht. Die Ausbeuten sind nur geringe. — Bei der Umsetzung von Methylglyoxal mit Phenylmagnesiumbromid entstand in guter Ausbeute das bekannte Methylisohydrobenzoin, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, Nadeln vom F. $102,5-103^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 857-58. Berlin, Univ.)

HORST.

Edward S. West, Kondensationsprodukte des Acetessigesters. II. Oxydation und mögliche Beziehung zu der Antiketogenese im Tierkörper. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2780; C. 1926. I. 930.) Nach der Theorie von SHAFFER soll Glucose im Körper dadurch antiketogen wirken, daß sie oder eins ihrer Spaltungsprodd. sich mit Acetessigester oder einem anderen ketogenen Mol. kombiniert zu einer Verb., die leichter als die ungebundenen Acetonkörper der Oxydation unterliegt. Diese Theorie findet eine Bestätigung in den Verss. des Vf.s, nach denen gewisse Kondensationsprodd. des Acetessigesters gegenüber TOLLENS' Reagens, alkal. Cu-Lsgg. u. alkal. Methylcnblaulsg. im Gegensatz zu reinem Acetessigester erhebliches Reduktionsvermögen zeigen. Die wirksam befundenen Kondensationsprodd. sind Methylcnbisacetessigester, Äthylidenbisacetessigester, Vanillylidenbisacetessigester, α' -Acetessigester- α -methyl- β -furan-carbonsäureäthylester u. ein im dortigen Laboratorium hergestelltes Kondensationsprod. von Glucose u. Acetessigester, das sich in Ggw. von $ZnCl_2$ bildet, vermutlich nebenstehende Konst. hat, durch Auflösen in konz. HCl u. folgende Neutralisation ein schweres Öl, anscheinend unter Öffnung des Furanringes u. Abspaltung von H_2O , liefert. (Es scheint hier eine allgemeine Rk. der Zucker vorzuliegen, die auch mit anderen

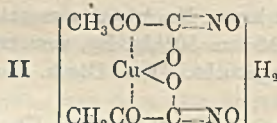
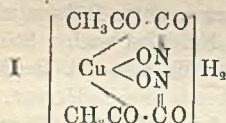


1,3-Diketonen u. -Ketonestern eintritt.) Auch Benzylidenmalonester wirkt zwar nur schwach reduzierend, aber immerhin stärker als Malonester. — Die größere Neigung der Kondensationsprodd., sich zu oxydieren, wird auf Grund von elektron. Formeln gedeutet. (Journ. Biol. Chem. 66. 63-75. 1925. St. Louis, Washington Univ. School of med.)

SPIEGEL.

C. Gastaldi und R. Stratta, α -Ketoformhydroxamsäuren und ihre Derivate. XI. (X. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 638; C. 1925. II. 1599.) Die Acetylformhydroxamsäure, $CH_3CO \cdot CONHOH$ oder $CH_3COC(=NOH) \cdot OH$, bildet unter Einw. starker verd. Säuren das ihr isomere Brenztraubensäureoxim, $CH_3C(=N \cdot OH) \cdot COOH$. Die komplexen Cu-Na u. Cu-K-Salze der Acetylformhydroxamsäure sind als die entsprechenden Alkali-

salze einer zweibas. Säure



von Formel I oder II anzusehen. Cu^{++} ist im Anion der Säuren komplex gebunden, K_4FeCy_6 , $KSCN$, H_2S geben keine Rk. auf Cu^{++} , die wss.

Lsgg. der Salze geben mit Cupferon einen geringen Nd., der aber wahrscheinlich nicht auf eine Ionenrk. zurückzuführen ist. Durch $K_2H_2Sb_2O_7$ wird aus der Lsg. des Na-Salzes $Na_2H_2Sb_2O_7$ gefällt. Die Alkalisalze der komplexen Säure geben mit Ba^{++} , Ca^{++} , Pb^{++} -Ionen sofort, mit Cu^{++} , Ni^{++} , Fe^{++} , Co^{++} -Ionen nach einiger Zeit mikrokristallin. Ndd. Die wss. konz., intensivblauen Lsgg. der Alkalisalze färben sich beim Zugeben von 20%ig. H_2SO_4 zuerst dunkelgrün, dann plötzlich hellgrün, wahrscheinlich infolge Zers. der Komplexsäure. Bei dem Vers., die organ. Säure aus dem Komplex zu isolieren, erhält man neben der Acetylformhydroxamsäure auch die

dimere Verb. Die genet. Beziehungen zwischen der monomeren u. dimeren Verb. sind noch nicht geklärt. Unter bestimmten Bedingungen depolymerisiert sich die dimere Verb.: Sie bildet mit *Phenylhydrazin* ein *Phenylhydrazon* vom F. 189°, mit *o-Phenylendiamin* ein *3-Keto-2-methyl-3,4-dihydro-1,4-benzdiazin* vom F. 245° u. mit *asymm. Methylphenylhydrazin* ein *Methylphenylhydrazon* vom F. 127°. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, daß unter geänderten Bedingungen verschiedene Derivv. entstehen. Mit *Cu-Acetat* gibt die monomere Verb. eine dunkelgrüne Färbung, die dimere einen blaugrünen Nd. — *Na-Diacetylformhydroxamatcuprat*, $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N})_2]\text{Na}_2 \cdot 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, aus der *Bisulfitverb.* der Acetylformhydroxamsäure mit *Cu-Acetat* u. 20%ig. NaOH, doppeltbrechende Blättchen, Mol.-Gew. in W. 103 u. 115, Dissoziationsgrad $\alpha = 0,58$ für 0,1 G.-Äquivalent, l. in W., unl. in organ. Lösungsmm. Die blaue wss. Lsg. färbt sich nach einigen Tagen grün, am Lichte nimmt die elektr. Leitfähigkeit ab, Mineralsäuren u. Essigsäure zers. die Verb., durch 8-std. Erhitzen auf 150° wird sie wasserfrei, bei 230° schwache Explosion. — *K-Diacetylformhydroxamatcuprat*, $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N})_2]\text{K}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, aus der Bisulfitverb. der Acetylformhydroxamsäure mit K-Acetat, Cu-Acetat u. 15%ig. KOH, hellgraue dünne Blättchen, Mol.-Gew. in W. 100 u. 112, $\alpha = 0,64$ für 0,1 G.-Äquivalent. l. in W., unl. in organ. Lösungsmitteln, bei 200° schwache Explosion, die wss. Lsg. reagiert ebenso wie die des Na-Salzes schwach alkalisch. — *Ba-Salz*, $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N})_2]\text{Ba} \cdot 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, hexagonale kleine Krystalle, wird bei 150° wasserfrei, bei 160° Entw. von NH_3 , bei 210° schwache Explosion. — *Acetylformhydroxamsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$, aus dem komplexen Na-Cu-Salz mit 20%ig. H_2SO_4 durch Extraktion mit Ä., farblose Tafelchen, F. 106° unter Zers., u. Mk. doppeltbrechende Blättchen, Mol.-Gew. 97 u. 100, ll. in W., A., CH_3OH , wl. in Ä., swl. in Bzl. — *Dimere Verb.* der Säure, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N})_2$, aus dem in Ä. unl. Anteil bei Herst. der vorigen Verb. mit CH_3OH u. Ä., aus CH_3OH u. Ä., mikrokristallin. weißes Pulver, F. 137° unter Zers., ll. in W., in der Wärme ll. in A., CH_3OH , unl. in Ä., Lg., Bzl., PAe., wss. Lsgg. beider Verb. reagieren sauer. Die elektr. Leitfähigkeit wurde in einer Arrheniuszelle mit Pt-Schwamm-Elektroden, bei der Benzoylformhydroxamsäure mit Goldelektroden bestimmt. Acetylformhydroxamsäure, $K = 4 \cdot 10^{-5}$. — *Oxim der Acetylformhydroxamsäure*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NOH}) \cdot \text{C}(\text{=NOH})(\text{OH})$, Mol.-Gew. in W. 117 u. 119, $K = 4,7 \cdot 10^{-6}$. — *Benzoylformhydroxamsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{OH})(\text{=NOH})$, Mol.-Gew. 160, $K = 3 \cdot 10^{-5}$. — α -*Oxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{=NOH})\text{C}(\text{=NOH})(\text{OH})$, F. 177°, Mol.-Gew. 172, $K = 1,9 \cdot 10^{-6}$. — β -*Oxim*, F. 189°, $K = 9 \cdot 10^{-5}$. (Gazz. chim. ital. 55. 835—43. 1925. Turin, Univ.)

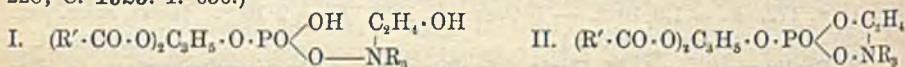
LEHMANN.

S. Berlingozzi und M. Furia, *Spaltung der α -Bromisovaleriansäure in ihre optischen Antipoden*. Die von SCHEICHLER (LIEBIGS Ann. 267. 115) durch Einw. von Br u. P auf Isovaleriansäure über das Bromid hergestellte α -Bromisovaleriansäure ist die rac. Form dieser Verb. Die d-Form der Säure war bereits von E. FISCHER auf indirektem Wege aus dem l-Valin gewonnen worden. F. 43,5°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,8^\circ$ in Bzl.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9^\circ$ in W., mit KOH oder AgO gibt sie eine akt., in alkal. Lsg. rechtsdrehende α -Oxyisovaleriansäure. Die Spaltung der α -Bromisovaleriansäure in ihre opt. akt. Komponenten mit Chinin u. Cinchonin gelang nicht; dagegen bildet *Brucin* gut krystallisierende Salze, von denen das in W. schwerer l. die d-Form, während das leichter l. die l-Form der Säure darstellt. Die *l-Asparaginderivv.* der Säure ließen sich durch fraktionierte Krystallisation aus W. oder durch fraktionierte Fällung leicht in die d- u. l-Komponenten trennen. *d- α -bromisovaleriansaures Brucin*, aus der rac. Säure mit *Brucin* in verd. wss. Lsg. beim Eindampfen im Vakuum, farblose prismat. Nadeln. — *d- α -Bromisovaleriansäure*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$, aus vorst. Verb. mit HCl u. Ä., aus PAe., farblose kleine Krystalle, F. 43—44°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. = $+22^\circ 6'$. — *l- α -bromisovaleriansaures Brucin*, aus dem Filtrat der entsprechenden d-Verb. beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum, prismat. schwach braun gefärbte Nadeln. — *l- α -Bromisovaleriansäure*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$, aus vorst. Verb., aus PAe. F. gegen 40°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. = $-21^\circ 6'$.

nicht ganz rein. — *Rac. α -Bromisovaleryl-l-asparagin*, $C_9H_{15}O_4BrN_2$, aus l-Asparagin in Lsg. von 1-n. NaOH mit α -Bromisovalerylbromid bei 10° u. Zugabe von äquival. Menge 1-n. HCl, weißer mikrokristallinischer Nd., Zers. 170° , durch fraktionierte Krystallisation aus W. wird eine wl. Fraktion abgeschieden, Zers. 169° , $[\alpha]_D^{20}$ des Na-Salzes in W. = $-17^\circ 39'$, ferner eine ll. Fraktion, weiße Nadeln, Zers. 155° , $[\alpha]_D^{20}$ des Na-Salzes = $+6^\circ 21'$. Mit besseren Ergebnissen wurde bei Wiederholung der Acylierung des l-Asparagins durch fraktionierte Fällung des Rk.-Prod. mit 1-n. HCl l- α -Bromisovaleryl-l-asparagin in silberweißen Blättchen erhalten, F. unter Zers. gegen 172° , $[\alpha]_D^{20}$ des Na-Salzes in W. = $-18^\circ 45'$, d- α -Bromisovaleryl-l-asparagin in weißen prismat. Nadeln, F. unter Zers. 151° , $[\alpha]_D^{20}$ in W. = $+8^\circ 6'$. Beide Salze sind sehr wl. in A. u. in Ä., l. in Alkalihydroxyden, Alkalicarbonaten u. in NH_4OH ; die Umwandlung in die Dipeptide mit NH_4OH gelang nicht. (Gazz. chim. ital. 56. 82—88. Neapel, Univ.)

LEHMANN.

Ad. Grün und Richard Limpächer, *Über Salze der Phosphatidbasen*. Die Salze der Phosphatidbasen Cholin u. Colamin [2-Aminoöthanol-(1)] mit den Diglyceridphosphorsäuren (I., R = CH_3 oder H) beanspruchen als nächste Verwandte der Lecithine u. Kephalinge (II.) erhebliches Interesse. Die Aufspaltung von II. zu I. scheint ziemlich leicht einzutreten u. dürfte häufig der Beobachtung entgangen sein, da beide Körperklassen einander recht ähnlich sind u. die analyt. Verff. wegen der geringen Differenz von $1H_2O$ nicht ausreichen. Ein distearinphosphorsaures Cholin hat schon HUNDESHAGEN vor langer Zeit beschrieben, doch dürfte es sich kaum um eine einheitliche Verb. gehandelt haben. Vff. haben dieses Salz u. das entsprechende Colaminsalz rein u. krystallisiert dargestellt u. ihre Eigenschaften im Vergleich zu denen der entsprechenden Phosphatide untersucht. Das Cholin Salz ist dem Lecithin (nachst. Ref.) in allen physikal. Eigenschaften sehr ähnlich. Charakterist. ist seine glatte Zerlegung durch H_2PtCl_6 . Die einfachste Unterscheidung vom Lecithin besteht in der Titrierung mit Alkali u. Phenolphthalein, bei welcher das Salz als einbas. Säure, Lecithin praktisch neutral reagiert. Die so gebildeten Cholinalkalisalze der Distearinphosphorsäure sind präparativ brauchbar. Beim Colaminsalz liegen die Verhältnisse ähnlich. Da Colamin selbst gegen Phenolphthalein neutral reagiert, so reagiert das Salz als zweibas., Kephalin als einbas. Säure (vgl. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 228; C. 1925. I. 636.)



Versuche. *Cholinbicarbonat*, $OH \cdot C_2 H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot CO_2 H$. Konz. alkoh. Lsg. von Cholinchlorid mit 3-n. alkoh. NaOH versetzen, nach starkem Kühlen NaCl absaugen, mit Ag_2O schütteln, gleichzeitig CO_2 einleiten, Filtrat im CO_2 -Strom bei ca. 40° eindampfen, über P_2O_5 trocknen. Perlmutterglänzende Blättchen aus Ä.-A., ll. in W., A. — *Monocholinorthosphosphat*, $OH \cdot C_2 H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. Aus dem vorigen mit verd. H_3PO_4 bis zu neutraler Rk. (Methylorange), im Vakuum verdampfen. Fiederrörmige Krystalle aus wenig W., sehr hygroskop., wl. in A., unl. in Ä., Aceton, Bzl., PAc., einbas. gegen Phenolphthalein, nach Zusatz von $AgNO_3$ (nach BALAREW) zweibas. Gibt mit H_2PtCl_6 in A. ein bei 211° schm. Gemisch von viel neutralem mit wenig saurem Cholinchloroplatinat (vgl. unten). — α, β -distearoylglycerinphosphorsaures Cholin, $C_{44}H_{90}O_9NP$ (I., R = CH_3 , R' = $C_{17}H_{35}$). Nach GRÜN u. KADE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3363 [1912]) je 1 Mol. α, β -Distearin u. P_2O_5 5 Min. verrühren, 2 Moll. W. in Ä.-Suspension zugeben, bis zur Erstarrung kneten, $\frac{1}{4}$ Stde. auf 85° erwärmen, in Bzl. lösen, einige Tropfen W. u. etwas A. zugeben, Bzl.-Lsg. mit 1 Mol. Cholinbicarbonat in A. versetzen, Filtrat nach Zusatz von Aceton bei 0° stehen lassen. Krystallmehl aus A., dann Bzl.-Aceton, sintert bei $80-81^\circ$ u. wird bei $187-187,5^\circ$ dünnfl., ll. in w. A., Bzl., Chlf., CCl_4 , wl. in Ä., fast unl. in Aceton. Gibt mit H_2PtCl_6 fast quantitativ

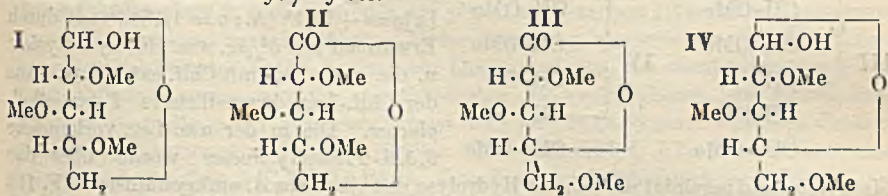
abdest., absol. A. von 40° zugeben, Filtrat von Na-Phosphat u. distearinphosphorsaurem Na bei 0° krystallisieren lassen, Rohprod. aus A. bei -20°, Bzl. u. Bzl.-Aceton umkrystallisieren. Ausbeute 60—70%. Zur völligen Entsäuerung in Bzl.-A. bei 40 bis 50° mit Ba(OH)₂ neutralisieren, Filtrat bei -20° krystallisieren lassen. Das so gewonnene *Lecithin*, C₄₄H₈₈O₈NP (III.), ist völlig neutral gegen Phenolphthalein, bildet Blättchen aus absol. A., Nadelbüschel aus verd. A., CH₃OH, Propylalkohol, sintert bei 80,2—80,5° (korr.) zu durchscheinenden, viscosen Tröpfchen, wird bei 187° dünnfl., zers. sich über 190°, ist frisch geruch- u. geschmacklos, sehr hygroskop. Wasseraufnahme hängt von Temp. u. Druck ab. Konstanter Wassergehalt bei 15° u. 739 mm 6,5 Moll. H₂O. Direkter Zusatz von W. bewirkt erst Quellung, dann Lsg., Säure bewirkt Ausflockung, dann Zers. Ll. in KW-stoffen, Amylalkohol, Äthyl- u. Amylacetat, CS₂, Pyridin, Chlf., CCl₄, Dichlorhydrin, wl. in k., ll. in h. CH₃OH, A., Propylalkohol, Äthylchlorid, Glykolchlorhydrin, Eg., l. in Glycerin, swl. in Ä., PAe., Aceton. Vegetabil. Öle lösen u. wirken als Lösungsvermittler. Wss. bezw. alkoh. HCl spaltet zunächst in Distearinphosphorsäure bezw. deren Äthylester (Umesterung) u. Cholinchlorid; bei weiterer Einw. wird auch die Diglyceridkomponente gespalten. Aus dem CdCl₂-Doppelsalz konnte mit H₂S kein reines Hydrochlorid erhalten werden. — *Neutrales Chloroplatinat*, (C₄₄H₈₈O₈NP)₂PtCl₆. Aus der mit viel A. verd. Chlf.-Lsg. Gelb, mikrokristall., sintert bei 82—83°, zers. sich bei 162°. Vgl. dazu die Zerlegung des distearinphosphorsäuren Cholins durch H₂PtCl₆ (vorst. Ref.). — Die im wesentlichen nach WILLSTÄTTER u. LÜDECKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3753 [1904]) ausgeführte Spaltung des Lecithins mit Ba(OH)₂ lieferte die zu erwartenden Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1350—60. AuBüg a. E., Lab. d. Fa. GEORG SCHICHT A.-G.) LINDENBAUM.

Lillian Eichelberger, *Die Jodierung von Acetylderivaten*. I. *Die Darstellung von Dijodfumarsäure*. Die Methode weicht von den erfolglosen Verss. von JAMES u. SUDBOROUGH (Journ. Chem. Soc. London T. 91. 1037 [1907]) nur durch Änderung der KJ-Konz. u. der Temp. ab u. gab sehr gute Ausbeuten an reiner Verb. — Best. der spez. Rk.-Geschwindigkeit äquimolekularer Mengen J u. Acetylendicarbonsäure zeigte, daß die Rk. bimolekular verläuft. Der Wert ist 0,0095 bei 25° (Konz. in Mol./Liter, Zeit in Min.).

Versuche. Für *Dibrombernsteinsäure* wird detaillierte Darst.-Vorschrift gegeben. Ausbeute 80% neben 10% der sll. *Isodibrombernsteinsäure*. — *Dijodfumarsäure*, C₄H₂O₄J₂, aus acetylendicarbonsaurem Natrium u. großem Überschuß an KJ + Jod (auf 8 g Säure 100 g KJ + 24 g J) durch 5—7-tägiges Stehen im Brutschrank bei 37°. Der Überschuß von KJ ist von entscheidendem Einfluß, da er Verflüchtigung u. Hydrolyse des Jods verhindert. Aus der konz. äth. Lsg. des leicht gelblichen Rohprod. werden durch das gleiche Volumen PAe. (Kp. 40—60°) reinweiße Krystalle erhalten, die am Licht wenig zers. werden. Bei 220° beginnt J-Entw., die bis 250° noch stärker wird. Die dann hellbraune Verb. schm. bei 275°. L. in Ä., A., W., unl. in Bzl., Lg. u. Chlf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1320—22. Chicago [Illinois], Chem. Departm. of Chicago.) HARMS.

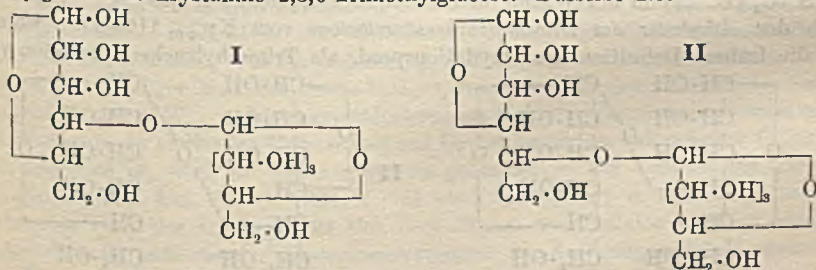
Walter Norman Haworth und **George Crone Westgarth**, *Darstellung von Derivaten der γ -Xylose*. Die Kondensation von Xylose mit CH₃OH in der Kälte zu γ -Methylxylosid verläuft sehr langsam. Das gebildete Prod. hat ähnliche Eigenschaften wie die γ -Glucoside. Das aus γ -Methylxylosid dargestellte *Trimethyl- γ -methylxylosid* ist eine farblose Fl. von $[\alpha]_D = +32,0^\circ$. Die Hydrolyse dieses Prod. ergab ein fl. Gemisch der α - u. β -Formen der *Trimethyl- γ -xylose*. Die spezif. Drehungen der n. Trimethylxylose u. der Trimethyl- γ -xylose haben dasselbe Vorzeichen u. unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. — Zur Konstitutionsermittlung wurde die Trimethyl- γ -xylose zum Trimethyl- γ -xylonsäurelacton oxydiert, das viel langsamer hydrolysiert wird als das normale Isomere II. Da n. Trimethylxylose I bei der Oxydation Trimethoxyglutarsäure gibt u. folglich die amylenoxyd. Struktur besitzt (vgl. HIRST u. PURVES,

Journ. Chem. Soc. London 123. 1352; C. 1924. II. 1657), so folgt für das aus I entstandene Lacton der Trimethylxyloensäure die Formel II. Nach der Hudsonschen Regel folgt für das Lacton aus dem γ -Zucker, daß die O-Brücke auf der rechten Seite der C-Kette liegen muß. Seine Hydrolysegeschwindigkeit in W. entspricht ferner derjenigen der γ -Lactone (vgl. CHARLTON, HAWORTH u. PEAT, Journ. Chem. Soc. London 1926. 93; C. 1926. I. 3025); daher folgern Vff. Formel III für dieses Prod. u. Formel IV für Trimethyl- γ -xylose.



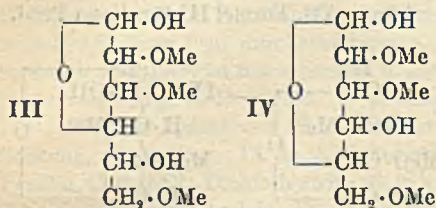
Versuche. Eine 5%ig. Lsg. trockener, feingepulverter Xylose in HCl-haltigem (1%) CH_3OH wurde 7 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt. Es resultiert γ -Methylxylosid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{OMe})$, als Sirup, der ohne Zers. dest. werden kann. $\text{Kp}_{0,03}$ 161,5°, $[\alpha]_D = +62,8^\circ$, (A.). — Trimethyl- γ -methylxylosid, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$, Kp_{14} 110—114°, $[\alpha]_D = +32,0^\circ$ (CH_3OH $c = 0,7975$). — Die Hydrolyse dieses Prod. mit $1/15$ -n. HCl bei 100° war nach 5 Stdn. beendet. Der resultierende Sirup ergab bei der Dest. 2 Fraktionen. Die erste vom $\text{Kp}_{0,06}$ 96,5° enthielt unverändertes Xylosid, die zweite Fraktion bestand aus Trimethyl- γ -xylose, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$, $\text{Kp}_{0,04}$ 110°, $n_D = 1,4539$, $[\alpha]_D = +24,7 \rightarrow 29,5^\circ$ nach 40 Stdn. (W.). — Die Oxydation der Trimethyl- γ -xylose mit Br-W. bei 30—35° lieferte Trimethyl- γ -xyloensäurelacton, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$, $\text{Kp}_{0,04}$ 105°, $n_D = 1,4465$, $[\alpha]_D = +74,1^\circ$. (W.; $c = 1,1062$) nach 5 Minuten, $+61,4^\circ$ nach 21 Tagen. — Das n. Trimethylmethylxylosid wurde mit 3%ig. wss. HBr durch 1-std. Erhitzen auf 85° hydrolysiert u. darauf bei 75° mit Br oxydiert. Der gelbliche Sirup krystallisierte auf Zusatz von Ä.; das Prod. wurde zur Reinigung dest., $\text{Kp}_{0,05}$ 115—120°. Trimethylxyloensäurelacton, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus PAe., Nadeln, F. 55°, $[\alpha]_D^{15} = -3,8^\circ$ nach 4 Minuten (W.; $c = 1,3289$), $+20,8^\circ$ nach 8 Tagen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 880—87. Durham, Univ.) BER.

James Colquhoun Irvine und Ian Macleod Armstrong Black, Die Konstitution der Maltose. Vff. weisen nach, daß das von HAWORTH u. LEITCH (Journ. Chem. Soc. London 115. 809; C. 1920. I. 158) bei der Methylierung u. nachfolgenden Hydrolyse der Maltose neben Tetramethylglucose erhaltene sirupöse Prod. nicht wie jene Autoren annehmen, 2,3,4-Trimethylglucose, sondern eine verunreinigte Form der 2,3,6-Trimethylglucose darstellt. Sowohl die von HAWORTH u. LEITCH, als auch eine etwas modifizierte Methylierungsmethode führte zum sirupösen Heptamethylmethylmaltosid. Nach der Hydrolyse wurden die Spaltprodd. durch Extraktion der wss. Lsg. mit Chlf. getrennt. Es resultierte in allen Fällen nur krystalline 2,3,4,6-Tetramethylglucose u. krystalline 2,3,6-Trimethylglucose. Dasselbe Resultat wurde auch



mit reinem β -Methylmaltosid als Ausgangsmaterial erzielt. — Da bekanntlich (IRVINE u. HIRST, Journ. Chem. Soc. London 121. 1214; C. 1922. III. 1331) 2,3,6-Trimethyl-

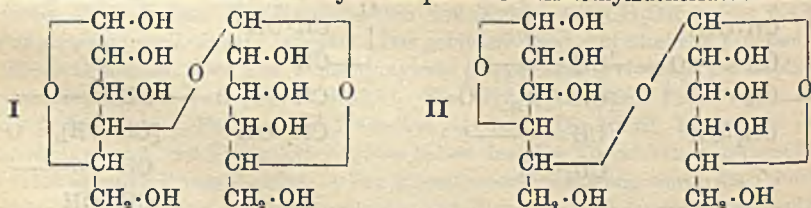
glucose auch wie ein γ -Zucker reagieren kann, so folgt für die Maltose entweder Formel I oder II. Bei der Hydrolyse würde in letzterem Falle primär die instabile Form III der Trimethylglucose entstehen unter nachfolgender Umlagerung in die stabile Form IV. — Die neue Formulierung der Maltose muß nun auch bei der Konst. derjenigen Zucker, denen der Maltosetypus zugrunde liegt, berücksichtigt werden.



Versuche. *Heptamethylmethylmaltosid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3(\text{OMe})_8$, vom Kp._{0,2} 190° u. $[\alpha]_D = +91,1^\circ$ (A.; $c = 1,15$) wurde durch Erwärmen mit 5%ig. wss. HCl hydrolysiert u. die saure Lsg. mit Chlf. extrahiert. Aus der Chlf.-Lsg. krystallisierte *Tetramethylglucose*. Die in der wss. Lsg. vorhandene *2,3,6-Trimethylglucose* wurde über das

Methylglucosid gereinigt u. nach der Hydrolyse desselben aus Ä. umkrystallisiert. F. 113 bis 114°, $[\alpha]_D^{20} = +70,9^\circ$ (W.; Enddrehung). — Bei der Darst. von *Maltoseoktacetat* verwendet man am besten nicht mehr als 30 g Maltose. 2 g des Oktacetats in 50 ccm eines Gemisches von Eg., HBr, Ä. u. Bzn. gel. ergaben die besten Ausbeuten an *Heptacetylmethylmaltosid*, aus absol. A., F. 128—129°; $[\alpha]_D = +53^\circ$ (Chlf.; $c = 1,5$). Aus den Mutterlaugen krystallisiert ein zweites Prod., $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{16}$, aus A., F. 145—146°, $[\alpha]_D = +69,1^\circ$ (Chlf.; $c = 1,5$). — Nach Abspaltung der Acetylgruppen resultierte *Methylmaltosid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$, aus A. + Essigester, F. 110—111°. Das wasserfreie Prod. zeigte $[\alpha]_D = +63,5^\circ$ (A.; $c = 1$), $[\alpha]_D = +83,9^\circ$ (W.; $c = 1$). — Die Methylierung ergab *Heptamethylmethylmaltosid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, $n_D = 1,4662$, $[\alpha]_D = +88,1^\circ$ (W.; $c = 0,508$). Die Hydrolyse ergab wiederum *Tetramethylglucose* u. *2,3,6-Trimethylglucose*. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 862—75. St. Andrews, Univ.) BEREND.

Conrad J. Astley Cooper, Walter Norman Haworth und Stanley Peat, *Die Konstitution der Disaccharide. X. Maltose*. (IX. vgl. HAWORTH u. WYLAM, Journ. Chem. Soc. London 123. 3120; C. 1924. I. 1508) Erneute Verss. zur Konstitutionsbest. der Maltose veranlassen Vff., die von ihnen früher aufgestellte Formel für Maltose durch eine andere zu ersetzen. An Stelle der Trennung der Hydrolysenprod. der methylierten Maltose durch Dest. (vgl. HAWORTH u. LEITCH, Journ. Chem. Soc. London 115. 809; C. 1920. I. 158) wurde nun die wss. Lsg. der methylierten Hexosen wiederholt mit Chlf. extrahiert. Es resultierte hierbei aus der Chlf.-Lsg. *2,3,4,6-Tetramethylglucose*. Aus der wss. Lsg. konnten ca. 6% krystalliner *2,3,6-Trimethylglucose* gewonnen werden. Der zurückbleibende Sirup scheint aus der β -Form dieses n. Zuckers zu bestehen u. enthält wahrscheinlich außerdem noch die α - u. β -Formen des entsprechenden γ -Zuckers. Die n. Form scheint infolge der Anwesenheit einer freien, γ -ständigen Hydroxylgruppe ziemlich leicht in die γ -Form überzugehen; daher die geringe Ausbeute an krystalliner *2,3,6-Trimethylglucose*. Die Oxydation dieses Prod. mit HNO_3 (D. 1,2) in der Wärme u. nachfolgende Behandlung mit HCl-haltigem A. ergab den *Äthylester des Dimethylzuckersäurelactons* vom Kp._{0,03} 110—115°, woraus sich die frühere Definition des Oxydationsprod. als Trimethylzuckersäurelacton von



HAWORTH u. LEITCH erklären ließe. — Die Maltose ist nun nach I oder II zu formulieren. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 876—80. Durham, Univ.) BEREND.

R. O. Herzog, *Die Natur der Cellulosestruktur und ihre Bedeutung bei chemischen Umwandlungen.* (Vgl. Cellulosechemie 6. 39. Beil. zu Papierfabr. 23; C. 1925. II. 913.) In Gemeinschaft mit **W. Jancke** ausgeführte röntgenograph. Unterss. von *Baumwolle* u. verschiedenen *Bastfasern* (Ramie, Hanf u. a.) ergibt für die *Cellulosekrystallite* rhomb. Symmetrie u. für die Kantenlänge der Elementarzelle die Werte 8,60, 7,78 u. 10,22 Å; danach enthält die Elementarzelle 4 ($C_6H_{10}O_6$)-Reste. Einige bei sogenannten „schiefen“ Aufnahmen beobachtete Anomalien sind entweder auf Beimengungen einer 2. Substanz oder auf physikal. Ursachen (Wachstumsspannungen in den Krystalliten) zurückzuführen. Unter Spannung mercerisierte Cellulose liefert, besonders bei höheren NaOH-Konz., ein Diagramm, das von demjenigen der natürlichen Cellulose etwas abweicht; die Symmetrie ist wieder rhomb., die Kantenlänge der Elementarzelle in der Faserrichtung ist aber kleiner (9,88 statt 10,22 Å), die horizontalen Abmessungen sind größer (8,88 u. 8,05 statt 8,60 u. 7,78 Å); die Elementarzelle enthält ebenfalls 4 ($C_6H_{10}O_6$)-Reste. Zum Vergleich werden auch die bei β -Cellulose beobachteten Interferenzen angegeben. — Bastfasern erweisen sich als diamagnet., Büschel parallel geordneter Fasern verhalten sich wie nicht reguläre Krystalle, im magnet. u. im homogenen elektr. Feld stellen sich die Faserbündel parallel den Kraftlinien ein. Die magnet., opt. u. elektr. Anisotropie von *Ramie*, *Kupferseide*, *Viscosefäden* u. -filmen laufen parallel; das Drehmoment im elektr. Feld ist so groß, daß es vielleicht für techn. Prüfungen benutzt werden kann.

Zusammen mit **Th. Nickl** wurde gefunden, daß *Cellulosenitrat* u. *Celluloseacetat* ebenfalls krystallin sind, wenn die Veresterung unter Erhaltung der Faserstruktur erfolgt. In solcher Weise nitrierter bzw. acetylierter Hanf krystallisiert wahrscheinlich ebenfalls rhomb., die Voll. der Elementarzellen sind untereinander u. denjenigen gewachsener Cellulose sehr ähnlich (935 bzw. 636 kub. Å). Die Veresterung stellt also eine topochem. Rk. dar. Durch Denitrierung des Nitrats oder Verseifung des Acetats gewonnene Cellulosefasern geben das Diagramm der natürlichen oder der mercerisierten Cellulose, je nachdem die Ester aus natürlicher oder mercerisierter Cellulose bereitet wurden.

In Gemeinschaft mit **D. Krüger** wurde die Diffusionsgeschwindigkeit kolloider Nitrocellulosepartikeln aus verschiedenen Cellulosematerialien in Aceton- u. Methyläthylketonlsg. gemessen u. daraus die Teilchengröße nach der Einsteinschen Formel u. nach der Regel $M/\sqrt{D} = 7$ berechnet ($M = \text{Mol.-Gew.}$, $D = \text{Diffusionskoeffizient}$ in wss. Lsg. bei 20°). Die Größe der kolloiden Micellen entspricht annähernd den Krystallitabmessungen der ursprünglichen Cellulose; sie fällt in der Reihenfolge *Baumwolle* > *Hanf* > *Ramie* > *Flachs* > *Sulfitzellstoff* > *Viscoseide*. Mechan. (Mahlen) oder chem. (Einw. von Säure oder Alkali) Vorbehandlung der Cellulose verringert die Teilchengröße. (Journ. Physical Chem. 30. 457—69. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Faserstoffchemie.)

KRÜGER.

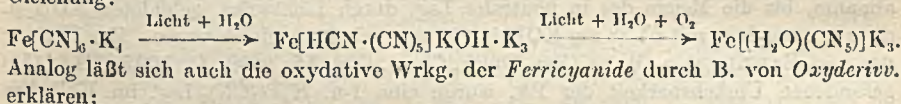
Kurt Hess und **Guido Schultze**, *Über das kryoskopische Verhalten krystallisierter Acetylcellulosen.* XIX. Mitt. über Cellulose. (XVIII. vgl. Naturwissenschaften 13. 1003; C. 1926. I. 885.) Für die Auffassung, daß *Cellulose* in Kupferamminlsg. in Form chem. selbständiger Moll. der Größe $C_6H_{10}O_6$ reagiert u. in dem Aufbau der Cellulose gegenüber den in W. l. u. leicht krystallisierenden Kohlenhydraten kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradueller Unterschied auf Grund besonders entwickelter Gitterkräfte zu erkennen ist, wird ein weiterer Beweis gebracht. — Die Ursache für das früher (LIEBIGS Ann. 435. 54; C. 1924. I. 751 etc.) beobachtete u. neuerdings bestätigte abnorme Verh. der Eg.-Lsgg. bei Mol.-Gew.-Bestst. von Celluloseacetaten ist auf ein gegenüber Eg. erhöhtes Luftabsorptionsvermögen der Auflösungen von Acetylcellulose in Eg. zurückzuführen. Schaltet man die Ggw. von Luft bei den kryoskop. Bestst. in Eg. durch Abpumpen aus dem Gefriergefäße möglichst aus, so läßt sich einwandfrei

erkennen, daß sich die reinen *Celluloseacetate* in einem Lösungsbereich von ca. 0,05 bis 0,6% Lösungs-Konz. bis zu Mol.-Größen auflösen, die innerhalb einer engen Fehlergrenze der eines *Glucoseanhydridacetates* entsprechen; das Verh. gilt sowohl für die kristallisierten Präparate aus *Cellulosediacetat* wie aus *Cellulosetriacetat*. — Das kryoskop. Verh. der Substanzen wurde nicht nur kurz nach dem Auflösen geprüft, sondern ihr Verh. während mehrerer Tage bei bestimmten Tempp. verfolgt. Unmittelbar nachdem der Auflösungs Vorgang für das Auge beendet ist, hat das Mol.-Gew. noch nicht den unteren Grenzwert erreicht; dies ist erst nach einiger Zeit der Fall. Bei dem erreichten Wert für ein Glucoseanhydrid bleibt dann der Lösungszustand manchmal tagelang prakt. vollkommen konstant; dann tritt wieder eine Mol.-Vergrößerung ein, die oft bis zum totalen Verschwinden der Depression fortschreitet, so daß zu folgern ist, daß die Substanz sich wieder zu großen Mol.-Verbänden zusammenschlossen hat. — Anscheinend sind für den Zusammenschluß des Glucoseanhydrids in Eg. keine chem. Valenzkräfte, wie sie etwa in Mol.-Verbb. vorliegen, maßgebend, sondern vielmehr eine Art von scheinbar regellos wirkenden Kohäsionskräften. Die spontane Assoziation erfolgt um so schneller, je reiner die Präparate sind. Danach vermögen Mol.-Gew.-Bestst. von Cellulose u. Derivv., die die Grenze für ein Glucoseanhydrid nach oben überschreiten, über chem. Konst.-Verhältnisse nichts auszusagen. — Man hat keine Veranlassung, dem monomolekular dispergierten Körper eine andere Bezeichnung zu geben als der ungel. Substanz, aus der er durch die lösende Wrkg. des Eg. ohne weiteres hervorgeht: die Präparate, die den monomolekularen Zustand durchlaufen haben, entsprechen echter Cellulose; die aus den Eg.-Lsgg. abgeschiedenen Präparate von Diacetat krystallisieren ebenso, wie früher (LIEBIGS Ann. 444. 284; C. 1926. I. 884) gezeigt wurde; das Verseifungsprod. stimmt polarimetr. mit dem von Faserzellulose vollkommen überein. Im Gegensatz zu BERGMANN u. a. (LIEBIGS Ann. 445. 7; C. 1926. I. 350) nehmen Vff. in der festen Cellulose Molekularbereiche des Umfangs an, wie sie sich in dem l. Acetat zu erkennen gegeben haben oder für die Cellulose selbst in Form ihrer Auflösung in Kupferamminlsg. In einer Anmerkung weisen Vff. darauf hin, daß ihre Verss. durch BERGMANN u. KNEHE (l. c.) nicht richtig wiedergegeben sind. — Die von KARER u. a. (Biochem. Ztschr. 136. 537; C. 1923. III. 834 u. a.) behauptete grundsätzliche Identität von *Lichenin* u. Cellulose trifft nicht zu. Licheninpräparate, die allen bisher beschriebenen Präparaten an Reinheit u. Einheitlichkeit überlegen sind, gaben ein *Licheninacetat* von $[\alpha]_D = -35,50^\circ$, während *Cellulosetriacetat* höchstens $[\alpha]_D = -24,5^\circ$ hat. Das Licheninacetat löst sich ebenso wie das Celluloseacetat in verhältnismäßig weitem Lösungsintervall bis zu Moll. der Größe eines Glucoseanhydrids auf; das Ergebnis bestätigt somit den Befund von PRINGSHEIM u. a. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2135; C. 1926. I. 622) u. zeigt, daß es eines Erhitzens durchaus nicht bedarf, um das unl. Polysaccharid zu einem molekularen Zerfall anzuregen. Der Befund entspricht nunmehr auch für Licheninpräparate der Auffassung vom Aufbau der Polysaccharide, nach der es sich um die Wrkg. von Gitterkräften einfacher Zuckeranhydride handelt, zu deren Betätigung u. Aufhebung es nicht noch besonderer chem. Dinge bedarf. Der Vers. von PRINGSHEIM (l. c.) ist so zu deuten, daß durch das Erhitzen in Glycerin auf 240° Zers.-Prodd. entstehen, die die Löslichkeit des Lichenins in W. erhöhen. Ebenso wie geringe Verunreinigungen für Assoziationsvorgänge bei Polysacchariden eine große Rolle spielen, haben ähnliche Verhältnisse grundsätzlich für alle sogenannten komplexen Polysaccharide Geltung. — In einer Anmerkung teilen Vff. mit, daß sie in Übereinstimmung mit den gefundenen niederen Depressionen festgestellt haben, daß 0,1—1%ig. Cellulose- u. Licheninacetatlsgg. durch feinporige Zellafilter (vgl. ZSIGMONDY, Ztschr. f. angew. Ch. 39. 400; C. 1926. I. 2938) sich ohne Filtrerrückstand filtrieren lassen.

Versuche. Einzelheiten der kryoskop. Best. von *Cellulosediacetat* in Eg. bei Ggw. u. Ausschluß von Luft, Verss. über die Gasabsorption von Celluloseacetat-Eg.-

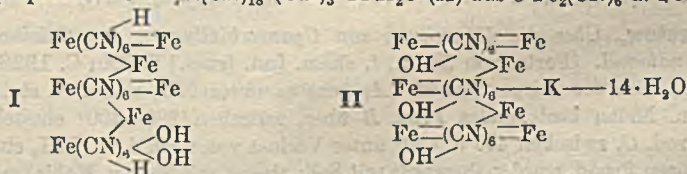
Lsgg. u. kryoskop. Bestst. von *Cellulosetriacetat* u. *Licheninacetat* in Eg. sind aus dem Original zu ersehen. — Acetatlsgg. nehmen nicht unwesentlich mehr Gas auf, als reine Eg.-Lsgg.; entgaste Eg. sättigt sich mit Gas schneller als Acetatlsgg. 133,5 ccm entgaster Eg. nehmen bis zur Sättigung bei 22° 920 ccm CO₂ (4,80 Vol.) auf; 54 ccm einer annähernd 0,2^o/jg. (0,198) Acetatlsg. aus 20 g krystallisiertem Diacetat in 1 l entgastem Eg. nehmen bis zur Sättigung bei 20° 360 ccm (6,15 Vol.) CO₂ auf. 323,5 ccm Eg. nehmen bis zur Sättigung bei 19° 1 ccm O (0,003 Vol.) auf. 323,5 ccm einer ca. 0,2^o/jg. Celluloseacetatlsg. nehmen bis zur Sättigung bei 20° 84,5 ccm O (0,264 Vol.) auf. — *Eisessig* zeigt lufthaltig, vermutlich wegen seiner großen Gaslöslichkeit, einen etwas abweichenden Gefrierpunkt wie der entgaste. — Die kryoskop. Best. von Cellulosetriacetat entsprach dem Mol.-Gew. für ein *Triacetylglucoseanhydrid*. — Das verwendete Lichenin entstammt der Flechte *Cetraria islandica*; daraus hergestelltes *Lichenintriacetat* ist ein schneeweißes Pulver. In kryoskop. Beziehung verhält es sich weitgehend analog dem Celluloseacetat, zeigte aber erhebliche leichtere Löslichkeit u. eine nach der Auflösung recht schnell einsetzende Assoziation beim Stehen der Lsg. (LIEBIGS Ann. 448. 99—120. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.) BUSCH.

N. Tarugi, *Beobachtungen über Ferro- und Ferricyanide*. Unabhängig von den Arbeiten von BAUDISCH u. BASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2698; C. 1922. III. 1155) über die Neigung der *Ferrocyanide* zur B. von *Peroxyderiv.* hatte Vf. aus analyt. Unters. über Preußischblau gefunden, daß bei seiner B. die Ferrisalze mit dem Ferrocyanid das Salz einer Persäure, der *Oxyferrocyanwasserstoffsäure* (I) ergeben u. das *Preußischblau* als das Ferrosalz dieser Säure angesehen. Nach BAUDISCH kann das Ferrocyanid in wss. Lsg. durch Einw. von Licht u. O₂, nach Vf. auch durch Einw. von Ferrisalzen erheblich oxydative Eigenschaften annehmen, entsprechend folgender Gleichung:



$$[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Fe}(\text{HCN})(\text{CN})_5 \text{KOH} \cdot \text{K}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{Fe}(\text{OH})(\text{CN})_5] \text{K}_2 + \text{HCN} + \text{KOH};$$

in der Tat zeigen die Lsgg. von K₃Fe(CN)₆ schwache Alkalinität. Lsgg. von Ferrocyaniden, die im Vakuum der Einw. des Lichtes ausgesetzt waren, oxydieren ebenso wie Ferricyanidlsgg. *Purpurin* zu *2,5-Dioxy-1,4-benzochinon*. Wenn gegen die Formel des Preußischblau (I) als Fe⁺⁺-Salz der Oxyferrocyanwasserstoffsäure geltend gemacht wird, daß es nach Zers. mit Alkali mit Alloxantin in alkal. Lsg. positive Rk. auf Fe⁺⁺⁺ gibt, so ist zu bedenken, daß die Oxydation des Fe⁺⁺ zu Fe⁺⁺⁺ bereits beim Zers. durch Einw. des Oxycyanwasserstoffkerns vor sich gehen kann. Auch das *Turnbullblau* gibt positive Rk. auf Fe⁺⁺⁺. In Zusammenhang mit diesen Tatsachen erklärt sich die von mehreren Vf. unabhängig voneinander gemachte Annahme, daß Preußischblau u. Turnbullaublau vollkommen ident. sind. Vf. untersucht nun analyt. eine Reihe von Blaupräparaten: 1. Fe₂K(CN)₁₈·(OH)₃·14 H₂O (II) aus 3 Fe₂(CN)₆ u. FeSO₄ ergab:



32,76% Fe, 3,42% K, 18,18% C, 21,23% O, 22,04% N, 2,14% H₂O, 2,14% O. Durch Erhitzen ist das W. nicht ohne Zers. auszutreiben. 2. Blau aus *Ferricyanid* mit *Ferrisalz* u. H₂O₂ bei 0° in neutraler Lsg.: 33,78% Fe, 19,40% C, 22,21% N, 3,73% K, 19,40% H₂O, 1,30% O. 3. Blau aus *Ferricyanid* mit *Ferrisalz* u. H₂O₂ bei 0° in saurer Lsg.:

31,95% Fe, 20,15% C, 23,09% N, 4,66% K, 19,03% H₂O, 1,12% O. 4. Blau aus Ferricyanid mit Ferrisalz u. H₂O₂ bei gewöhnlicher Temp.: 34,00% Fe, 18,24% C, 20,89% N, 1,84% K, 23,54% H₂O, 1,48% O. 5. Blau aus 3 Moll. Ferrocyanid mit 4 Moll. Ferrisalz in neutraler Lsg.: 37,34% Fe, 20,985% C, 24,48% N, 7,656% K, 7,99% H₂O, 1,549% O. 6. Blau, Fe₁₂(CN)₃₄H₄(OH)₄OK₂ · 14 H₂O: 33,65% Fe, 20,58% C, 23,92% N, 3,84% K, 17,56% H₂O, 0,45% O. Der geringe Gehalt aller Präparate an O, der nicht auf Verunreinigungen oder Analysenfehler zurückzuführen ist, weist darauf hin, daß die untersuchten Verbb. von der hypothet. Säure I abzuleiten sind. (Gazz. chim. ital. 55. 951—75. 1925. Pisa, Univ.) LEHMANN.

G. Rossi und C. Bocchi, Über die Zersetzung des Kaliumferrocyanids bei Einwirkung des Lichtes. Die Vff. untersuchten die Zers. des K₄Fe(CN)₆ in wss. Lsg. durch Einw. des Lichtes unter verschiedenen Vers.-Bedingungen. In 100 ccm einer 1-n. K₄Fe(CN)₆-Lsg., die in mit Schliffstopfen versehene Röhrchen so aufgefüllt war, daß die Ggw. von Luft zwischen der Flüssigkeitsoberfläche u. dem Stopfen vollkommen ausgeschlossen wurde u. darauf in gleicher Entfernung 30, 90 u. 120 Min. der Einw. einer 12 Amp.-Bogenlampe ausgesetzt waren, hatte sich schon nach 30 Min. durch B. von 0,0058 g KOH nach der Gleichung K₄Fe(CN)₆ = K₃[Fe(CN)₅HCN] + KOH das Gleichgewicht eingestellt. Bei Änderung der Konz. der 1-n. K₄Fe(CN)₆-Lsg. zeigte sich, daß bei 1-std. Belichtung mit abnehmender Konz. die absolute Menge des gebildeten KOH unter sonst gleichen Vers.-Bedingungen bis zu einer unteren Grenze abnimmt, dann aber wieder steigt. Beim Zufügen von KOH u. W. zu K₄Fe(CN)₆-Lsgg. derart, daß bei gleichbleibender Konz. des Ferrocyanids die KOH-Konz. wuchs, u. 30 Min. langer Exposition ergab sich, daß das vor der Belichtung in der Lsg. vorhandene KOH bis zu einer bestimmten Konz. die Zers. beschleunigte, die dann wieder abnahm, bis die Menge des in neutraler Lsg. durch Lichtwrkg. gebildeten KOH u. die aus einer Lsg. mit 54,88 mg KOH in 100 ccm erhaltene gleich waren. Zur Prüfung der von BAUDISCH u. BASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2698; C. 1922. III. 1155) gefundenen Umkehrbarkeit der Rk. wurde eine 1-n. K₄Fe(CN)₆-Lsg. im Kölbchen unter Ausschluß von Luft einer 45 Min. langen Belichtung unterworfen; beim darauf folgenden längeren Aufbewahren im Dunkeln verschwand das durch die Belichtung anfangs gebildete KOH vollständig, während das nach einer zweiten Belichtung von 45 Min. festgestellte KOH beim darauf folgenden Aufbewahren der Lsg. im Dunkeln einen Rest hinterließ, der bei erneuter Belichtung u. Aufbewahrung im Dunkeln immer größer wurde. Ein katalyt. Einfluß bei Zugabe fluoreszierender Substanzen konnte nicht festgestellt werden. Die Einw. von Wärme bei vollkommenem Ausschluß der Lichtwrkg. beeinflusste die Rk. ebenfalls nicht; erst nach 16-std. Erwärmen auf 87° verbrauchten 10 ccm 1-n. Lsg. 0,35 ccm $\frac{1}{50}$ -n. HCl, gleichzeitig hatte sich ein ziegelroter Nd. gebildet, der bei den Belichtungsverss. niemals beobachtet wurde. Die Zers. bei Belichtung mit der Bogenlampe ist somit nicht auf die Einw. etwaiger Strahlungswärme zurückzuführen. Die Temp. der Lsgg. überstieg bei den Verss. niemals 45°. (Gazz. chim. ital. 55. 876—83. 1925. Bologna, Univ.) LEHMANN.

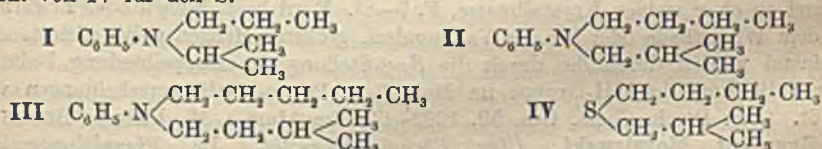
A. Kretow, Über die Herstellung von Cyanverbindungen aus Calciumcyanamid und Dicyandiamid. (Forts. von Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 350; C. 1926. I. 3315.) Beim Schmelzen des Dicyandiamids (A) geht es unter NH₃-Entw. in ein, wohl aus Melamin u. Melan bestehendes Prod. B über, zwischen 220—400° entsteht ein N-ärmeres Prod. C, zwischen 400 u. 480° unter Verlust von noch 4,3% NH₃ ein Prod. D. Die erhaltenen Prodd. wurden ihrerseits mit Soda (bezw. mit Soda u. Kohle) erhitzt. Bei 500—550° ist das Na-Cyanat das Hauptprod., bei höheren Temp. nimmt die B. des NaCN zu; seine Menge erreicht bei 750° ca. 33% (A), 42% (B), 44% (D) der Reaktionsprodd. Bei 800° wird schon die Flüchtigkeit der Cyanide merklich, so daß 750° die günstigste Temp. für Gewinnung der Cyanide ist. Die günstigste Zus. des Reaktions-

gemisches entspricht ungefähr dem Gemisch $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 + \frac{3}{4}\text{C}$. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 482—84.) BIKERMAN.

Raymond Quelet, *Über die Synthese von Derivaten des p-Bromallylbenzols. p-Bromallylbenzol*, Br·C₆H₄·CH₂·CH·CH₂. Aus p-Bromphenyl-MgBr u. Allylbromid mit 70% Ausbeute. Bewegliche, anisartig riechende Fl., Kp.₁₅ 99°. — *Dibromid*, viscose Fl., Kp.₁₄ ca. 185° unter teilweiser HBr-Abspaltung. — *p-Brompropenylbenzol*, Br·C₆H₄·CH·CH·CH₂. Aus p-Bromallylbenzol u. amyalkoh. KOH (ca. 130°, 8 Stdn.). Blättchen, F. 35°, von anisartigem Geruch (vgl. ZIEGLER u. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3414; C. 1923. I. 313). — Beide Bromderiv. lassen sich in die Mg-Verbb. überführen. Die Rk. wird durch etwas C₂H₅MgBr u. kurzes Kochen angeregt, schreitet aber langsam voran. Nach 6-std. Kochen ist p-Bromallylbenzol zu 60, p-Brompropenylbenzol zu 70% umgewandelt. Aus den beiden Mg-Verbb. wurden die folgenden Verbb. dargestellt. — Mit O: *p-Allylphenol* (Chavicol) u. *p-Propenylphenol* (Anol). — Mit Orthoameisensäureäthylester: *p-Allylbenzaldehyd*, C₁₀H₁₀O, nach Wanzon riechende Fl., Kp.₁₅ 112°. — *p-Propenylbenzaldehyd*, C₁₀H₁₀O, angenehm riechende Fl., Kp.₁₇ 132°, D.₄¹¹ 1,044, n_D¹¹ = 1,606 (Exaltation 3,95). *Semicarbazon*, Nadeln, F. 230° (bloc). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1283—85.) LINDENBAUM.

G. Book und J. Eggert, *Zur Photochlorierung des Toluols. Erwiderung auf die Veröffentlichung von F. Bergel*. BERGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 153; C. 1926. I. 1970) hat der früheren Arbeit der Vff. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 521; C. 1924. I. 1741) irrtümlich entnommen, daß sie eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch Licht verneinen. — Vff. berechnen den photochem. Umsatz, der nach ihren bei -80° ausgeführten Verss. bei +105° zu erwarten ist u. kommen zu dem Schluß, daß die nach BERGEL zunächst sich widersprechend erscheinenden Angaben in einem nicht ganz unwahrscheinlichen Zusammenhang miteinander stehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1192—93. Werk Treptow, I. G. Farbenind.-A.-G.) BUSCH.

Julius v. Braun und Robert Murjahn, *Haftfestigkeit organischer Reste*. IV. (III. vgl. LIEBIGs Ann. 445. 201; C. 1926. I. 1176.) Im Gegensatz zu der Annahme von v. AUWERS u. PRUHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1360; C. 1925. II. 1159), daß die von ihnen gefundene gleiche Haftfestigkeit von Iso- u. n-Propyl, während v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2728; C. 1900. II. 950) die Haftfestigkeit des Isopropylrestes am N für größer als die des n-Propyls fand, durch räumliche Faktoren bedingt sei, da das Isopropyl von geringerer Bindungsenergie sein sollte, bestätigt das Verh. von II u. IV die Annahme der Vff., daß räumliche Verhältnisse für die beobachteten Rkk. keine ausschlaggebende Rolle spielen; denn mit dem Wegrücken der Verzweigung vom Liganden, wie es beim Übergang von -CH(CH₃)₂ zu -CH₂·CH(CH₃)₂ eintritt, müßte der Einfluß der Verzweigung fast vollständig erlöschen u. nicht nur wenig geschwächt werden. — Das Verh. von II u. III bedeutet im Vergleich zum *Propylisopropylanilin* (I), daß der Einfluß der Verzweigung immer mehr zurücktritt in dem Maße, als die absolute Größe der Reste wächst; was für den N gilt, gilt auch nach dem Verh. von IV für den S.



Versuche. *n-Butylanilin*, aus je 1 Mol. Formanilid, n-Butylbromid u. KOH. in A. u. mit sd. konz. HCl; Kp.₁₂ 119—120°. — Chlorhydrat, ll. in A., F. 114°. — *Toluolsulfoverb.*, ll. in w., wl. in k. CH₃OH, F. 54°. — *Isobutylanilin*, Kp.₁₂ 110°. — Chlorhydrat, F. 192°. — *Toluolsulfoverb.*, F. 120°. — *n-Butylisobutylanilin*, C₁₄H₂₃N (II), aus n-Butylanilin + Isobutylbromid bei 160°; schwach gelbliche Fl.; Kp.₁₁ 142°. —

Gibt bei der Einw. von BrCN vorwiegend *n*-Butylbromid u. wenig Isobutylbromid. — Bei der Umsetzung entsteht bei der Dest. im Vakuum *Butylphenylcyanamid*, $C_{11}H_{14}N_2$, Kp.₁₁ 163°, hellgelb, nach dem Verseifen mit HCl im Rohr Isobutylanilin. — *n*-Amylanilin, Kp.₁₁ 130°. — Chlorhydrat, ll. in A., F. 120°. — *p*-Toluolsulfoverb., ll. in w., wl. in k. A., F. 76—77°. — *Isoamylanilin*, Chlorhydrat, F. 151°, schwach hygroskop. — *p*-Toluolsulfoverb., F. 81—82°. — *n*-Amylisoamylanilin, $C_{16}H_{27}N$ (III), farblos, Kp.₁₁ 161°. Bei der Einw. von BrCN (bei 100°) entsteht *n*- u. *Isoamylbromid*; die Ablösung der beiden Reste erfolgt in ungefähr gleichem Betrage. — Das Gemisch von *n*- u. Isoamylbromid sd. bei 125—129° u. gibt mit alkoh. Trimethylamin das quartäre Bromid $C_6H_{11} \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$, F. unscharf 163—182°; schwach hygroskop. Reines Amylbromid gibt mit Trimethylamin eine quartäre Verb. vom F. 175—176°, schwach hygroskop.; das entsprechende Prod. aus Isoamylbromid ist hygroskopischer; F. 202°. — Bei der Umsetzung mit BrCN entsteht nach der Vakuumdest. (12 mm u. 167°) *Amylphenylcyanamid*, $C_{12}H_{16}N_2$, das beim Verseifen ein Gemisch von *n*- u. Isoamylanilin gibt. — *n*-Butylisobutylsulfid, $C_8H_{18}S$ (IV), aus *n*-Butylmercaptan, Na u. Isobutylbromid in w. A.; wasserhelle Fl.; Kp. 177—178°. Mit BrCN wird vorwiegend *n*-Butylbromid herausgelöst. — Bei der Rk. mit BrCN (70°, im Rohr) entsteht fast reines *Isobutylrhodanid*, C_5H_9NS , Kp. 175—176° u. eine Fraktion 90—120°, die nach Alkylbromiden riecht u. mit Trimethylamin ein *Butyltrimethylammoniumbromid* gibt, F. 176°, erweicht bei 162°, hygroskop.; enthält nur wenig Isoverb. — *n*-Butyltrimethylammoniumbromid, hygroskop.; F. 177—178°; die entsprechende Isoverb. ist hygroskop., F. 187—188°. — *n*-Propylisopropylsulfid, $C_6H_{14}S$, aus *n*-Propylmercaptan u. Isopropylbromid, Kp. 132°, verharzt mit BrCN unter Abspaltung von HBr ohne B. von *n*- oder Isopropylbromid. Da das *Diisopropylsulfid*, Kp. 120°, im Gegensatz zum *n*-Propyl-*n*-butylsulfid ähnliche Zers.-Erscheinungen wie das *n*-Propylisopropylsulfid zeigt, wird das benachbart zum S stehende tertiäre H-Atom (—S—CH<) offenbar sehr leicht in die Rk. einbezogen, indem es vor weiterer Zers. zunächst eine Substitution durch Br erleidet. — A n h a n g: *Allylmercaptan* u. *Cinnamylmercaptan* (mit E. Hahn). Im Gegensatz zu HOFMANN u. CAHOURS (LIEBIGS Ann. 102. 292 [1857]) entsteht bei der Umsetzung von K-Sulfhydrat mit Allylhalogeniden ein Gemisch; die Hauptmenge (Kp. 138—139) ist reines *Allylsulfid*, dessen B. nach Gleichung:

$$C_3H_5 \cdot SH + KSH + C_3H_5Cl = C_3H_5 \cdot SK + H_2S + C_3H_5Cl = (C_3H_5)_2S + KCl + H_2S$$

erfolgt; der Vorlauf (80—125°) hat die Zus. eines Gemisches von Allylmercaptan u. Allylsulfid, der Rückstand der Dest. ist ein Polymeres der Zus. $[C_3H_5S]_n$. — *Allylmercaptan*, C_3H_6S , aus Allyldithiourethan $NH_2 \cdot CS \cdot S \cdot C_3H_5 + NaOH$ in w. W.; Kp. 67 bis 68°; D.₄²³ 0,9250. Gibt mit $C_6H_5CH_2Cl$ u. Alkali Allylbenzylsulfid. Ist unbeständig, wird bei der Dest. polymerisiert; die Polymerisationsprodd. sd. im Vakuum von ca. 70° bis gegen 200°, riechen nur schwach u. haben annähernd die Zus. $[C_3H_5S]_n$. — *Cinnamylthiourethan*, $C_{10}H_{11}NS_2 = NH_2 \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus Cinnamylbromid + Ammoniumdithiocarbamat in A., aus A., F. 124°. — Gibt mit Alkali *Cinnamylmercaptan*, $C_9H_{10}S = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot SH$; farbloses Öl, riecht nicht stark; Kp.₁₃ 124—125°; erstarrt zu einer weißen Krystallmasse, F. 7—8°. Wird beim Stehen oder Erwärmen auf dem Wasserbade oder bei der Vakuumdest. größerer Mengen polymerisiert. Anscheinend werden durch die durch die β : γ -Stellung der Doppelbindung bedingte lockere Bindung der SH-Gruppe im Mol. diese Polymerisationserscheinungen veranlaßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1202—09. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Zygmunt Motylewski, *Über Phenylglycinanilid*. Im *Phenylglycinanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, ist nur einer der beiden Anilinreste reaktionsfähig, u. zwar jedenfalls der mit CH_2 verbundene. Die Darst. der Verb. wurde verbessert. — *Chloracetanilid*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. 1. Aus Chloracetylchlorid u. Anilin in Bzl. 2. Aus Chloracetylchlorid u. Formanilid unter Ersatz der Formyl- durch die Chloracetylgruppe. Blättchen aus W., F. 134,5°. — Letztere Rk. scheint allgemein angewend-

bar zu sein. So wurde Form-*o*-toluidid (Darst. verbessert) in Chloracet-*o*-toluidid (F. 111 bis 112°) übergeführt. — *Phenylglycinanilid*. Aus 25 g Chloracetanilid, 36 g Anilin u. 25 g $ZnCl_2$ (170—180°, $\frac{1}{2}$ Stde.), mit W. auskochen, Prod. in A. lösen, mit Soda alkal. machen, Nd. mit A. auskochen. Nadeln aus W. oder Bzn., F. 112—113°. — *Hydrochlorid*, $C_6H_5 \cdot NH(HCl) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Krystalle aus verd. HCl, F. 216°. Gibt bei 110° allen HCl ab. — *Sulfat*, $C_{14}H_{14}ON_2$, $H_2SO_4 + H_2O$, Nadeln aus verd. H_2SO_4 , F. 194—195° unter Aufschäumen. — *p*-Sulfonsäure, $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O$. Mit konz. H_2SO_4 (Zimmertemp., 30 Stdn.). Nadeln aus W., Zers. bei 340°. *Na-Salz*, $C_{14}H_{13}O_4N_2Na + H_2O$, Nadeln aus W. — *Nitrosamin*, jedenfalls $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Mit KNO_2 in verd. HCl. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 145°. Gibt die NO-Rk. — *Dibromderiv.*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$. Mit Br in A., dann mit W. verdünnen, ausgeschiedenes Hydrobromid mit verd. KOH zerlegen. Nadeln aus verd. A., F. 132—133°. — Bei Bromierung in Eg. oder Chlf. entstehen Gemische vorst. Verb. mit ihrem Dihydrobromid, hauptsächlich letzteres, doch konnte es nicht rein isoliert werden. — *p*-Tolylglycinanilid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Analog aus Chloracetanilid, *p*-Toluidin u. $ZnCl_2$, Nadeln aus verd. A., F. 161—162°. (Bull. internat. de l'Acad. polonaise des Sciences et des Lettres 1926. 93—101. Lwów, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

M. Busch und Heinr. Pfeiffer, *Über den Reaktionsmechanismus der Formazylobildung*. Formazyilverbb. $R \cdot NH \cdot N : C(R') \cdot N : N \cdot R''$ entstehen bei der Einw. von Diazoniumsalzen auf Aldehydhydrazone, wenn diese nicht am N disubstituiert sind. Vff. schreiben dem Imidwasserstoffatom eine wesentliche Rolle bei der Formazylobildung zu u. nehmen ein Diazohydrason $R'' \cdot N : N \cdot N(R) \cdot N : CH \cdot R'$ als Zwischenprod. an. Gestützt wird diese Anschauung durch die B. von Formazyilverbb. bei der Einw. von Aldehyden auf Diazohydrazide der Formel $R' \cdot N : N \cdot N(R) \cdot NH_2$. — *Formazylobenzol*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$, F. 169—170° (aus A.), bildet sich bei der Einw. von Diazobenzolphenylhydrazid auf Benzaldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Äthylat. — *Formazyil-p-methoxybenzol*, $C_{20}H_{18}ON_4$, schwarzbraune Nadeln vom F. 154°, dargestellt I. aus Diazobenzolphenylhydrazid u. *p*-Anisaldehyd u. II. aus Anisalphenylhydrazon u. Phenyl diazoniumacetat. — Aus Diazobenzolhydrazid u. *m*-Nitrobenzaldehyd entsteht *Formazyil-m-nitrobenzol*, $C_{19}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N : N \cdot C_6H_5$, braunrote Nadelchen aus A. vom F. 185°. — Auch aus Salicylaldehyd u. *o*-Nitrobenzaldehyd entstehen mit Diazobenzolphenylhydrazid Formazylderivv. — Verss., das *Nitrobenzoldiazobenzalbenzylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, in die Formazyiform umzulagern, schlugen fehl. — *Benzoldiazobenzalbenzylhydrazon*, $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 108—109° Zers., hergestellt aus Diazobenzolbenzylhydrazid u. Benzaldehyd, verpufft in der Flamme. Die Umlagerung in die Formazyiform gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1162—65. Erlangen, Univ.) RAE.

Cliff S. Hamilton und F. Willard Johnson, *Die Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Oxyaryllarsinsäuren*. Die von HAMILTON u. SLY (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 435; C. 1925. I. 1704) festgestellte Rk. zwischen der Hydroxylgruppe in 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. Chlorkohlensäureestern wurde an *p*-Oxy, *m*-Oxy- u. 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure näher untersucht. In die schwach alkal. Lsg. der Oxyaryllarsinsäuren wurden Chlorkohlensäuremethyl-, -äthyl-, -propyl-, -isopropyl-, -butyl-, -isobutylester tropfenweise unter Schütteln zugefügt, worauf die Carbalkoxyaryllarsinsäuren schon bei Zimmertemp. (Butylverb. bei 65°) entstanden. Es sind im allgemeinen farblose oder schwach rahmfarbene Krystalle, l. in h. W., A. u. Chlf., aber unl. in Ä. u. Bzl. Mit der Länge der Kohlenstoffkette des Chlorcarbonats sank in der Regel der Zers.-Punkt. Die Isoverb. hatten höhere Zers.-Punkte als die n. Verb.

Versuche. *p*-Oxyphenylarsinsäure nach CHRISTIANSEN u. NORTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2188; C. 1924. I. 166) aber mit Xylol als Lösungsm. 3-Nitro-

4-oxyphenylarsinsäure nach BENDA u. BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3446 [1911]). Aus 72 g Na-p-oxyphenylarsinat 48 g. — Zur Darst. der *m*-Oxyphenylarsinsäure wurde Phenylarsinsäure nach PALMER u. ADAMS (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1361; C. **1923**. I. 50) mit 50% Ausbeute erhalten, mit 80—85% Ausbeute nach MICHAELIS u. LOESNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 265 [1894]) nitriert, mit 45—50% Ausbeute nach JOHNSON u. ADAMS (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1307; C. **1923**. III. 622) reduziert u. die *m*-Arsanilinsäure mit 50% Ausbeute nach JACOBS u. HEIDELBERGER (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1445; C. **1919**. I. 209) in *m*-Oxyphenylarsinsäure übergeführt. — Erhalten wurden folgende Verb.: *4*-Carbomethoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$, mit 74% Ausbeute. F. > 250°; *4*-Carbäthoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$, Ausbeute 67%, F. > 250°; *4*-Carbopropoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$, Ausbeute 75%, F. > 250°. *4*-Carboisopropoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{As}$, Ausbeute 76%, F. > 250°; *4*-Carbobotoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{As}$, Ausbeute 89%, F. > 250°; *4*-Carboisobutoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{As}$, Ausbeute 53%, F. > 250°; *3*-Nitro-*4*-carbomethoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_8\text{NAs}$, Ausbeute 65%, F. > 250°; *3*-Nitro-*4*-carbäthoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8\text{NAs}$, Ausbeute 68%, F. 154°. *3*-Nitro-*4*-carbopropoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{NAs}$, Ausbeute 75%, F. 133°. *3*-Nitro-*4*-carboisopropoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{NAs}$, Ausbeute 55%, F. 168°, *3*-Nitro-*4*-carbobotoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{NAs}$, Ausbeute 30%, F. 137°. *3*-Nitro-*4*-carboisobutoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{NAs}$, Ausbeute 50%, F. 141°. *3*-Carbomethoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{As}$, Ausbeute 67%, F. 143°. *3*-Carbäthoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6\text{As}$, Ausbeute 50%, F. 128°. *3*-Carbopropoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{As}$, Ausbeute 34%, F. 115,5°. *3*-Carboisopropoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{As}$, Ausbeute 40%, F. 154°. *3*-Carbobotoxyoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{As}$, Ausbeute 40%, F. 87°. *3*-Carboisobutoxyoxyphenylarsinsäure, Ausbeute 52%, F. 100°. Die höheren Glieder der *3*-Carbalkoxyoxyphenylarsinsäurereihe bildeten, speziell bei Überschuß von Chlorkohlensäureestern, leicht Öle. Die niederen Glieder hatten eine äußerst stark ausgeprägte Tendenz zur B. übersätt. Lsgg., die auf Reiben u. Impfen nicht reagierten u. erst spontan nach einigen Tagen krystallisierten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1405—08. Lincoln [Nebraska], Univ.)

HARMS.

George W. Raiziss und Barrett C. Fisher, *N*-Acylderivate der *3*-Amino-*4*-oxyphenylarsinsäure. Die *N*-Acylderivv. lassen sich durch mehrstdg. Erhitzen der freien Säure in wss. Suspension mit niederen Fettsäureanhydriden auf mittlere Temp. erhalten. Für das *Formyl*deriv. wird Ameisensäure als Medium genommen. Die B. der *Propionyl*- u. *Butyryl*deriv. wird durch Zusatz von Kupferdrehspänen erleichtert. Für die Darst. der *3*-Acetylamino-*4*-oxyphenylarsinsäure (Stovarsol) wird eine verbesserte Vorschrift gegeben, die größere Ausbeuten an reinerem Material liefert. Therapeut. sind die neuen Verb., mit Ausnahme des *Formyl*deriv., obwohl weniger giftig, doch nicht wertvoller als das Acetylderiv.

Versuche. *3*-Amino-*4*-oxyphenylarsinsäure läßt sich durch Umkrystallisieren aus W. in einer N-Atmosphäre unter Zusatz von Tierkohle in fast farblosen bis hellbraunen monoklinen Prismen erhalten. — *3*-Formylamino-*4*-oxyphenylarsinsäure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{NAs}$, lange farblose monokline Prismen aus W. Durch langes Kochen mit W. oder verd. wss. NaOH zers. L. in verd. Alkalien, wl. in sd. W., fast unl. in k. W., unl. in Säuren u. den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. Zers. sich langsam beim Erhitzen. F. > 275°. *Na*-Salz, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{NAsNa}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Eingießen der konz. wss. Lsg. in A. Farblose Prismen aus W. Beim Erhitzen langsame Zers., F. > 275°. — *3*-Acetylamino-*4*-oxyphenylarsinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NAs}$. Aus 10 g Aminosäure 9,7 g. Farblose kurze monokline Prismen aus W., unl. in verd. Säuren u. organ. Lösungsmm. F. 240—250° (Zers.). Die Na-, K-, Li-, NH_4 - u. Sr-Salze sind farblos u. sll. in W., Ba- u. Ca-Salz wl. in W. *Na*-Salz, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NAsNa}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, braust bei 113° auf, dann bei

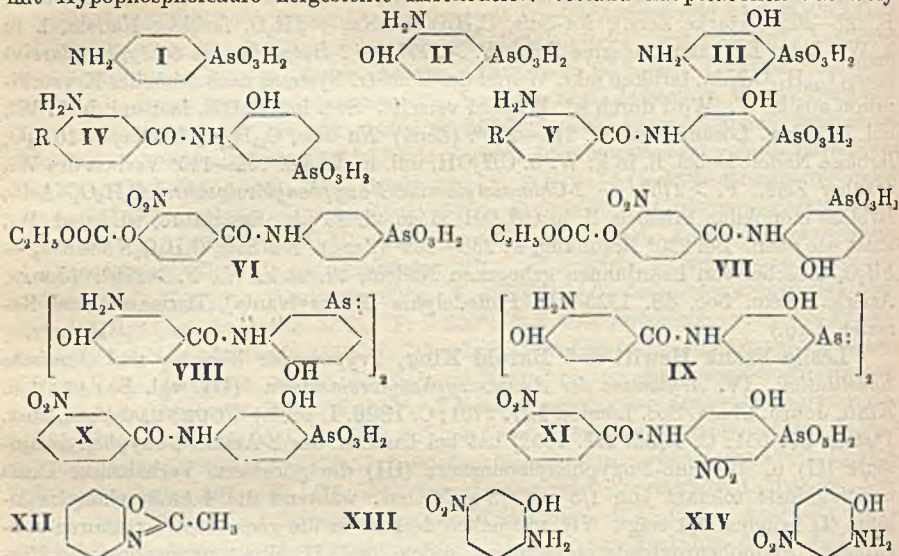
150° u. schm. anscheinend gegen 210° (Zers.). — *3-Propionylamino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_9H_{12}O_5NaAs + H_2O$, farblose diamantähnliche hexagonale Tafeln, l. in verd. Alkalien u. CH_3OH , wl. in sd. W., fast unl. in k. W., verd. Säuren u. organ. Lösungsm., F. 228—229° (starke Zers.), *Na-Salz*, $C_9H_9O_5NaAsNa_3 + 2H_2O$, farblose Nadeln, l. in k. W. Beim Erhitzen langsame Zers., F. > 275°. — *3-Butyrylamino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{14}O_5NaAs$, farblose mkr. Würfel des isometr. Systems nach schneller Krystallisation aus h. W. Wird durch sd. W. bald verseift. Swl. in CH_3OH , fast unl. in k. W., unl. in organ. Lösungsm., F. 218—219°. (Zers.) *Na-Salz*, $C_{10}H_{11}O_5NaAsNa_3 + 10H_2O$, farblose Nadelbüschel, ll. in k. W. u. CH_3OH , unl. in Ä. Bei 108—115° Verlust des W., darüber Zers., F. > 275°. — *3-Chloracetyl-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_9O_5NaAsCl$, farblose monokline Prismen, ll. in CH_3OH , zl. in sd. 30%ig. Essigsäure, wl. in sd. W., sonst wie oben. Bei 230° Bräunung, F. 238—239° (Zers.). *Na-Salz*, $C_8H_5O_5NaAsClNa_3 + 8H_2O$, Büschel von haardünnen gebogenen Nadeln, sl. in k. W., F. > 275°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1323—27. Philadelphia [Pennsylvania], Dermatological Research Lab.)

HARMS.

Leslie Frank Hewitt und Harold King, *Trypanocide Wirkung und chemische Konstitution*. IV. *Arylamide der Aminooxyphenylarsinsäuren*. (III. vgl. BALABAN u. KING, Journ. Chem. Soc. London 127. 2701; C. 1926. I. 1809.) FOURNEAU (Ann. Inst. Pasteur 37. 551; C. 1923. III. 1052) hat bei Unterss. der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure (II) u. 4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure (III) die günstigen Verhältnisse Dosis curativa/dosis tolerata von 1/5 u. 1/8 gefunden, während die 4-Aminophenylarsinsäure (I) lediglich 1/1 zeigt. Vff. versuchen deshalb in die genannten Oxysäuren substituierte Aminobenzoylreste einzuführen, welche (vgl. II. Mitt.) einen günstigen Einfluß auf I gezeigt haben. Als Versuchsobjekt wurde Trypanosoma equiperdum an Mäusen benutzt. Die Verb. IV u. V ($R = H, OCH_3$ u. OH) lassen sich durch Red. der entsprechenden Nitrosäuren mit $FeCl_2$ u. Alkali gewinnen, für $R = OH$ muß das Hydroxyl durch Carbäthoxyl geschützt werden. Obwohl sich die Carboäthoxygruppe in VI leicht verseifen läßt, tritt hierbei im Falle der 3'-Nitro-4'-carboäthoxybenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure (VII) in größerem Umfange Spaltung ein. Eine Erhöhung der trypanociden Wrkg. der Säuren IV u. V ist nicht zu beobachten. Durch Red. mit Hypophosphorsäure lassen sich die Arsenoderiv. VIII u. IX herstellen, wobei sich VIII in seiner Wirksamkeit nur wenig von der Muttersubstanz unterscheidet, IX dagegen eine permanente Heilwrkg. mit 1/4 der Dosis tolerata bewirkt. 3'-Nitrobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure (X) liefert nitriert 3',5-Dinitrobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure (XI) u. diese bei der Red. Diaminobenzoylaminooxyphenylarsinsäure. Durch alkal. Verseifung entsteht aus XI 5-Nitro-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure u. weiter durch Red. 4,5-Diamino-2-oxyphenylarsinsäure. Das für die Herst. von III benötigte 5-Nitro-2-aminophenol läßt sich wie folgt gewinnen. Da bei der Nitrierung von Triacetyl-2-aminophenol nur Spuren von 5-Nitro- u. 4-Nitro-2-acetylaminophenol entstehen, geht man vorteilhaft vom Äthenyl-2-aminophenol (XII) aus, welches bei der Nitrierung 5-Nitro- u. 4-Nitro-2-aminophenol (XIII) u. (XIV) im Verhältnis 4:1 liefert. Die 5-Nitroverb. läßt sich ferner auch durch saure Verseifung des 5-Nitro-carbonyl-2-aminophenols herstellen.

Versuche. Äthenyl-o-aminophenol (aus o-Aminophenol u. Essigsäureanhydrid) liefert bei der Nitrierung 5-Nitro-2-aminophenol (XIII), aus W. rotgelbe Nadeln vom F. 203—204° oder grüne Platten vom F. 170°, Wiedererstarren u. F. 203—204°; *N-Monoacetylderiv.*, $C_8H_9O_4N_2$, aus A. F. 271—272°; *ON-Diacetylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, aus A. F. 193—194° u. *Triacetylderiv.*, $C_{12}H_{12}O_6N_2$, aus A. F. 138—139°. Ferner 4-Nitro-2-aminophenol (XIV), *N-Monoacetylderiv.* F. 279—280°, *ON-Diacetylderiv.*, F. 187—188°. 4-Nitro-2-oxyphenylarsinsäure gibt bei der Red. mit $FeCl_2$ 4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure (III), *Hydrochlorid*, *Nitrat* u. *Sulfat*. Durch m-Nitrobenzoylierung 3'-Nitrobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{11}O_7N_2As$ (X), aus 90% $HCOOH$ Nadeln, *Na-Salz*.

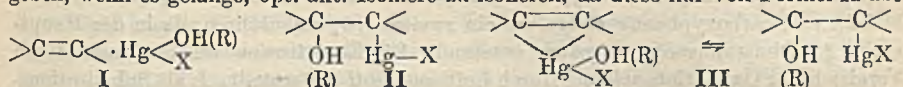
Wie beim 3-Aminoderiv. (s. u.) 3'-Aminobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{13}O_5N_2As$ (V; R = H), Na- u. NH_4 -Salze, Hydrochlorid, Nitrat u. Sulfat. Das hieraus mit Hypophosphorsäure hergestellte Arsenoderiv. bestand hauptsächlich aus Poly-



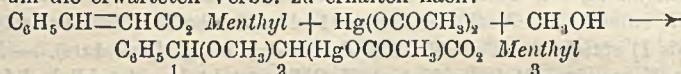
arseniden. X liefert bei weiterer Nitricrung 3',5-Dinitrobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{10}O_9N_3As$ (XI), Nadeln aus $HCOOH$. Bei der Verseifung mit n. $NaOH$ hieraus 5-Nitro-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_8H_7O_6N_2As$, aus W. gelbe Prismen. XI gibt mit $FeCl_2$ u. Alkali reduziert 3',5-Diaminobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{14}O_5N_3As$. Hydrochlorid, Sulfat u. Nitrat. Die Verb. ist gegen alkal. Verseifung sehr beständig. 5-Nitro-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure bildet mit Na-Hyposulfit reduziert 4,5-Diamino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_6H_6O_4N_2As$, aus W. feine Nadeln mit $1/2 \cdot H_2O$. Mit Nitrit ein Diazoimin. Wie unten ferner 3'-Nitroanisoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{14}H_{13}O_8N_2As$, aus 90% $HCOOH$ Nadeln, Na- u. NH_4 -Salze. Hieraus durch Red. mit $FeCl_2$ 3'-Aminoanisoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{14}H_{15}O_6N_2As$, seiden-glänzende Nadeln, Na-Salz, Hydrochlorid, Sulfat u. Nitrat. Die Red. mit Hypophosphorsäure liefert im wesentlichen Polyarsenide. 3-Nitro-4-carboäthoxybenzoylchlorid gibt mit 4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure in alkal. Lsg. 3'-Nitro-4'-carboäthoxybenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{16}H_{15}O_{10}N_2As$, aus 90% $HCOOH$ flockige Nadeln. Hieraus durch alkal. Verseifung 3'-Nitro-4'-oxybenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{11}O_8N_2As$, aus $HCOOH$ mkr. Nadeln. Mit $FeCl_2$ 3'-Amino-4'-oxybenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{13}O_6N_2As$, (V; R = OH), Hydrochlorid, Nitrat u. Sulfat, mit Nitrit ein Diazoxyd. Die obige Säure gibt bei der Red. mit Hypophosphorsäure 3'-Amino-4'-oxybenzoyl-4-amino-2-oxyarsenobenzol, $C_{26}H_{22}O_6N_4As_2$ (IX). (Die Verb. enthält Polyarsenide.) II liefert mit 3-Nitrobenzoylchlorid 3'-Nitrobenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{11}O_7N_2As$, NH_4 -Salz. Mit $FeCl_2$ 3'-Aminobenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{13}O_6N_2As$ (IV; R = H), aus HCl mit Na-Acetat gefällt mit $1 \cdot H_2O$, Hydrochlorid u. Sulfat. Durch Red. mit Hypophosphorsäure 3'-Aminobenzoyl-3-amino-4-oxyarsenobenzol, $C_{26}H_{22}O_4N_4As_2$, l. in w. 90% $HCOOH$. 3'-Nitroanisoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_{14}H_{13}O_8N_2As$, aus $HCOOH$ viereckige Blättchen, Na-Salz. Durch Red. 3'-Aminoanisoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_{14}H_{15}O_6N_2As$ (IV; R = OCH_3), Hydrochlorid, Sulfat u. Nitrat. Wie oben 3'-Aminoanisoyl-3-amino-4-oxyarsenobenzol, $C_{26}H_{22}O_6N_4As_2$. II gibt mit 3-Nitro-4-carboäthoxybenzoylchlorid in alkal. Lsg. 3'-Nitro-4'-carboäthoxybenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_{16}H_{15}O_{10}N_2As$

(VII), u. hieraus durch Hydrolyse 3'-Nitro-4'-oxybenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{11}O_8N_2As$. Mit $FeCl_2$ 3'-Amino-4'-oxybenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_{13}H_{13}O_6N_2As$ (IV; R = OH) mit Nitrit ein Diazooxyd, Hydrochlorid, Sulfat u. Nitrat, sowie eine Azoxyverb. Mit Hypophosphorsäure 3'-Amino-4'-oxybenzoyl-3-amino-4-oxyarsenobenzol, $C_{26}H_{22}O_6N_4As_2$ (VIII), mit salpetriger Säure ein Diazooxyd. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 817—31. Hampstead, Inst. f. med. Untprss.) TAU.

L. T. Sandborn und C. S. Marvel, *Die Struktur von Additionsverbindungen aus Mercurisalzen und Olefinen*. Eine Entscheidung zwischen den Formeln I (MANCHOT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 984; C. 1920. III. 131), II (ADAMS, ROMAN u. SPERRY, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1781; C. 1923. I. 79) u. III (SAND, LIEBIGS Ann. 329. 151 [1903]) für die Additionsprodd. von Mercurisalzen an C=C-Bindungen wäre gegeben, wenn es gelänge, opt.-akt. Isomere zu isolieren, da diese nur von Formel II ab.



geleitet werden könnten. SCHRAUTH, SCHOELLER u. STRUENSEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 695 [1910]. 44. 1048 [1911]) konnten β -Methoxy- α -acetoxymercurihydrocinnamat aus Methylcinnamat, Mercuriacetat u. CH_3OH wider Erwarten nur in einer Form erhalten. Es genügte jedoch der Ersatz des Methylcinnamats durch l-Methylcinnamat, um die erwarteten Verb. zu erhalten nach:



Von l-Menthyl- β -methoxy- α -acetoxymercurihydrocinnamat sind 4 opt.-akt. Isomere möglich, (d d l, l l l, d l l, l d l), von denen 2 isoliert werden konnten, nachdem die Acetverb. mit NaCl in verd. CH_3OH in die Chlorverb. $C_6H_5CH(OCH_3)CH(HgCl)CO_2$ Menthyl verwandelt war. Mit NaBr bezw. NaJ konnten die analogen Verb. erhalten werden. Das eine Isomere des l-Menthyl- β -methoxy- α -brommercurihydrocinnamats schm. bei 145—146° u. zeigte negative Drehung ($[\alpha]_D^{25} = -48,6^\circ$), das andere hatte F. 134—135° u. positive Drehung ($[\alpha]_D^{25} = +61,9^\circ$). Die Werte für die Jodmercuriverbb. sind: F. 126—128° u. $[\alpha]_D^{25} = +65,89^\circ$, bezw. F. 102—103° u. $[\alpha]_D^{25} = -22,5^\circ$. In jedem Falle war das l-Isomere in bedeutend größerer Menge vorhanden. Die wahrscheinlich im Rückstand noch vorhandenen anderen Isomeren konnten nicht krystallisiert erhalten werden. Die Chlormercuriverb. ließ sich in die l-Brommercuri- u. diese in l-Jodmercuriverb. verwandeln. Aus Materialmangel konnten die analogen Umwandlungen mit der d-Verb. nicht vorgenommen werden. Die Existenz dieser opt.-akt. Mercuriverb. läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß keine molekulare Additionsprodd., sondern regelrechte organ. Hg-Verbb. vorliegen.

Versuche. l-Methylcinnamat mit 87—91% Ausbeute nach COHEN u. WHITELEY (Journ. Chem. Soc. London 79. 1308 [1901]. HILDITCH, Journ. Chem. Soc. London 93. 1 [1908]). Kp.₂₈ 234—237°, $[\alpha]_D^{25} = -59,5^\circ$ (7,5%_{ig} Chlf.-Lsg.). — l-Menthyl- β -methoxy- α -acetoxymercurihydrocinnamat, $C_{22}H_{32}O_5Hg$, durch 14-tägiges Stehenlassen der Komponenten. Ausbeute 94%. Krystalle aus PAo. (Kp. 50—60°, F. 95—105°, $[\alpha]_D^{21} = -23,1^\circ$ (2,5%_{ig} Chlf.-Lsg.)). Der F. ließ sich nicht schärfer erhalten. — l-Menthyl- β -methoxy- α -brommercurihydrocinnamat, $C_{20}H_{26}O_3BrHg$, fiel nach Zusatz der methylalkoh. NaBr-Lsg. sofort aus. Aus 50 g Acetverb. 27 g. Nadelähnliche Krystalle. Ein nach Isolierung der d-Krystalle verbleibender klebriger bedeutender Rückstand hatte etwa 5% zu wenig Hg, wurde aber nicht näher untersucht. — l-Menthyl- β -methoxy- α -chlormercurihydrocinnamat, $C_{20}H_{26}O_3ClHg$. Nadelähnliche Krystalle aus CH_3OH , F. 150—152°. Ausbeute 51%. $[\alpha]_D^{25} = -45,08^\circ$. Ein anderes Isomeres ließ sich nicht erhalten. — l-Menthyl- β -methoxy- α -jodmercurihydrocinnamat, $C_{20}H_{26}O_3JHg$, ist leichter l. als die Cl- u. Br-Verb., da es erst in der Kältemischung ausfällt. Die d-Verb. wird

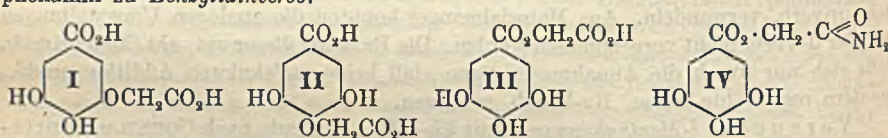
aus A., die 1-Verb. aus PAe. (Kp. 50—60°) krystallisiert erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1409—13. Urbana [Illinois], Univ.)

HARMS.

Walter G. Christiansen, *Einige Derivate der Gallussäure und des Pyrogallols*. Die HCl-Veresterung der Gallussäure gelingt sehr gut mit Methyl- u. n-Butylalkohol. Bei Veresterung mit Isopropylalkohol bleiben 40% der Säure unangriffen. — Mit Chloressigsäure in einer Lsg., die 3 Mol.-Äquivalente NaOH enthält, reagiert Gallussäure zu *Dioxy-carboxyphenoxyessigsäure*. Das Rk.-Prod. wird durch Kochen mit wss. NaOH nicht hydrolysiert u. gibt bei Veresterung mit CH₃OH u. HCl einen Dimethylester. Wenn es *Trioxybenzoylglykolsäure* wäre, wäre das Rk.-Prod. hydrolysierbar u. könnte nur einen Monomethylester bilden. Zur Entscheidung, ob eine der m-ständigen oder die p-ständige OH-Gruppe an der Rk. teilgenommen hat, wurde die Darst. von *2,6-Dioxy-4-carboxyphenoxyessigsäure* versucht. Es gelang jedoch nicht, in *2-Nitro-4-carboxyphenoxyessigsäure* ein zweites NO₂ einzuführen, da in der Hauptsache *2,4-Dinitrophenoxyessigsäure* entstand. Die Konstitution wurde darauf durch Vergleich der Oxydationsneigung durch Luftsauerstoff festgestellt. I, als Substitutionsprod. von Catechin mußte in wss. alk. Lsg. schneller als Resorcin, aber langsamer als Catechin oxydiert werden, II als Deriv. des Resorcins mußte prakt. farblos bleiben. Da die betreffende Verb. beim Schütteln ihrer wss.-alk. Lsg. mit Luft braun wurde, kommt ihr die Struktur I (*2,3-Dioxy-5-carboxyphenoxyessigsäure*) zu.

Bei Behandlung von Gallussäure mit Äthylchloroacetat bei Ggw. eines Mol.-Äquivalent NaOH entsteht eine Verb. der Konst. II oder III. Ihr Verb. bei der Luftoxydation (schneller als I) spricht für Formel III (*3,4,5-Trioxybenzoylglykolsäure*). — Mit Chloracetamid in Ggw. eines Mol.-Äquivalent NaOH entsteht hauptsächlich *3,4,5-Trioxybenzoylglykolamid* (IV), dessen Hydrolyse Gallussäure u. NH₃ gibt. In wss. alk. Lsg. oxydiert es sich schneller als die Alkylgallate. — Mit Benzoylchlorid (1 Mol.-Äquivalent), in Ggw. von 2NaOH, gibt Gallussäure eine Mischung von Mono- u. Dibenzoylderivv. Von letzterem entsteht mehr. Aus diesem Grunde wird Rk. der m-ständigen OH-Gruppen u. als Konstitution *3-Benzoyl-* u. *3,5-Dibenzoylgallussäure* angenommen.

Aus Pyrogallol u. Chloressigsäure bzw. Chloracetamid bei Ggw. von 2 bzw. 1 Mol.-Äquivalent NaOH entsteht, in letzterem Falle unter dauernder NH₃-Entw., *2,3-Dioxyphenoxyessigsäure*, da die wss.-alk. Lsg. sich schneller als die ähnlichen Lsgg. von Catechin u. langsamer als die des Pyrogallols oxydieren. *2,3,4-Trioxybenzaldehyd* reagiert schnell mit Sulfanilsäure, Anthranilsäure, 2-Methyl-5-anilinsulfonsäure u. Arphenamin zu *Benzylidinverb.*



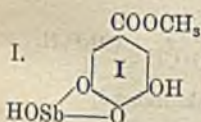
Versuche. *Isopropylgallat*, C₁₀H₁₂O₆, weiße M., F. 123—124,5°, l. in W., A., Ä., Amylacetat, Aceton, Eg., h. Chlf., unl. in Bzl. *n-Butylgallat*, C₁₁H₁₄O₆, Krystalle aus Chlf., F. 133—134°; unl. in Bzl., wl. in k. W. u. Chlf., sll. in Ä., A., Aceton u. Amylacetat. *2,3-Dioxy-5-carboxyphenoxyessigsäure*, C₉H₈O₇, mikrokrystallin. M. aus W., F. bei sehr langsamem Erhitzen 262°, bei schnellem Erhitzen B. einer teigigen M. bei 193—195°, die wieder fest wird u. bei 270° schm. Nach dem Trocknen bei 105° Sintern bei 246—250°, F. 266—268°. L. in A., Aceton, w. Eg. u. Methylacetat, wl. in Ä. u. k. W., unl. in Chlf., Bzl. u. PAe. Aus 25 g Gallussäure 11,9 g. — *Methyl-2,3-dioxy-5-carbomethoxyphenoxyacetat*, C₁₁H₁₂O₇, mikrokrystallin. M., F. 143—145°, l. in CH₃OH u. A., Ä., Eg., Aceton, wl. in k. W., unl. in Chlf., PAe. u. k. Bzl. — *3,4,5-Trioxybenzoylglykolsäure*, C₉H₈O₇, weiße M., F. 216°, l. in W., A., Aceton u. Methylacetat, wl. in Ä. u. Eg., unl. in Chlf. u. Bzl. — *3,4,5-Trioxybenzoylglykolamid*, C₉H₈O₆N·1,5H₂O, krystallin. M. aus W., F. 231—232°, l. in A., Aceton u. h. W., unl. in Ä., Chlf. u. k. W.

Aus 25 g Gallussäure 7,7 g. — 3,5-Dibenzoylgallussäure, $C_{21}H_{14}O_7$, derbe Nadeln aus A., F. 218—221°, l. in Ä. u. Aceton, wl. in A., unl. in W. u. Chlf. — 3-Benzoylgallussäure, $C_{14}H_{10}O_6$, weiße M. aus A. bei Wasserzusatz, F. 224—227° (Zers.). Sl. in A., unl. in W. — 2,3-Dioxyphenoxyessigsäure, $C_8H_6O_5$, dünne Nadeln, F. 147,5—149°, l. in A., Aceton, Eg. u. h. W., wl. in Ä. u. k. W., unl. in Chlf., Bzl. u. PAe. Aus 17 g Pyrogallol 6 g. Der F. der mit Chloracetamid erhaltenen Verb. ist 153—155,5°. — Methyl-2,3-dioxyphenoxyacetat, $C_9H_{10}O_6$, mkr. Tafeln aus A., F. 156—157,5°. Aus 2 g Säure 0,93 g, l. in CH_3OH , unl. in k. W. oder verd. wss. $NaHCO_3$, aus w. wss. Lsg. krystallisiert er in Nadeln. Der F. des mit 2,3-Dioxyphenoxyessigsäure vom F. 147,5—149° erhaltenen Esters ist 154,5—157°, Misch-F. 154,5—158,5°. — 2,3,4-Trioxybenzyliden-2'-methyl-5'-anilinsulfonsäure, $C_{14}H_{13}O_6NS$, mkr., durchscheinende gelbe Prismen, F. nicht unter 304°, l. in h. W. u. h. A., unl. in Eg., Ä., CS_2 , Bzl., CCl_4 , PAe., k. W. u. k. A. Die Lsg. in $NaHCO_3$ ist orange. — 2,3,4-Trioxybenzylidinsulfanilsäure, $C_{13}H_{11}O_6NS$, mkr. durchscheinende, gelbe Tafeln. F. >300°; l. in wss. $NaHCO_3$ mit Orangefarbe. — 2,3,4-Trioxybenzylidimanthranilsäure, $C_{14}H_{11}O_6N$, trübliches Pulver, bei 200° Dunkelfärbung, F. 252° (Zers.), l. in h. A., Eg. u. verd. HCl. Letztere Lsg. gibt mit überschüssigem HCl gelbe Nadeln, $NaHCO_3$ -Lsg. ist rot. — N,N'-Di-2,3,4-trioxybenzyliden-3,3'-diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol, $C_{26}H_{20}O_8N_2As_2$, ziegelrotes Pulver, unl. in W., A. u. Ä. Ll. zu einer leicht oxydablen Lsg. in wss. NaOH. Verd. HCl färbt gelb, ohne zu lösen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1358—65. Boston 17 [Massachusetts].) HA.

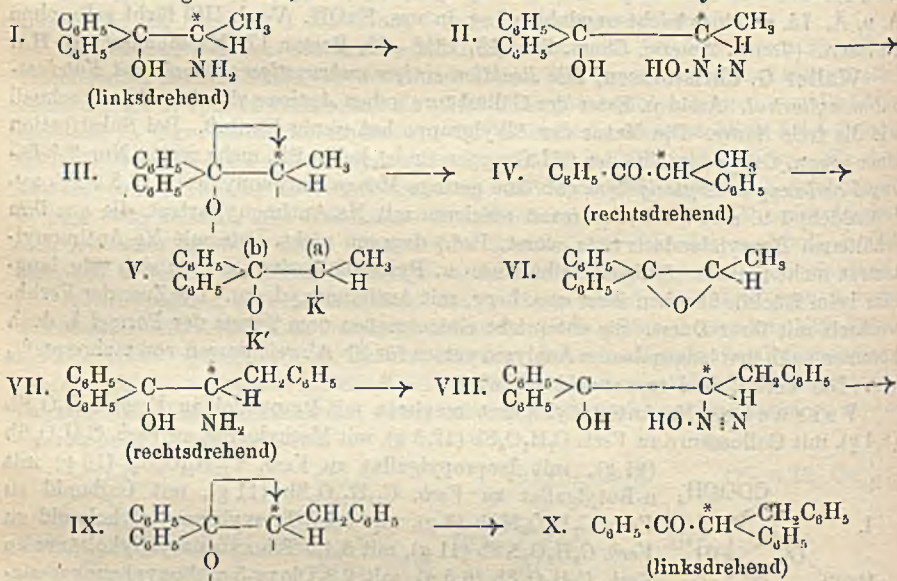
Walter G. Christiansen, Die Reaktion einiger mehrwertiger Phenole mit Natriumantimonyltartrat. Amid u. Ester der Gallussäure geben Antimonylderiv. ebenso schnell wie die freie Säure. Die Natur der Alkylgruppe hat wenig Einfluß. Bei Substitution einer organ. Gruppe in eine der OH-Gruppen findet keine Rk. mehr statt. Nur 2,3-Dioxy-5-carboxyphenoxyessigsäure gab eine geringe Menge Antimonylderiv. 2,3,4-Trioxybenzaldehyd u. sein Phenylhydrazon reagieren mit Na-Antimonyltartrat, die aus ihm erhaltenen Benzylidenderiv. (s. vorst. Ref.) dagegen nicht. Die mit Na-Antimonyltartrat nicht reaktionsfähigen Gallussäure- u. Pyrogallolderiv. setzten sich sehr langsam beim Rückflußkochen ihrer wss. Lsgg. mit Antimonoxyd um. Die Zus. der Verbb. wechselt mit ihrer Darst. Sie entspricht einigermaßen dem Typus der Formel I, doch kommen nach den beigegebenen Analysenwerten für Sb Abweichungen von mehreren % vor. Die Verbb. sind trypanocid wirksam.

Versuche. Na-Antimonyltartrat reagierte mit Pyrogallol zu Verb. $C_6H_6O_4Sb$ (8,4 g), mit Gallussäure zu Verb. $C_7H_6O_5Sb$ (12,3 g), mit Methylgallat zu Verb. $C_8H_7O_5Sb$ (81 g), mit Isopropylgallat zu Verb. $C_{10}H_{11}O_6Sb$ (10 g) mit n-Butylgallat zu Verb. $C_{11}H_{13}O_6Sb$ (11 g), mit Gallamid zu Verb. $C_8H_6O_5NSb$ (3 g), mit 3,4,5-Trioxybenzoylglykolamid zu Verb. $C_9H_6O_5NSb$ (11 g), mit 3,4,5-Trioxybenzoylglykolsäure zu Verb. $C_9H_7O_5Sb$ (6,5 g), mit 2,3-Dioxy-5-carboxyphenoxyessigsäure zu Verb. $C_9H_7O_5Sb$ (1,2 g), mit 2,3,4-Trioxybenzaldehyd zu Verb. $C_7H_6O_5Sb$ (7,5 g), mit 2,3,4-Trioxybenzaldehydphenylhydrazon zu Verb. $C_{13}H_{10}O_4N_2S$ (7,7 g). Die Ausbeuten in () beziehen sich auf 10 g Phenolderiv. Die Verbb. sind weiße Ndd. Diantimonylderiv. des Di-2,3,4-trioxybenzyliden-3,3'-diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols, $C_{26}H_{18}O_{10}N_2As_2Sb_2$, durch Zusatz einer w. Lsg. des Antimonylderiv. des 2,3,4-Trioxybenzaldehyds in verd. HCl zu einer w. wss. Lsg. von Arsphenamin. Tieforangefarbenes Pulver. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1365—69. Boston 17 [Massachusetts], Harvard Med. School.) HARMS.

Alex. Mc Kenzie, Robert Roger und George Ogilvie Wills, Eliminierung der Aminogruppe in tertiären Aminoalkoholen. III. Eine neue Methode zur Herstellung optisch aktiver Ketone. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2105; C. 1925. I. 72 u. Journ. Chem. Soc. London 127. 283; C. 1925. I. 1595.) Bei der Einw. von salpetriger Säure auf tertiäre Aminoalkohole entstehen, wie früher gezeigt wurde, Ketone, welche



jedoch bei Anwendung von akt. Ausgangsmaterial, trotz molekularer Umlagerung, ihre opt. Aktivität behalten. *d*-Alaninäthylesterhydrochlorid liefert mit Phenyl-MgBr *l*- β -Amino- α , α -diphenyl-*n*-propylalkohol (I), aus welchem mit salpetriger Säure das akt. *d*-Keton entsteht. Die als Semipinakolindesamidierung bezeichnete Rk. kann durch das Schema I—IV dargestellt werden. Nach Eliminierung des Stickstoffs aus II hält das C-Atom (a) V eine elektr. Ladung *K*; das am benachbarten C (b) haftende O-Atom hält ebenfalls eine Ladung *K'*. Wären diese Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen, so müßte sich Diphenylpropylenoxyd VI bilden. Da dieses nicht der Fall ist, glauben Vff., daß die Ladungen dasselbe Zeichen besitzen u. einander abstoßen. Während *d*-Alanin nach GRIGNARD einen Aminoalkohol von entgegengesetztem Drehungsvermögen liefert, entsteht aus *d*-Phenylalanin ein Aminoalkohol vom selben Drehungsverzeichen. Die Desamidierung kehrt jedoch das Vorzeichen um, indem *d*- β -Amino- α , α -diphenyl- β -benzyläthylalkohol (VII) *l*-Benzyl-desoxybenzoin (X) liefert. Ähnlich gibt *l*-Phenylalanin *d*-Benzyl-desoxybenzoin. Die akt. Ketone werden leicht durch Zugabe weniger Tropfen alkoh. KOH racemisiert. Vff. glauben, daß die katalyt. Wrkg. dem K-Äthylat zuzuschreiben ist, indem im ursprünglichen Keton dasjenige H-Atom, welches am asymm. C-Atom haftet, keine Neigung zur Wanderung besitzt, wohl aber beweglich wird, wenn eine Additionsverb. mit K-Äthylat entstanden ist.



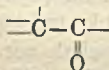
Versuche. *d*-Alaninäthylesterhydrochlorid gibt mit Phenyl-MgBr *l*- β -Amino- α , α -diphenyl-*n*-propylalkohol, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$ (I), aus verd. A., F. 101,5—102,5°, wl. in W., ll. in A., Chlf., Bzl. u. Aceton; in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{16,5} = -63,4^\circ$. Bei der allmählichen Zugabe des in 25% Eg. gel. Aminoalkohols zu einer auf 0° gehaltenen NaNO_2 -Lsg. entsteht *d*-Methyl-desoxybenzoin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (IV), aus verd. A., F. 34—35°, ll. in den üblichen organ. Lösungsm., in A. $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +210,8^\circ$. Die Auflösung des rac. Phenylalanins gelingt über *d*-Phenylalanin-*d*-camphersulfonat, in W. $[\alpha]_{\text{D}}^{18,5} = +18,3^\circ$, u. *l*-Phenylalanin-*l*-camphersulfonat, F. 109—110°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18,5} = -18,3^\circ$. Die Einw. von Phenyl-MgBr liefert wie oben *l*- β -Amino- α , α -diphenyl- β -benzyläthylalkohol u. weiter desamidiert *d*-Benzyl-desoxybenzoin, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$, aus A., F. 121—121,5°, ll. in Ä., Chlf. u. Aceton; in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +241^\circ$. Analog aus *d*-Phenylalanin *l*-Benzyl-desoxybenzoin (X), aus A., F. 121—121,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -219^\circ$. Für die Racemisierung in A. mit alkoh. KOH sind Tabellen angeführt. *d*-Benzyl-desoxybenzoin liefert mit Benzyl-MgCl *d*- α , β -Diphenyl-

α, β -*dibenzyläthylalkohol*, $C_{28}H_{26}O$, aus PAE., F. 167—168°; in Chf. $[\alpha]_D^{17} = +15.0$. Mit **Arthur Kelman Mills**. Rac. Alaninäthylesterhydrochlorid gibt mit Benzyl-MgCl rac. β -Amino- α, α -*dibenzyl-*n*-propylalkohol*, $C_{17}H_{21}ON$, aus A., F. 93,5—94,5°. Analog auch rac. β -Amino- α, α -*dibenzyl- β -phenyläthylalkohol*, F. 125—126° u. dieser gibt wie oben desamidiert *Benzyl- α, β -diphenyläthylketon*, F. 74—75°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 779—91. Dundee, St. Andrews Univ.)

TAUBE.

F. Arndt und **P. Nachtwey**, *Über die Addition von Halogen an Dibenzalacetone*. Bei 0° addiert Dibenzalacetone übersüßiges Chlor (vgl. HELLTHALER, LIEBIGS Ann. 406. 151; C. 1914. II. 1233) nur zum Dichlorid, während das Tetrachlorid bei Zimmertemp. erhalten wird. Das Dichlorid addiert in Lsg. langsam Br, das Dibromid Cl erst in der Wärme unter B. des gleichen Dichloriddibromids, also keine Stereoisomerien. — *Dibenzalacetondichlorid*, $C_{17}H_{14}OCl_2$. Darst. wie von HELLTHALER für das Tetrachlorid vorgeschrieben. Nadeln aus Eg. F. 128—129°. Lsg. in konz. H_2SO_4 sattgelb, später orange. — *Dibenzalacetontetrachlorid*, durch $\frac{1}{2}$ -std. Einleiten von Cl in Suspension von Dibenzalacetone in CCl_4 bei ca. 20°. Eigenschaften wie bei HELLTHALER. — *Dibenzalmonochloracetone*, $C_{17}H_{13}OCl$, aus dem Dichlorid mit K-Acetat in A. Hellgelbe Nadeln aus CH_3OH . F. 80—81°. — *Dibenzalacetondichloriddibromid*, $C_{17}H_{14}OCl_2Br_2$, aus dem Dichlorid in $CHCl_3$ mit Br oder dem Dibromid in sd. CCl_4 mit Cl. Nadeln aus Eg. F. 178—179°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1073—74.) ARNDT.

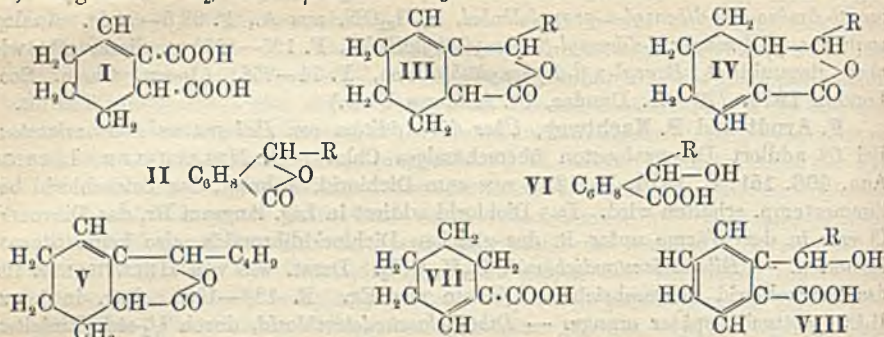
S. Berlingozzi und **F. P. Mazza**, *Über die Hydrophthalide*. I. *Einwirkung von Alkylmagnesiumjodid auf Δ_2 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid*. Nach der von BAUER für die Herst. der Dialkyl- u. Diarylphthalide (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 735; C. 1904. I. 1078) angegebenen Methode erhielten die Vff. aus *Alkylmagnesiumjodid* u. Δ_2 -*Tetrahydrophthalsäure*, I, sowie ihrem Anhydrid als Hauptk.-Prodd. Verb. der Formel II, für die hinsichtlich der Stellung der Doppelbindung entweder Formel III oder IV in Frage kam. In ihren Eigenschaften nähern sich die Verb. dem von CIAMICIAN u. SILBER (Gazz. chim. ital. 28. I. 438; C. 98. II. 581) hergestellten *Sedanolid* (V), unterscheiden sich von ihm nur durch die geringere Verseifungsgeschwindigkeit mit Alkali in der Wärme, wobei sie die entsprechenden, wenig stabilen Oxy Säuren VI bilden. Aus dem Verlauf der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. oder der Red. mit Na u. A. konnte kein sicherer Schluß auf eine der beiden Formeln III oder IV gezogen werden; alkal. Spaltung führte zur Δ_1 -*Tetrahydrobenzoesäure* (VII), als Nebenprodd. erschienen infolge Abspaltung der alkylsubstituierten Seitenkette durch KOH unter H_2 -Entw. eine Fettsäure mit einem C mehr, als es die Alkylgruppe des angewandten Grignardreagenzes enthält. Die B. der Δ_1 -*Tetrahydrobenzoesäure* weist auf eine Stellung der Doppelbindung entsprechend IV hin. Refraktometr. Bestst. der Brechung u. der Molekulardispersion zeigten eine merkliche, über Vers.-Fehler weit hinausgehende Erhöhung, wie sie bekanntlich nur bei Verb. mit konjugierter Doppelbindung auftritt. Da eine solche konjugierte Doppelbindung (s. nebenst.) nur in Formel IV vorliegt, muß im Verein mit dem oben angegebenen Grunde (B. der Δ_1 -*Tetrahydrobenzoesäure*) Formel IV für die Konstitution der untersuchten Verb. angenommen werden.



Doppelbindung (s. nebenst.) nur in Formel IV vorliegt, muß im Verein mit dem oben angegebenen Grunde (B. der Δ_1 -*Tetrahydrobenzoesäure*) Formel IV für die Konstitution der untersuchten Verb. angenommen werden.

Monomethyl- Δ_6 -tetrahydrophthalid, $C_9H_{12}O_2$ (II oder IV), aus Δ_2 -*Tetrahydrophthalsäureanhydrid* oder mit kleinerer Ausbeute aus der entsprechenden Säure mit CH_3MgJ nach GRIGNARD, schwach gelbliches Öl, mit Geruch nach Sellerie, Kp_{13} 145°, ll. in A., in Ä., unl. in W. u. Alkalicarbonaten, l. sich langsam in Alkalihydroxyden. — *Oxyäthyl- Δ_1 -tetrahydrobenzoesäure* (VI), (R = CH_3), aus vcrst. Verb. mit 25%ig. KOH, Öl, unl. in W., ll. in A., Ä., Chf., Bzl., wl. in PAE., gibt mit Mineralsäuren das stark nach Sellerie riechende *Lacton*. — *Ag-Salz* von VI, $C_9H_{13}O_2Ag$. — *Oxyäthylbenzoesäure* (VIII), durch Oxydation des *Methyl- Δ_6 -tetrahydrophthalids* mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. neben kleinen Mengen *Oxalsäure*, *Zuckersäure* u. *Glutarsäure*. — *Ag-Salz*,

$C_9H_9O_3Ag$. — Δ_1 -Tetrahydrobenzoesäure, aus IV mit KOH u. wenig W., neben wenig A., Essigsäure u. H_2 , Öl. — β -Bromhexahydrobenzoesäure aus vorst. Verb. mit HBr,



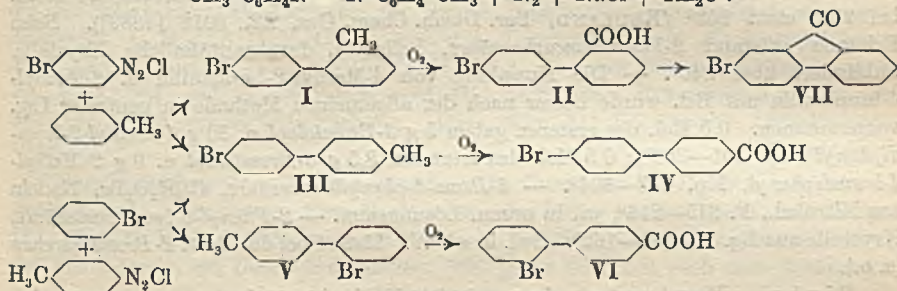
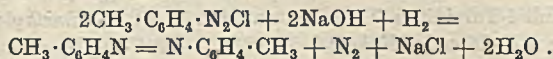
F. 108—109°. — *Oxyäthylhexahydrobenzoesäure*, aus IV mit A. u. Na, nach SELLERIE riechendes Öl, unl. in Alkalicarbonaten, ll. in der Wärme in Alkalihydroxyden; *Ag-Salz*, $C_9H_{15}O_3Ag$. — Bestst. der Brechungsindices n u. der Molekularrefraktionen M der Verb. IV bei 25°, D. 1,090; für $H_\alpha = \lambda$ 6562,1, $n_\alpha = 1,49972$, $M_\alpha = 40,95$ (ber. 40,31); für $Na_D = \lambda$ 5893, $n_D = 1,50471$, $M_D = 41,30$ (ber. 40,54), für $H_\beta = \lambda$ 4861,5, $n_\beta = 1,51354$, $M_\beta = 41,91$ (ber. 41,04), Molekulardispersion $M_\beta - M_\alpha = 0,96$ (ber. 0,73). — *Monäthyl- Δ_6 -tetrahydrophthalid*, $C_{10}H_{14}O_2$, entsprechend der Methylverb. nach GRIGNARD, — *Monopropyl- Δ_6 -tetrahydrophthalid*, $C_{11}H_{18}O_2$, Kp.₂₀ 220°, l. in A., Ä., unl. in W. — *Monopropyl- Δ_6 -tetrahydrophthalid*, $C_{11}H_{18}O_2$, Kp.₂₀ 185°. (Gazz. chim. ital. 56. 88—98. Neapel, Univ.) LEHMANN.

René Lucas, *Über das Drehvermögen des Camphers*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 378; C. 1926. I. 2579.) In Lsgg. von H_3PO_4 (1 g Campher in 50 ccm 87%ig. H_3PO_4) hat der Campher für den Teil des sichtbaren Spektrums von $\lambda = 6708$ bis 5460 Å Linksdrehung, während er für den Teil von $\lambda = 5460$ bis 4358 Å Rechtsdrehung aufweist. Es ist $[\alpha]$ für λ 6708 $-2,1^\circ$ für 5460 $-0,25^\circ$ u. für λ 4358 $+15,5^\circ$, Erwiderung auf die Einwände von LONGCHAMBON (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 796; C. 1926. I. 3321.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1022—24.) ENSZLIN.

Harry L. Fisher, Harold Gray und Eugene M. Mc Colm, *Di-(oxyphenyl)-kautschuk und sein Dimethyläther*. Im Gegensatz zu WEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 791 [1900]) schreiben die Vff. dem Rk.-Prod. zwischen Kautschukdibromid und Phenol nicht eine ätherartige, sondern die Phenolformel zu. Die Verb. ist ll. in k. wss. Alkali u. läßt sich leicht mit Dimethylsulfat u. Alkali methylieren. Diese Verb. ist unl. in Alkalien u. l. in Bzl. Die Stellung der C—C-Bindung Kautschuk-Phenyl ist unbestimmt, wahrscheinlich aber *p* zum Methoxyl. Als neue Namen schlagen die Vff. für $(C_6H_5Br)_x$ Kautschukdibromid, für $[C_6H_5(C_6H_4OH)_2]_x$ Di-(oxyphenyl)-kautschuk (rubber dihydroxyphenyl) u. für $[C_6H_5(C_6H_4OCH_3)_2]_x$ Di-(methoxyphenyl)-kautschuk vor. Die Ausbeute war bei Verwendung von $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ 65—77%, mit $FeCl_3$ als Kondensationsmittel aber fast 100%. Die Rk. scheint der von FRIEDEL-CRAFTS zu ähneln. — *Di-(oxyphenyl)-kautschuk*, $C_{17}H_{18}O_2$, l. in Aceton, F. unscharf, sintert bei 190°, um 195° langsames Schmelzen bis 200—205°. *Di-(methoxyphenyl)-kautschuk*, $C_{19}H_{22}O_2$, F. 151 bis 156° (Zers.), mit 85—95% Ausbeute (s. o.). Gelbbraunes, amorphes Pulver, l. mit dunkelbrauner Farbe in Aceton, Äthylacetat, Bzl., Chlf., CS_2 u. Terpentinöl, wl. in Ä. u. Eg., unl. in CH_3OH , A., Lg. Gibt in Bzl. keine Gefrierpunktserniedrigung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1309—12. Akron [Ohio], B. F. Goodrich Company.) HARMS.

M. Gomberg und J. C. Pernert, *Methylidiphenyle*. Abweichend von GOMBERG u. BACHMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2339; C. 1924. IV. 2847) wurde es für vorteilhaft gefunden, statt in neutraler in deutlich alkal. Lsg. zu arbeiten. Ver-

mutlich reagiert nicht die dem Diazoniumsalz entsprechende Base, sondern die syn-Diazosäure; ob als solche oder als Anhydrid $(RN_2)_2O$ bleibt unentschieden. Die Stabilität der syn- u. anti-Diazotate wird durch überschüssiges Alkali gefördert. Jedoch sind Amine mit negativen Substituenten in der Regel nicht besonders reaktionsfähig, z. T. da sie sich schnell in die weniger reaktiven anti-Diazotate umlagern, z. T. weil ihre syn-Diazotate weniger schnell hydrolysiert werden. Als Nebenrk. tritt manchmal Red. ein. Bei der Kupplung von 2-Methyl-4-bromanilin mit Bzl. wurden 10% des Amins zu 3-Bromtoluol reduziert; beim 4-Methyl-2-bromanilin 6%. Wahrscheinlich geht eine Zers. eines Teils der beiden Rk.-Komponenten vorher. — Bei Rk. zwischen 4-Toluidin und Bzl. oder Toluol entstand in jedem Falle 4,4'-Dimethylazobenzol. Daß die symm. Verb. in beiden Fällen erhalten wird, deutet darauf hin, daß die Rk. als eine teilweise Red. u. gleichzeitige Kupplung zweier Mol. 4-Diazotoluol zu betrachten ist:



Versuche. 4-Methyldiphenyl durch Kupplung von p-Toluidin mit Bzl. Ausbeute 22% der Theorie. Perlmutterglänzende Schuppen aus CH_3OH . Der von KLEGL u. HUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1655; C. 1920. III. 833) angegebene F. 49—50° konnte trotz häufigster Krystallisationen nicht erreicht werden. Er wurde zu 47,7° bestimmt. Als Nebenprod. trat eine bei 249—250° schm. Verb., wahrscheinlich 1,4-Di-(4-tolyl)-benzol auf. (Aus 321 g 4-Toluidin 1,5 g, daneben 1,2 g 4-Azotoluol.) — 2-Methyldiphenyl, $C_{13}H_{12}$, mit 8% Ausbeute aus 2-Toluidin u. Bzl., neben Indazol. Kupplung von Anilin u. Toluol führte zu 16% eines Gemisches von 2-Methyl- u. 4-Methyldiphenyl. Die Fraktion 255—58° (8 g) war fast reines 2-Methyldiphenyl, die Fraktion 265—70° ein untrennbares Gemisch obiger Diphenylderivv. Eine höher sd. Fraktion bestand zweifellos grobenteils aus isomeren Methyldiphenylbenzolen.

Bromierung von 4-Methyldiphenyl: CARNELLEY u. THOMSON (Journ. Chem. Soc. London 47. 588 [1885]. 51. 57 [1887]) schrieben dem Hauptprod. bei der Bromierung von (unreinem) 4-Methyldiphenyl die Konstitution eines 2- oder 3-Brom-4-methyldiphenyls zu. Die Vff. beweisen, daß Br u. CH_3 nicht in einem Benzolring sind, indem sie die gleiche Verb. durch Kupplung von 4-Bromanilin mit Toluol u. 4-Toluidin mit Brombenzol erhalten.

Die so erhaltene Br-Verb. ist ident. mit der einen durch direkte Bromierung von 4-Methyldiphenyl in CCl_4 erhaltenen. Ausbeute an 4-Brom-4'-methyldiphenyl (III) 67%. F. 133°, Kp. 314—315°, zl. in Bzl., fast unl. in k. A. u. CCl_4 . — 4-Brom-4'-diphenylcarbonsäure, $C_{13}H_9O_2Br$ (IV), daraus mit CrO_3 in Eg. Mkr. Nadeln aus sd. Nitrobenz. F. 304°. Wl. in organ. Lösungsm., k. Alkalien, wss. NH_3 , löslicher in h. Alkalien. Wurde von CARNELLEY u. THOMSON für die sehr ähnliche Bromterephthalsäure gehalten. Gibt bei weiterer Oxydation p-Brombenzoesäure. — 4-Brom-2'-methyldiphenyl (I). Kp. 303—305°, wurde zu 4-Brom-2'-diphenylcarbonsäure (II) mit alk. $KMnO_4$ oxydiert. Das hieraus erhaltene 2-Bromfluorenon (VII) hatte F. 149°. Lange gelbe Nadeln aus A. (SCHMIDT u. BAUER, Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 38. 3751 [1905]: 134°). — 21 g 4-Toluidin gaben insgesamt 22% = 11 g Brommethyldiphenylmischung. Daraus 1 g 4-Brom-4'-methyldiphenyl, 3 g 2-Brom-4'-methyldiphenyl (V), das mit CrO₃ in Eg. zu 2-Brom-4'-diphenylcarbonsäure (VI) oxydiert wurde. Nadeln aus Eg. F. 242°. Sublimiert leicht, l. in k. verd. NH₄OH, löslicher in organ. Lösungsm. als das 4,4'-Isomere. — 4-Chlor-4'-methyldiphenyl, F. 122°, u. 2-Chlor-4'-methyldiphenyl, Kp. 288—290°, analog aus 4-Toluidin u. Chlorbenzol. — Die von KLEGL u. HUBER (l. c.) für das Nitroprod. des 4-Methyldiphenyls angenommene Konstitution (s. a. HIRSCH, D. R. P. 58 001 [1891]) konnte dadurch experimentell bewiesen werden, daß die Nitroverb. reduziert, diazotiert u. nach SANDMEYER bromiert wurde. Es entstand 4-Brom-4'-methyldiphenyl. Das zugrundeliegende 4-Nitro-4'-methyldiphenyl konnte auch durch Kupplung von 4-Toluidin mit Nitroblz. erhalten werden. — 3-Methyldiphenyl mit 28% Ausbeute aus 3-Toluidin u. Bzl. Aus 1 Mol. 4-Toluidin u. Toluol entstanden 10 g 2,4'-Dimethyldiphenyl (Kp. 273 bis 276°) u. 2 g 4,4'-Dimethyldiphenyl, F. 121°. — 2,4'-Diphenyldicarbonsäure schm. bei 265° statt 252° (REULAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 3018 [1889]). Beim Erhitzen entstand 2-Fluorenoncarbonsäure, hellgelbe, farnkrautähnliche Krystalle. Sublimiert über 340°. — Die Kupplung von 4-Methyl-2-bromanilin u. 2-Methyl-4-bromanilin mit Bzl. wurde besser nach der allgemeinen Methode in neutraler Lsg. vorgenommen. 0,5 Mol. des ersteren gaben 5 g 3-Bromtoluol u. 30 g 4-Methyl-2-bromdiphenyl (Kp. 301—303°); 0,5 Mol. des letzteren 8,5 g 3-Bromtoluol u. 9 g 2-Methyl-4-bromdiphenyl, Kp. 303—304°. — 3-Brom-4-phenylbenzoesäure, C₁₃H₉O₂Br, Nadeln aus Nitroblz., F. 215—216°, wl. in organ. Lösungsm. — 2-Phenyl-5-brombenzoesäure, Krystalle aus Eg. F. 161—162°. Swl. in sd. W. Liefert bei der Dest. 2-Bromfluorenon (s. o.).

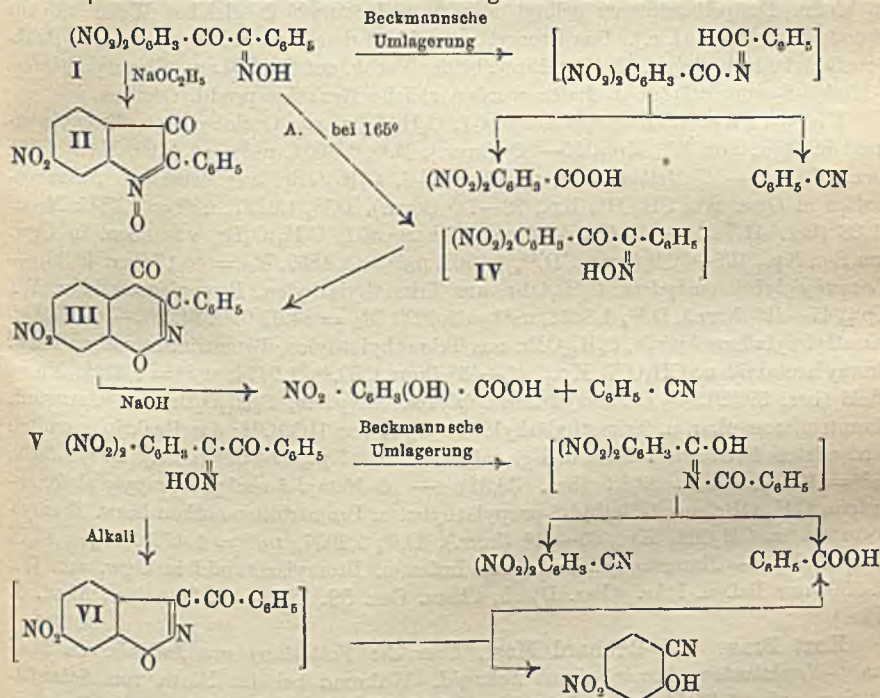
Einige Derivate des 4-(4-Tolyl)-triphenylmethyls: 4-(4-Tolyl)-triphenylmethyl u. Phenyl- α -naphthyl-4-(4-tolylphenyl)-methyl zeigten das typ. Verh. dieser Körperklasse. Sie waren relativ beständig, ihre Lsgg. konnten tagelang, im intensiven Sonnenlicht stundenlang, unverändert aufbewahrt werden. Krystallisiert konnten sie nicht erhalten werden, so daß der Grad ihrer Monomolekularität nicht bestimmt werden konnte.

Versuche: 4-(4-Tolyl)-benzophenon, (H₃C·C₆H₄·C₆H₄)CO(C₆H₅) = C₂₀H₁₆O, nach FRIEDEL-CRAFTS in CS₂. Schuppen aus Bzl. F. 129—130°, Ausbeute 68%. L. in h. A. oder Bzl., fast unl. in k. A. Mit Na-Amalgam u. A. entsteht 4-(4-Tolyl)-benzhydrol, C₂₀H₁₈O, lange seidige Nadeln, F. 96,5—97°. — 4-(4-Tolyl)-triphenylcarbinol, (H₃C·C₆H₄·C₆H₄)(C₆H₅)₂COH = C₂₆H₂₂O, aus dem Keton u. C₆H₅MgBr, aus 12 g ca. 15 g fast reines Carbinol (95%). Krystalle aus Bzl. F. 95—96°. Zl. in Bzl., prakt. unl. in k. PAe. Mit konz. H₂SO₄ intensiv rotviolette Färbung, deutlich verschieden von der mit 4-Phenyltriphenylcarbinol erhaltenen. Eine ident. Verb. wurde aus Benzophenon u. der Grignardverb. aus 4-Brom-4'-methyldiphenyl erhalten. Die Grignardverb. entsteht nur sehr schwierig. — 4-(4-Tolyl)-triphenylmethylchlorid, C₂₆H₂₁Cl (Orig. C₂₂), Prismen, F. 122°. Ausbeute 96%. — 4-(4-Tolyl)-triphenylmethan, C₂₆H₂₂, durch Red. des Chlorids mit Zn in Eg. (quantitativ). F. 131°. — 4-(4-Tolyl)-triphenylmethylmethyläther, C₂₇H₂₄O, F. 110°. — 4-(4-Tolyl)-triphenylmethyläthyläther, C₂₈H₂₆O, F. 130—131°. — 4-(4-Tolyl)-triphenylmethyl aus dem Chlorid in Bzl. mit molekularem Ag als orangefarbene Lsg., die sich an der Luft schnell entfärbte. Peroxyd, [(H₃C·C₆H₄·C₆H₄)(C₆H₅)₂C]O₂ = C₅₂H₄₂O₂, Krystalle, F. 169—170° (Zers.). Ausbeute 73%. Die Dissoziationsmessung des Hexaryläthans nach der indirekten Methode führte nicht zum Ziel. — Phenyl- α -naphthyl-4-(4-tolylphenyl)-carbinol, (C₆H₅)(C₁₀H₇)(H₃C·C₆H₄·C₆H₄)·C(OH), Krystalle enthalten Krystallbz., F. 130—135 (Verlust des Bzl.). Aus CCl₄ nach Trocknung kleine Schuppen, F. 186°. — Phenyl- α -naphthyl-4-(4-tolylphenyl)-methylchlorid, C₃₀H₂₃Cl. Krystalle aus CCl₄, F. 192°, aus Bzl. mit 1 Krystallbz. — Phenyl- α -naphthyl-4-(4-tolylphenyl)-methan, C₃₀H₂₄. F. 171°. Phenyl- α -naphthyl-

4-(4-tolylphenyl)-methyl. Die Bzl.-Lsg. ist in dicken Schichten rotbraun, in dünnen grüngelb. Peroxyd, $C_{20}H_{16}O_2$, F. 128—129° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1372—84. Ann Arbor [Michigan], Univ.) HARMS.

G. Rossi und B. Cecchetti, Farbstoffderivate des Thiocarbodibenzidins. II. (I. Mitt. Gazz. chim. ital. 55. I. 97; C. 1925. I. 2441.) Thiocarbodibenzidin bildet beim Diazotieren in salzsaurer Lsg. Tetraazothiocabodibenzidinchlorid, $S=C(NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 - N=N-Cl)_2$, welches beim Behandeln mit C_6H_5ONa in alkal. Lsg. einen Disazofarbstoff $S=C(NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 - N=N-C_6H_4-OH)_2$ liefert, der als substantiver Farbstoff Wolle, Seide u. Baumwolle direkt gelb färbt, u. mit Na-Naphtholat einen anderen Disazofarbstoff $S=C(NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 - N=N-C_{10}H_6-OH(\beta))$. Diphenylazothiocabodibenzidin, $C_{37}H_{28}O_2N_6S$, aus diazot. Thiocarbodibenzidin mit C_6H_5ONa in alkal. Lsg., unl. in verd. HCl, wl. in konz. HCl, gibt mit konz. H_2SO_4 intensive Violettfärbung, unl. in W., l. in A., Ä. u. Alkalihydroxyden mit orangegelber Farbe; die ws. verd. Lsg. des Na-Salzes kann als Indicator für Säuren dienen. — Di- β -naphtholazothiocabodibenzidin, $C_{45}H_{32}O_2S \cdot 2C_6H_4(CH_3)_2$, aus der Tetraazoverb. mit Na- β -naphtholat in alkal. Lsg., aus sd. Xylol mit 2 Moll. $C_6H_4(CH_3)_2$, F. gegen 300° unter Zers., unl. in W., A., Ä., Bzl., unl. in Alkalien u. verd. HCl, färbt konz. HCl schwach violett, gibt mit konz. H_2SO_4 azurviolette Färbung. (Gazz. chim. ital. 55. 872—75. 1925. Bologna, Univ.) LEHMANN.

Gerald Bishop und Oscar L. Brady, Die Oxime des 2,4-Dinitrobenzils und die Beckmannsche Umlagerung. Eine Nachprüfung der früher (Journ. Chem. Soc. London 121. 2364; C. 1923. I. 523) beschriebenen α - u. β -Oxime des 2,4-Dinitrobenzils ergab, daß das β -Deriv. ein Gemisch darstellte. Vff. geben nunmehr nach dem Schema von



MEISENHEIMER dem α -Oxim die Konfiguration I, die Beckmannsche Umlagerung führt zu Benzonnitril u. 2,4-Dinitrobenzoesäure. Durch Kochen mit der berechneten Menge Na-Äthylat entsteht unter HNO_2 -Verlust eine scharlachrote Verb., welche Vff.

als *6-Nitro-3-keto-2-phenyl- ψ -indol-1-oxyl* (II) ansprechen. Erhitzen des α -Oxims in A. auf 165° liefert unter HNO_2 -Verlust *7-Nitro-4-keto-3-phenyl-1,2-benzoxazin* (III). Das intermediäre Prod. IV trägt die Hydroxyl- u. Nitrogruppen vicinal u. spaltet deshalb leicht HNO_2 ab. III liefert bei der Hydrolyse Benzonitril u. 4-Nitrosalicylsäure. Da III denselben F. wie 4-Nitrosalicylonitril (169°) zeigt u. beide bei der Versoifung ebenfalls die Nitrosäure liefern, ist es in der früheren Arbeit (l. c.) mit diesem verwechselt worden. Die Einw. eines Überschusses an freiem Hydroxylamin auf 2,4-Dinitrobenzil gibt ein Gemisch von III, dem α - u. β -Oxim, aus welchem sich das reine β -Oxim, V, isolieren läßt. Die Beckmannsche Umlagerung liefert Benzoesäure u. 2,4-Dinitrobenzonitril. Beim Erwärmen mit Alkali entsteht Benzoesäure u. 4-Nitrosalicylonitril, wobei das unbeständige Isooxazol VI als Zwischenprod. auftritt.

Versuche. Das α -Monoxim des 2,4-Dinitrobenzils liefert 5 Stdn. in absol. A. auf 165° erhitzt *7-Nitro-4-keto-3-phenyl-1,2-benzoxazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (III), aus A., F. 169°. Kochen des Oxims mit der berechneten Menge NaOC_2H_5 gibt *6-Nitro-3-keto-2-phenyl- ψ -indol-1-oxyl*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (II), aus A. rote Krystalle vom F. 198°. 2,4-Dinitrobenzil liefert mit 3 Äquivalenten Hydroxylamin in alkoh. Lsg. behandelt, nach dem Entfernen des zunächst ausfallenden III u. geringer Mengen des α -Deriv., β -2,4-Dinitrobenzilmonoxim, aus verd. A., F. 168°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 810—13. London, RALPH FORSTER Lab.) TAUBE.

Erich Schmidt, Walter v. Knilling und Alfons Ascherl, Zur Kenntnis des Bromtrinitromethans (IV.) und Bromylacetamids (I). (III. vgl. SCHMIDT u. BARTHOLOMÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2039; C. 1925. I. 372.) Die Anlagerung der unterbromigen Säure u. ihrer Ester wie auch des gemischten Säureanhydrids $\text{Br}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ an olefin. Doppelbindungen gelingt mit *Bromylacetamid* in gleicher Weise wie mit *Bromtrinitromethan* (l. c.). Das Bromylacetamid ist dem Bromtrinitromethan an Reaktionsfähigkeit überlegen. Bei der Einw. beider Verbb. auf *Cyclohexen*, *Trimethyläthylen*, *1-Methyl-2-propyläthylen* u. *Inden* wurden gleiche Reaktionsprodd. erhalten.

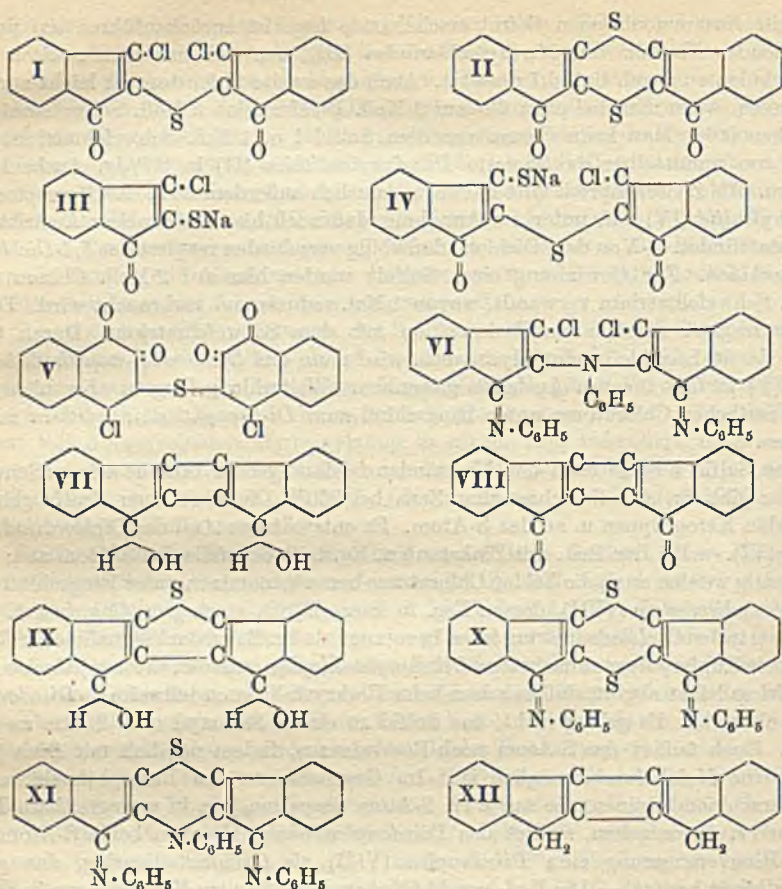
Versuche. *2-Bromcyclohexanol-1*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OBr}$, aus Cyclohexen u. Bromylacetamid in Ggw. von W , Kp_{10} 85—86° (korr.), D_4^{20} 1,4604, n_D^{20} = 1,5169, M_D = 37,08 (ber. 37,00). — *O-Methyl-2-bromcyclohexanol-1*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OBr}$, aus denselben Ausgangsstoffen in Ggw. von CH_3OH , Kp_8 72—74° (korr.), D_4^{20} 1,3257, n_D^{20} = 1,4871, M_D = 41,88 (ber. 41,73). — *O-Acetyl-2-bromcyclohexanol-1*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$, wie oben, in Ggw. von Eg., Kp_9 103—105° (korr.), D_4^{20} 1,3762, n_D^{20} = 1,4867, M_D = 46,17 (ber. 46,36). — *Trimethylglykolbromhydrin*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OBr}$, aus Trimethyläthylen, Bromylacetamid u. W , Kp_{10} 47—49° (korr.), D_4^{20} 1,3421, n_D^{20} = 1,4693, M_D = 34,67 (ber. 34,58). — *O-Methyltrimethylglykolbromhydrin*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OBr}$, aus Trimethyläthylen, Bromtrinitromethan bzw. Bromylacetamid u. CH_3OH , Kp_{10} 41—43° (korr.), D_4^{20} 1,2474, n_D^{20} = 1,4549, M_D = 39,36 (ber. 39,32). — *O-Formyltrimethylglykolbromhydrin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$, aus Harnstoff, Bromtrinitromethan u. Trimethyläthylen in Ggw. von HCOOH ; das Reaktionsgemisch wird mittels Ferrocyankalium u. Eg. aufgearbeitet. Kp_9 57—59° (korr.), D_4^{20} 1,3609, n_D^{20} = 1,4612, M_D = 39,33 (ber. 39,33). — *O-Methyl-1-methyl-2-propylglykolbromhydrin*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OBr}$, aus 1-Methyl-2-propyläthylen u. Bromtrinitromethan bzw. Bromylacetamid in CH_3OH , Kp_9 60—61° (korr.), D_4^{20} 1,2057, n_D^{20} = 1,4530, M_D = 43,72 (ber. 43,93). — *Bromoxyhydrinden*, aus Inden u. Bromylacetamid in Ggw. von W , F. 130° aus Bzl. u. PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1279—82. München, Akad. d. Wiss.) SIEBERT.

Kurt Brass und Gebhard Mosl, Über die Verkettung von Indonkernen (und von β -Naphthochinonkernen) durch Schwefel. Während bei der Einw. von *Schwefelnatrium* auf 2,3-Dichlor- α -naphthochinon beide Halogenatome gleichzeitig eliminiert werden, verhält sich *Dichlorindon* ganz anders. Bei der Einw. von 1 Mol. Schwefelnatrium auf 2 Moll. Dichlorindon bei Wasserbadtemp. wird nur ein Chloratom angegriffen u. in fast theoret. Ausbeute entsteht das orange *Dichlordiindonylsulfid* (I).

Die beim Zusammenbringen tiefrot erscheinende Lsg. ist zurückzuführen auf primär entstehendes Na-Salz von *Mercaptochlorindon* (III), das sich mit dem zweiten Mol. Dichlorindon zum unl. Sulfid I umsetzt. Auch das zweite Chloratom ist leicht zur Rk. zu bringen, wenn man bei etwa 60° auf 2 Moll. Dichlorindon 2 Moll. Schwefelnatrium einwirken läßt. Man kann ebenso von dem Sulfid I u. 1 Mol. Schwefelnatrium ausgehen, um unmittelbar das violette *Diindonylendithiin* (II) in 90%ig. Ausbeute zu erhalten. Als Zwischenprod. tritt hierbei vermutlich außerdem noch das *Mercaptochlor-diindonylsulfid* (IV) auf, unter der Annahme, daß auch hier stufenweiser Austritt von Chlor stattfindet. — Von dem Dichlorindon völlig verschieden reagiert das *3,4-Dichlor- β -naphthochinon*. Zur Gewinnung eines Sulfids werden hier auf 2 Moll. Chinon auch 2 Moll. Schwefelnatrium verwandt, wovon 1 Mol. reduzierend verbraucht wird. Dieses Chinon reagiert nämlich als Hydrochinon mit dem Schwefelnatrium. Durch Oxydation der in Lsg. bleibenden Hydroverb. wird dann das *Dichlor-di- β -naphthochinonylsulfid* (V) in fast theoret. Ausbeute gewonnen. Weiterhin gelang es aber nicht, die beiden restlichen Chloratome unter Ringschluß zum *Di- β -naphthochinondithiin* zu eliminieren.

Das Sulfid I ist je nach den Umständen beständig oder tauscht seinen Schwefel aus oder gibt ihn ab. Es schm. ohne Zers. bei 200°. Die Einw. von *Anilin* geht an die beiden Ketogruppen u. an das S-Atom. Es entsteht das *Anil des Dichlor-diindonylanilins* (VI). — Bei der Red. mit Zinkstaub u. Eg. tritt ebenfalls das S-Atom aus; aber gleichzeitig werden auch die beiden Chloratome herausgenommen unter Ringschluß zum α,α' -*Dioxydiindonylen* (VII), dessen Lsg. in konz. H_2SO_4 stark grün fluoresciert. Der Übergang in den *Cyclobutadienring* ist so bevorzugt, daß z. B. bei der Wegnahme der Chloratome mit Kupferpulver zunächst das *Diindonylenthiophen* entsteht, welches jedoch seinen Schwefel so leicht abgibt, daß es schon beim Umkrystallisieren teilweise in *Diindonylen* (VIII) übergeht. Es gelang nicht, das Sulfid zu einem Sulfoxyd oder Sulfon zu oxydieren. Doch äußert das S-Atom noch Restvalenzen, indem nämlich mit *Zinn* (IV)-*chlorid* eine Molekülverb. möglich ist. Im Gegensatz zu den *Bisnaphthochinon-* u. *Bisanthrachinondithiinen*, die nur ein S-Atom abspalten, um in unangreifbare Thiophenderivv. überzugehen, spaltet das *Diindonylendithiin* (II) auch beide S-Atome ab unter Ringverengerung zum *Diindonylen* (VIII) als *Cyclobutadienring*, das große Beständigkeit besitzt. — Die Red. von II führt in alkal. Lsg. zu VII, hingegen in saurer Lsg. unter Entfernung von nur einem Schwefel zum *Dioxydiindonylenthiophen* (IX). — Die B. von Oxim u. Hydrazon bleiben aus, hingegen wird durch Einw. von *Anilin* bei niederer Temp. das n. *Dianil X* gewonnen. Bei dem Kp. des Anilins wird außer den Ketogruppen auch noch die labilere β,β' -Schwefelbrücke unter Abspaltung von H_2S durch den Anilinrest ersetzt, während das γ -Schwefelatom auch hier im Mol. verbleibt. Man erhält das tieffarbige *Dianil des Phenyl-diindonylenthiazins* (XI). Nebenher läuft stets die B. von unl. Diindonylen, für das seine große Schwerlöslichkeit u. Beständigkeit charakterist. ist. Gegen Kalischmelze u. konz. Mineralsäuren beständig, wird andererseits durch Red. mit Zinkstaub u. Eg. der entsprechende KW-stoff, das *Diindonylen* (XII) gewonnen. Diese Verb. (schwach gelb) zeigt keine der typ. Eigenschaften des Indens, ist daher unl. in konz. H_2SO_4 u. bildet kein Pikrat. Diindonylen ist ident. mit *Truzenchinon* oder *Tribenzoylenbenzol*, u. der KW-stoff Diindonylen ist ident. mit *Truzen*.

Versuche. Das als Ausgangsmaterial dienende *Dichlorindon* (F. 89—90°) stellten Vff. aus *3,4-Dichlor- β -naphthochinon* her, indem dieses mit Alkali in *Dichloroxy-indencarbonsäure* verwandelt u. dann weiter zum Dichlorindon oxydiert wurde. Die Ausbeute aus 30 g Dichlorchinon beträgt nur 9 g. *3,4-Dichlor- β -naphthochinon* wurde aus *1-Amino- β -naphtholchlorhydrat* durch Chlorierung in Eg. hergestellt in einer Ausbeute von 68,5% u. vom F. 184°. — 2 Moll. Dichlorindon werden mit wenig A. u. W. angeteigt u. mit 2 Moll. Schwefelnatrium versetzt. Auf dem Wasserbad erwärmt man dann 1 Std. bei 50—60°, wobei bald alles in Lsg. geht, um darauf orange Flecken-

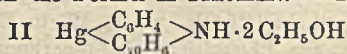
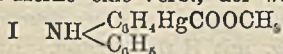


abzuscheiden. Man saugt ab u. wäscht mit W. aus u. kocht dann mit verd. Säure aus. Das *Dichloridiindonylsulfid*, $C_{18}H_8O_2Cl_2S$ (I), bildet aus A. krystallisiert kressrote Nadeln vom F. 200° . — *Diindonylendithiin*, $C_{18}H_8O_2S_2$, (II) entweder aus Dichlorindon oder aus I bei 58° darstellbar; das Rohprod. (rotviolett) kann mit Xylol oder Pyridin gereinigt werden; charakterist. ist die Thermochromie seiner Lsgg. — *Dichloridi-β-naphthochinonylsulfid*, $C_{20}H_8O_4Cl_2S$ (V), wird dargestellt aus 1 Mol. *3,4-Dichlor-β-naphthochinon* in 20 ccm W. u. 1 Mol. kryst. Schwefelnatrium in 20 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. innerhalb $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. Dann wird mit 100 ccm W. verd. u. unter gelindem Erwärmen so lange konz. HNO_3 zugetropft, bis reichlich ziegelrote Flocken erscheinen. Das in 96%ig. Ausbeute erhältliche Sulfid krystallisiert aus Nitrobenzol in roten Krystallen, die unscharf bei 240° schmelzen. — *Dianil des Dichloridiindonylanilins*, $C_{36}H_{22}N_3Cl_2$ (VI), derbe, dunkelrote Krystalle vom F. 250 — 260° unter Zers., entsteht aus I durch kurzes Aufkochen mit viel Anilin u. Eingießen der dunkelroten Lsg. in 1 Liter 10%ig. Salzsäure. — *Dianil des Diindonylendithiins*, $C_{30}H_{18}N_2S_2$ (X), rotbraune Prismen aus Eg. — *Dianil des Phenylidiindonylenthiazins*, $C_{36}H_{22}N_3S$ (XI), schwarzes Pulver, verunreinigt durch Diindonylen (VIII). — *α,α'-Dioxydiindonylen*, $C_{18}H_{12}O_2$ (VII), gelbe Nadeln aus Eg., Darst. aus I durch Red. in Eg. mit Zinkstaub ($\frac{1}{3}$ Stde.). Sulfid geht in Lsg., man filtriert h. u. gießt in viel W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert stark grün. — *Dibenzoyl-α,α'-dioxydiindonylen*, $C_{32}H_{20}O_4$, zinnoberrote Nadeln, aus VII durch Red. mit Hydrosulfit u. nachheriger Rk. mit Benzoyl-

chlorid. — α, α' -Dioxydiindenylthiophen, $C_{18}H_{12}O_2S$, F. 235—238° (Zers.) aus Xylol, Darst. aus Diindenylendithiin mit Zinkstaub in Eg. — Diindonylen (*Truxenchinon*), $C_{18}H_8O_2$ (VIII), F. oberhalb 360° aus h. Nitrobenzol, Darst. a) durch Oxydation des Diindonylendithiins mittels Salpetersäure, b) aus Dichlorindon durch Erhitzen mit Kupferpulver während 4 Stdn. auf 240°, c) aus Diindonylendithiin mittels konz. H_2SO_4 (48 Stdn. Stehenlassen). — Diindenylen (*Truxen*), $C_{18}H_{12}$ (XII), Prismen aus Bzl., F. oberhalb 360°, Darst. durch Red. von VIII mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid (1 Stde. Rückfluß). Man filtriert die h. Lsg. u. läßt den KW-stoff auskrystallisieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1266—77. Stuttgart-Reutlingen, Deutsches Forsch.-Inst. für Textil-Industrie.)

HORST.

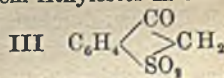
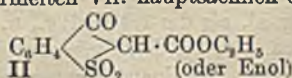
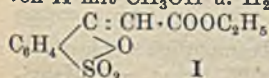
G. Rossi und B. Cecchetti, *Über eine organische Quecksilberverbindung des Phenyl- β -naphthylamins*. Anilin, Diphenylamin u. andere aromat. Amine bilden mit Hg-Acetat ionisierbare Verb., deren Kation aus dem aromat. Rest mit einem Hg-Atom u. deren Anion aus dem Essigsäurerest besteht. Für das von PRUSSIA (Gazz. chim. ital. 28. II. 129; C. 98. II. 928) hergestellte Diphenylaminmonomercuriacetat vom F. 178° muß nach den neueren Anschauungen die Formel I angenommen werden. Mit KOH bildet es ein Hydrat, von dem 2 Moll. bei Rk. mit 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ unter Verlust eines Hg-Atoms ein *p*-Mercuridiphenylamin $Hg(C_6H_4NHC_6H_5)_2$ geben. Im Gegensatz zu den genannten aromat. Aminen bildet Hg-Acetat mit Phenyl- β -naphthylamin unter Austritt zweier Moll. CH_3COOH u. Bindung des Hg an 2 Atome C der aromat. Kerne eine Verb., der wahrscheinlich die Formel II zukommt. — Mercuri-



phenyl- β -naphthylamin, $C_{16}H_{11}NHg \cdot 2C_2H_5OH$, aus alkoh. Lsg. von Phenyl- β -naphthylamin mit 50%/ig. wss.-alkoh. Lsg. von Hg-Acetat u. einigen Tropfen Essigsäure, mit A. u. Ä. gelbliche Krystalle, F. 173°, unl. in den gewöhnlichen Lösungsm., bildet infolge des Krystallalkohols mit NaOH u. J-KJ-Lsg. Jodoform; durch Br-KB-Lsg. tritt nur Schwärzung, aber keine Abspaltung von Hg ein, dagegen durch Behandlung mit konz. HCl in der Wärme. (Gazz. chim. ital. 55. 869—72. 1925. Bologna, Univ.)

LEHMANN.

F. Arndt, A. Kirsch und P. Nachtwey, *Über einige Derivate der Thiosalicylsäure und des Oxy-3-thionaphthens*. Von FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2311; C. 1926. I. 1564) ist durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Benzoylessigester „Anhydrobenzoylessigester-o-sulfonsäure“ erhalten worden, nach FEIST I oder eher II, daneben ein Stoff vom F. 136°, nach FEIST wahrscheinlich III. Vff. bestätigen letztere Annahme durch Identifizierung des Nebenprod. mit dem S-Dioxyd des Oxythionaphthens (Oxy-3-thionaphthensulfon, III), das sie durch Oxydation von Oxythionaphthen (vgl. LANFRY, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1517; C. 1913. I. 710) gewannen. Der Stoff III entsteht außerdem sehr glatt aus obiger Anhydroverb. durch saure Verseifung. Durch sd. Lauge entsteht aus III eine Säure, die auch durch Oxydation von S-Methylthiosalicylsäure erhalten wird, also Methylphenylsulfono-carbonsäure (IV) ist; die Laugenspaltung von III findet also an der Ketogruppe statt. Entsprechend ist auch die Säure $C_9H_5O_6S$, die durch Laugenspaltung der Anhydroverb. entsteht, nicht Benzoylessigsäure-o-sulfonsäure (FEIST), sondern die isomere Phenylsulfonessigsäure-o-carbonsäure (V) denn sie entsteht auch durch Oxydation von S-Phenylthioglykol-o-carbonsäure. Daneben erhielten Vff. bei Laugenspaltung der Anhydroverb. auch IV (Trennung von V durch h. Toluol). Die B. von III, IV u. V entscheidet zugunsten Formel II für die Anhydroverb. Durch Kochen von II mit CH_3OH u. H_2SO_4 erhielten Vff. hauptsächlich den dem Äthylester II ent-



sprechenden Methylester, daneben den hierbei von FEIST erhaltenen Stoff vom F. 104°, nach FEIST Methyläthylester der Benzoylessigsäure-o-sulfonsäure, in Wirklichkeit Dimethylester von V, aus der er durch Veresterung mit CH_3OH entsteht. Dieser Dimethylester wird durch sd. Säure in III verwandelt.

Das Prod. aus Dithiosalicylsäuredichlorid u. Na-Acetessigester gibt bei saurer oder alkalischer Verseifung Oxy-3-thionaphthencarbonsäure-2-äthylester, der bequemer aus dem Diäthylester der Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit Lauge erhalten wird; durch Oxydation mit H_2O_2 erhielten Vff. daraus nicht II, sondern ein in Lauge unl. Prod. o-Rhodanbenzonitril gab mit CH_3MgJ im wesentlichen das Nitril der S-Methylthiosalicylsäure. o-Rhodanacetophenon gibt bei Verseifung Oxythionaphthen.

Oxy-3-thionaphthensulfon (III) aus Oxythionaphthen in Eg. mit H_2O_2 k. 3 bis 4 Tage. Farblose oder schwach rötliche Nadeln aus A. F. 136° (LANFRY 139°, FEIST 136°). Wl. in k., zll. in h. W., ll. in NaOH, zl. in Na_2CO_3 . Darst. aus II durch Lösen in konz. H_2SO_4 , Zusatz von W., Kochen u. Abkühlen. — *Methylphenylsulfoxyd-o-carbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$, aus S-Methylthiosalicylsäure (F. 169—170°) in h. Eg. mit wenig H_2O_2 . Farblose Blättchen aus Essigester, F. 176—178° u. Zers. — *Methylphenylsulfon-o-carbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$, aus der vorigen oder aus S-Methylthiosalicylsäure in Eg. mit H_2O_2 4 Tage, Eindunsten im Vakuum; oder aus III durch $1\frac{1}{2}$ std. Kochen mit 2-n. NaOH, Ansäuern mit konz. HCl. Aus wenig W. farblose Nadeln mit 1 H_2O , F. ca. 75°, wasserfrei Blätter aus Toluol, F. 138—140°. Sll. in A. u. Essigester, l. in CHCl_3 u. h. Toluol. — *Methylester*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, Prismen aus PAe. + Ä. F. 63 bis 64°, sll. in CH_3OH , wl. in W. u. Lg. — *Phenylsulfoxydessigsäure-o-carbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$, aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure in Eg. mit H_2O_2 12 Stdn. Krystalle aus W. F. 167° u. Zers. — *Phenylsulfonessigsäure-o-carbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$, aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure in Eg. mit viel H_2O_2 4 Tage. Aus sehr wenig W. derbe Krystalle mit 1 H_2O , F. ca. 100°; wasserfrei F. 166—168° (FEIST 158—160°). Sll. in A., W. u. Essigester, unl. in CHCl_3 u. h. Toluol. — *Dimethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$, aus der vorigen oder aus II mit h. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Krystalle aus CH_3OH , F. 103—104°. — *Oxy-3-thionaphthensulfoncarbonsäure-2-methylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$, aus II mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$, fällt auf Eiszusatz aus (Ätherauszug des Filtrats gibt den vorigen). Krystalle aus viel CH_3OH , F. 190—191°. — *Oxy-3-thionaphthencarbonsäure-2-äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$. Derbe Krystalle aus Lg. F. 73—74°. L. in h. NaOH, wl. Na-Salz. — *o-Rhodanbenzonitril*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$, aus o-Aminobenzonitril in halbkonz. HCl nach SANDMEYER. Gelbliche Nadeln aus A. F. 83°. — *o-Methylmercaptobenzonitril*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$, aus dem vorigen mit CH_3MgJ oder mit Lauge in A. u. Dimethylsulfat. Farblose Nadeln aus PAe. F. 37°. — *Dinitril der Dithiosalicylsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$, aus Rhodanbenzonitril mit Lauge u. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Blättchen aus A. F. 101—102°. — *o-Rhodanacetophenon*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{ONS}$, aus o-Aminoacetophenon nach SANDMEYER. Gelbliche Nadeln aus Lg. F. 60—61°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1074—81. Breslau, Univ.) ARNDT.

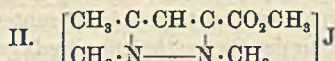
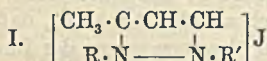
K. v. Auwers und H. Holmann, *Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe*. IX. *Über 1,3- und 1,5-Dialkylpyrazole und verwandte Verbindungen*. (VIII. vgl. v. AUWERS u. STUHLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1043; C. 1926. I. 3545.) Die früheren Unterss. der Vff. (6. Mitt.) wurden durch die Benzylierung des 3,5-Methylpyrazolcarbonsäureesters ergänzt, die ebenfalls zu den beiden möglichen Benzylderivv. führt. Diese unterscheiden sich auffallend durch ihre verschiedene Verseifbarkeit (ster. Hinderung durch das C_7H_7 , bei dem einen Isomeren), was zu ihrer Trennung benutzt werden kann. Die Konst. wurde wieder aus dem Verh. der in Stellung 4 bromierten Carbonsäuren erschlossen. Aus einer Zusammenstellung der *Benzylmethylpyrazole* u. ihrer *Carbonsäureester* mit den Dimethyl- u. Äthylmethylderivv. folgt, daß die 1,5-Dialkylderivv. durchweg höher sd. als die 1,3-Derivv., u. zwar beträgt der Unterschied bei den Carbonsäureestern ca. 50°, bei den Pyrazolen selbst beträchtlich weniger (bei den Benzylderivv. nur noch 2°). Die einander entsprechenden N-Methyl- u. N-Äthyl-

pyrazolcarbonsäureester haben fast gleiche Kpp., während die N-Methylpyrazole tiefer sd. als die Äthylhomologen. Die 1,3-Dialkylpyrazolcarbonsäuren schm. höher als die 1,5-Isomeren. Für die Pikrate der Dialkylpyrazole ist eine Regel nicht erkennbar. — Die Auffassung des von v. AUWERS u. BROCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3880; C. 1923. I. 436) dargestellten Benzylmethylpyrazols als 1,3-Deriv. hat sich als richtig erwiesen. Die jetzige Konst.-Best. der Dialkylpyrazole darf als einwandfrei gelten, denn die Konst. der zugehörigen Carbonsäuren ist, da auf der recht zuverlässigen V. Meyerschen Esterifizierungsregel beruhend, gesichert, u. die Annahme, daß bei der Eliminierung des CO_2H Platzwechsel eines Alkyls eintreten könnte, scheidet aus, da aus den isomeren Carbonsäuren einheitliche isomere Pyrazole entstehen.

Die früheren Konst.-Beweise beruhten wesentlich auf der Annahme, daß bei der Kondensation des Oxymethylenacetonbenzoats mit Hydrazinen wegen der Blockierung des OH zwangsläufig zuerst Angriff am CO erfolgen müsse. Es hat sich indessen später (v. AUWERS u. OTTENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2072; C. 1926. I. 663) gezeigt, daß sich das Hydrazin in erster Stufe auch an die Äthylücke anlagern kann. Vff. haben noch einige Kondensationen von Hydrazinen mit Oxymethylenketonen, deren Äthern u. Estern sowie anderen ungesätt. Verbb. ausgeführt u. das ganze Material zusammengestellt. Die primären Rk.-Prodd. sind nur selten isolierbar; der Verlauf der Rkk. ergibt sich daher meist aus der Natur der Endprodd. Die Rk. wird als „Kondensation“ oder „Anlagerung“ aufgefaßt, je nachdem der primäre Angriff am CO oder an der Äthylücke stattgefunden hat. In großen Zügen ergibt sich folgendes Bild: Daß bei den freien Oxymethylenverbb. das Verhältnis zwischen Kondensations- u. Additionsprod. in weiten Grenzen schwankt u. sowohl von der Natur des Ketoenols wie des Hydrazins abhängt, ist verständlich. Dasselbe findet sich bei ungesätt. Ketonen ohne OH, z. B. Äthyliden- u. Benzalacetessigester (v. AUWERS u. MAUSZ, 7. Mitt.). Entgegen der früheren Annahme zwingt aber Substitution im OH das Hydrazin nicht zum Angriff am CO, sondern es besteht hier dieselbe Rk.-Freiheit wie bei den Stammsubstanzen, u. der Verlauf der Rk. hängt davon ab, welche Widerstände im Mol. der Substanz gegen eine Umsetzung im einen oder anderen Sinne vorliegen, u. welche Art das Hydrazin leichter überwinden kann. Die Leichtigkeit, mit der häufig die Additionsrkk. eintreten, beweist den reaktionsfördernden Einfluß des OH u. substituierten OH auf die Äthylücke. Die Wrkg. der Ätherifizierung eines Ketoenols ist oft unberechenbar, bald verändert sie die Richtung der Rk. nicht, bald verkehrt sie sie in ihr Gegenteil. Diese Unterschiede werden zu erklären versucht. Aus dem Gesamtmaterial folgt, daß man die Synthese eines Pyrazols aus dem Ester oder Äther einer Oxymethylenverb. oder eines 1,3-Diketons nur dann zur Konst.-Best. verwerten kann, wenn das primäre Rk.-Prod. faßbar ist. Damit ist die wichtigste Stütze für die frühere Konst.-Best. der Dialkylpyrazole hinfällig geworden.

Die Alkylierung des 3(5)-Methylpyrazols wurde von neuem durchgeführt mit dem Erfolge, daß jetzt in jedem Falle die beiden isomeren *Dialkylpyrazole* isoliert werden konnten. — Weiter berichten Vff. über das Verh. einiger *quartärer Pyrazoliumjodide* vom Typus I. bei der therm. Spaltung, das teilweise recht unerwartet ist. Mehrere der Salze wurden aus verschiedenen Komponenten aufgebaut, ein neuer Beweis dafür, daß das J ionogen an den ganzen Komplex gebunden ist. Identität oder Verschiedenheit der Salze kann hier einfach durch die FF. festgestellt werden, die bei den Isomeren deutlich voneinander abweichen u. bei Gemischen starke Depressionen aufweisen. Das Salz R u. R' = CH_3 liefert beide Dimethylpyrazole in ca. gleichen Mengen, d. h. das am C haftende CH_3 beeinflußt die Bindungsfestigkeit der N-Methyle nicht wesentlich. Aus den beiden Salzen R u. R' = CH_3 u. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ tritt, wie zu erwarten, $\text{C}_7\text{H}_7\text{J}$ aus; überraschend ist jedoch, daß auch hier Gemische der beiden Dimethylpyrazole in ca. gleichen Mengen entstehen. Nach Loslösung des $\text{C}_7\text{H}_7\text{J}$ lagern sich also beide Isomere partiell ineinander um, während die fertigen Basen dazu nicht fähig sind. Auch die

beiden Salze R u. R' = C₂H₅ u. C₆H₇, verlieren C₇H₇J, aber in beiden Fällen bleibt das C₂H₅ an seinem Platze. Ebenso einfach verläuft die Spaltung der beiden Salze R u. R' = CH₃ u. C₂H₅, indem CH₃J abgegeben wird u. C₂H₅ an seinem Platz bleibt. Das war durchaus nicht vorauszusehen, da man den Unterschied in der Valenzbeanspruchung von CH₃ u. C₂H₅ nicht hoch einschätzt. Das Salz II. schließlich zerfällt glatt in CH₃J u. 1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäuremethylester (6. Mitt.), d. h. der negative Substituent schwächt die Bindekraft des benachbarten N. — Als Gesamtergebnis ergibt sich, daß 1,3- u. 1,5-Dialkylpyrazole gleichwertige Gebilde darstellen. Erst nach Eintritt bestimmter Substituenten in das Mol. wird die eine oder andere Form bevorzugt, z. B. 1,3 durch Benzyl, 1,5 durch Cl, C₆H₅, CO₂R.



Versuche. 3,5-Methylpyrazolcarbonsäureäthylester wird mit C₇H₇Cl u. NaOC₂H₅-Lsg. bis zur neutralen Rk. gekocht, das Rk.-Prod. im Vakuum fraktioniert. Die höchstd. Fraktion ergibt 1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester, C₁₄H₁₆O₂N₂, dickes Öl, Kp.₁₁ 216°, D.₂₀⁴ 1,125, n_D₂₀²⁰ = 1,5487, meist zl. Die Mittelfraktion wird in PAe. mit Claisenscher Lauge behandelt. Aus der alkal. Lsg. fällt HCl 1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure (vgl. unten). Der alkaliuml. Teil ist 1-Benzyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäureäthylester, C₁₄H₁₆O₂N₂, zähes Öl, Kp.₉ 170—171°, D.₂₀⁴ 1,110, n_D₂₀²⁰ = 1,5409, meist zl. — 1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure, C₁₂H₁₂O₂N₂, krystallin. aus Bzl. oder W., F. 133—134°, ll. in A., Ä. — 4-Bromderiv., C₁₂H₁₁O₂N₂Br, körnige Krystalle aus A. oder Bzl., F. 186°, ll. in Ä., wl. in A., Bzl., swl. in W. — Methyl-ester, C₁₃H₁₃O₂N₂Br. Mit sd. 3/6ig. methylalkoh. HCl. Kryställchen aus Lg., F. 80 bis 81,5°, ll. in A., Ä. — 1-Benzyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure, C₁₂H₁₂O₂N₂, krystallin. aus A. + W., F. 156°, ll. in A., Ä., Bzl., swl. in W. — 4-Bromderiv., C₁₂H₁₁O₂N₂Br, Nadelchen aus Alkali + Säure, F. 176—177°, ll. in A., Ä., zl. in Bzl., swl. in W. — 1-Benzyl-5-methylpyrazol, C₁₁H₁₂N₂, ziemlich dickes Öl, Kp. ca. 265°, Kp.₉ 132°, D.₂₀⁴ 1,062, n_D₂₀²⁰ = 1,5557, meist ll. Pikrat, hellgelb, aus A., F. 109°. Hydrochlorid, F. 148 bis 149°. — 1-Benzyl-3-methylpyrazol, C₁₁H₁₂N₂, ziemlich dickes Öl, Kp.₉ 130°, D.₂₀⁴ 1,049, n_D₂₀²⁰ = 1,5518. Pikrat, Nadelchen, F. 114°, sll. in A. Hydrochlorid, F. ca. 105°. — Die folgenden Jodide (nach I.) werden aus Dialkylpyrazol u. Alkyljodid (100°, 1 Tag) dargestellt u. aus A. umkrystallisiert. Zur Spaltung werden sie über ihren F. erhitzt, der Rückstand dest., die Spaltbasen mittels der Pikrate getrennt. — 1,2,3-(= 1,2,5)-Trimethylpyrazoliumjodid. Aus dem Gemisch der Dimethylpyrazole. F. 256°. — 1,5-Dimethylpyrazoljodäthylat, C₇H₁₃N₂J, Prismen, F. 124—125°. — 1-Äthyl-5-methylpyrazoljodmethylat, C₇H₁₃N₂J, aus A. + Ä., F. 173°. Zers. sich an der Luft. — 1-Benzyl-5-methylpyrazoljodmethylat oder 1,3-Dimethylpyrazoljodbenzylat, C₁₂H₁₅N₂J, Blättchen, F. 169—170°. Entsprechendes Pikrat, hellgelbe Nadeln aus W., F. 128—129°. — 1-Benzyl-3-methylpyrazoljodmethylat oder 1,5-Dimethylpyrazoljodbenzylat, C₁₂H₁₅N₂J, Kryställchen, F. 154°. Entsprechendes Pikrat, dunkelgelbe Blättchen aus W., F. 132°. — 1-Äthyl-5-methylpyrazoljodbenzylat, C₁₃H₁₇N₂J, Prismen, F. 150—151° (vgl. v. AUWERS u. BROCHE, l. c.). — 1-Äthyl-3-methylpyrazoljodbenzylat, C₁₃H₁₇N₂J, Krystalle, F. 138°. Entsprechendes Pikrat, hellgelb, aus W., F. 85—86°. — 1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazol-5(3)-carbonsäuremethylesterjodmethylat, C₈H₁₃O₂N₂J (II.). Aus dem Estergemisch. Blättchen, F. 172°.

Alkylierung des 3(5)-Methylpyrazols. Methylierung mit CH₃J u. sd. NaOCH₃-Lsg. (3 Stdn.), CH₃OH abdest., Rückstand nach Zusatz von W. ausäthern, Ä.-Rückstand fraktionieren. Geringer Vorlauf ist 1,3-Dimethylpyrazol, Hauptprod. ist 1,5-Dimethylpyrazol, das über das Pikrat gereinigt wird. Obiges methylalkoh. Destillat enthält das mit CH₃OH flüchtige 1,3-Dimethylpyrazol. Man dest. nach Zusatz von HCl den CH₃OH ab, zerlegt mit Lauge u. äthert aus. Im ganzen

entstehen etwa gleiche Mengen beider Basen, ebenso bei der Methylierung mit CH_3J allein bei 100° . — Bei der Äthylierung mit Alkali entstehen etwa gleiche Mengen 1,5- u. 1,3-Äthylmethylpyrazol, während sich ohne Alkali etwa doppelt soviel 1,3- wie 1,5-Deriv. bildet. Trennung durch die Pikrate. — Mit Benzylchlorid u. NaOC_2H_5 , aber auch ohne letzteres entsteht fast nur 1-Benzyl-3-methylpyrazol. Jedoch konnte aus der Pikratmutterlauge auch eine kleine Menge 1-Benzyl-5-methylpyrazolpikrat isoliert werden.

Kondensationen. α -Bromcrotonaldehyd u. Methylhydrazin geben nur 1,5-Dimethylpyrazol. — β -Äthoxycrotonaldehyddiäthylacetal, Phenylhydrazin u. Soda in verd. A. liefern mit 85% Ausbeute 1-Phenyl-3-methylpyrazol. — Aus demselben Acetal, Methylhydrazinsulfat u. Na-Acetat in verd. A. entstehen etwa gleiche Mengen 1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazol (als Pikrate). — Oxymethylenaceton u. Methylhydrazin geben 1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazol, in alkal. Lsg. im Verhältnis 9:5, in essigsaurer Lsg. im Verhältnis 5:4. — Oxymethylenacetonbenzoat wurde, um seine Struktur außer Zweifel zu stellen, mit KMnO_4 oxydiert. Erhalten: Benzoesäure u. Brenztraubensäure (als p-Nitrophenylhydrazon). Wird von Eg. allein nicht, von Eg.- H_2SO_4 sofort verseift. Liefert mit Phenylhydrazin nur 1-Phenyl-3-methylpyrazol; mit Methylhydrazin 1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazol in etwa gleichen Mengen; mit Benzylhydrazin in essigsaurer Lsg. überwiegend 1-Benzyl-3-methylpyrazol, aber auch etwas 1,5-Deriv.; mit Semicarbazid das Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$, aus A., F. 181° (v. AUWERS u. DANIEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 110. 260; C. 1925. II. 1759, fanden 178—179°). — Acetonoxalsäureäthylester u. Methylhydrazin in wss.-alkal. Lsg. liefern 1,3-Dimethylpyrazol-5-carbonsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, Öl, Kp.₁₀ 98° , ll., u. 1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, Kp.₁₀ 154° , Krystalle aus Lg. F. $40\text{--}42^\circ$, ll. Verhältnis von 1,3:1,5 = ca. 1:2. Die Ester wurden zu den in der 6. Mitt. beschriebenen Säuren verseift. — Mit Phenylhydrazin liefert derselbe Ester nur 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure, F. 106° , wasserfrei 136° . CLAISEN u. ROOSEN (LIEBIGS Ann. 278. 288 [1894]) erhielten daneben sehr geringe Mengen der isomeren Säure. — O-Äthylacetonoxalsäureäthylester oder α -Atoxy- β -acetylacrylsäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$. Darst. nach CLAISEN. Kp.₀ 125° , D.²⁰ 1,060, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4734$, $E\Sigma$ für $D = +1,43$, für $\beta - \alpha = +93\%$. Oxydation mit KMnO_4 liefert Brenztraubensäure. Gibt mit Methylhydrazin 1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazol-5(3)-carbonsäureäthylester im Verhältnis 1,3:1,5 = ca. 1:6; mit Phenylhydrazin ein Öl vom Kp.₁₈ $180\text{--}182^\circ$, daraus durch Verseifung 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure, F. 184° statt $189\text{--}190^\circ$, aus dieser 1-Phenyl-3-methylpyrazol. Außerdem wurde eine Substanz vom F. 195° erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1282—1302. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

C. A. Rojahn und Hans Erich Kühling, Beitrag zur Kenntnis der Rosenmundschen Aldehydsynthese im heterocyclischen System. Über 1-Methylpyrazol-3-, -4- und -5-aldehyde. (Vgl. ROJAHN u. Mitarbeiter, LIEBIGS Ann. 445. 296; C. 1926. I. 933 u. vorangehende Arbeiten.) Nachdem sich gezeigt hatte, daß N-phenylierte Carbonsäurechloride der Pyrazolreihe nach dem Verf. von ROSENMUND relativ glatt zu Aldehyden reduziert werden können, versuchten Vff. festzustellen, ob dies auch dann noch möglich ist, wenn der am N befindliche H nicht oder durch Alkyl substituiert ist. Die Unters. des ersten Falles scheiterte daran, daß Pyrazolcarbonsäuren mit freier NH-Gruppe auf keine Weise in die Chloride übergeführt werden konnten. Die 4-Carbonsäuren bleiben unverändert, die 3(5)-Carbonsäuren gehen in die Anhydride über. Wird aber in denselben Säuren die NH-Gruppe methyliert (vgl. ROJAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 607; C. 1926. I. 3230), so lassen sich die Säurechloride mit SOCl_2 leicht darstellen. Vielleicht hängt dies teilweise — früheren Beobachtungen entsprechend — mit den tieferen FF. der methylierten Säuren zusammen. Vor Überführung in die Aldehyde müssen die Chloride sehr sorgfältig vom anhaftenden SOCl_2 befreit werden. Während die 3(5)-Carbonsäurechloride lediglich gute Ausbeuten

an Aldehyden geben, lieferte das einzige untersuchte 4-Carbonsäurechlorid nur Spuren Aldehyd, als Hauptprod. vielmehr das Säureanhydrid. Ähnliches ist bei den früheren Arbeiten beobachtet worden. In einem Falle wurde — wie ebenfalls schon mehrfach festgestellt — die COCl-Gruppe teilweise ganz eliminiert u. durch H ersetzt. — Die dargestellten Aldehyde geben die bekannten Rkk., bilden jedoch keine Bisulfiterverb.

Versuche. *3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäureäthylester.* Aus Diacetessigester u. N_2H_4 -Hydrat u. verd. Essigsäure (Kühlung). — *1,3,5-Trimethylpyrazol-4-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_2N_2$. 1. Aus dem vorigen mit CH_3J in sd. $NaOC_2H_5$ -Lsg. oder besser mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. 2. Aus Diacetessigester, Methylhydrazinsulfat u. wss. NaOH. Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 37°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., swl. in PAe. — *Freie Säure*, $C_7H_{10}O_2N_2$. Mit alkoh. KOH. Nadeln aus W., F. 217°, l. in A., Bzl., wl. in Ä. Liefert beim Erhitzen über den F. *1,3,5-Trimethylpyrazol*; *Pikrat*, $C_{12}H_{13}O_7N_6$, Nadeln aus W., F. 144—145°. — *Chlorid*, $C_7H_9ON_2Cl$. Mit $SOCl_2$ (110°, 5 Stdn.). Kp.₁₂ 140—150°, Nadeln aus PAe., F. 67—68°, ll. in Ä., von stechendem Geruch, zersetzlich. — *Amid*, $C_7H_{11}ON_2$. Mit NH_3 -Gas in Ä. Aus Chlf., krystallin., F. 200°. — *Anilid*, $C_{13}H_{15}ON_2$, aus A., F. 159°. — *Anhydrid*, $C_{14}H_{18}O_3N_4$. Durch Hydrieren von 5 g Chlorid in Xylol + 0,5 g 5%ig. $BaSO_4$ -Pd (125—130°, 11 Stdn.). Das Rohprod. enthält Spuren Aldehyd (Ag-Spiegel). Krystalle aus Benzol-PAe., F. 143°. — *1,3,5-Trimethylpyrazol-4-aldehydsemicarbazon*, $C_8H_{13}ON_5$. Aus der filtrierten Xylollsg. vom vorigen Vers. mit alkoh. Semicarbazidhydrochloridlg. u. K-Acetat (Wasserbad). Krystalle aus verd. A., F. 213—214°. — *1,3,4,5-Tetramethylpyrazol*. Das Hydrochlorid entsteht neben obigem Anhydrid u. setzt sich im oberen Teil des Rohres in Krystallen ab. Nach Zerlegung mit Alkali Überführung in das *Pikrat*, $C_{13}H_{15}O_7N_6$, aus W., F. 176—178°. — *3,5-Methylpyrazolcarbonsäureanhydrid*, $C_{10}H_{10}O_3N_4$. Aus der Säure (F. 236°) mit sd. $SOCl_2$ (10 Stdn.). Gelbliche Kryställchen aus Chlf., F. ca. 346°, zl. in sd. Eg., Chlf., wl. in A., Bzl., Xylol, unl. in Soda. — *4-Brom-3,5-methylpyrazolcarbonsäure*, $C_8H_5O_2N_2Br$. Aus der Säure mit Br in Eg. Aus verd. Essigsäure, feinkrystallin., F. 253°. — Die für die folgenden Säurechloride benötigten Säuren vgl. ROJAHN (l. c.). — *1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäurechlorid*, $C_6H_7ON_2Cl$. Kp.₁₃ 120 bis 125°, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 60°, zersetzlich. — *Amid*, $C_6H_9ON_2$, aus verd. A., F. 177—178°. — *1,5-Dimethylpyrazol-3-aldehyd*, $C_6H_8ON_2$. Aus 5 g Chlorid mit 1 g, dann noch 0,5 g Katalysator (17 Stdn.). Kp.₁₃ 115—120°, Nadeln aus PAe., F. 56°. — *Semicarbazon*, $C_7H_{11}ON_5$, aus verd. CH_3OH , F. 201°. — *Oxim*, $C_6H_9ON_3$, Nadeln aus CH_3OH , F. 177—178°. — *Aminoguanidonnitrat*, $C_7H_{13}O_3N_7$, Nadeln aus W., F. 200°. — *1,3-Dimethylpyrazol-5-carbonsäurechlorid*, $C_6H_7ON_2Cl$. Trennung von der Säure durch k. Xylol. Kp.₁₂ 75—80°, erstarrt unter 20°, zersetzlich. — *Amid*, $C_6H_9ON_2$, aus verd. A., F. 165°. — *1,3-Dimethylpyrazol-5-aldehyd*, $C_6H_8ON_2$, Kp.₁₂ 80—83°, an der Luft in die Säure übergehend. — *Semicarbazon*, $C_7H_{11}ON_5$, aus verd. CH_3OH , F. 206°. — *Oxim*, $C_6H_9ON_3$, Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 148°. — *Aminoguanidonnitrat*, $C_7H_{13}O_3N_7$, aus verd. HNO_3 -haltigen CH_3OH , F. 159°. — Bei der Darst. des Aldehyds entsteht außerdem *1,3,5-Trimethylpyrazol*, teils als Hydrochlorid (Nadeln im oberen Teile des Rohres), teils frei als zähes, gelbes Öl, Kp.₁₂ 185—190°. *Pikrat*, $C_{12}H_{13}O_7N_6$, F. 133° (KNORR). [Oben geben Vf. für dasselbe Pikrat F. 144—145° an! D. Ref.] — *4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäureanhydrid*, $C_{10}H_{10}O_3N_4$. Aus der Säure (F. 218—220°) mit $SOCl_2$ (Rohr, 100°, 4 Stdn.). Krystalle, F. über 320°. — *1,4-Dimethylpyrazol-3-carbonsäurechlorid*, $C_6H_7ON_2Cl$, Kp.₂₀ 90—95°, Krystalle, F. 40°. — *Amid*, $C_6H_9ON_2$, aus verd. A., F. 164°. — *Anilid*, $C_{12}H_{13}ON_2$, aus verd. A., F. 127°. — *1,4-Dimethylpyrazol-3-aldehyd*, $C_6H_8ON_2$. Darst. bei 135° (18 Stdn.), mehrmals Katalysator zugeben. Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 126—127°, ll. in A., Bzl., zl. in Xylol, wl. in Ä., PAe. — *Semicarbazon*, $C_7H_{11}ON_5$, Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 216°. — *Aminoguanidonnitrat*, $C_7H_{13}O_3N_7$, Nadeln aus HNO_3 -haltigem W., F. 158° unter Aufschäumen. — Bei der Darst. des Aldehyds entsteht außerdem etwas *1,4-Dimethylpyrazol* als

Hydrochlorid (in den oberen Teilen des Rohres). Daraus nach Zerlegung mit Soda das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}O_7N_5$, aus W., F. 165° (vgl. ROJAHN, l. c.). — *Jodmethylat*, $C_6H_{11}N_2J$, Mit CH_3J u. Bzl. (100°, 6 Stdn.). Nadeln aus A.-Bzl., F. 187°, ll. in W., A., wl. in Bzl., fast unl. in Ä. — *1,4-Dimethylpyrazol-5-carbonsäurechlorid*, $C_6H_7ON_2Cl$, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 73—74°. — *Amid*, $C_8H_9ON_3$, Prismen aus W., F. 158—160°. — *Anilid*, $C_{12}H_{13}ON_3$, Nadeln aus A., F. 94°. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 337—47.)

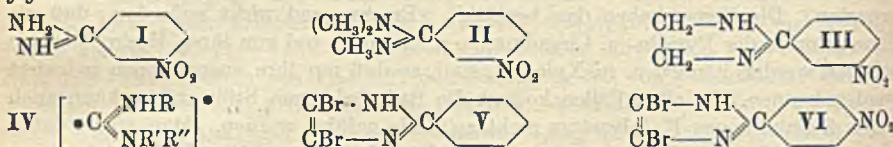
LINDENBAUM.

C. A. Rojahn und Joseph Schulzen, *Beitrag zur Kenntnis der Rosenmundschen Aldehydsynthese bei stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. wurden auf die *Thiophen-, Pyridin- u. Chinolinreihe* ausgedehnt. Da S- u. N-haltige Verbb. bekannte Katalysatorgifte sind, waren gute Erfolge nicht zu erwarten. Die Verss. haben dies bestätigt. Erschwerend wirkt außerdem, daß die Säurechloride der Pyridin- u. Chinolinreihe meist nicht frei von ihren Hydrochloriden erhalten werden können u. in Xylol wl. sind, so daß nur ihre Suspensionen reduziert werden können. In allen Fällen kommt die Red. bald zum Stillstand u. kann auch durch Zugabe neuen Katalysators nicht zu Ende geführt werden. Man erhält daher nur geringe Mengen oder Spuren von Aldehyden. In einigen Fällen bilden sich wieder erhebliche Mengen der betreffenden Säureanhydride. Vff. erklären dies damit, daß ein Teil der Chloride bis zum KW-stoff reduziert wird, wobei natürlich 1 Mol. W. entsteht. Letzteres führt unverändertes Chlorid in Anhydrid über. — *α-Phenylcinchoninsäurechlorid* soll nach D. R. P. 252 643 bei 230°, nach ROSENMUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2893; C. 1922. I. 352) bei 81—82° schm. Letztere Angabe ist richtig, während das nach der Patentschrift erhaltene Prod. aus dem unreinen Hydrochlorid des Säurechlorids besteht.

Versuche. *α-Thiophencarbonsäurechlorid* (Kp. 201—203°) gibt, in Xylol + $BaSO_4$ -Pd bei 130—140° reduziert, wobei nach 15 Stdn. die berechnete Menge HCl abgespalten ist, ein Prod. von Kp.₁₂ 130—150°, teils ölig, teils krystallisiert. Der ölige Teil liefert 10—15% *α-Thiophenalddehyd*, identifiziert als Semicarbazon, F. 216° (Zers.), u. Oxim, F. 133°. Die Krystalle bestehen aus *α-Thiophencarbonsäureanhydrid*, $C_{10}H_8O_3S_2$, aus PAe., F. 61°. — *Dibrom-α-thiophencarbonsäurechlorid* (Kp.₁₅ 75—77°, F. 36°), liefert sehr wenig *Dibrom-α-thiophenalddehyd*. Semicarbazon, $C_8H_9ON_3Br_2S$, Krystalle aus A., F. 248°. Oxim, aus A., F. 139°. — *α-Picolinsäurechlorid* (Mischung mit seinem Hydrochlorid, F. 215—220°) gibt Spuren *Aldehyd*. Semicarbazon, F. 241°. Oxim, F. 215°. Außerdem entsteht etwas *Pyridin*. — *Isonicotinsäurechlorid* (Mischung mit seinem Hydrochlorid, F. unscharf ca. 260°) gibt Spuren *Aldehyd*. Semicarbazon (?), aus A., F. ca. 258°. — *α-Phenylcinchoninsäurechloridhydrochlorid*, $C_{16}H_{11}ONCl_2$. Aus der Säure mit sd. $SOCl_2$ (7 Stdn.). Citronengelb, F. ca. 153° (Zers.). Gibt mit NH_4OH das bekannte *Amid* vom F. 195°. — *Anilid*, $C_{22}H_{16}ON_2$. Aus dem nach ROSENMUND dargestellten Chlorid. Krystalle aus A., F. 198°, wl. in A., swl. in W., PAe. — *Phenylhydrazid*, $C_{22}H_{17}ON_3$, aus Eg., F. 215°. — Bei der Red. des Chlorids gelang es nicht, die berechnete Menge HCl abzuspalten. Hauptprod. (30—40%) ist *α-Phenylcinchoninsäureanhydrid*, $C_{32}H_{20}O_3N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 185°. — *Jodmethylat*, $C_{34}H_{26}O_3N_2J_2$. In wenig Bzl. bei 130°, mit Ä. fällen. Krystalle, F. 132°. — *α-Phenylcinchoninaldehyd* bildet sich nur in sehr geringer Menge u. wurde selbst nicht isoliert. — Oxim, $C_{16}H_{12}ON_2$, Krystalle aus A., F. 126—127° (Zers.), l. in A., Bzl., Essigester, unl. in W. — *Amino-guanidonnitrat*, $C_{17}H_{16}O_3N_6$, Krystalle aus W., F. 141° (Zers.). (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 348—55. Braunschweig, Techn. Hochsch.) LB.

Robert Forsyth, Vishvanath Krishna Nimkar und Frank Lee Pyman, *Die Nitrierung des Benzamidins*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2484; C. 1925. I. 964). Benzamidin liefert, wie früher (l. c.) angegeben, nitriert 90% an *m-Nitrobenzamidin* (I), Benztrimethylamidin analog 80% an *m-Nitrobenztrimethylamidin* (II), 2-Phenyl-4,5-dihydroglyoxalin 80% an *2-m-Nitrophenyl-4,5-dihydroglyoxalin* (III).

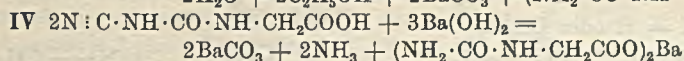
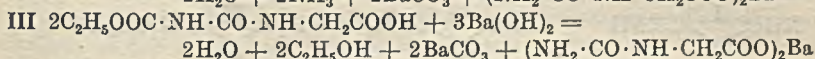
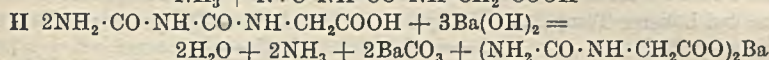
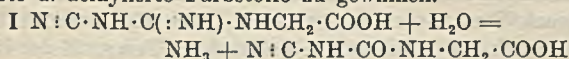
Dagegen haben PYMAN u. STANLEY (l. c.) gefunden, daß 2-Phenylglyoxalin u. seine 4 (5)-Monocarbonsäuren im wesentlichen die *p*-Nitroverbb. geben, während 2-Phenylglyoxalin-4,5-dicarbonsäure das *m*-Deriv. liefert. Vff. glauben die Verhältnisse aus der Annahme erklären zu können, daß das Amidinon IV, welches in den Salzen des Benzamids, Benztrimethylamidins u. 2-Phenyl-4,5-dihydroglyoxalins enthalten ist, stark *m*-dirigierend wirkt, indem das N-Atom einen dem Carboxylsauerstoff ähnlichen Einfluß ausübt. In den bas. 2-Phenylglyoxalinen ist der Einfluß des N-Atoms unterdrückt u. das Glyoxaliniumion bewirkt eine *o,p*-Direktion, bedingt durch den arom. Komplex als ganzes. Ferner aus 4,5-Dibrom-2-phenylglyoxalin (V) 4,5-Dibrom-2,*p*-nitrophenylglyoxalin (VI) u. aus 4(5)-Brom-2-phenylglyoxalin 4(5)-Brom-2,*p*-nitrophenylglyoxalin.



Versuche. Benzamidinnitrat (BEILSTEINS Angabe beruht auf einem Irrtum, in Jahresber. 1888. 1133 wird über das Nitrit berichtet), aus A., F. 128° (sämtliche FF. sind korr.) liefert mit konz. H₂SO₄ behandelt *m*-Nitrobenzamidin, Hydrochlorid, aus A., F. 251°, Sintern bei 248°. Benztrimethylamidinnitrat, C₁₀H₁₄N₂·HNO₃, aus A., F. 195 bis 196° (aus Dimethylamidobenzmethylimidinhydrojodid u. AgNO₃), liefert wie oben *m*-Nitrobenztrimethylamidin (II), Hydrojodid, C₁₀H₁₃O₂N₃·HJ, aus A., F. 243—246°, wl. in W. u. k. A., ll. in Aceton. 2-Phenyl-4,5-dihydroglyoxalin vom F. 102—103° (aus Dibenzoyläthylendiamin u. HCl bei 250°), liefert zwei Nitrate von den FF. 118 bis 119° u. 123°. Mit konz. H₂SO₄ entsteht aus dem Nitrat 2,*m*-Nitrophenyl-4,5-dihydroglyoxalin (III), Hydrochlorid, C₉H₉O₂N₃·HCl, mit 1H₂O, F. wasserfrei 249—251°. Hydrojodid, F. 207—209°, wl. in W., Pikrat, aus W. oder A., F. 224—225°. Die Bromierung des 2-Phenylglyoxalins in Chlf. führt zu 4,5-Dibrom-2-phenylglyoxalin, C₈H₆N₂Br₂ (V), aus Aceton Zers. bei 141°, unl. in k. W., ll. in A. u. Aceton, Hydrochlorid, F. 235—237°, Pikrat, F. 170—172°. Die Nitrierung von V gibt 4,5-Dibrom-2,*p*-nitrophenylglyoxalin, C₈H₅O₂N₃Br₂ (VI), aus A., F. 220—222°, unl. in k. W., ll. in A., Aceton u. Ä. Ferner 4,5-Dibrom-2,*o(m)*-nitrophenylglyoxalin, aus verd. A., F. 181—182°. V liefert mit Na-Bisulfit reduziert 4(5)-Brom-2-phenylglyoxalin, C₈H₇N₂Br, aus verd. A., F. 206—207°, wl. in h. W., ll. in A. u. Aceton, l. in Ä., Hydrochlorid mit 1H₂O, F. wasserfrei 118—119°, Pikrat, F. 164—165°. Die Nitrierung führt zu 4(5)-Brom-2,*p*-nitrophenylglyoxalin, C₈H₅O₂N₃Br, aus Eg., F. 222—223°, unl. in W., ll. in A., Ä. u. Aceton, l. in Chlf. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 800—08. Manchester, Univ.) TAUBE.

Emil Fromm, Über Harnstoffabkömmlinge. I. Versuche zum Beweise der Konstitution von Cyanamidabkömmlingen (von Emil Fromm, Regine Kapeller und Leo Pirk). Studien in der Hydantoinsäurereihe (mit L. Chajkin). Es wird der Beweis der Konst. der Cyanguanidoessigsäure erbracht, als welche die von FROMM u. KAPPELLER (LIEBIGS Ann. 442. 130; C. 1925. I. 2443) aus Natriumcyanamid u. chloressigsäurem Na als Hauptprod. erhaltene Dicyandiamidoessigsäure, C₄H₂O₂N₄, angesprochen wird. Die Beobachtungen von FROMM u. KAPPELLER sind gut mit den tautomeren Formeln 2 u. 3 von den für Cyanguanidoessigsäure möglichen 3 tautomeren Formeln 1. N : C · NH · C (: NH) · NH · CH₂ · COOH, 2. N : C · N : C (· NH₂) · NH · CH₂ · COOH, 3. N : C · NH · C (: N · CH₂ · COOH) · NH₂ zu erklären; nach vorliegenden Verss. kann sie auch nach 3. reagieren, da sie nach Gleichung I in Cyanhydantoinsäure übergeht. Die Formel der Cyanguanidoessigsäure wird durch Beweis der der Cyanhydantoinsäure erbracht; der Nachweis der Konst. dieser dadurch, daß nach Gleichung II—IV Biuretessigsäure (II), Allophanylessigsäuremonoäthylester (III) u. Cyanhydantoinsäure (IV)

beim Kochen mit Ätzbaryt unter B. von Hydantoinensäure zerfällt. — Eine Wiederholung der Verss. von EPPINGER (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 291; C. 1905. I. 946) zeigte, daß die dort als *Biuretessigsäureäthylester* vom F. 127° (aus Hydantoinensäureäthylester + Kaliumcyanat) beschriebene Verb. verunreinigter *Hydantoinensäureäthylester*, das daraus hergestellte u. für *Biuretacetamid* gehaltene Prod. stark verunreinigtes *Hydantoinensäureamid* ist. Die von EPPINGER als Hydantoinensäureamid aus Hydantoinensäureäthylester + wss. NH₃ erhaltene Verb. vom F. 180° ist ein recht unreines Prod. u. der daraus vermeintlich erhaltene *Glykolyddiharnstoff* (F. 158°) ist verunreinigtes Hydantoinensäureamid u. aus der Literatur zu streichen. Danach gelingt es zwar leicht, Cyansäure an Amine anzulagern u. Aminocyanate in die entsprechenden Harnstoffe umzuwandeln, aber nicht, Cyansäure an Säureamide zu kuppeln u. aus diesen komplizierte u. acidylerte Farbstoffe zu gewinnen.

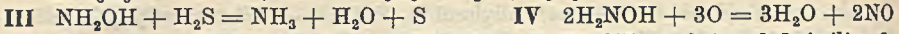
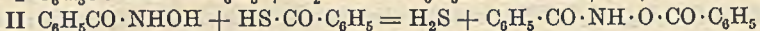
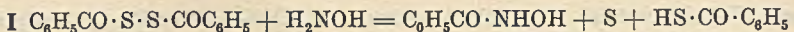


Versuche: *Cyanhydantoinensäure*, aus Cyanguanidoessigsäure in sd. verd. H₂SO₄ oder Oxalsäure oder HCl; weiße Blättchen, aus h. W., Zers. beginnt bei 250°, vollständig bei 255—257°; l. in NaOH, NH₃; unl. in anorgan. Lösungsm. Bleibt mit k. alkoh. HCl unverändert, spaltet bei hohen Temp. unter Druck 2N als NH₃ ab. *Allophanylessigsäurediäthylester*, C₈H₁₄O₆N₂ = C₂H₅OOC·NH·CO·NH·CH₂·COOC₂H₅, aus Kaliumcyanat u. Chloressigester mit sd. absol. A. neben dem Monoäthylester; Schuppen, aus A., F. 120—121°; ll. in h. W.; sll. in Ä., Chlf., Bzl.; wird durch sd. Anilin unter Abspaltung von s. Diphenylharnstoff zers. Ist wahrscheinlich der Äthylester der von SAITZEW (LIEBIGS Ann. 135. 229) wohl irrtümlich für *ω-Carboxyhydantoinensäureäthylester*, C₈H₁₀O₅N₂ = HOOC·NH·CO·NH·CH₂COOC₂H₅, gehaltenen Säure, die als freie Carbaminsäure kaum existenzfähig sein dürfte; der Verb. von SAITZEW muß die Formel des *Allophanylessigsäuremonoäthylesters*, C₆H₁₀O₅N₂ (vgl. Gleichung III), zukommen. Dieser entsteht aus dem Diäthylester + h. ²/₁-n. NaOH (1 Äquivalent) + ²/₁-n. HCl; Nadeln aus W., F. 191°; sll. in Aceton, ll. in A., l. in Ä., unl. in den meisten anderen organ. Lösungsm.; entsteht auch aus dem Allophanyläthylesteracetamid + NaNO₂-Lsg. + HCl. — *Hydantoinensaures Ba*, C₆H₁₀O₆N₄Ba + 2H₂O; hyroskop., in W. ll. Pulver. — *Allophanyläthylesteracetamid*, C₈H₁₁O₄N₃ = C₂H₅OOC·NH·CO·NH·CH₂CO·NH₂, aus dem Diäthylester + 25%_{ig}. wss. NH₃; Nadeln, aus W., F. 195°; wl. in A., Aceton, unl. in den übrigen organ. Lösungsm. — *Biuretacetamid*, C₄H₃O₂N₄ = NH₂·CO·NH·CO·NH·CH₂CO·NH₂, aus Allophanyläthylesteracetamid oder aus Allophanylessigsäurediäthylester mit 25%_{ig}. NH₃; aus W., F. 225° (Zers.); gibt Biuretrk.; unl. in A., Ä. etc.; wird durch Nitrit in saurer Lsg. u. Bromlauge nach HOFMANN vollständig zers. — *Biuretessigsäure*, C₄H₃O₄N₃, aus dem Monoäthylester + 25%_{ig}. wss. NH₃; aus W., F. 184—186° (Zers.); wl. in A., swl. in Ä., unl. in den übrigen organ. Lösungsm. Gibt mit sd. absol. A. u. H₂SO₄ den *Äthylester*, C₄H₁₁O₄N₃; Nadeln, aus W., F. 168°; ll. in A., Ä., Chlf. — Das NH₄-Salz der Biuretessigsäure gibt beim Erhitzen das Biuretacetamid.

Über Abkömmlinge von 2- μ -Amidooxazolin u. 2- μ -Amido-5-chlor-methyloxazolin (mit A. Hahn und Th. Leipert). Es werden Umsetzungen der von FROMM u. a. (l. c.) beschriebenen Oxazoline beschrieben u. der Mechanismus der Tautomerisierung derselben untersucht. — Sie können in 2 tautomeren Formen I u. II auftreten. Das mit CH₃J erhaltene Jodhydrat leitet sich von II ab. — Mit Senf-

isomeren Sulfoharnstoff in absol. A. + konz. H_2SO_4 . — *Oxazolidonyl-3-allylsulfoharnstoff-2-imid*, $C_7H_{11}ON_3S$ (VII); aus 2- μ -Amidooxazolin in A. + Allylsenfö; weiße Nadeln, aus A. (dabei Geruch nach Allylsenfö), F. 101°. — *Dibromid*, $C_7H_{11}ON_3SBr_2$, B. in Chlf. + Br; Blättchen, aus A., F. 200° (Zers.). — *Oxazolidonyl-3-allylsulfoharnstoff*, $C_7H_{10}O_2N_2S$, aus dem Imid + verd. H_2SO_4 ; Nadeln, aus A., F. 65°. — *Dibromid*, $C_7H_{10}O_2N_2SBr_2$, aus A., F. 159°. — 2- μ -*Amidooxazolinyl-2-allylsulfoharnstoff*, $C_7H_{11}ON_3S$, aus dem Imid in sd. Amylalkohol; Nadeln, aus A., F. 121°. — 2- μ -*Amido-5-chlormethyloxazolin* (von Theodor Leipt). 2-*Amino-5-brommethyloxazolin*, aus Dinatriumcyanamid + Dibromhydrin in W.; Krystalle, aus W.; F. 120°. — 2-*Amino-5-jodmethyloxazolin* (*Jodäthylpseudoharnstoff*), $C_4H_7ON_2J$, aus Dinatriumcyanamid + Dijodhydrin; Nadeln, aus h. W., F. 129°; verfärbt sich nach monatelangem Stehen nur schwach. — *Allylharnstoff* gibt das entsprechende Jodhydrat, das mit NaOH die freie Base vom F. 112° gibt; ist sehr zersetzlich, bräunt sich unter seinem F. Die nach beiden Verff. hergestellten Basen geben ident. *Thiokresylderivv.*, F. 148°. — *Monoacetyl-5-chlormethyloxazolinacetat*, $C_8H_{13}O_4N_2Cl$, aus 2- μ -Amido-5-chlormethyloxazolin + Na-Acetat, Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 ; Krystalle, aus absol. A., F. 180°; beim Kochen mit 2 Äquival. Na_2CO_3 wird Essigsäure u. die Acetylgruppe abgespalten, so daß in der Lsg. die freie Base titriert werden kann. — *Monoacetyl-5-brommethyloxazolinacetat*, $C_8H_{13}O_4N_2Br$, aus absol. A., F. 167,5°. — 5-*Chlormethyl-2-imidoxazolinyl-3-phenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{12}ON_3ClS$ (VII), aus Chlorbase + Phenylsenfö; aus w., nicht sd. A., F. 78°; ist bei 40° in A. bereits vollständig in freie Chlorbase u. Phenylsenfö zerfallen. — 5-*Chlormethyloxazolinyl-2-phenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{12}ON_3ClS$ (VIII), aus Chlorbase + Phenylsenfö in sd. A.; aus absol. A., F. 159° oder aus dem Isomeren + sd. 50%ig. A. — 5-*Chlormethyloxazolidonyl-3-phenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{11}N_2O_2ClS$, aus dem Imid VII + verd. H_2SO_4 ; Nadeln, aus h. A. + w. W., F. 124°; ll. in Bzl., Ä., Chlf. — 5-*Chlormethyl-2-imidoxazolinyl-3-allylthioharnstoff*, $C_8H_{12}N_3OSCl$ (VII), Nadeln, aus w. A., F. 84°; ist beständiger als das Phenylderiv.; wird bei kurzer Einw. von sd. A. nicht verändert; l. in fast allen organ. Mitteln. — *Dibromid*, $C_8H_{12}N_3OSClBr_2$, weiße amorphe M., ll. in A., W., unl. in organ. Lösungsm., F. 130° (unscharf). — 5-*Chlormethyloxazolinyl-2-allylthioharnstoff*, $C_8H_{12}N_3OSCl$ (VIII), Nadeln, aus verd. A., F. 125°; l. in h. W., Bzl., unl. in Chlf. — 5-*Chlormethyloxazolidonyl-3-allylthioharnstoff*, $C_8H_{11}N_2O_2ClS$, Nadeln, aus h. A. + w. W., F. 50°; l. in fast allen organ. Solventien. — 5-*Chlormethyl-3-methylthiazolinylloxazolidon*, $C_8H_{11}N_2O_2ClS$ (XIII), aus 5-Chlormethyl-2-imidoxazolinyl-3-allylthioharnstoff oder dem entsprechenden Oxazolidonylderiv. mit konz. HCl unter Druck auf dem W.-Bad; aus h. A. + w. W., F. 100°; ll. in Chlf., Ä., unl. in Lg.

II. *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf schwefelhaltige organische Verbindungen* (von Emil Fromm und Paul Fantl). (Vgl. LIEBIGS Ann. 348. 144; C. 1906. II. 792.) Hydroxylamin u. Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen (mit Max Adler). Hydroxylaminsulfat + $Ba(OH)_2$ gibt mit *Per-sulfocyan-säure* in sd. W. H_2S , S u. Rhodan ammonium. — *Phenylsulfurethansulfür* gibt mit $NH_2 \cdot OH$ in sd. CH_3OH *Phenylsulfurethan*, $C_6H_{12}ONS$, F. 69° H_2S u. wenig NH_3 . — *Thiobenzoylthioessigsäuredisulfid* reagiert nicht mit NH_2OH . — *Phenylguanidin*, aus salpetersaurem Formamidindisulfid u. 3 Moll. w. Anilin. — *Dibenzoylphenylguanidin*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$, aus 96%ig. A., F. 187°. — *Pikrat*, $C_{13}H_{12}O_7N_6$, braungelbe Nadeln, aus sd. A., F. 222° (Zers.). — *asymm. Diäthylguanidin*, aus salpetersaurem Formamidindisulfid in A. + Diäthylaminchlorhydrat + NaOH in sd. W. — *Pikrat*, $C_{11}H_{16}O_2N_6$, hellgelbe Nadeln, aus sd. A., F. 220°. — *Formamidindisulfid* reagiert leicht mit NH_2OH unter Abgabe von H_2S u. NO_2 ; vielleicht entsteht *Oxyguanidin*. — *Benzoyldisulfid* gibt mit NH_2OH in sd. absol. CH_3OH wenig *Benzhydroxamsäure* u. hauptsächlich *Dibenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$; weiße Nadeln, aus A., F. 160°. Die Rk. verläuft nach Gleichung I u. II, indem in erster Phase *Thiolbenzoesäure* entsteht.



Phenylthiurethchlorhydrat gibt mit NH_2OH in sd. CH_3OH anscheinend *5-Anilino-3-amino-(a,b)-furodiazol* (XIV) oder *3-Anilino-5-amino-(a,b)-furodiazol* (XVI). — Nitrat. $C_8H_8ON_4, HNO_3$, Blättchen, aus A., F. 210—215° (Zers.); wl. in W., Ä., ll. in sd. A. — Gibt mit w. gesätt. Barytsg. NH_3 , $BaCO_3$ u. Anilin. — *Chlorhydrat*, $C_8H_8ON_4, HCl, H_2O$; weiße Krystalle, aus verd. HCl , F. 137°; ist ohne Krystallwasser sehr hygroskop. — *Pikrat*, $C_8H_8ON_4, C_6H_5O_7N_3$, gelb, mikrokrystallin., aus 96%_{ig.} A., F. 236° (Zers.). — *Dibenzoylverb.*, $C_8H_8ON_4(C_6H_5CO)_2$, weiße Nadeln, aus Chlf. + 96%_{ig.} A., F. 168°. — *Nitrofurordiazolnitrat*, $C_8H_8ON_4 \cdot NO_2, HNO_3$, aus Furodiazolnitrat + w. konz. HNO_3 ; aus h. W., F. 205° (Zers.). — *Furodiazolbase*, $C_8H_8ON_4$, aus Chlorhydrat + Lauge; Tafeln, aus Ä., F. 130°, sl. — Bei der Rk. zwischen Phenylthiuret u. NH_2OH entsteht mehr S u. weniger H_2S als Gleichung I u. II entspricht. Besondere Unterss. ergaben, daß freies *Hydroxylamin* H_2S bei Siedetemp. nach Gleichung III zu S oxydiert. — Zur *Best. des Hydroxylamins* wurde die Methode von RASCHIG (LIEBIGS Ann. 241. 190) modifiziert, indem durch Anwendung einer stark schwefelsauren Ferrisulfatlsg. (50 g Ferrisulfat + 200 g H_2SO_4 pro l) die Rk. in Richtung der Rk. nach Gleichung IV geleitet wurde. — *Hydrazodithiodicarbonamid* gibt mit NH_2OH (Vers. mit M. Feniger) H_2S u. *3,5-Diamino-4-thio-1,2-diazol-Monobenzalverb.*, F. 225°.

III. *Über Abkömmlinge der Thiosemicarbazide und Hydrazothiodicarbonamide* (von E. Fromm und Regine Kapeller). (Vgl. FROMM u. a., LIEBIGS Ann. 434. 285. 442. 150; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 970; C. 1924. I. 335. 1925. I. 2446. II. 185.) Einw. von Säurechloriden auf Hydrazodithiodicarbonamid u. Thiosemicarbazid (von Mirjam Feniger). *3,5-Dibenzoyldiamino-4-thio-1,2-diazol*, $C_{16}H_{12}O_2N_4S$ (XXV), aus Hydrazodithiodicarbonamid in Pyridin mit C_6H_5COCl oder beim Erhitzen mit überschüssigem C_6H_5COCl . — *3,5-Diacetyldiamino-4-thio-1,2-diazol*, $C_8H_8O_4N_4S$, B. in Na-Acetatlg. mit Essigsäureanhydrid. — *3,5-Diamino-4-thio-1,2-diazolrhodanat*, $C_3H_5N_5S_2$, aus dem Chlorhydrat mit Kaliumrhodanat in sd. W.; gelbliche Krystalle, aus W., F. 208°. — *3-Phenyl-4-benzoyl-5-thio-1,2,4-triazol*, $C_{15}H_{11}ON_3S$ (XIX), aus Thiosemicarbazid nach SCHOTTEN-BAUMANN oder in Pyridinlg. oder mit h. überschüssigem C_6H_5COCl ; weiße Nadeln, aus A., F. 235°. — Gibt in 2 Äquivalenten h. $NaOH$ + 1 Äquivalent $C_6H_5CH_2Cl$ in A. das *Benzyllderiv.*, $C_{22}H_{17}ON_3S$; aus A., F. 174°. — Bei der Oxydation von Benzalthiosemicarbazid in wss. Suspension mit $FeCl_3$ erhält man nicht das *Aminophenylthiodiazol*, wie YOUNG u. EYRE (Journ. Chem. Soc. London 79. 54; C. 1901. I. 260) angeben, sondern das nicht benzoyleierte *3-Phenyl-5-thio-1,2,4-triazol*, das mit dem von YOUNG u. EYRE erhaltenen Prod. ident. ist. — *3-Phenyl-5-thiobenzyl-1,2,4-triazol*, $C_{15}H_{13}N_3S$, aus A., F. 160° (unscharf). — *3-Methyl-5-amino-4-thio-1,2-diazol* (XII), aus Thiosemicarbazid u. CH_3COCl im Überschuß (vgl. FREUND u. MEINECKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2516). — *Benzoylverb.*, $C_{10}H_9ON_3S$, aus A., F. 250°. — *3-Methyl-5-amido-4-thio-1,2-diazolylphenylsulfonarnstoff*, $C_{10}H_{10}N_3S_2$, aus XII mit Phenylsenföln in sd. A.; weiße Nadeln, aus A., F. 230—255°; entsteht auch aus Methylamidodiazolin.

Einw. von Benzoylchlorid auf 4-p-Tolythiosemicarbazid (von P. Krauß). *4-p-Tolythiosemicarbazid*, $C_8H_{11}N_3S$, aus A., F. 142°. — *Benzal-4-p-tolythiosemicarbazid*, $C_{15}H_{15}N_3S$, aus A., F. 171°. — *Aceton-4-p-tolythiosemicarbazid*, $C_{11}H_{15}N_3S$, aus A., F. 142°. — 4-p-Tolythiosemicarbazid gibt beim Benzoyleieren nach SCHOTTEN-BAUMANN neben 2 anhydrierten Dibenzozaten ein Tetra- u. ein Dibenzozat, aus dem man durch sd. $NaOH$ das *4-p-Tolylsemicarbazidtetrabenzoat*, $C_{36}H_{27}N_3O_2$, Blättchen, aus verd. A., F. 157—158° u. das *4-p-Tolylsemicarbaziddibenzoat*, $C_{22}H_{19}N_3O_2$, Nadeln, aus A., F. 239°, erhält. — Gibt mit $POCl_3$ das *2-Benzoyl-3-oxy-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol*, $C_{22}H_{17}N_3O_2$ (XXI), aus verd. A., F. 139°. — *3-Tolylimino-5-phenyl-4-*

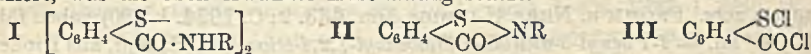
thio-1,2-diazolin, $C_{15}H_{13}N_3S$, aus 4-p-Tolythiosemicarbazid mit h. C_6H_5COCl oder aus XXIII mit Ätzkali in h. A.; aus A., F. 201°. — *3-Tolylimino-5-phenyl-4-thio-1,2-diazolin-2-benzoat*, $C_{22}H_{17}N_3OS$ (XXIII), aus vorst. Verb. mit C_6H_5COCl oder aus 4-p-Tolythiosemicarbazid mit h. C_6H_5COCl in großem Überschuß; aus A., F. 214°. — *3-Thio-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol-2-benzoat*, $C_{22}H_{17}ON_3S$ (XXII), entsteht neben XXIII beim Benzoylieren von 4-p-Tolythiosemicarbazid; aus A., F. 175—180°. — *3-Thio-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol*, $C_{15}H_{13}N_3S$, aus XXII mit sd. alkoh. NaOH; F. 224—225°; ll. in Alkali. Gibt mit $C_6H_5CH_2Cl$ eine *Benzylverb.*, $C_{22}H_{16}N_3S$; aus verd. A., F. 166°. — *Di-p-tolyldiazodithiocarbonamid*, $C_{16}H_{18}N_4S_2$, aus 4-p-Tolythiosemicarbazid in sd. A. mit p-Tolylsenfö; F. 205°; unl. in allen Lösungsm. — *3-Thio-4-toluido-5-toluidino-1,2,4-triazol*, $C_{16}H_{16}N_4S$, aus p-Tolyldiazodithiocarbonamid mit h. NaOH; aus A., F. 198°. — *Benzylderiv.*, $C_{23}H_{22}N_4S$, aus verd. A., F. 127°. — *3,5-Ditoluidino-4-thio-1,2-diazol*, $C_{16}H_{16}N_4S$, aus Di-p-tolyldiazodithiocarbonamid in h. A. mit alkoh. J-Lsg. + NaOH; Blättchen, aus A., F. 251°. — *Dibenzoat*, $C_{36}H_{24}O_2N_4S$, Nadeln, aus A., F. 217°.

Einw. von Säurechloriden auf Diphenylhydrazodithiocarbonamid (von M. Schwanefeld). *3,5-Dianilido-4-thio-1,2-diazol*, $C_{14}H_{12}N_4S$, aus Diphenylhydrazodithiocarbonamid (XX) mit CH_3COCl in großem Überschuß; weiße Krystalle, aus A., F. 243°. — *Diacetal*, $C_{18}H_{16}O_2N_4S$, aus XX mit sd. Essigsäureanhydrid; weiße Krystalle, aus A., F. 227°; entsteht auch aus vorst. Verb., zu der es mit alkoh. KOH verseift wird. — *Dibenzoat*, $C_{28}H_{20}O_2N_4S$, aus XX mit der 5-fachen Menge sd. C_6H_5COCl ; weiße Nadeln, aus A., F. 243°; wird beim kurzen Kochen mit KOH nicht verseift, bei langem zers. FROMM u. NERZ (LIEBIGS Ann. 433. 2; C. 1924. I. 190) geben fälschlich F. 198° an. — *4-Phenyl-3-anilido-5-thiobenzyl-1,2,4-triazol*, $C_{21}H_{18}N_4S$, aus Diphenylthiotriazol durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN u. Behandlung des so gebildeten Monobenzoats vom F. 187° mit sd. KOH u. $C_6H_5CH_2Cl$; F. 154°. — *4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol-2-benzoat*, $C_{21}H_{16}ON_4S$, aus XX durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN; weiße Krystalle, aus Eg., F. 279°; unl. in A. — *Benzylverb.*, $C_{28}H_{22}ON_4S$, Krystalle aus A., F. 162°; nicht verseifbar durch alkoh. KOH. Entsteht auch aus XXX mit KOH u. $C_6H_5CH_2Cl$. — *4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazolacetat*, $C_{16}H_{14}ON_4S$, aus dem Monobenzoat mit sd. Eg.; aus A., F. 281°. — *Benzylverb.*, $C_{27}H_{20}ON_4S$, weiße Krystalle, aus A., F. 157°. — *4-Phenyl-3-anilido-5-thiotriazoldibenzoat*, $C_{28}H_{20}O_2N_4S$ (XXX), B. neben dem Monobenzoat aus XX; Krystalle, aus A., F. 179°; l. in A. Ist weder aus dem Monobenzoat noch aus dem isomeren Monobenzoat von FROMM u. NERZ (l. c.) herzustellen.

Synthesen von Triazolen aus Hydrazodicarbonthiamid u. Hydrazinhydrat (mit L. Wettchnik). *3-Thio-4,5-diamino-1,2,4-triazol* (XXXI), F. 198—199°; die von FROMM u. LAYER (LIEBIGS Ann. 433. 10; C. 1924. I. 190) aus Hydrazodicarbonthiamid u. Hydrazinhydrat in wss. Lsg. erhaltene Verb. ist ident. mit der von ARNDT u. BIELICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 812; C. 1923. I. 1509), ebenso in alkoh. Lsg. erhaltenen u. von diesen irrtümlich für die bimolekulare Verb. XXXIII gehaltenen Verb. — *S-Benzylderiv.*, F. 212—214° (unscharf), Nitrat F. 132°. — *S-Benzylbenzalverb.*, $C_{16}H_{15}N_5S$, aus verd. A., F. 136—138°; die Mol.-Gew.-Best. von ARNDT u. BIELICH nach RAST ist unbrauchbar; Bestst. nach der Methode von BAUMANN u. FROMM zeigten, daß das Prod. monomolekular ist. — *Benzalverb.*, F. 209—212°. — *N-Benzoylderiv. der S-Benzylbenzalverb.*, $C_{23}H_{19}ON_5S$, aus dieser durch Benzoylieren in Pyridinlsg.; weiße Nadeln, aus A., F. 235°; unl. in Alkalien u. Säuren. — *S-Benzylbibenzalverb.*, $C_{23}H_{19}N_5S$, aus dem Benzyl- oder Benzylbenzalderiv. mit sd. Benzaldehyd; gelbe Fäden, aus A., F. 170°. — Die von ARNDT u. BIELICH neben XXXI noch erhaltenen Verb. sind das 3,5-Dithio-4-amino-1,2,4-triazol u. das aus der Mutterlauge dieser 2 Stoffe durch Na-Acetat gefällte *3-Thio-1,2,4-triazolyl-5-hydrazin* (XXXIV), aus h. W., F. 248°; entw. mit Fehlingscher Lsg. N. — *3-Thio-1,2,4-triazolyl-5-benzalhydraton*,

F. 270—272°. — *Pb-Salz*, $C_{11}H_{11}O_2N_6SPb$, aus dem Hydrazon + *Pb-Acetat* in A.; färbt sich an der Luft dunkelbraun. — *S-Benzyllderiv.*, $C_{16}H_{16}N_6S$, aus dem Hydrazon in A. mit Benzylchlorid u. Na-Alkoholat; Nadeln, aus A., F. 234°. Gibt kein Dibenzalprod. — *1,2,4-Triazolyl-5-benzalhydrazon-3-disulfid*, $C_{18}H_{16}N_{10}S_2$, aus dem Hydrazon + 10%_{ig} sd. alkoh. J-Tinktur; Krystalle, aus A., F. 252° (unscharf). — *3-Thio-1,2,4-triazolyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_9H_{10}N_6S_2$, aus Thiotriazolylhydrazin in sd. A. + Phenylsenfö, aus NaOH + HCl, F. 238°. (LIEBIGS Ann. 447. 259—313. Wien, Univ.) BU.

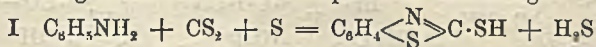
Ernest Wilson McClelland und Alban James Gait, *Derivate des 2-Keto-1,2-dihydrobenz-iso-thiazols (2-Thiobenzimid)*. McCLELLAND u. LONGWELL (Journ. Chem. Soc. London 123. 3310; C. 1924. I. 668) haben gefunden, daß als erste Stufe bei der B. des Disulfids I aus 2-Dithiobenzoyl u. einem primären Amin, H_2S u. ein Ketodihydrobenz-iso-thiazol II auftreten. Die genannten Forscher nahmen an, daß diese Benz-iso-thiazolo durch den H_2S reduziert würden u. sich deshalb der Isolierung entziehen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Einw. von H_2S auf die genannten Verbb. zu untersuchen. 2,2'-Dithiobenzoylchlorid liefert in CCl_4 mit Cl behandelt wahrscheinlich intermediär III, welches in Lsg. mit wss. NH_3 2-Keto-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol liefert. Analog lassen sich mit Anilin, Toluidin u. Methylamin die N-substituierten Verbb. gewinnen. Die Oxydation mit H_2O_2 führt zu den entsprechenden Saccharinen. Mit n-Propylamin entsteht so 2-Keto-1-n-propyl-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol u. weiter N-n-Propyl-o-benzulfimid. Die 1-Phenyl-, 1-o-Tolyl- u. 1-Methylderiv. von II werden in alkoh. Lsg. von H_2S leicht unter S-Abscheidung zu den entsprechenden Disulfiden reduziert, was die oben erwähnte Anschauung stützt.



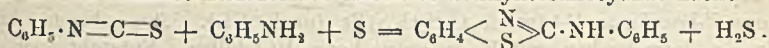
Versuche. In eine Suspension von 2,2'-Dithiobenzoylchlorid in CCl_4 wird gasförmiges Cl bis zur Lsg. eingeleitet. Diese Lsg. liefert mit: wss. NH_3 2-Keto-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol (II; R = H), aus Methylalkohol F. 155—156°; mit Anilin 2-Keto-1-phenyl-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol, $C_{13}H_9ONS$ (II; R = C_6H_5), aus Methylalkohol F. 140°; mit o-Toluidin 2-Keto-1-o-tolyl-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol, $C_{14}H_{11}ONS$ (II; R = $C_6H_4CH_3$), aus Methylalkohol F. 122—123°; mit Methylamin 2-Keto-1-methyl-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol, C_8H_7ONS (II; R = CH_3), aus Bzl. + PaE. F. 51—52°, *Hydrochlorid*, F. 124—127°; mit n-Propylamin u. nachfolgender Oxydation durch H_2O_2 N-n-Propyl-o-sulfbenzimid, $C_{10}H_{11}O_2NS$, aus W. F. 73—75°. Die obigen Benz-iso-thiazole liefern durch analoge Oxydation: N-Phenyl-o-benzulfimid, F. 189—190°, N-o-Tolyl-o-benzulfimid, F. 171—173°, N-Methyl-o-benzulfimid, F. 129—130°. Die Red. mit H_2S liefert 2,2'-Dithiobenzophenylamid, F. 238°, 2,2'-Dithiobenzo-o-tolylamid, F. 219—220° u. 2,2'-Dithiobenzomethylamid, F. 220—221°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 921—25. London, Kings Coll.) TAUBE.

Ernesto Azzalin, *Untersuchungen über die Herstellung des Mercaptobenzthiazols*. Herst. des Mercaptobenzthiazols, $C_7H_7NS_2$. 1. Aus NH_4 -Phenylthiocarbamat u. S im Bombenrohr bei 250°, aus Aceton mit W. hellgelbe Krystalle, F. 169—174°, als Nebenprod. entsteht wenig Anilinbenzthiazol. Eine größere Ausbeute erhält man bei Anwendung von 5 Teilen NH_4 -Phenylthiocarbamat u. 1 Teil S. 2. Herst. des Mercaptobenzthiazols auf dem gleichen Wege bei niedriger Temp. u. niederem Druck: Bei Einw. einer sd. Lsg. von S in Anilin (190°) auf NH_4 -Phenylthiocarbamat erhält man neben NH_3 u. H_2S in 50%_{ig} Essigsäure l. Krystalle von Anilinbenzthiazol, F. 150 bis 157°. — Aus einer sd. Lsg. von S in Ammoniumsulfid wurden mit NH_4 -Phenylthiocarbamat neben wenig NH_3 , H_2S u. viel S in W. l. lange nadelförmige Krystalle von Monophenylthioharnstoff vom F. 152° gewonnen. — Aus den gleichen Verbb. wie im vorigen Vers. bildete sich bei 200° im Bombenrohr neben NH_3 u. wenig H_2S viel S u. wenig Mercaptobenzthiazol. — Eine sd. Lsg. von S in Bzl. (95°) lieferte mit NH_4 -Phenylthiocarbamat viel NH_3 u. H_2S , S-Krystalle u. in warmer Essigsäure l. durch-

scheinende Blättchen von *Thiocarbanilid*, F. 149—150°. Die B. des Mercaptobenzthiazols ist, wie der Vers. bei 200° zeigte, an bestimmte Bedingungen des Drucks u. der Temp. geknüpft; die Herst. aus Thiocarbanilid mit S bei 250° im Bombenrohr nach E. ROMANI liefert zwar eine ganz gute Ausbeute, doch ist die Rk. wenig brauchbar wegen der großen Menge freiwerdenden Anilins, das für die B. von Mercaptobenzthiazol verloren geht u. möglicherweise mit dem intermediär gebildeten Phenylisocyanat u. S Anilinbenzthiazol gibt. — 3. Herst. aus 5 g Anilin, 1,73 g S u. 4,1 g CS₂ im Bombenrohr bei 260° ergab in der Hauptsache Mercaptobenzthiazol mit 80% Ausbeute u. sehr wenig Anilinbenzthiazol entsprechend Gleichung:



Die B. des Mercaptobenzthiazols ist wahrscheinlich an eine vorherige B. von Thiocarbanilid nach: $\text{CS}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{S}=\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{S}$ (II) gebunden. Das Thiocarbanilid liefert beim Erwärmen Anilin u. Phenylisocyanat, welches mit S wiederum Mercaptobenzthiazol gibt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{S} + \text{S} = \text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{C}\cdot\text{SH}$ (III). Das beim Zers. des Thiocarbanilids freiwerdende Anilin reagiert mit CS₂ nach II u. so fort. Da Anilin mit CS₂ sehr leicht Thiocarbanilid bildet, besteht sehr wenig Wahrscheinlichkeit für die B. von Anilinbenzthiazol aus Anilin u. Phenylisocyanat nach:



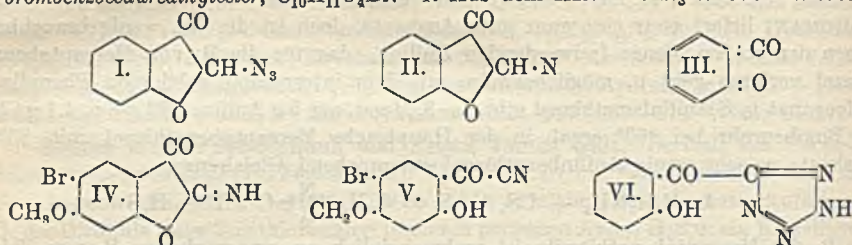
(Gazz. chim. ital. 55. 895—99. 1925. Padua, Univ.)

LEHMANN.

K. Fries und **K. Saffien**, *Über 2-Azidocumaranon-(3)*. Läßt man auf 2-Bromcumaranon-(3) (FRIES u. PFAFFENDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 160 [1912]) in alkoh. Lsg. N₃Na einwirken, so erhält man unter quantitativer Abspaltung von N₂ u. HCN den *Salicylsäureester* des betreffenden Alkohols. Die Rk. ist wie folgt zu erklären: Zuerst entsteht 2-Azidocumaranon-(3) (I.), das sich unter geeigneten Bedingungen auch festhalten läßt, aber von Spuren Alkali (durch Hydrolyse oder Alkoholyse des N₃Na gebildet) oder glatt von Na-Acetat zers. wird. Wahrscheinlich spaltet erst N₂, dann HCN ab unter B. der Zwischenstufen II. u. III. Das Chinonketid III. addiert sodann den betreffenden Alkohol. — Da die Rk. auch auf die Derivv. des 2-Bromcumaranons anwendbar ist, so kann sie zur Konst.-Best. herangezogen werden. Es gelang z. B. mit ihrer Hilfe, die Stellung des Br im 5-Brom-6-methoxycumaranon-(3) (LIEBIGS Ann. 442. 294; C. 1925. I. 2563) zu ermitteln. Das aus dem 2-Bromderiv. dieser Verb. (l. c.) leicht erhältliche 2-Azidoderiv. ist fest u. weit beständiger als das ölige I., erleidet aber ebenfalls glatt die beschriebene Aufspaltung zum Salicylsäureesterderiv. Dieses wurde zum 4-Bromresorcin (vgl. Anhang) abgebaut. — Ganz anders wirkt alkoh. HCl auf letzteres Azid ein, indem unter Abspaltung von N₂ u. NH₃ der 2-Oxy-4-methoxy-5-brombenzoylameisenester entsteht. Als Zwischenstufe ist IV. oder V. (Umlagerungsprodd. des II. entsprechenden Gebildes) anzunehmen. — Läßt man auf die 2-Azidocumaranone nochmals N₃Na oder auch auf die 2-Bromcumaranone gleich überschüssiges N₃Na einwirken, so erhält man unter Abspaltung von N₂ *Tetrazolderivv.* vom Typus VI. Auch diese Rk. ist mittels der Zwischenstufe V. zu erklären, an welche sich N₃H anlagert. Formel VI. wird bewiesen durch Oxydation zur bekannten *Tetrazol-5-carbonsäure* u. durch Darst. eines *N-Methylderiv.* mit nachweisbarem OH. — Schließlich wurde noch geprüft, ob sich das 4-Oxy-1-[azidoacetyl]-benzol den obigen Aziden analog verhält. Dies ist nicht der Fall.

Versuche. 5-Brom-6-methoxy-2-azidocumaranon-(3), C₉H₆O₃N₃Br (nach I.). 1 g 2,5-Dibrom-6-methoxycumaranon in Aceton mit 0,2 g N₃Na in W. aufkochen, mit W. fällen. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 120°, ll. in Bzl., Chlf., Eg., zl. in A., wl. in Ä., Bzn., luftempfindlich. — 2-Oxy-4-methoxy-5-brombenzoylameisensäure-

äthylester, $C_{11}H_{11}O_5Br$. Aus dem vorigen mit sd. alkoh. HCl, mit W. fällen. Nadeln aus verd. A., F. 108° , ll. außer in Bzn., durch Alkali verseifbar. — 2-Oxy-4-methoxy-5-brombenzoesäureäthylester, $C_{10}H_{11}O_4Br$. 1. Aus dem Azid mit N_3Na oder Na-Acetat



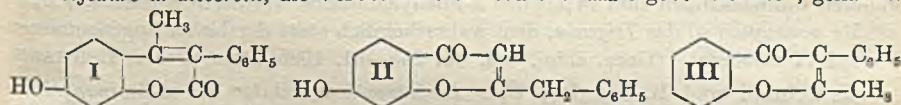
in h. A. 2. Besser aus 1 g 2,5-Dibrom-6-methoxycumaranon in A. u. 0,25 g N_3Na in wenig W., kurz kochen. Nadelchen aus A., F. 123° , ll. außer in Bzn. — Acetylderiv., $C_{12}H_{13}O_5Br$, Nadeln aus verd. A., F. 63° , ll. — Methylester, $C_9H_9O_4Br$, gelbliche Nadeln, F. 145° . — Freie Säure, $C_8H_7O_4Br$. Aus den Estern mit alkoh. KOH, auch aus obigem Azid mit h. Alkalien. Nadeln aus W. oder verd. A., Zers. bei 250° , ll. außer in W., Bzl., Bzn. Mit $FeCl_3$ Rotviolett färbung. Wird durch gesätt. HBr-Eg. (Rohr, 100° , 48 Stdn.) zu 4-Bromresorcin, Kp.₁₂ 150° , F. 91° , abgebaut. — 5-[2'-Oxy-4'-methoxy-5'-brombenzoyl]-tetrazol, $C_9H_7O_3N_4Br$ (nach VI.). Aus obigem Azid u. N_3Na in Eg., kurz kochen, mit W. u. etwas konz. HCl fällen. Entsteht auch, wenn man bei der Darst. des Azids überschüssiges N_3Na anwendet. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 236° (Zers.), ll. außer in Chlf., Bzl., Bzn. — Acetylderiv., $C_{11}H_9O_4N_4Br$. Mit Acetanhydrid in Pyridin. Weißgelbe Warzen aus Bzl., F. 214° . — 2-Azidocumaranon-(3) (I.). Aus 2-Bromcumaranon wie oben. Gelbbraunes Öl, zers. sich bei ca. 160° explosionsartig. Gibt mit Na-Acetat in CH_3OH Salicylsäuremethylester. — 5-[2'-Oxybenzoyl]-tetrazol, $C_8H_6O_2N_4$ (VI.). Aus I. oder einfacher aus 2-Bromcumaranon mit N_3Na in Eg. Gelbe Blättchen aus W., F. 172° , auf Pt-Blech verpuffend, ll. in A., Eg., Alkalien, zl. in Bzl., wl. in Chlf., Bzn. Rötet Lackmuspapier. Gibt ein wl. Ag-Salz. Oxydation mit wss. $KMnO_4$ u. Fällung der erhaltenen Lsg. mit $AgNO_3$ u. HNO_3 liefert tetrazol-5-carbonsaures Ag, dieses nach Zerlegung mit HCl u. Verdampfung des Filtrats Tetrazol, mit C_2H_5J bei 100° nach Verseifung des Rk.-Prod. 2-Äthyltetrazol-5-carbonsäure, F. 124° . — 2-Methyl-5-[2'-oxybenzoyl]-tetrazol, $C_9H_8O_2N_4$. Aus dem Ag-Salz von VI. mit CH_3J in Bzl. (100° , 2 Stdn.). Hellgelbe Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 115° , ll. außer in Bzn. — Acetylderiv., $C_{11}H_{10}O_3N_4$, Nadeln aus verd. CH_3OH , F. $94-95^\circ$, ll. außer in Bzn. Wird schon von Soda verseift. — 5-Chlor-2-bromcumaranon-(3), $C_8H_4O_2ClBr$. Aus 5-Chloreumaranon mit Br in CCl_4 . Gelbliche Krystalle aus CH_3OH , F. 112° , ll. außer in Bzn. — 5-[2'-Oxy-5'-chlorbenzoyl]-tetrazol, $C_8H_5O_2N_4Cl$. Aus dem vorigen wie oben. Gelbe Blättchen aus W., F. 180° . — Acetylderiv., $C_{10}H_7O_2N_4Cl$, Nadeln aus Bzl., F. 124° . — Dimethylderiv., $C_{10}H_9O_2N_4Cl$. Mit CH_2N_2 in Ä. Öl, wegen zu geringer Ausbeute nicht rein erhalten, unl. in Alkali. — 4-Oxy-1-[azidoacetyl]-benzol, $C_7H_7O_2N_3$. Aus 4-Oxy-1-[chloracetyl]-benzol u. N_3Na in sd. A. Gelbe Blättchen aus W., F. 136° , auf Pt-Blech verpuffend, ll. außer in Bzn. Wird von W., Alkalien u. Säuren unter Entw. von N u. wenig NH_3 u. B. harziger Prodd. zers.

A n h a n g. Vff. haben noch die Konst. des oben erhaltenen 4-Bromresorcins bewiesen. In der Literatur ist ein festes Bromresorcin (F. 91°) von ZEHENTER (Monatshefte f. Chemie 8. 293 [1881]) u. ein zähfl. (Kp.₁₂ 155°) von FRIES u. LINDEMANN (LIEBIGS Ann. 404. 62; C. 1914. I. 1663) angegeben. Vff. haben im 2-Amino-5-nitrophenol nacheinander das NH_2 durch Br u. das NO_2 über NH_2 durch OH ersetzt. Das so gewonnene 4-Bromresorcin zeigte obigen Kp. u. nach Animpfen mit einem nach ZEHENTER dargestellten Präparat auch obigen F. Die Verb. von ZEHENTER u. FRIES u. LINDEMANN sind mit der von Vffn. dargestellten Verb. ident., denn die

erste zeigt denselben Kp., die zweite nach Animpfen denselben F. Präparativ ist das Verf. von ZEHENTER das beste. — *2-Brom-5-nitrophenol*. Aus 2-Amino-5-nitrophenol durch Diazotierung in 48%ig. HBr + wenig W. u. Zusatz von CuBr₂ in HBr (Wasserbad.) Nach Extraktion mit Bzn. gelbliche Nadeln aus W., F. 124°. — *2-Brom-5-aminophenol*. Aus dem vorigen in überschüssigem k. wss. NH₄OH mit FeSO₄-Lsg., Filtrat neutralisieren, ausäthern. Nadeln aus W., F. 159° (Zers.). — *4-Bromresorcin*. Voriges in konz. H₂SO₄ diazotieren, nach 24 Stdn. in Eiswasser gießen, allmählich zum Kochen erhitzen, Filtrat ausäthern. Kp.₁₂ 150°, F. 91°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1246—54. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

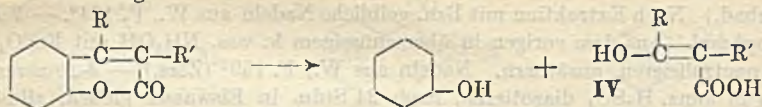
LINDENBAUM.

G. Bargellini, *Untersuchungen über die Phenylcumarine*. In einer Arbeit über verschiedene α,β -Diphenylcumarine (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 178; C. 1926. I. 1184) sowie in einer zweiten über α -Phenyl- β -methylcumarine (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 261; C. 1926. I. 1185) hatte Vf. darauf hingewiesen, daß bei den Herst. dieser Verbb., im ersten Falle aus o-Oxybenzophenonen mit Na-Phenylacetat, im zweiten Falle aus o-Oxyacetophenonen mit Na-Phenylacetat, statt der *Cumarine* auch *Chromone* hätten entstehen können; wegen der Löslichkeit ihrer Methylester in warmen verd. Alkalien u. der Fällbarkeit aus alkal. Lsg. durch Säuren mußte Vf. die Rk.-Prodd. als Cumarine ansehen. Verschiedene der Rk.-Prodd. sind nun aber ident. mit Verbb., die JACOBSON u. GHOSH (Journ. Chem. Soc. London 107. 424. 959. 1051; C. 1915. II. 147. 743. 744 u. Journ. Chem. Soc. London 109. 105; C. 1916. II. 93) hergestellt u. als Chromone beschrieben hatten. Um weiter die Identität der Verbb. von JACOBSON u. GHOSH mit den vom Vf. gewonnenen nachzuweisen, hat Vf. in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit einige α -Phenylcumarine hergestellt. Um ein Beispiel zu geben, wird die Rk. zwischen 2,4-Dioxyacetophenon u. Phenylacetessigsäure, die entweder zu I oder II führen konnten, sowie die Rk. zwischen dem Ester oder Nitril der α -Phenylacetessigsäure u. Resorcin, die Verbb. der Formel I oder III ergeben konnten, genannt.

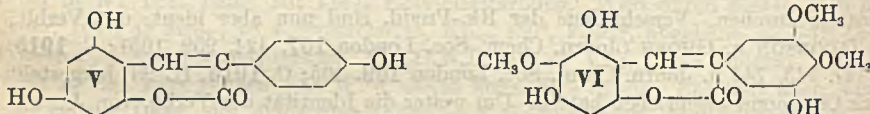


Da aber die Verb. von JACOBSON u. GHOSH in all ihren Eigenschaften u. denen ihrer Derivv. ident. ist mit dem vom Vf. erhaltenen Rk.-Prod., mußte er ihm die Formel I zuschreiben. Zum gleichen Schluß kamen auf anderem Wege ROBINSON u. BAKER (Journ. Chem. Soc. London 127. 1981; C. 1926. I. 390), die synthet. Chromone der von JACOBSON u. GHOSH angenommenen Konst. herstellten u. zeigten, daß diese Verbb. in ihren Eigenschaften von denen der Chromone abwichen, durch Gegenüberstellung der FF. beweist Vf., daß es sich um Cumarine handelt: 1. Resorcin gibt mit Ester oder Nitril der α -Phenylacetessigsäure ein *Oxyderiv.* F. 226°, *Acetylderiv.* F. 185°, *Benzoylderiv.* F. 188°, *Methylderiv.* F. 87°; die entsprechenden Rk.-Prodd. aus 2,4-Dioxyacetophenon u. Na-Phenylacetat zeigen die FF.: 225°, 182°, 191°, 101°. 2. Pyrogallol gibt mit Ester oder Nitril der α -Phenylacetessigsäure ein *Dioxyderiv.* F. 268°, ein *Diacetylderiv.* F. 211°; die entsprechenden Rk.-Prodd. aus 2,3,4-Trioxyacetophenon u. Na-Phenylacetat zeigen die FF. 274°, 208°. 3. Das Rk.-Prod. aus α -Naphthol u. Ester oder Nitril der α -Phenylacetessigsäure schm. bei 209°, das entsprechende aus 1-Oxy-2-acetonaphthalin u. Na-Phenylacetat bei 215°. 4. Resorcin gibt mit Nitril der α -Phenylbenzoylessigsäure eine *Oxyverb.* F. 288°, eine *Acetylverb.* F. 222°; die entsprechenden Rk.-Prodd. aus 2,4-Dioxybenzophenon u. Na-Phenylacetat haben die FF. 290°, 220°. 5. Pyrogallol gibt mit Ester oder Nitril der α -Phenylformyllessigsäure eine *Dioxyverb.* F. 215°, eine *Diacetylverb.* F. 184°; die entsprechenden Rk.-Prodd. aus 2,3,4-Trioxybenzaldehyd u. Na-Phenylacetat haben die FF. 215°, 180°. Ein Unterschied zeigt sich nur bei 6.: *Dioxyverb.* aus Pyrogallol u. Nitril der α -Phenylbenzoylessigsäure F. 185°, *Dioxyverb.* aus 2,3,4-Trioxybenzophenon u. Na-Phenylacetat, F. 271°.

Diacetylverb., F. 255°. Bei Verss. über die Zers. mit KOH konnten die Ergebnisse von JACOBSON bestätigt werden. Nach Ansicht des Vfs. verläuft die Zers. der α,β -Cumarine nach der Gleichung:

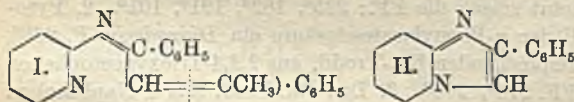


IV ist eine intermediäre Verb., die sich weiter zers. Wenn R = Alkyl oder Aryl u. R' = H, bilden sich RCOOH u. CH₃COOH oder RCOCH₃ u. CO₂; wenn R u. R' Alkyle oder Aryle sind, bildet sich aus der Ketonsäure R·CO·CH< $\begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{COOH} \end{array}$ unter Freiwerden von CO₂ das Keton. Wenn R = H u. R' = Alkyl oder Aryl, bildet sich aus der Aldehydsäure R'·CH< $\begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{COOH} \end{array}$ HCOOH u. die Alkyl- oder Arylessigsäure, so aus α -Phenyl-4-oxycumarin mit KOH die Phenylelessigsäure, Resorcin u. HCOOH. Wahrscheinlich sind deshalb das Prumetin, Genistein u. andere in der Natur vorkommende Substanzen, bei deren Zers. sich Phenylelessigsäure bildet, ebenfalls α -Phenylcumarine der Formel V.



Auch verschiedene der im Pflanzenreich vorkommenden, in ihren Formeln dem Flavon analogen Substanzen, die beim Zers. mit KOH ein Phenol u. eine substituierte Benzoesäure liefern, sind wahrscheinlich Hydroxylderivv. des β -Phenyleumarins. Andere natürlich vorkommende Substanzen, die bei Zers. mit KOH Phenylelessigsäure geben, gehören wahrscheinlich zum Typus der α -Phenylcumarine wie das Gemmatein aus *Lycoperdon gemmatum* u. das Irogenin, dem wahrscheinlich statt der bisher angenommenen Formel VI zukommt. (Gazz. chim. ital. 55. 945—51. 1925. Rom, Univ.) LEHMANN.

L. Schmid und B. Bangler, *Über Kondensationsprodukte des α -Aminopyridins mit fettaromatischen Ketonen*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1971; C. 1926. I. 110.) Um die Konst. des l. c. beschriebenen Kondensationsprod. von Dypnon mit α -Aminopyridin (I.) zu beweisen, wollten es Vff. mit HCl in die Komponenten spalten. Eine Rk. findet erst unter Druck statt, aber nicht in der erwarteten Richtung, sondern unter B. einer Base, die sich von I. um C₈H₈ unterscheidet. Das Mol. wird an der punktierten Linie gespalten, sodann erfolgt Ringschluß zum 2-Phenylpyrimidazol (II.). Zum Beweis haben Vff. II. nach dem Verf. von TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1704; C. 1925. II. 2317) synthetisiert. — In der 1. Mitt. haben Vff. angegeben, daß aus α -Aminopyridin u. Acetophenonacetal bei 300° ein kristallin-



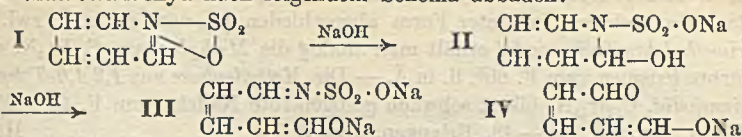
I. mit konz. HCl (Rohr, 140°, 6 Stdn.), alkalisieren, ausäthern. 2. ω -Bromacetophenon mit α -Aminopyridin 1½ Stdn. erwärmen, in HCl lösen, weiter wie bei 1. Aus A., F. 135,5°. Chloroaurat, (C₁₃H₁₁N₂)AuCl₄, ockergelbe Nadelchen. Chloroplatinat, (C₁₃H₁₁N₂)₂PtCl₆, hellgelbe Nadeln, Zers.-Punkt 202°. — Jodmethylat, C₁₄H₁₃N₂J, aus A. + Ä., F. 214°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1360—62. Wien, Univ.) LB.

Paul Baumgarten, *Über N-Pyridiniumsulfonsäure*. (II. Mitt. über den Abbau des Pyridins zu Glutaconsäuredialdehyd.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1622; C. 1924. II. 2156.) Bei der Rk. von SO₃ oder ClSO₃H mit Pyridin bildet sich eine Verb. C₅H₅NSO₃,

erstarrendes Prod. vom Kp₁₁ 245° erhalten wird. Dieses ist auffallenderweise ident. mit II.

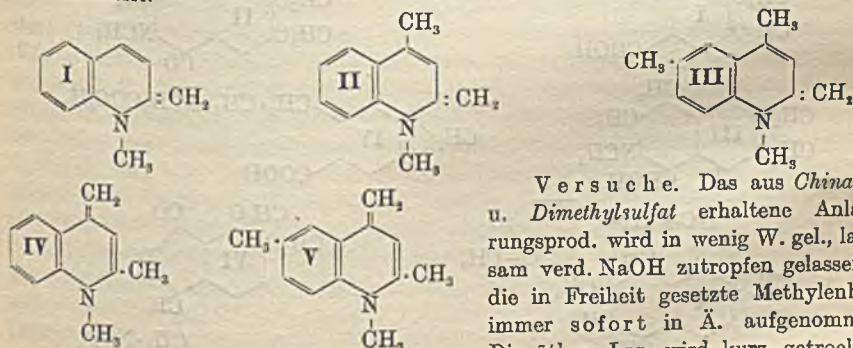
Versuche. 2-Phenylpyrimidazol, C₁₃H₁₀N₂ (II.). 1. Aus

Für diese konnte Vf. die Konst. I beweisen u. sie durch Einw. von Alkalihydroxyden bis zum Glutaconaldehyd nach folgendem Schema abbauen:



Die Verb. II konnte nicht isoliert werden. — *N*-Pyridiniumsulfonsäure, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$ (I), F. 175° nach vorherigem Sintern, entsteht bei der Einw. von 1 Mol. S_2O_8 oder $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ oder 0,85 Mol. Chlorsulfonsäureäthylester auf 1 Mol. Pyridin in CCl_4 . Bei der letzteren Rk. konnte außerdem nach Chloräthan u. *N*-Äthylpyridiniumchlorid nachgewiesen werden. Bei Einw. von H_2O wird die Pyridiniumsulfonsäure in Pyridin u. H_2SO_4 gespalten. Einw. von 20%ig. NaOH in der Kälte führt sie in das Dinatriumsalz der ε -Oxy- α -imino- β,δ -pentadien-*N*-sulfonsäure (III), $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4\text{NSNa}_2$, über. Mit Wasser bildet dieses Na-Salz Pyridin zurück, mit Säuren Glutaconaldehyd. Bei Einw. von 20%ig. NaOH auf das Dinatriumsalz wie auch auf die *N*-Pyridiniumsulfonsäure unter nachfolgendem kurzen Erwärmen bildet sich das Natriumsalz des δ -Oxy- α,γ -butadien- α -aldehyds, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ (IV). Die bei der Hydrolyse entstandene Sulfamidssäure $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ schm. gegen 206° nach vorherigem Sintern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1166—71. Berlin, Univ.) RAECKE.

Erich Rosenhauer, Über kristallisierte Methylenbasen der Chinolinreihe. I. (Unter Mitarbeit von H. Hoffmann und H. Unger.) Bisher war es nicht gelungen, die für die B. der sogenannten Chinocyanine wichtige Methylenbase aus Chinaldinjodmethylat, das *N*-Methyl- α -methylendihydrochinolin, kristallisiert zu erhalten, während dies in der Pyridinreihe u. auch beim Naphthochinaldin verwirklicht werden konnte. In der Chinaldinreihe ist dies den Vff. jetzt auch gelungen. Vorbedingung ist reinstes Ausgangsmaterial. Besser stellt man aus Chinaldin nicht das Jodmethylat, sondern das Dimethylsulfatanlagerungsprod. her, aus dessen wss. Lsg. die Methylenbase mittels Kalilauge in Freiheit gesetzt u. in Ä. aufgenommen wird. Abdunsten des Ä. im Vakuum-exsiccator liefert das *N*-Methyl- α -methylendihydrochinolin in Form hellgelber Prismen. Sie sind auch nur begrenzte Zeit haltbar, konnten aber der Analyse zugeführt werden, die einwandfreie Belege bot. Ebenso wurden die entsprechenden Methylenbasen aus 1,2,4-Trimethylchinoliniumjodid bzw. 1,2,4,6-Tetramethylchinoliniumjodid, deren Beständigkeit u. Krystallisationsneigung noch größer ist, dargestellt u. auch analysiert. Vff. stellen für die Methylenbase aus Chinaldinjodmethylat die Formulierung I auf, während bei den beiden γ -methylsubstituierten Homologen die Typen II bzw. III oder IV bzw. V möglich sind. — Aus γ -Benzylchinaldinjodmethylat wurde eine kristallisierte, gelbe Methylenbase vom F. 126° gewonnen, die an Beständigkeit die oben beschriebenen weit übertrifft.



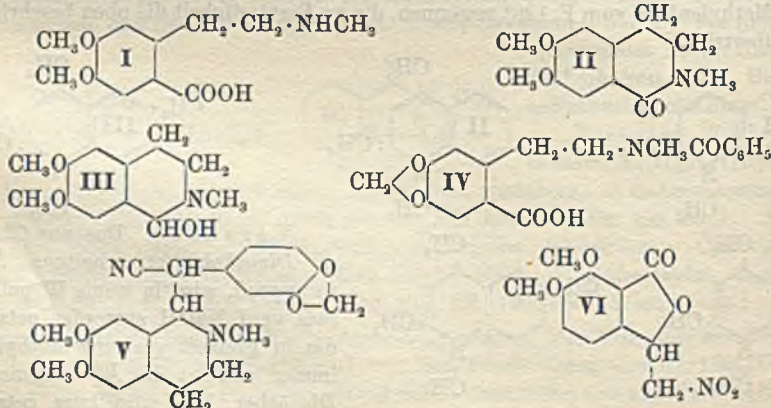
Versuche. Das aus Chinaldin u. Dimethylsulfat erhaltene Anlagerungsprod. wird in wenig W. gel., langsam verd. NaOH zutropfen gelassen u. die in Freiheit gesetzte Methylenbase immer sofort in Ä. aufgenommen. Die äther. Lsg. wird kurz getrocknet

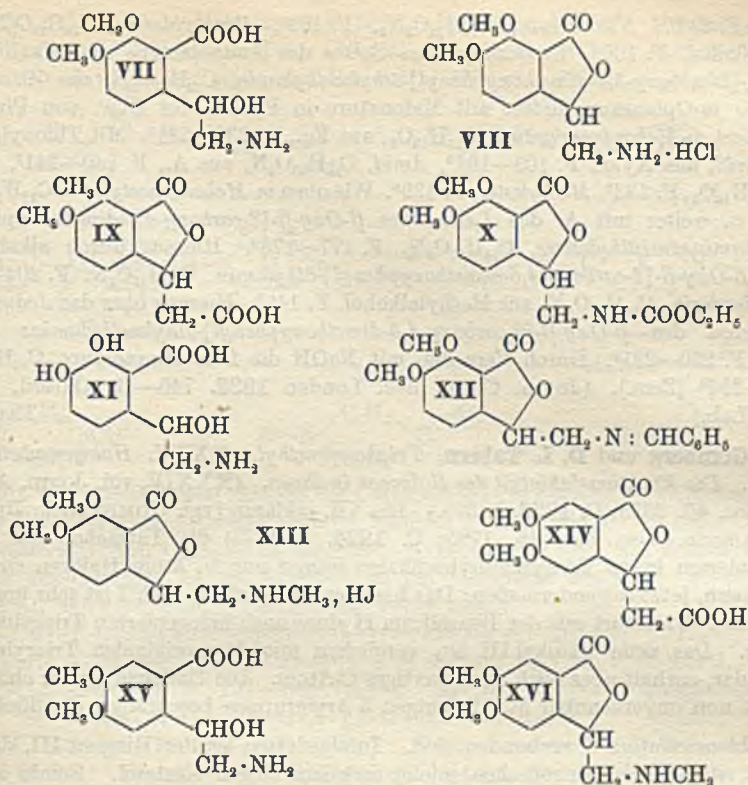
u. in Krystallisierschalen im Vakuumexsiccator verdampft. Es hinterbleiben hellgelbe Prismen, *N*-Methyl- α -methylendiohydrochinolin, $C_{11}H_{11}N$, vom F. 71—72°. Nachdem die *Methylenbase* einmal in fester Form abgeschieden ist, wird sie in Ä. zwl. — Aus 1,2,4-Trimethylchinoliniumjodid erhält man analog die *Methylenbase*, $C_{12}H_{13}N$, schwach gelb gefärbte Prismen vom F. 60°, ll. in Ä. — Die *Methylenbase* aus 1,2,4,6-Tetramethylchinoliniumjodid, $C_{13}H_{15}N$, bildet schwach gelbgefärbte Nadeln vom F. 43—45°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 946—48. Erlangen, Univ.)

HORST.

George Alfred Edwards, *Synthetische Arbeiten über die Isochinolinalkaloide*. I. Mitt. *Substituierte o-Carboxyphenyläthylamine*. Vf. strebt eine Synthese des β -[4,5-Dimethoxy-2-carboxyphenyl]-äthylmethylamins (**I**) an, um von hier aus Alkaloidsynthesen der Kryptopinerie vorzunehmen. Laudanosin gibt nach PYMAN (Journ. Chem. Soc. London 95. 1272 [1909]) bei der Oxydation 6,7-Dimethoxy-2-methylidihydro-iso-chinolon (**II**) bezw. bei schwächerer Einw. 1-Oxy-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydro-iso-chinolin (**III**), welches dem Hydrastinin ähnliche Eigenschaften zeigt. FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1156 [1889]) beschreibt ein Benzoylderiv. des Hydrastinins, in welchem der Tetrahydropyridinring geöffnet ist, u. welches bei der Oxydation *N*-Benzoyl- β -[4,5-methylendioxy-2-carboxyphenyl]-äthylmethylamin (**IV**) liefert. Verss. des Vfs., **III** zu benzoylieren, schlugen jedoch fehl. Homopiperonylnitril kondensiert sich mit **III** zu 6,7-Dimethoxy-1-[3',4'-methylendioxy- ω -cyanbenzyl]-2-methyltetrahydro-iso-chinolin (**V**), welches weder ein Benzoylderiv. liefert, noch Ringöffnung zwischen dem 1C u. N gestattet. Opiansäure liefert mit Nitromethan kondensiert eine Verb. **VI**, welche bei der Red. das Lacton des β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylaminhydrochlorides (**VIII**) bildet. Mit 1 Mol. k. Alkali hieraus die freie Base, mit h. Alkali dagegen Verb. **VII**. Mit Malonsäure kondensiert sich Opiansäure zu *Mekoninessigsäure* (**IX**), deren Amid nach HOFMANN die Aminosäure **VII** liefert. Die Curtiusche Rk. verläuft glatt bis zum Carbamat **X**, welches sich jedoch nur unter Verlust der Methoxygruppen zu β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dioxyphenyl]-äthylamin (**XI**) verseifen läßt. Durch kochendes Alkali entsteht aus dem Carbamat **VII**. Von den drei erwähnten Methoden liefert die letzte die besten Ausbeuten (40%). Das Jodmethylat des Benzylidenderiv. von **VII**, **XII**, bildet bei der Verseifung das Lacton des β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylmethylaminhydrojodids (**XIII**). Das Kondensationsprod. von *m*-Opiansäure mit Malonsäure, die *m*-*Mekoninessigsäure* (**XIV**), gibt wie oben β -Oxy- β -[4,5-dimethoxy-2-carboxyphenyl]-äthylamin (**XV**). Dieses, als Benzylidenderiv. methyliert, liefert über das Lacton **XVI** die oben erwähnte Aminosäure.

Versuche. *r*-Laudanosin (*N*-Methyltetrahydropapaverin) läßt sich in guten Ausbeuten durch Red. des Papaverinmethylsulfates mit Zn u. alkoh. H_2SO_4 gewinnen,





aus verd. A. F. 115°. Piperonylbromid gibt mit NaOC_2H_5 Piperonyläthyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, Kp.₁₃ 130—133°. Aus Piperonylbrenztraubensäure u. Hydroxylamin Piperonylbrenztraubensäureoxim, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, aus A., F. 174—175°. Hieraus durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Homopiperonylnitril, aus verd. A., F. 49°, Kp.₁₀ 160°. Dieses kondensiert sich mit 1-Oxy-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydro-iso-chinolin (III) zu 6,7-Dimethoxy-1-[3',4'-methylendioxy- ω -cyanbenzyl]-2-methyltetrahydro-iso-chinolin, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ (V), F. 171°, zers. sich beim Kochen mit Alkali. Die Red. von Mekoninnitromethan mit SnCl_2 in konz. HCl führt zu dem Lacton des β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylaminhydrochlorids, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$ (VIII), aus verd. A., F. 248°, Pikrat, F. 202—204° (Zers.). Mekoninacetylchlorid vom F. 158—159° (aus der Säure u. Thionylchlorid) gibt mit wss. NH_3 Mekoninacetamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, aus Eg., F. 223 bis 224°, unl. in k. Alkalien, l. unter NH_3 -Entw. in der Wärme. Die Oxydation des Amids mit Na-Hypochlorit liefert β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylamin (VII), F. 224—225°. HCl gibt sofort das Lacton VIII, Acetylderiv. des Lactons, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ aus Xylol, F. 155°. Mekoninacetylchlorid reagiert mit Hydrazinhydrat zu Mekoninacetylazid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, aus trockenem Chlf., F. 94°, hieraus durch Verkochen mit A. das Lacton des β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylcarbaminsäureäthylesters, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ (X), aus Methylalkohol, F. 131°. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150° spaltet sich Methylchlorid ab u. es entsteht β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dioxyphenyl]-äthylaminhydrochlorid, F. 262—265°, freie Aminosäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ (XI), F. 138—140°. Das Carbamat gibt mit NaOH VII. Die Aminosäure liefert mit Benzaldehyd das Benzylidenderiv., $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ (XII), F. 125°. Mit Methyljodid hieraus bei 100° das Jodmethylat vom F. 180° u. weiter durch Verkochen mit 95% A. das Lacton des β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylmethylaminhydrojodids (XIII), F. 220—222°, Hydro-

chlorid, F. 233°. Nitrosoverb., $C_{12}H_{14}O_5N_2$, F. 108°, Benzoylderiv., $C_{19}H_{19}O_5N$, aus Methylalkohol, F. 106°. Erwärmen eines Salzes des Aminolactons mit Alkali liefert β -Oxy- β -[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylmethylamin, $C_{12}H_{17}O_5N$; aus W., F. 190 bis 192°. m-Opiansäure liefert mit Malonsäure in Pyridin bei Ggw. von Piperidin kondensiert m-Mekoninessigsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, aus Eg., F. 230—231°. Mit Thionylchlorid das Chlorid, aus Xylol, F. 103—104°, Amid, $C_{12}H_{13}O_5N$, aus A., F. 240—241°, Äthylester, $C_{14}H_{16}O_6$, F. 133°, Methylster, F. 129°. Wie oben m-Mekoninacetylazid, $C_{12}H_{11}O_6N_3$, F. 100° u. weiter mit A. das Lacton des β -Oxy- β -[2-carboxy-4,5-dimethoxyphenyl]-äthylcarbaminsäureäthylesters, $C_{14}H_{17}O_6N$, F. 177—178°. Hieraus durch alkal. Verseifung β -Oxy- β -[2-carboxy-4,5-dimethoxyphenyl]-äthylamin, $C_{11}H_{15}O_5N$, F. 204—205°, Benzylidenderiv., $C_{18}H_{17}O_4N$, aus Methylalkohol, F. 146°. Hieraus über das Jodmethylat das Lacton des β -Oxy- β -[2-carboxy-4,5-dimethoxyphenyl]-äthylmethylamins (XVI), aus A., F. 230—231°. Durch Verseifen mit NaOH die freie Aminosäure, $C_{12}H_{17}O_5N$, F. 199—204° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 740—49. Oxford, Dyson Perrins Lab.)

TAUBE.

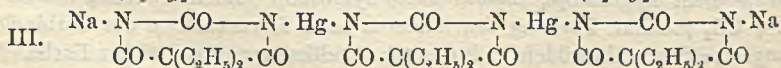
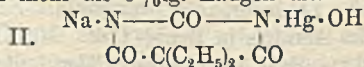
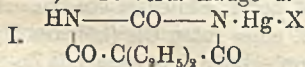
M. Gomberg und D. L. Tabern, Triphenylmethyl. XXXV. Halogensubstituierte Acridyle. Die Reaktionsfähigkeit des Halogens in ihnen. (XXXIV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2373; C. 1926. I. 375.) Die Vff. erklären (vgl. GOMBERG u. BLICKE, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1765; C. 1924. I. 1373) die Tatsache, daß mono-halogenierten freien Triarylmethylradikalen immer nur $\frac{1}{2}$ Atom Halogen entzogen werden kann, jetzt folgendermaßen: Das frisch enthalogenierte Mol. I ist sehr ungesätt. u. verbindet sich sofort mit der Benzolform II eines noch halogenierten Triarylmethylmoleküls. Das neue Radikal III ist, verglichen mit dem originalen Triarylmethyl dimolekular, enthält aber noch ein 3-wertiges C-Atom. Die Umlagerung zur chinoiden Form ist nun unverkennbar auf diejenigen 3 Arylgruppen beschränkt, die direkt mit dem Kohlenstoffatom ^{*}C verbunden sind. Infolgedessen ist der Ring in III, der das Halogen enthält, im benzolischen, nicht reaktionsfähigen Zustand. Somit ist aus 2 Molekülen monohalogenierten Triarylmethyls nur ein Halogenatom zur Rk. zu bringen u. auch die Aufnahmefähigkeit für O₂ ist auf die Hälfte herabgesetzt. In der vorliegenden Unters. wird diese Anschauung an monohalogenierten Acridylen geprüft, die 3 verschiedene Typen Bzl.-Ringe enthalten: C- u. N-Phenylring (A u. B) u. die beiden Acridinringe B u. C. Es wurden Acridole hergestellt, die in allen 10 möglichen Positionen (vgl. IV) Chlor enthielten u. die Rk.-Fähigkeit des Cl geprüft. Nur das in 3 befindliche Cl ließ sich glatt herausnehmen; in den anderen Positionen nur unter Zerstörung des Mol. Umlagerung zur chinoiden Form scheint also auf die Ringe B u. C beschränkt zu sein. — Die benötigten Verb. wurden aus Acridonen erhalten, diese aus Triarylamincarbonsäuren nach ULLMANN (LIEBIGS Ann. 355. 312 [1907]). Um die B. von Isomeren zu vermeiden, wurden in die carboxylfreien Ringe ein oder mehrere Cl-Atome placiert. Der C-Phenylkern wurde in jedem Falle nach der Grignardmethode eingeführt zu Acridol VI, dieses in das Chloridhydrochlorid VII u. dann in das n. Chlorid überführt. Die Lsgg. der Acridylsulfate wurden nach CONE hergestellt (GOMBERG u. CONE, LIEBIGS Ann. 370, 203 [1909]; CONE, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2105 [1914]). Im Standard-Triphenylmethylapp. wurde das Salz in wss. Lsg. mit Zn-Staub in Ggw. von CS₂ oder Brombz. umgesetzt. Das freie Radikal wurde durch Schütteln in den Extraktionsmitteln gel., um Red. zu Acridan zu verhindern. Die wss. Schicht diente zur Prüfung auf etwa in Freiheit gesetztes Halogen. Die Acridyle wurden als Peroxyde oder rote unl. Jodide charakterisiert.

Versuche. p-Chlor-C-phenyl-N-phenylacridylderiv. p-Chlor-C-phenyl-N-phenylacridol, $C_{25}H_{18}ONCl$, aus ClC_6H_4MgBr u. N-Phenylacridon. ClC_6H_4MgJ war ganz unbrauchbar. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 178—179°, l. in Ä., Aceton, Bzl.;

unreinigt, F. ca. 200°. — *C-Phenyl-N-phenyl-3-anilinoacridylchlorid*, $C_{31}H_{23}N_2Cl$, mit Leichtigkeit durch kurzes Erwärmen des n. Chlorides mit Anilin. Das Chlorid dieses Salzes ist ziegelrot, l. in W., A. u. Aceton, unl. in Bzl. u. Ä. — *C-Phenyl-N-phenyl-3-chloracridan* aus dem Acridol mit W.-freier Ameisensäure u. Na-Formiat (5 Stdn. Kochen) nach GUYOT u. KOVACHE (C. r. d. Acad. des sciences 154. 121 [1912]). — *C-Phenyl-N-p-chlorphenyl-2-chloracridylderivv.*: *4',4''-Dichlortriphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{13}NO_2Cl_2$; gelbliche Krystalle aus wenig verd. Essigsäure, F. 220—221°. — *N-p-Chlorphenyl-2-chloracridon*, $C_{19}H_{11}ONCl_2$, Krystalle aus sd. Xylol, F. > 270°. — *C-Phenyl-N-p-chlorphenyl-2-chloracridol*, $C_{25}H_{17}ONCl_2$, bei Zers. der aus vorst. Verb. mit C_6H_5MgBr erhaltenen Mg-Verb. entsteht das dunkelrote Acridolbromid, unl. in W. u. Säuren, recht beständig gegen Alkalien. Zers. konnte durch Lösen in h. Eg. u. Eingießen in k. NaOH-Lsg. erzielt werden. Etwas hellgelbe Krystalle, F. 169—170°. *Saures Chlorid* durch Überleiten von trockenem HCl-Gas über das feste Acridol. Verliert HCl bereits im Vakuum bei 90° zu n. Chlorid $C_{25}H_{16}NCl_3$, da durch die beiden Kernhalogenatome die Basizität geschwächt ist. *Peroxyd*, $C_{50}H_{30}O_2N_2Cl_4$, schneeweiße Krystalle, F. 223—24° (Zers.). *Acridan*, $C_{25}H_{17}NCl_2$, F. 163°. Kernhalogen ganz intakt. — *C-Phenyl-N-o-chlorphenyl-4-chloracridylderivv.*: *2',2''-Dichlortriphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{13}O_2NCl_2$ (Orig. C_{10}), gelbliche Krystalle. F. 212—213°. Zl. in Bzl., A. u. Äthylacetat. — *N-o-Chlorphenyl-4-chloracridon*, $C_{19}H_{11}ONCl_2$, aus der o,o'-Dichlordiphenylanthranilsäure in Bzl. mit PCl_5 u. dann $AlCl_3$. Goldgelbe Blättchen aus Toluol. — *C-Phenyl-N-o-chlorphenyl-4-chloracridol*, $C_{25}H_{17}ONCl_2$, leicht gelbliche Krystalle aus Bzl. u. PAe. F. 158—159°. *Peroxyd*, $C_{50}H_{30}O_2N_2Cl_4$, etwas graue Krystalle. Zers.-Punkt 197—198°. *Acridan*, $C_{25}H_{17}NCl_2$, F. 135°. Kernhalogen intakt. — *C-Phenyl-N-o-m-dichlorphenyl-1,4-dichloracridylderivate*: *2',5'-Dichlordiphenylamin-2-carbonsäure* (2,5-Dichlorphenylanthranilsäure), $C_{13}H_9O_2NCl_2$, aus K-o-Chlorbenzoat, 2,5-Dichloranilin u. Cu-Bronze in Amylalkohol (12 Stdn. Kochen). Perlmutterweiße Krystalle aus Essigsäure u. Bzl. oder Xylol. F. 235°. L. in Aceton u. w. Äthylacetat, unl. in Chlf. u. CS_2 . — *2',5',2'',5''-Tetrachlortriphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl_4$. Aus vorst. Verb., 2,5-Dichlorjodbenzol, K_2CO_3 u. Cu-Bronze in Nitrobzl. (6—7 Stdn. Kochen), Krystalle aus Essigsäure, Xylol u. Brombzl., nicht ganz rein. F. 223—227°. — *N-o,m-dichlorphenyl-1,4-dichloracridon* u. *C-Phenyl-N-o,m-dichlorphenyl-1,4-dichloracridol* konnten nicht analysenrein erhalten werden. Bei Reduktion des *Acridols* zum *Acridan* war nur ganz wenig Kernhalogen umgesetzt worden (wenige mg $AgCl$). Daraus geht die relativ große Stabilität der im N-Phenyl m-ständigen Cl-Gruppe gegenüber der im Acridylkomplex 3-ständigen hervor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1345—58. Ann Arbor [Michigan], Univ.)

HARMS.

E. Rupp und **K. Müller**, *Über Medinalquecksilberverbindungen und die Medinalidentitätsreaktion nach E. B. IV*. Nach dem Ergänzungsbuch IV zum D. A. B wird *Medinal* (diäthylbarbitursäures Na) mit $HgCl_2$ u. NaOH identifiziert. Das gefällte HgO löst sich zunächst, beim Erhitzen entsteht ein Nd. Dieser enthält, wie Vff. fanden, ca. 40% Hg u. 4% Na, ist unl. u. empfindlich gegen Laugen. Die Aufklärung seiner Natur gelang wie folgt: Bei der Umsetzung molekularer Mengen von *Medinal* u. Mercurisalzen in W. bildeten sich Veronlderivv. der Formel I. Sie sind mikrokristallin., l. in verd. Lauge u. werden von mehr als 5%ig. Laugen unter B. von



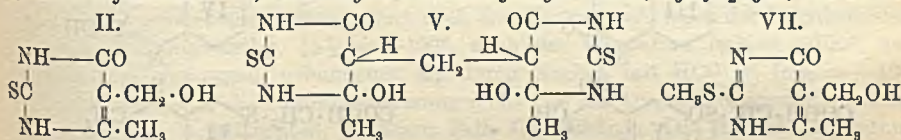
HgO zers. — *Mercuriacetatveronal*, $C_{10}H_{14}O_5N_2Hg$ ($X = CO_2CH_3$). Mit Hg -Acetat. — *Chlormercuriveronal*, $C_8H_{11}O_3N_2ClHg$ ($X = Cl$). Durch Verreiben des vorigen mit

NaCl-Lsg. — *Mercurinitratoveronal*, $C_8H_{11}O_6N_3Hg$ ($X = NO_3$). Mit Hg-Nitrat. — *Mercurihydroxyveronal*, $C_8H_{12}O_4N_2Hg$ ($X = OH$). Die Lsg. des Mercuriacetato-
veronals in 2%ig. NaOH wird mit CO_2 gefällt. Amorph, l. in verd. NaOH. Diese
Lsg. enthält offenbar *Mercurihydroxymedinal* (II.), womit die erste Phase der Identitätsrk. (Lsg. von HgO in alkal. Medinalsg.) geklärt ist. — Der niedrige Hg-Gehalt
des eingangs erwähnten Nd. ließ vermuten, daß eine Verb. von mercuriertem mit
nicht mercuriertem Veronal bzw. Medinal vorliegt. Als daraufhin molekulare Mengen
von Mercurihydroxyveronal u. Medinal mit schwacher NaOH verrieben wurden,
ging beim Waschen mit W. ein Teil des Medinals in die Waschfl., u. das zurückbleibende
Prod. entsprach genau der Formel $C_{24}H_{30}O_9N_6Na_2Hg_2$ (III.). Die Zus. der Verb.
wurde bestätigt durch die Synthese erstens aus 2 Moll. HgO u. 3 Moll. Medinal unter
Austritt von H_2O u. NaOH (Wasserbad), zweitens aus 2 Moll. HgO, 2 Moll. Medinal
u. 1 Mol. Veronal unter Austritt von $2 H_2O$. Man darf die Verb. nicht zu lange oder
mit w. W. waschen, da sonst Hydrolyse eintritt u. der Na-Gehalt fällt, entsprechend
dem Verh. des Di-Na-veronals. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264.
362—65. Breslau, Univ.)

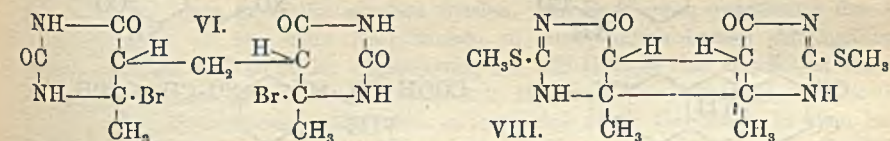
LINDENBAUM.

Gerhard Poetsch, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Thiomethyluracil
und dessen Methyläther*. (Vgl. KIRCHER, LIEBIGs Ann. 385. 293; C. 1912. I. 496.
SCHMEDES, LIEBIGs Ann. 441. 192; C. 1925. I. 1206.) Verss., unter den von KIRCHER
angegebenen Bedingungen, CH_2O an Thiomethyluracil anzulagern, waren erfolglos. —
4-Methyl-5-oxymethylthiouracil, $C_8H_9O_2N_2S$ (II), aus Thiomethyluracil in 40%ig. Formalin-
lsg. u. sd. W. + konz. HCl; sehr unbeständig; spaltet schon beim Umkrystallisieren
 CH_2O ab unter B. von Thiomethyluracil, desgleichen mit sd. Alkalien; zers. sich bei
 $280-290^\circ$, ohne klar zu schm. — Gibt bei der Red. in konz. HCl mit Sn bei $50-55^\circ$
4,5-Dimethylthiouracil, $C_8H_9ON_2S$; Nadeln, aus W., sintert bei 267° unter Braunfärbung,
F. $274-275^\circ$; zwl. in A. u. Ä. — Na-Salz, Nadeln. — Gibt in konz. HCl bei $155-160^\circ$
4,5-Dimethyluracil. — *4,5-Dimethyl-4-brom-3-oxydihydrouracil*, $C_8H_9N_2O_3Br$, aus II in

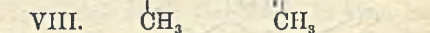
II.



VI.



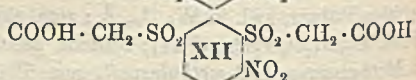
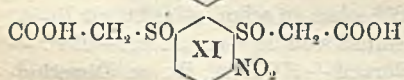
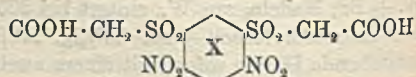
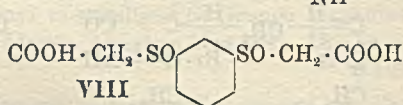
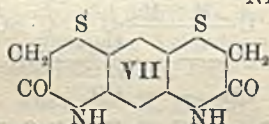
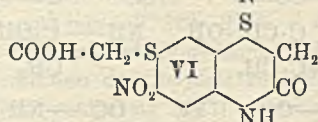
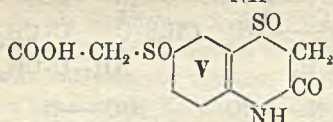
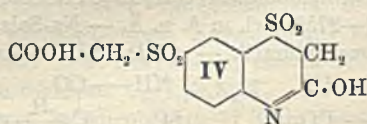
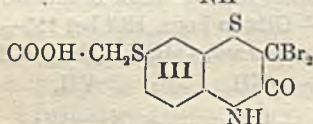
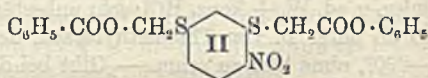
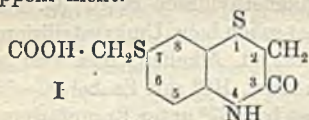
VIII.



W. + Br; Nadeln, aus W., sintert bei 220° , F. $225-227^\circ$. — Verb. $C_{11}H_{16}O_4N_4S_2$ (V?),
aus Thiomethyluracil + sd. 36%ig. HCl + 40%ig. CH_2O -Lsg., indem das zunächst
entstehende II sich sofort mit einem zweiten Mol. Thiomethyluracil weiterkondensiert;
weißes Pulver, swl. in W., A., Ä.; zers. sich bei 305° , ohne zu schm. — Gibt mit Br-W.
Verb. $C_{11}H_{14}O_4N_4Br_2$ (VI?); Nadeln, aus h. W., sintert von 230° an, F. $232-234^\circ$. —
2-Methylmercapto-4-methyluracil, aus Thiomethyluracil + KOH u. W. u. Dimethyl-
sulfat; Nadeln, aus W., F. $220-221^\circ$. — *5-Oxymethyl-2-methylmercapto-4-methyluracil*,
 $C_8H_{10}O_2N_2S$ (VII), aus 2-Methylmercapto-4-methyluracil in h. CH_2O -Lsg. u. W. + konz.
HCl; F. $220-221^\circ$; Umkrystallisieren wegen leichten Zerfalls nicht möglich; bedeutend
beständiger als II. — Gibt bei der Red. (analog II) bei 60° Prodd. weitergehender
Kondensation, bei Zimmertemp. 2 Kondensationsprodd.; das eine ist anscheinend
Verb. $C_{12}H_{16}O_2N_4S_2$ (VIII); Nadeln, aus 5%ig. NaOH + HCl, zers. sich bei $310-315^\circ$,
ohne zu schm.; wl. in sd. W. (LIEBIGs Ann. 448. 89—98. Hannover, Techn.
Hochsch.)

BUSCH.

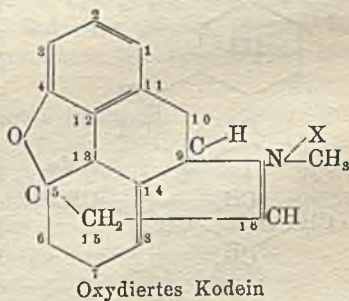
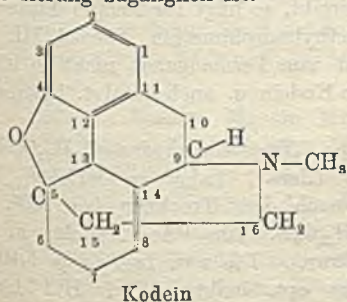
C. Finzi und Erminia Pagliari, *Thiazinderivate der Nitro-2,4-Phenylthio- glykolsäure* II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 48. II. 118; C. 1919. I. 739.) Die in der I. Mitt. beschriebene *Nitrothioresorciendiessigsäure* bildet bei Red. die *Benzoketodihydro-1,4-thiazin-7-thioglykolsäure* (I), die gleichfalls entsteht, wenn man von dem *Phenylester* der Nitrothioresorciendiessigsäure ausgeht. I läßt sich nur schwer chlorieren, dagegen gelang die Bromierung in Essigsäure zu einem *Dibromderiv.* III. Unter Berücksichtigung der Anschauung, daß für das Verh. einer Verb. als Farbstoff nicht eine bestimmte charakterist. Gruppe, sondern eine chinoide Bindung maßgebend ist, konnte eine solche bei dem Sulfoxyd der *Benzoketodihydrothiazinthioglykolsäure* (V) nicht festgestellt werden. I gibt beim *Nitrieren* ein *Mononitroderiv.* (VI) mit der Nitrogruppe in o-Stellung zur Thioglykolgruppe. VI liefert beim Nitrieren nicht die entsprechende Aminosäure, sondern ihr inneres Anhydrid, das *Benzobisdihydroketodithiazin* (VII). Für die Herst. des *Sulfoxyds* u. *Sulfons* von VII waren zwei Wege möglich: 1. Nitrierung des *Sulfoxyds* der *Thioresorciendiessigsäure* (VIII) u. ihres *Sulfons* (IX) u. Red. der Nitroverb.; es gelang, das bisher nur als amorph bekannte Sulfon (IX) als mit 1 Mol. W. krystallisierte Verb. herzustellen. Beim Nitrieren wurde die *Dinitroverb.* (X) gewonnen, die Herst. ihres Red.-Prod. gelang nicht. 2. Oxydation der Nitrothioresorciendiessigsäure u. Red. der beiden Oxydationsprodd. (XI u. XII), XI liefert bei Red. V. Schwieriger gelingt die Oxydation zu XII, welche bei Red. die *Sulfazonsulfonessigsäure* (IV) ergibt. Von diesen Ketothiazinen verbindet sich nur IV mit Diazoverbb. zu Farbstoffen; I u. V kuppeln nicht.



Phenylester der Nitro-2,4-phenylthioessigsäure (II), $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{NS}_2$, aus der entsprechenden Nitrosäure mit Phenol u. POCl_3 , aus Essigester oder Bzl. hellgelbe Substanz F. 96—98°, l. in A., Essigsäure. — *m*-Phenylendisulfonessigsäure (IX), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$, aus Thioresorciendiessigsäure in Eg. mit H_2O_2 (konz.), aus W. weiße Kryställchen mit 1 Mol. H_2O , wasserfrei aus konz. HNO_3 , große Prismen, F. 187°. — Nitro-2,4-phenyl-disulfoxyessigsäure (XI), $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{NS}_2$, aus Nitrothioresorciendiessigsäure mit H_2O_2 (konz.), im Überschuß aus W. dünne hellgelbe Blättchen, F. 199°, l. in h. A. u. Eg. — Nitro-2,4-phenyldisulfonessigsäure (XII), $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{NS}_2$, aus Nitrothioresorciendiessigsäure in Eg.

mit H_2O_2 , aus W. weiße Nadelchen, F. 228°. — *1,5-Dinitrophenyl-2,4-disulfoessigsäure* (X), $C_{10}H_8O_{12}N_2S_2$, aus IX mit konz. HNO_3 , unl. in A., Bzl., Eg., Essigester, wl. in NaOH u. Na_2CO_3 , F. 215°, in sehr trockenem Zustand bei 207° Explosion. — *2,2-Dibrombenzo-1,4-ketothiazin-7-thioessigsäure* (III), $C_{10}H_7O_3NBr_2S$, aus I in Eg. mit Br_2 , F. 220° unter Zers. Die alkoh. oder essigsäure Lsg. gibt leicht HBr ab. — *Benzoketodihydro-1,4-thionylazin-7-sulfoxyessigsäure* (V), $C_{10}H_9O_6NS_2$, aus *Nitrothioresorcindisulfoxyessigsäure* mit $Sn + HCl$, aus Essigsäure Prismen, F. 210°, wl. in sd. W., l. in W. + A. — *Sulfazon-7-sulfoessigsäure* (IV), $C_{10}H_9O_7NS_2$, aus *Nitrothioresorcindisulfoessigsäure* mit $Sn + HCl$ aus W., F. 219°, gibt mit Diazoverbb. Farbstoffe. — *Benzoketodihydro-1,4-thiazin-6,7-nitrothioessigsäure* (VI), $C_{10}H_8O_5N_2S_2$, aus I mit konz. HNO_3 , gelbe Krystalle unl. in organ. Lösungsmm. F. 264° unter Zers. — *m-Benzobisdihydroketo-1,4-dihiazin* (VII), $C_{10}H_8O_2S_2N_2$, aus VI mit $Sn + HCl$, unl. in organ. Lösungsmm., schm. nicht bis 300°. (Gazz. chim. ital. 55. 859—68. 1925. Parma, Univ.) LEHMANN.

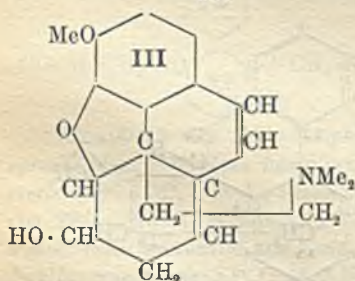
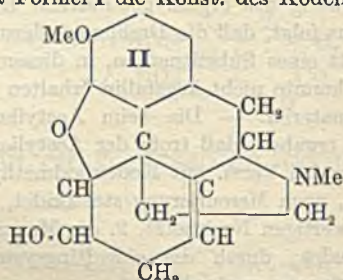
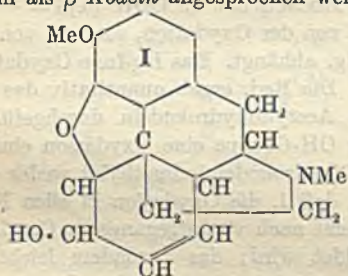
H. Dieterle und P. Dickens, *Über die Oxydation von Kodein mit Mercuriacetat*. Vff. geben eine Übersicht der bisher für das Kodein aufgestellten Konstitutionsformeln. Ihre eigenen Verss. in dieser Richtung bestehen 1. in der Oxydation des Kodeins bezw. Dihydrokodeins, 2. in der Oxydation von Derivv., bei denen die Hydroxylgruppe des C-Atoms 6 geschützt u. der Stickstoff abgesätt. ist. Als Oxydationsmittel wurde Mercuriacetat angewandt. — Die Oxydation von Kodein verläuft derart, daß sich die für die Aboxydation von 2 H-Atomen berechnete Menge Mercurioacetat quantitativ abscheidet. Aus der Veränderung des Drehungswinkels u. dem Verh. der Acetylderivv. des Kodeins u. Dihydrokodeins bei der Oxydation folgt, daß die Oxydation in der Nähe eines a. C-Atoms, u. zwar am Stickstoff eingesetzt hat; hierbei ist C_9 als a. C-Atom benachbart. Das bei der Oxydation von Kodein entstandene Hg-haltige Oxydationsprod. konnte trotz zahlreicher Verss. nicht entquecksilbert werden. Bei der Red. mit Na-Amalgam wurden 80% Kodein zurückgewonnen, der Rest lag als Dihydrokodein vor. — Die Oxydation des Dihydrokodeins verläuft ebenfalls in der Wärme schneller. Das Drehungsvermögen betrug sofort nach dem Zusammenbringen der Dihydrokodein- u. der Mercuriacetatlsg. $[\alpha]_D = -100^\circ$, nach der Oxydation $[\alpha]_D = +100^\circ$, nach Entfernung des organ. gebundenen Hg durch Kochen mit $HCOOH$ $[\alpha]_D = -100^\circ$. Hieraus folgt, daß die Drehungsänderung nicht von der Oxydation, sondern von dem Eintritt eines Substituenten, in diesem Falle Hg, abhängt. Das Hg-freie Oxydationsprod. konnte nicht krystallin erhalten werden. Die Red. ergab quantitativ das Ausgangsmaterial. — Die beim Acetylkodein u. Acetyldihydrokodein durchgeführten Verss. ergaben, daß trotz der Acetylierung der OH-Gruppe eine Oxydation einsetzt. Da nun bei Verss. mit Kodeinjodmethylat u. Dihydrokodeinjodmethylat weder Oxydation, noch Mercurierung stattfindet, so folgt, daß 1. die Oxydation in allen Fällen am 3-wertigen N einsetzt, 2. die Mercurierung erst nach voraufgegangener Oxydation stattfindet, durch die ein Ringsystem gebildet wird, das besonders leicht der Mercurierung zugänglich ist.



Versuche. Kodein in wss. Eg. u. Mercuriacetatlsg. ergaben nach 175 Tagen

als Oxydationsprod. eine feste M. mit organ. gebundenem Hg. Alle Verss. zur Ent-
 quecksilberung verliefen ergebnislos. Die Red. mit HCOOH lieferte 83% Kodein u.
 17% als l-Bitartrat vom F. 186°. Mit Na-Amalgam reduziert ergab das Oxydations-
 prod. neben 80% Ausgangsmaterial 20% Dihydrokodein. In der Hitze findet die
 Oxydation schneller statt, das Oxydationsprod. ist das gleiche. — *Acetylkodein* u.
 Mercuriacetatlg. wurden 15 Minuten auf dem W.-Bad erwärmt. Es resultierte eine
 amorphe Base, deren salzsaures Salz bei 137—139° schmolz. $[\alpha]_D = +40^\circ$ ($c = 1$). —
 Die Oxydation von *Dihydrokodein*, die ebenfalls in der Hitze bedeutend schneller
 verläuft, liefert ein Hg-freies Prod. vom Zers.-Punkt 118—132°, $[\alpha]_D = -125^\circ$
 (96%/ig. A.; $c = 0,2$). Die Red. dieses Körpers ergab das Ausgangsmaterial. — *Acetyl-
 dihydrokodein*, $C_{20}H_{25}O_4N$, aus Ä., Nadelchen, F. 117—118°, $[\alpha]_D = -120^\circ$ ($c = 2,0$).
 Die Oxydation dieses Prod. verläuft wie beim Dihydrokodein u. liefert eine ölige M.,
 die beim Anreiben mit PAe. fest wird. Zers.-Punkt 94—112°. — *Dihydrokodeinjod-
 methylat*, $C_{19}H_{20}O_3NJ$, F. 257—258°, $[\alpha]_D = -60^\circ$ ($c = 0,5$). Oxydation fand nicht
 statt. — *Acetyldihydrokodeinjodmethylat*, $C_{21}H_{27}O_4NJ$, F. 235—236°, $[\alpha]_D = -30^\circ$
 ($c = 0,5$). Auch hier weder Oxydation, noch Mercurierung. (Arch. der Pharm. u.
 Ber. der Pharm. Ges. 264. 257—301. Marburg, Univ.) BEREND.

Constant Frederick von Duin, Robert Robinson und John Charles Smith,
Die Morphingruppe. III. *Die Konstitution von Neopin*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc.
 London 123. 998; C. 1924. I. 52.) Vff. bestätigen die Angaben von DOBBIE u. LAUDER
 (vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 34; C. 1911. I. 740) bzgl. der Eigenschaften des
 Neopinbromhydrats. Die Analyse ergab jedoch die Formel $C_{18}H_{22}O_3NBr$ an Stelle
 von $C_{18}H_{22}O_4NBr$. Aus dem Bromhydrat wurde die freie kristalline Base, $C_{18}H_{21}O_3N$,
 vom F. 127,5° (korr.) isoliert u. als ein Isomeres des Kodeins erkannt. Neopin enthält
 ebenso wie Kodein eine Methoxylgruppe, eine alkoh. Hydroxylgruppe u. eine an N
 gebundene Methylgruppe. Die katalyt. Red. von Neopin führt zur B. von Dihydro-
 kodein. Die Zerlegung von Neopinmethylhydroxyd liefert sofort reines β -Methyl-
 morphimethin, während Kodeinmethylhydroxyd α -Methylmorphimethin liefert, das
 sich beim Kochen mit alkoh. NaOH in die isomere β -Verb. umlagert. Daher kann
 Neopin als β -Kodein angesprochen werden. Da Formel I die Konst. des Kodeins am

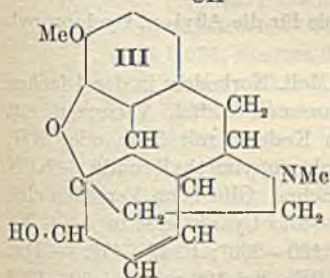
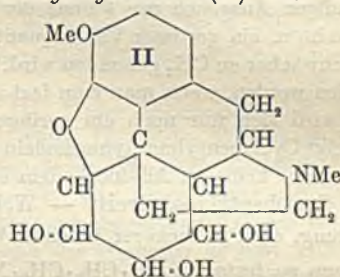
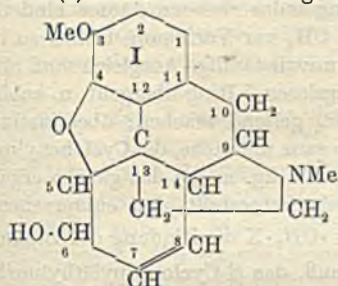


besten wiedergibt, so folgt für Neopin Formel II
 u. für β -Methylmorphimethin Formel III. —
 Neopin wird von Permanganat nicht so leicht
 oxydiert wie Kodein u. auch katalyt. langsamer
 reduziert.

Versuche. *Neopinbromhydrat*, $C_{18}H_{22}O_3NBr$,
 F. 282—283° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = +17,32^\circ$ (W.;
 $c = 3,696$), nach dem Trocknen bei 100°. —
Neopin, $C_{18}H_{21}O_3N$. Aus PAe., Nadeln, F. 127
 bis 127,5° (korr.). Die wss. Lsg. ($c = 5,1084$)
 der Base ist opt. inakt. Wird HCl hinzu
 gefügt, so beobachtete man $[\alpha]_D^{25} = +18,85^\circ$, $[\alpha]_D^{23} = -23,10^\circ$ (trockenes

Chlf.; $c = 7,4740$). Eine sehr verd. Lsg. der Base entfärbt nicht sofort sehr verd. KMnO_4 -Lsg. — *Acetylneopin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, lackartig. *Acetylneopinjodmethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NJ}$, aus CH_3OH Nadeln. F. 256—257° (Zers., korr.). Sie enthalten scheinbar noch Lösungsm. — Die katalyt. Red. von Neopin führte zu *Dihydrokodein*, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, aus W. + einigen Tropfen CH_3OH umgel., schmolz die bei 80° getrocknete Substanz bei 112—113° (korr.). — *Neopinmethin* ist ident. mit β -*Methylmorphimethin*, aus A., Prismen, F. 135°. — *Neopinmethinjodmethylat*, aus W., Nadeln, F. 291° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +241,1^\circ$ (absol. CH_3OH ; $c = 0,506$). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 903—08. St. Andrews u. Manchester, Univ.) BEREND.

Robert Sidney Cahn und Robert Robinson, *Die Morphingruppe*. IV. Ein neues Oxydationsprodukt des Kodeins. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von KMnO_4 auf Kodein (I) in sehr verd. wss. Lsg. führt zu *Dioxydihydrokodein* (II). Diese Tatsache



u. die B. eines bas. Triacetylderiv. aus II spricht für eine Äthylenbindung im Kodeinmolekül. Die Lage dieser Doppelbindung in I wählen Vff. unabhängig von anderen Autoren zur Erklärung der Umwandlung von Kodein in ψ -Kodein u. der Reaktionsfähigkeit des Cl-Atoms im Chlorokodid. Ferner genügt Formel I den Beziehungen zwischen Kodcin, Neopin u. α - u. β -Methylmorphimethin. Daher lehnen Vff. die von WIELAND u. KOTAKE (vgl. LIEBIGS Ann. 444. 69; C. 1925. II. 1441) für Kodein aufgestellte Formel III ab.

Versuche. 332 ccm einer 1%ig. wss. Lsg. von KMnO_4 wurden innerhalb $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. unter Rühren u. Eiskühlung zu einer Lsg. von 10 g Kodein in 2000 ccm Eiswasser hinzugegeben. *Dioxydihydrokodein*, II, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, aus absol. A., Platten, F. 208—209°. Die Ausbeute ist sehr gering. Die reine Substanz ist nicht sehr hygroskop. Wl. in Ä., Bzn. u. k. absol. A. Von KMnO_4 in verd. wss. Lsg. wird das Prod. nur langsam angegriffen. Krystallisierte Salze konnten nicht erhalten werden. — Aus dem ungereinigten Prod. II resultiert das *Triacetylderiv.*, $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}$, beim Erwärmen mit Acetanhydrid während 75 Minuten auf dem W.-Bad. Aus CH_3OH , Platten, F. 200°. *Perchlorat*, aus W., Nadeln, F. 281° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 908—12. Manchester, Univ.) BEREND.

Julius v. Braun, Martin Kühn und Salim Siddiqui, *Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung*. V. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 538; C. 1923. I. 954.) Es wird das pharmakolog. Verh. von Kodeinderivv. untersucht, in denen die früher (LIEBIGS Ann. 445. 201; C. 1926. I. 1176) auf ihre Bindungsfestigkeit hin untersuchten Reste enthalten sind. Der Furomethylrest wurde wegen Zersetzlichkeit seines Bromids ausgeschlossen. Die Reste wurden an den N des *Norkodeins* angegliedert u. die von POILL, Breslau, ausgeführte pharmakolog. Unters. ergab folgendes: Cyclopropylmethyl- u. Propargylnorkodein zeigen entsprechend dem Allylnorkodein

eine antagonist. Wrkg. gegen Morphin, aber entsprechend der größeren Bindungsenergie beider Reste am N im Vergleich zum Allyl nicht so stark wie dieses; bestimmt läßt sich eine Abnahme der Wrkg. beim Propargylnorkodein feststellen. Beim Cyclobutylmethylnorkodein fällt die Wrkg. weiter ab entsprechend der weiteren Zunahme der Haftenergie des Restes. Schwach, aber deutlich erkennbar ist die dem Morphin entgegengesetzt gerichtete Wrkg. beim α -Phenylnorkodein. — Wenn somit auch kein völliger Parallelismus zwischen pharmakolog. Wrkg. u. chem. Haftfestigkeit besteht, so besteht doch ein Zusammenhang, dem offenbar ein allgemeineres Gesetz zugrunde liegen muß. — Die Wrkg. der Doppelbindung des C-Drei- u. Vierlings [R], wobei R ein ungesätt. Zentrum darstellt, auf die Bindung eines Liganden X an ein benachbartes C-Atom $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$ beruht darauf, daß die in R herrschende Spannung einem vollständigen Ausgleich der Valenz der am Ring teilnehmenden Atome hindernd im Wege steht u. ein gewisses Valenzquantum für CH_2 zur Verfügung bleibt, so daß X um so schwächer an CH_2 gebunden wird. Dieser unvollständige Ausgleich muß offenbar vermieden werden, wenn man zum fast spannungslosen 5-Ring übergeht, u. auch beim 6-Ring wird sich nur noch ein geringer Einfluß geltend machen; übereinstimmend damit zeigt Cyclopentylmethylnorkodein nur eine ganz schwache, die Cyclohexylmethylverb. fast gar keine an Allylnorkodein erinnernde Wrkg. mehr; das gleiche ergab sich bei der Cycloheptylmethylverb. — Weiter wurde festgestellt, daß entsprechend der Überlegung, daß, je lockerer in einer Verb. $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$ die Bindung des Liganden X ist, sie um so fester in $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$ sein muß, das β -Cyclopropyläthylnorkodein völlig frei von den morphinantagonist. Wrkgg. ist, wie sie für die Allyl- u. Cyclopropylmethylverb. charakterist. sind.

Versuche. Die Norkodeinderivv. wurden aus 2 Moll. Norkodein in der 4-fachen Menge Chlf. + 1 Mol. Bromid, Erwärmen im geschlossenen Gefäß, Versetzen mit NaNO_2 , vom Nitrosokodein abfiltriert u. die tertiären Kodeine mit Soda oder NH_3 abgeschieden. — *Cyclopropylacetonitril*, $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$, aus Cyclopropylmethylbromid + KCN in sd. W.-A.; Kp. 142—144°; farblos, riecht nicht angenehm. Gibt beim Verseifen eine in W. sl. Säure, die ähnlich der Buttersäure riecht. — Das Cyanid gibt in A. + Na β -Cyclopropyläthylamin; Benzoylverb., $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$, Kp.₁₃ 190—200°; F. 46—47°. — Das N- β -Cyclopropyläthylbenzamid gibt bei der Dest. mit PBr_5 bei 100 mm bei 80—160° ein Gemisch von Benzonitril, einem Dibromid $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_2$, bzw. einem Gemisch von isomeren Dibromiden u. β -Cyclopropyläthylbromid, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$; Kp. 129°; farblos; nicht weniger scharf als Cyclopropylmethylbromid u. wird von W. langsamer angegriffen; addiert nicht Br; D.₄¹⁷ 1,3117. — *Propargylbromid*, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br} = \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (bearbeitet von L. Tauber); aus Propargylmethylanilin + $\frac{1}{2}$ Mol. BrCN bei 0° bei der Dest. bei 65—110°; Kp. 83—88°. — β -Bromallyläthylamin, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NBr}$, aus 2 Moll. Äthylanilin + 1 Mol. β -Bromallylbromid; Kp.₁₃ 148°; wasserhell; gibt ein sehr hygroskop. Chlorhydrat. Gibt mit wss.-alkoh. Alkali (2 Moll.) *Propargyläthylamin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$; farblose Fl., Kp.₁₅ 119—120°. Chlorhydrat: F. 133°; sehr hygroskop. — Verlauf der Rk. mit BrCN ungefähr derselbe wie beim Propargylmethylanilin, indem sich das gebildete Propargylbromid auch an die Äthylbase unter B. einer quartären Verb. anlagert. — *Cyclopentylmethylbromid*, aus dem Cyclopentylcarbinol (aus Bromcyclopentan, Mg u. Trioxymethylen); neben dem Alkohol entsteht *Dicycloheptyl*; deshalb ist auch das Bromid, mit HBr im Rohr bei 100° erhalten, Kp.₁₅ 58—60°, etwas Br-ärmer. — *Cycloheptylmethylbromid*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$, aus Suberon über den Suberylalkohol u. das Bromcycloheptan in Ä. + Mg u. Trioxymethylen bei Siedetemp., wobei das *Cycloheptylcarbinol*, Kp.₁₅ 80—90° neben *Dicycloheptyl*, entsteht, u. Erwärmen mit HBr; Kp.₁₅ 80—82°. — *Propargylnorkodein*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}(\text{OCH}_2)(\text{OH}) > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH}$; enthält ca. 1 Mol. Krystallwasser; sintert von 95° an unter Wasserabgabe; aus CH_3OH , F. 137°;

Chlorhydrat hygroskop.; Jodmethylat zers. sich bei 172°. Gibt mit 1 Mol. Br in Chlf. nicht Anlagerung von Br an die Acetylenbindung, sondern Monosubstitution im arom. Kern unter B. des Bromhydrats der *Monobrombase*, $C_{20}H_{20}O_3NBr$, F. 100—102°. — *Dibromallylnorkodein*, $C_{20}H_{21}O_3NBr_2$, aus Norkodein + β, γ -Dibromallylbromid; weißes Pulver, F. etwas über 60°. — *Cyclopropylmethylnorkodein*, F. ca. 65°; Chlorhydrat $C_{21}H_{25}O_3NCl$, aus A., F. 250—252° (Zers.). — Pt-Salz, ockergelbes Pulver, F. 199—200° (Zers.). — Pikrat, F. 110—115°. — *Cyclobutylmethylnorkodein*, Chlorhydrat, F. 150°, sehr hygroskop. — Pt-Salz, $C_{14}H_{50}O_6N_2Cl_6Pt$, gelbe Krystalle, F. 217° (Zers.). — β -*Cyclopropyläthylnorkodein*, Chlorhydrat $C_{22}H_{25}O_3NCl$, F. 160° (Zers.). — *Cyclopentylmethylnorkodein*, $C_{23}H_{29}O_3N$, F. 50°. — Pikrat, F. 125—128°. — Chlorhydrat, F. 171—174°. — *Cyclohexylmethylnorkodein*, $C_{21}H_{31}O_3N$, F. 55—60°. — Pikrat, F. 132—135°. — Chlorhydrat, F. 171—176°. — *Cycloheptylmethylnorkodein*, $C_{25}H_{33}O_3N$, F. 59—61°. — Pikrat, F. 139°. — α -*Phenylnorkodein*, $C_{22}H_{24}O_3NS = C_{16}H_{14}O(OCH_3)(OH) > N \cdot CH_2 \cdot C_1H_3S$, F. 76°. — Chlorhydrat, zers. sich etwas unterhalb 200°; zwl. in k. W. — Pikrat, F. 145°, sintert vorher zu einem roten Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1081—90. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

F. Wrede, *Zur Kenntnis des Spermins*. IV. Unter Mitarbeit von E. Strack. (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 119; C. 1924. II. 2590.) Prioritätsansprüche gegenüber DUDLEY u. ROSENHEIM (Biochemical Journ. 18. 1263; C. 1925. I. 1090) auf Grund der früheren Veröffentlichungen des Vfs. Zur Abscheidung von Sperminphosphat bringt man die Sperminlsg. mit H_3PO_4 auf ein pH von 7,0, am besten bei Ggw. von etwas A. Zur quantitativen Best. wird das Phosphat in verd. HCl gel. u. das Chloraurat ($C_{16}H_{26}N_4 \cdot 4HAuCl_4 + 4H_2O$) mit $AuCl_3$ gefällt. Der Spermingehalt beträgt beim menschlichen Hoden 0,003, Muskel 0,009, Gehirn 0,015, Milz 0,023, Leber 0,050, Pankreas 0,054, Sperma 0,380, Rindermuskel 0,010, Rinderhoden 0,013, Rinderprostata 0,014, Rinderpankreas (weibliche Tiere) 0,087/100, Rinderblut Spuren. Auch in Brauereihefe ließ sich die Anwesenheit von Spermin feststellen. Bei Rinderpankreas war die Ausbeute am besten. Der Spermingehalt weiblicher Tiere ist ebensogroß wie der der männlichen. Der relativ hohe Spermingehalt des Sperma deutet darauf hin, daß es die Beweglichkeit der Spermatozoen fördert. Das *freie Spermin* ist eine zerfließliche, geruchlose Krystallmasse. Unter der Einw. von $KMnO_4$ entstehen bei Ggw. von etwas HCl stark nach Sperma riechende Stoffe. In Säuren u. Alkalien ist es beständig, aus alkal. Lsg. mit W.-Dampf destillierbar. $KMnO_4$ wird in Soda durch alkal. Rk. rasch entfärbt. Fichtenspanrk. nach dem Erhitzen mit Zn-Staub positiv. 3 von den 4N-Atomen sind primär, das 4. sekundär. Bei der Einw. von fein verteiltem Cu auf die alkal. Lsg. u. Durchleiten von Luft erfolgt eine Spaltung des Spermins unter gleichzeitiger intensiver Blaufärbung der Lsg., die allmählich unter Abscheidung von CuO in hellblau übergeht. Nach 3 Tagen wurde die Lsg. destilliert. Aus dem Destillat ließ sich außer NH_3 unverändertes Spermin, eine *Base* $C_7H_{14}N_2$ u. eine *Base* $C_4H_{12}N_2$ isolieren. Die *Base* $C_7H_{14}N_2$ nimmt bei der Red. mit Pt + H_2 2 Atome H auf unter B. einer *Base* $C_7H_{16}N_2$. $C_7H_{14}N_2$, sowie $C_7H_{16}N_2$ enthalten eine Aminogruppe. Das 2. N-Atom findet sich wahrscheinlich in einem Ringsystem, ebenso die Doppelbindung. Mit Ozon erfolgt keine Spaltung. Unter der Einw. von HNO_2 entstehen 2 Körper von der Zus. C_7H_9NO (oder $C_7H_{11}NO$) u. C_6H_7NO . $C_7H_{14}N_2$ gibt Fichtenspanrk. u. besitzt einen ausgeprägten spermaähnlichen Geruch. Die *Base* $C_4H_{12}N_2$ enthält 2 Aminogruppen u. ist mit Putrescin nicht ident. Das Spermin ist wenig giftig u. zeigt eine dem Cholin ähnliche pharmakolog. Wrkg. Auch große Dosen — 10 mg pro Kaninchen — verändern den Blutzuckerspiegel nicht. Kleine Dosen — 0,1 mg — erzeugen eine geringe Blutdrucksteigerung. Nach größeren Dosen erfolgt Absinken des Blutdrucks, nach tödlichen Dosen — 60 mg pro kg — sinkt der Blutdruck bis 0 ab. Kleinere Dosen — 8 mg pro kg — vermindern die Pulsfrequenz wenig, größere — 20 mg — um die Hälfte. Die Atmung wird durch 8 mg verlangsamt. Nach 62 mg erfolgt irreversibler Atem-

stillstand. Die letale Dosis beträgt für die Maus 1,5 mg; 40 mg werden pro kg Kaninchen ohne Nachwrkg. vertragen.

Zur *Isolierung des Spermis* extrahiert man je 1 kg Organ mit 2 l W. bei essigsaurer Rk. u. versetzt das Filtrat mit 40 ccm Bleiessig, erwärmt auf 40°, filtriert, versetzt mit H_2SO_4 bis zur kongosauren Rk., trennt vom $PbSO_4$, bringt den H_2SO_4 -Gehalt auf 5% u. fällt mit Phosphorwolframsäure. Nd. wird mit Baryt zerlegt u. die Ba-freie Lsg. mit H_3PO_4 auf $pH = 7$ eingestellt u. mit $\frac{1}{3}$ Vol. A. versetzt, wobei Abscheidung des Sperminphosphats erfolgt. Ausbeute = 0,2 g aus 1 kg Rinderpankreas. — *Sperminphosphat*, $C_{10}H_{28}N_4 \cdot 2H_3PO_4 + 6H_2O$. Nadeln, l. in 100 Teilen h. W. Unl. in k. W., A. u. organ. Lösungsm., fast unl., ll. in verd. Säuren u. Alkalien. Das krystallwasserfreie Salz sintert bei 224° u. schm. bei 228°. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{28}N_4 \cdot 4HCl$. Krystallblättchen aus verd. $HCl + A.$ Ll. in W., schm. nicht bei 250°. *Pikrat*, $C_{10}H_{28}N_4 \cdot (C_6H_3N_3O_7)_4$. Unl. in k., l. in h. W. — *Basen* $C_7H_{14}N_2$ u. $C_4H_{12}N_2$. Die alkal. Oxydationsfl. wird destilliert, wobei zuerst $C_7H_{14}N_2$, dann $C_4H_{12}N_2$, zuletzt Spermin übergeht. Die Abscheidung der Base $C_7H_{14}N_2$ erfolgt als *Chloraurat*. $C_7H_{14}N_2(HAuCl_4)_2$, lange eigelbe Nadeln, F. 182°. L. in warmem W., in k. W. fast unl., in A. wl. Die Base fällt mit Phosphorwolframsäure. *Chloroplatinat*, $C_7H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Die Krystalle färben sich bei 200° dunkel u. zers. sich bei 205°. L. in W., unl. in A. Das *Benzoyl-* u. das *m-Nitrobenzoylderiv.* der Base $C_7H_{14}N_2$ krystallisieren nicht u. bilden klare, harte Sirupe. — Aus der mit $Pt + H$ red. Lsg. der Base $C_7H_{14}N_2$ wird die Base $C_7H_{16}N_2$ entweder bei alkal. Rk. übergetrieben oder als Chloraurat gefällt. *Chloraurat* $C_7H_{16}N_2(HAuCl_4)_2$. Goldgelbe Nadeln, wl. in k. W., l. in h. W., wl. in A. F. 200° bei vorherigem Sintern, Schmelzen bei 208°, bei schnellerem Erhitzen bis 220°, *m-Nitrobenzoylderiv.* krystallisiert nicht aus. Phosphorwolframat u. Chloroplatinat wl. $C_6H_5NO \cdot HAuCl_4$ scheidet sich in breiten dünnen Blättchen ab, wenn man die mit $NaNO_2$ behandelte Lsg. des Chlorhydrats von $C_7H_{14}N_2$ mit $AuCl_3$ versetzt. Beim Umkrystallisieren aus W. erfolgt Red. Wl. in k. W., F. 108°. Zers. bei 175°. Aus der Mutterlauge krystallisieren derbe, dunkle Nadeln von der Zus. $C_7H_9NO \cdot HAuCl_4$ oder $C_7H_{11}NO \cdot HAuCl_4$. F. 97—81°. Zers. bei 165°. — *Base* $C_4H_{12}N_2$. *Chloroplatinat*, $C_4H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Derbe, gelbe Krystalle, in W. ll., schwärzen sich bei 230°. Zers. bei 240°. *Chloraurat* ll., Phosphorwolframat wl. Die freie Base riecht hornartig. — *Pikrolonat*, $C_4H_{12}N_2(C_{10}H_8N_4O_5)_2$. Feine gelbe Nadeln, wl. in k. W., F. 265—270° unter Zers. — *m-Nitrobenzoylderivat*, $C_4H_{10}N_2(C_6H_3NO_2CO)_2$. Weiße, rosettenförmig vereinigte Nadeln, F. 212 bis 213°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 291—313. Greifswald, Univ.) GUGGENHEIM.

O. Schumm, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine und der Porphyratine*. Entgegen H. FISCHER (Münch. med. Wehschr. 1923. 1143; C. 1923. III. 1286) hält Vf. daran fest, daß die Identität des von GAROD (Journ. of Physiol. 13. 598 [1892]) im n. menschlichen Harn zuerst nachgewiesenen Porphyrins mit *Koproporphyrin* erst durch seine Unterss. festgestellt worden war. Zur Isolierung wurde das Verf. von GAROD so abgeändert, daß der im Harn mit Alkali erzeugte u. ausgewaschene Nd. mit HCl gel. u. der Farbstoff nach Zusatz von überschüssigem Na-Acetat in Ä. gebracht wurde, oder der Harn wurde mit bas. u. neutralem Pb -Acetat gefällt, der Nd. mit HCl gel. u. das Porphyrin nach dem Alkalinisieren u. Ansäuern mit Eg. oder nach Zugabe von Na-Acetat in Ä. gebracht, oder der Harn wurde stark mit Essigsäure angesäuert u. mit Ä. ausgeschüttelt. Das in der äth. Lsg. enthaltene Rohporphyrin wurde gewaschen, in wss. HCl übergeführt, daraus mit Na-Acetat wieder in äth. Lsg. gebracht u. dieses Verf. mehrmals wiederholt. Die chem. u. spektrochem. Eigenschaften des gereinigten Porphyrins stimmen mit denen des Koproporphyrins vollständig überein. Aus menschlicher Fistelgalle konnte nach Vorbehandlung mit A. + Ä. durch Eg. + Ä. eine geringe Menge Farbstoff isoliert werden, die sich ebenfalls als Koproporphyrin erwies. Der Nachweis von Koproporphyrin gelang auch in 50 Proben von Mekonium. Die Porphyrinerhöhung im Harn Bleikranker beruht hauptsächlich

auf der Ausscheidung von Koproporphyrin. Nur ein kleiner Bruchteil bestand aus Uroporphyrin. Zur Abtrennung des Koproporphyrins als Ester von Schmieren eignet sich am besten CCl_4 . Ein in Sulfonalharn enthaltener Farbstoff erwies sich nach spektrophotometr. Unters. als *Uroporphyrin*. Bei einem Fall von akuter Hämatorporphyrinurie war ebenfalls ein Porphyrin vorhanden, das die spektrophotometr. Eigenschaften des Uroporphyrins aufwies. Beim Menschen enthalten die einige Tage nach Einnahme von gekochtem Blut oder α -Hämatin entleerten Fäces wechselnde Mengen von α -Hämatin, *Kopratin*, PAPENDIECKS chl.-l. Porphyrin u. Koproporphyrin; statt Koproporphyrin kann auch ein Gemisch aus Kopratoporphyrin mit mehr oder weniger Koproporphyrin auftreten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 1; C. 1926. I. 1219). Die Lsg. eines Fe-Porphyratins in 15%ig. KOH gibt auf Zusatz von konz. wss. KCN u. $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ein charakterist. Spektrum: α -Hämatorporphyrinoidin I 568,5, II 538,7; Hämatorporphyrin-Nencki I 561,0, II 531,0; Uroporphyrin I 560,5, II 530,7; Koproporphyrin I 560,1, II 530,0; Mesoporphyrin I 559,3, II 530,0; Kopratoporphyrin I 558,5, II 527,6; Fe-Uroporphyrin I 547,5 (ohne NaCN), mit NaCN I 560,5; Fe-Koproporphyrin I 545,4 (ohne NaCN), mit NaCN I 560,1. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 225—49. Hamburg, Univ., Eppendorfer Krankenh.) GUGGENHEIM.

W. Graßmann, *Neuere Ergebnisse und Ansichten in der Eiweißchemie*. Übersichtsreferat. (Münch. med. Wechschr. 73. 918—21.) FRANK.

K. Alb. Vesterberg und Ragnar Vesterberg, *Über Betulin*. (Vgl. vorläufige Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 845; C. 1923. I. 1459.) Nachzutragen ist: Betulin kristallisiert ausschließlich mit 1 Mol. A. (vgl. DISCHENDORFER, Monatshefte f. Chemie 44. 123; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3692; C. 1923. I. 254). *Farbrk. auf Betulin*: Einige mg in Eg. geben mit hochkonz. HBr bei Erwärmen sofort, in der Kälte langsam, schöne Rotfärbung, während Cholesterin bei gleicher Behandlung schmutzig-braunrote, α - u. β -Amyrin u. Luteol nur gelbliche Lsg. geben. — *Betulinmonoacetat*, $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_3$, aus dem Diacetat in Bzl. mit 1 Äquivalent $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in A. Blätter aus A. F. 260—260,5°. Wl. in A., ll. in Bzl. — *Betulinphenylurethan*, $\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4$, aus Betulin in Bzl. mit Phenylisocyanat. Krystalle aus Ä. oder Bzl. F. 178—180°. Bei 195—300° wird CO_2 u. Carbanilid abgespalten; aus dem Rückstand konnte der KW-stoff $\text{C}_{30}\text{H}_{46}$ noch nicht rein gewonnen werden. — *Monobrombetulin diacetat* wird aus dem Diacetat auch mit Br in CHCl_3 leicht erhalten, F. 193°. Alkal. Verseifung greift auch das Br an, so daß Monobrombetulin nicht erhalten wurde. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. No. 27. 1—17.) ARNDT.

E. Biochemie.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Theodor Peters, *Zur Kenntnis der „falschen Keimung“*. Vorbehandlung mit 85%ig. Glycerin setzt den Prozentsatz der durch Säure hervorgerufenen „falschen Keimungen“ herab. Auch durch Alkohol abgetötete Samen zeigen „falsche Keimung“ bei Einw. von Säuren. Vorquellen in H_2O begünstigt die Erscheinung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 44. 263—71.) TRÉNEL.

Julius Stoklasa, *Der Kohlehydratumsatz in der Pflanzenzelle*. Zusammenfassender Vortrag (vgl. Ann. Tschechoslovak. Akad. d. Landwirtschaft 1926 4; C. 1926. I. 3067). Der Alkohol entsteht aus der Milchsäure. Seine B. aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ spielt eine nebengeordnete Rolle. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 44. 248—62.) TRÉNEL.

W. G. Alexandrov, *Über tägliche Veränderungen des Stärkegehalts in Blättern*. Vorl. Mitt. In den Blättern, die eine ausgeprägte großzellige, die feinen Leitbündel umgebende Scheide besitzen, hat die Assimilation den gleichen Charakter. Vom Morgen bis zum Mittag konnte die Auflösung der Stärke in den Plastiden verfolgt werden. In der zweiten Tageshälfte wird die Stärke wieder schnell aufgespeichert, so daß am

Abend alle Plastiden gefüllt sind. Am schnellsten stärkefrei wird die obere Blattseite. Die Ableitung der Stärke in den feinen Leitbündeln geht im Xylem vor sich. Die unteren Blätter assimilieren langsamer als die oberen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 44. 217—26. Lab. Garten Tiflis.)

TRÉNEL.

Alessandro Lustig, *Die Bakteriennucleoproteide*. Bakterien werden mit 0,75 bis 1,0% KOH digeriert, filtriert, Filtrat nach Ansäuern oder Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt. Diese so gewonnenen Nucleoproteide sind unl. in W., l. in Alkalien, nur z. T. l. in 10% NaCl-Lsg., unl. in verd. Säuren, die sie ebenso wie SnCl_2 , AgNO_3 , A., Gerbsäure, MgSO_4 ausflocken lassen. Millonsche u. Xanthoproteinrk. +; mit KOH u. CuSO_4 graugrüne Fällung; nicht l. durch proteolyt. Fermente. Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 werden Purinkörper abgespalten. N-Gehalt: 12,15%, P: 0,028—0,043% (im Mittel). Die Nucleoproteide zeigen abgesehen von der bekannten Fieber- u., Entzündungserregung spezif. tox. Eigenschaften (spezif. Antikörperbildung). Zur aktiven Immunisierung sind sie verwendbar. (Boll. dell' istit. sieroterap. Milanese 4. 113—21. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 421. Florenz. Ref. ROSENTHAL.)

OPF.

W. P. Larson, R. D. Evans und Edmond Nelson, *Der Einfluß von ricinolsaurem Natron auf Bakterientoxine und der Wert von Seifen-Toxinmischungen als Antigene*. (Vgl. Ber. ges. Physiol. 33. 215; C. 1926. I. 3244.) Ricinolsaures Natrium entfettet Endo- u. Exotoxine, wobei es sich um Adsorptionsvorgänge handelt. Toxin-Seifengemisch ist daher ein Antigen, denn das Toxinmolekül wird nicht zerstört. Die Entgiftungseigenschaft findet sich nur bei Seifen, die in NaCl-Lsgg. klar sich lösen, durch Kollodiummembranen leicht dialysieren u. in stärkerem Maße als andere Seifen die Oberflächenspannung senken. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 194 bis 196. 1924; Ber. ges. Physiol. 34. 570. Minneapolis. Ref. SELIGMANN.)

OPF.

Helen-Louise Fulton, W. H. Peterson und E. B. Fred, *Die Spaltung nativer Eiweißstoffe durch Bacillus granulobacter pectinovorum und der Einfluß des Kohlenhydrateiweißverhältnisses auf die Gärungsprodukte*. Der genannte Bacillus bringt eine lebhaftere Vergärung zustande bei Weizen, Ryegras, Gerste, Hafer, Reis, Bohnen u. Gemischen von Stärke mit Casein, Gehirn u. Eiern. Im Laufe dieser Gärung vollzieht sich eine ergiebige Spaltung der Eiweißstoffe, wobei 15—60% des Gesamt-N in l. Form übergehen, bestehend aus Eiweiß-, Peptid-, Amino- u. Nichtamino-N. Der Anteil des Peptid-N schwankt von 9—28%, der des Amino-N von 7—18%, verhältnismäßig hoch bei Medien, die tier. Eiweiß enthalten. — Das Verhältnis Kohlenhydrat zu Eiweiß ist von Einfluß auf die Proteolyse, die Säuerung des Gärmaterials u. die erzeugten Solventien. Die Proteolyse scheint am günstigsten bei dem Verhältnis ca. 5,5. Hohe Produktion von Solventien kann innerhalb weiter Grenzen des Verhältnisses, 5—10, stattfinden. Bei niedrigem Verhältnis ist ein hoher Anteil an Aceton u. niedriger an A: das Ergebnis, bei hohem umgekehrt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. II. 67. 1—11. Madison [Wis.], Univ. of Wisconsin.)

SPIEGEL.

Hans Moser, *Pufferstudien. I. Pufferkapazität und biochemische Wirkung*. Untersucht wird die Wrkg. eines Überschusses von Puffer auf die Gärfähigkeit der Hefe. In einer Hefesuspension + 1% Glucose sinkt der Gärumsatz bei steigender Na_2HPO_4 -Konz., bis er, gemessen am Glucoseschwund, in einer 12%ig. Lsg. nur etwa $\frac{1}{4}$ von dem einer isosmot. Na_2HPO_4 -Lsg. beträgt. Die zunehmende Verzögerung ist dadurch bedingt, daß in konz. Na_2HPO_4 -Lsgg. die CO_2 -B. die $[\text{H}^+]$ immer weniger zu erhöhen vermag. (Helv. chim. Acta 9. 414—19. Basel, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

LOHMANN.

Heinrich Zeller, *Wirkung von Arzneimitteln und Strahlen auf Hefe. II. Mitt. Nachweis der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Substanzen durch Hefe*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 171. 45; C. 1926. I. 3608.) Nach der früher beschriebenen Methodik wurde der Einfluß mit Röntgenstrahlen bestrahlter Substanzen auf die Gärtätigkeit der Hefe untersucht. Bestrahlt wurde 10 Min. bis 2 Stdn. ohne Filter bei 2,5 Milliamp.,

110 Spannungshärtemesser, 153,75 Kilovolt u. 0,08 A.-E.; die Temp. der gärenden Hefe war 20—25°. Ohne Röntgeneffekt sind: NaCl, Jodsalze in kleinen Dosen, MgSO₄, KCNS?, AgNO₃?, Na-Lactat, Na-Glycerophosphat, Na-Urat, Lecithin, Urin, Pepton-Witte. Durch die Bestrahlung wird vorübergehende Steigerung veranlaßt bei: *Hexamethylentetramin*, *Eidotter*, *KBr*; vorübergehende Hemmung bei *Jodsalzen* in großen Mengen, *Cholin*, *Thyreoidin*, eventuell *Eidotter*. Langanhaltende Hemmung wird verursacht bei: *NH₄Br*, *NH₄-Phosphat*, *KCN*, *KMnO₄*, *Na-Nucleat*, *Cholesterin* in kleinen Mengen, *Thyreoidinextrakt*, *Erythrocytenbrei*, altem *Lecithin*; langanhaltende Steigerung bei *K₂Cr₂O₇*, *CuSO₄*, *Na-Salicylat*, *Thyosinamin*, *Na-Thymonucleat*, *Cholesterin* in großen Mengen, *Nucleinsäure*, *Hämoglobin*, *Ferrocyankalium*. Die vorst. Unterteilung der röntgenwirksamen Substanzen hat nur einen bedingten Wert. (Biochem. Ztschr. 172. 105—25. Königsberg, Med. Univ.-Klinik.) LOHMANN.

A. J. Kluyver und A. P. Struyk, *Die Rolle der Phosphate bei der Spaltung der Hexosen*. Vff. nehmen an, daß in erster Linie ein Hexosemonophosphorsäureester entsteht, u. zwar unter Aufspaltung des in der d-Glucose anzunehmenden Amylenoxydringes wahrscheinlich in 5-Stellung (I.). Dieser Ester habe aber wieder Neigung zur Ringbildung, wobei unter Inanspruchnahme eines OH von 4-C-Atom sich ein Butylenoxydring bilde (II.). Unter dem aktivierenden Einfluß des Protoplasmas soll nun das

$$\begin{array}{c} \text{I.} \\ \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO} \\ | \\ \text{O}\cdot\text{PO}_3\text{R}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{II.} \\ \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}\text{---}\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH} \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{OPO}_3\text{R}_2 \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array}$$

H-Atom am 4-C so aktiviert werden, daß ein Übergang an das 3-C-Atom unter gleichzeitiger Sprengung der Bindung zwischen 3 u. 4 erfolgt. Vff. legen dar, daß eine Anzahl von Postulaten, die sich aus dieser Hypothese ergeben, nach Feststellungen der neueren Literatur tatsächlich erfüllt sind. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 177—89. Delft.) SPIEGEL.

E., Tierchemie.

K. Poller und W. Linneweh, *Über das Vorkommen von Trimethylaminoxid in Clupea harengus*. Es ist Vff. gelungen, in der frischen Muskelsubstanz des Herings erhebliche Mengen von *Trimethylaminoxid* festzustellen. Die Muskelsubstanz wurde zerhackt, mit sd. W. extrahiert u. die Fl. nach bekannten Verff. gereinigt. Die Base wurde isoliert teils als *Chloroaurat*, C₃H₉ON, HAuCl₄, mkr. Oktaeder aus HCl, F. 255 bis 257°, etwas hyroskop., teils als *Pikrat*, C₃H₉ON, C₆H₃O₇N₃, Nadeln, F. 196—198°. Aus letzterem wurden weiter dargestellt: *Hydrochlorid*, C₃H₉ON, HCl, Zers. zwischen 204 u. 226° nach Bräunung bei ca. 185°. *Chloroplatinat*, (C₃H₉ON)₂, H₂PtCl₆, Zers.-Punkt 245—247°. Red. mit Zn-Staub u. NaOH ergab N(CH₃)₃. In gleicher Weise reduzieren Fäulnisbakterien. Daraus erklärt sich das V. so großer Mengen N(CH₃)₃ in der Heringslake, während frischer Hering sehr arm daran ist. Auch im Heringsrogen haben Vff. das Trimethylaminoxid nachgewiesen. Bzgl. seiner physiol. Rolle vermuten Vff. einstweilen, daß es sich um ein Endprod. des tier. N-Stoffwechsels handelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1362—65. Würzburg, Univ.) LINDENBAUM.

Oskar Kanner, *Refraktometrische Studien über den Abbau fötaler Organproteine*. Denaturiertes embryonales Lebereiweiß wird weder vom Serum Krebskranker noch anderer Kranker abgebaut, wenn ihr Allgemeinzustand gut ist, von dem Serum Kachektischer dagegen immer abgebaut, unabhängig davon, ob die Kachexie durch ein Carcinom oder eine andere Krankheit bedingt ist. (Biochem. Ztschr. 171. 191—97. Krankenhausanstalt Rudolfstiftung.) MEIER.

A. Partos, *Über ein mutmaßliches Citrylhämin*. Vf. erhielt durch Einw. von citronensäurehaltigem Methylalkohol auf koaguliertes Blut mkr. Krystalle, die er als *Citrylhämin* ansah. (Analog entsteht bei Einw. von Ameisensäurehaltigem Methylalkohol Formylhydroxyhämin.) (Biochem. Ztschr. 172. 126.) LOHMANN.

Helene Goldman, *Über ein Citrylhämin*. Unter Anlehnung an die Partosche Vorschrift (vorst. Ref.) wurde Rinderblut mit 1% Na_2SO_4 in der Wärme koaguliert, das ausgewaschene u. an der Luft getrocknete Koagulum mit abs. Methylalkohol + 7% Citronensäure extrahiert u. der filtrierte Extrakt unter Rückfluß bis zur Trübung gekocht. Die ausfallenden Krystalle wurden dadurch gereinigt, daß sie in verd. Alkali gel. u. die nach Neutralisation mit Essigsäure auftretende Fällung von Hämatin mit citronensäurehaltigem Methylalkohol von neuem behandelt wurde. Aus 1 l Blut wurden 0,4—0,7 g mikrokrystalline Nadeln erhalten; dickere Krystalle sind u. Mkr. tiefschwarz, dünnere dunkelbraun; Zers. bei 250°; unl. in W., A., Ä., Chlf., konz. HCl, l. in Methylalkohol, ll. in 3%ig. KOH u. NaOH, dagegen wl. in konz. Laugen. Die spezif. Extinktionskoeffizienten des Citrylhämins ähneln weitgehend denen des Formylhämins, während das Absorptionsmaximum des Tartarylhämins rotwärts verschoben ist. — Nach der Analyse ist in der Verb. 1 Mol. Citronensäure mit 4 Moll. Hämin zu (Monomethyl-) *Citrylhydroxyhämin* verbunden. (Biochem. Ztschr. 172. 127—32. Budapest, Physiol.-Chem. Inst., Univ.) LOHMANN.

V. Migliardi O'Riordan, *Über extrahierte färbende Substanzen der Seidenraupe*. Seide wurde mit einem sd. Gemisch aus 60 Vol. A., 30 Vol. W. u. 10 Vol. 20%ig. Na_2CO_3 -Lsg. extrahiert. Filtrat enthält keine färbenden Substanzen, die der Nahrung der Raupen entstammen. Die Absorptionskoeffizienten in den verschiedenen Zonen des Spektrums differieren bei verschiedenen Arten. Die färbende Substanz des Kokons ist auch nicht ident. mit denen der Eier. (Annuario d. R. staz. bacol. sperim. di Padova 44. 198. 202. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 328. Ref. CORI.) OPP.

L. B. Becking und Joseph C. Chamberlin, *Eine Mitteilung über den Brechungs-exponenten des Chitins*. Brechungsindex (n_D) für Chitin von Krabben u. Insekten = $1,525 \pm 0,005$. Folgerungen aus diesem Wert für histolog. Präparation. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 256. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 292. San Francisco, Stanford univ. Ref. FREY.) OPPENHEIMER.

Guy W. Clark und Paul W. Sharp, *Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Oocytins*. II. (I. vgl. CLARK, Journ. Biol. Chem. 35. 253; C. 1919. I. 382.) Es werden mehrere Modifikationen zur Darst. von Oocytinpräparaten angegeben, die „Säuremethode“, im wesentlichen die bereits früher (l. c.) benutzte, gab die besten Ausbeuten u. anscheinend die reinsten Prodd. Das Oocytin wurde im Blute von Rindern, Schafen, Schwein, Hund, Pferd, Huhn u. Truthahn jeden Alters u. Geschlechtes gefunden, kommt also wahrscheinlich im Blute aller Säugetiere (!) vor. Langes Stehen des Serums (ca. 15 Monate) bei niederer Temp. (4°) beeinflußt die Ausbeute an Oocytin u. dessen Wirksamkeit in der B. von Befruchtungsmembranen nicht merklich. Alter u. Geschlecht des Tieres können Ausbeute u. Wirksamkeit des Präparates beeinflussen. In Körpertranssudaten scheint Oocytin in merklichen Mengen nicht vorzukommen. Die Membranbildung kann auch durch Thymus, Lachssperma u. Hefenucleinsäure hervorgerufen werden, doch sind diese Substanzen weit weniger wirksam als Oocytin. Die Quelle für dieses dürfte nach den Verss. an Vögeln Kernmaterial eher aus den Erythrocyten als aus den Leukocyten (ROBERTSON) kernal. (Journ. Biol. Chem. 66. 123—31. 1925. Berkeley, Univ. of California.) SPIEGEL.

Rudolf Ehrenberg, *Chemische Altersuntersuchungen*. Unterss. an Lebern u. an Hirnteilen menschlicher Leichen u. an Tieren. Bestimmt wurden A.-Ä.-Extrakt, Gesamt-N u. P_2O_5 , extrahiert u. nicht extrahiert, sowie die Verteilung des N auf die verschiedenen Formen nach der Hydrolyse. Bei den menschlichen Organen wurden erhebliche individuelle Schwankungen festgestellt, in den Leberwerten zeigte sich vielfach eine gewisse Periodizität derart, daß die mittleren Jahre ein Hoch oder Tief bieten. A.-Ä.-Extrakt hat ein Tief, Gesamt-N in der extrahierten Substanz u. Gesamt-P ein Hoch, während die Werte für Nichtlipoid-P in der 2. Lebenshälfte im ganzen höher liegen. Amid-N hat bis zur Mitte steigende, dann fallende Tendenz, Melanoidin-N

u. Monoaminosäuren im Gegensatz zu Diaminosäuren eher umgekehrt, Arginin u. Cystin gleichfalls. Für die Gehirnwerte gilt ähnliches, doch wird das Material noch als unzureichend betrachtet. — Von Mäusen zeigten senile Tiere im Gegensatz zu allen jüngeren höheren Gesamt-P als lipoidfreien P. Der lipoidfreie N fällt nach kurzem Anstieg kontinuierlich ab, steigt in der Senilität wieder an; sonst ergibt sich kein einsinniger Gang, sondern deutliche Periodik gleichsinnigen Richtungswechsels der verschiedenen Werte. Höhere Werte der Jungtiere fanden sich bei NH₃, Cystin, Lysin, niedrigere bei Arginin u. Histidin. — Bei Kaninchen zeigten die Gehirnwerte steigend A.-Ä.-Extrakt, lipoidfreien N, Melanoidine, Tryptophan-Prolingruppe, Arginin, fallend die N-Werte (Gesamt-N stärker als lipoidfreier), NH₃, Lysin, die Leber- u. Nierenwerte nur vereinzelt derartige Kontinuität (Ca u. Diaminosäuren in Leber, A.-Ä.-Extrakt in Niere), sonst wieder Richtungswechsel. (Biochem. Ztschr. 164. 175—82. 1925. Göttingen, Univ.) SPIEGEL.

E₅. Tierphysiologie.

Fritz Poos und Otto Risse, *Über die Möglichkeit einer Beeinflussung der Pankreas- und Nebenniereninkretion durch Röntgenstrahlen und ihr Einfluß auf das vegetative Nervensystem. (Studien an der denervierten Kanincheniris.)* II. Mitt. *Über Bestrahlungsmiosis und Insulinmiosis und über die Einwirkung des Inselhormons auf die atropinisierten parasymphatischen Nervenendigungen des Herzens.* Die in I. (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 108. 121; C. 1926. I. 709) beschriebenen Erscheinungen werden an nebennieren- u. pankreaslosen Tieren studiert u. erkannt, daß in der Tat die Röntgenmiosis am pankreaslosen Tier ausbleibt. Es gelang ferner, mit *Insulin* einen miot. Effekt zu erzielen u. auch die atropinantagonist. Wrkg. des *Insulins* auf die parasymph. Nervenenden im Herzen, die schon FREY demonstrierte, zu bestätigen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 112. 176—204. Freiburg i. Br., Univ.) OPPENHEIMER.

V. Kollert und E. John, *Über die Aufhebung der idiomuskulären Übererregbarkeit. Beitrag zur Wirkung von Traubenzucker und Insulin auf die Muskeltätigkeit.* Dextrose (10—20 ccm 40—50% intravenös) setzt die patholog. gesteigerte, idiomuskuläre Kontraktionsfähigkeit auf mechan. Reiz herab. Diese Fähigkeit der Dextrose wird durch *Insulin* verstärkt. Lävulose u. Phosphate waren weniger, NaCl ganz unwirksam. Der patholog. Zustand dürfte mit einer Störung des Kohlehydratumsatzes im Muskel verbunden sein. (Wien. Arch. f. inn. Med. 11. 267—80. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 334—35. Wien, II. med. Univ.-Klin. Ref. RIESSER.) OPPENHEIMER.

J. A. Collazo und I. Lewicki, *Über den Milchsäuregehalt im Diabetikerblut und seine Schwankungen unter dem Einfluß des Insulins.* Die Milchsäure im Blut steigt nach Traubenzuckerzufuhr beim Diabetiker stärker u. schneller an als beim Gesunden. *Insulin* setzt sowohl bei Gesunden wie Zuckerkranken nüchtern u. nach Zuckerrückführung den Milchsäuregehalt herab, woraus gefolgert wird, daß die Insulinhypoglykämie nicht über eine vermehrte Milchsäurebildung aus Zucker zu erklären ist. (Ann. de méd. 18. 153—65. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 372. Warschau. Ref. LIEBE-SCHÜTZ-PLAUT.) OPPENHEIMER.

Henry J. John, *Schwankungen im Blutzuckergehalt nach Anwendung von Insulin.* Die Insulinmenge steht in keinem festen Verhältnis zur Blutzuckersenkung. — In Ausnahmefällen steigt der Blutzucker nach *Insulin*, vielleicht wenn die Wrkg. mit der Hyperglykämie nach dem Essen zusammentrifft. — Wenn die erste Dosis nicht sofort den Blutzucker senkt, so tritt doch sicher immer Kumulation ein, unabhängig von der Größe der Dosis. — Die Stärke der Senkung ist nicht vorauszusehen u. nicht stärker bei hohem als bei niedrigerem Zuckerniveau. Die hypoglykäm. Symptome treten bei anfänglich hohem oder niedrigem Zuckerstand ein, ohne daß man es mit Sicherheit voraussagen kann. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 548—60. Cleveland.) MÜ.

L. Karczag, J. J. R. Macleod und M. D. Orr, *Die Anwendung der Albinoratte bei der Insulinstandardisierung. Der normale Blutzucker und das Glykogen der Leber und der Muskeln.* Die weiße Ratte scheint für die Wertbest. des Insulins geeigneter zu sein, als das Kaninchen, da der n. Blutzucker konstantere Werte aufweist, wenn die Tiere 24 Stdn. vor dem Tode ungefüttert blieben. In diesem Falle ist auch der Glykogengehalt der Leber bemerkenswert konstant, in 21 von 24 Fällen zwischen 0,24 u. 0,35%, u. meist geringer als derjenige der Muskeln. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. V. 57—61. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

Ernst Friedrich Müller und William F. Petersen, *Über Zuckerausschüttung nach Insulin.* Die Wrkg. des Insulins besteht nicht nur in einer blutzuckersenkenden Wrkg., mit Steigerung der Kohlehydratverbrennung oder Glykogenaufbau in der Leber, sondern auch in einer adrenalinähnlichen aus der Leber Zucker ausschwemmenden Wrkg., von denen je nach Versuchsanordnung die eine oder die andere überwiegt. (Münch. med. Wchschr. 73. 726—29. Chicago, Univ. of Illinois, College of Medicine.) M.

O. Klein, *Über die Veränderung der Blutbeschaffenheit schwerer Diabetiker nach länger dauernder Insulineinwirkung.* (Vgl. Ztschr. f. klin. Med. 102. 229; C. 1926. I. 2375.) Die Wrkg. des Insulins beim schweren Diabetiker verläuft in drei Phasen: zuerst Bluteindickung, Abnahme von NaCl, dann Blutverwässerung, zuletzt Rückkehr zur Norm. (Biochem. Ztschr. 171. 177—90. Prag, Deutsche med. Univ.-Klinik.) M.

Geza Hetényi, *Der Einfluß von Säure und Alkali auf die Insulinwirkung in Kaninchenversuchen.* Perorale Säuregaben haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Blutzuckerkurve von Kaninchen, welche mit kleinen Insulindosen gespritzt wurden. Perorale Alkaligaben verlängern stark die blutzuckersenkende Wrkg. des Insulins. Bei größeren Insulindosen treten die hypoglykäm. Erscheinungen bei den alkalisierten Tieren in viel stärkerem Maße hervor. Der hypoglykäm. Komplex der Insulintiere kann durch intravenöse Säurezufuhr in kürzester Zeit aufgehoben werden. Intravenöse Alkalizufuhr hat keine sichere Wrkg. auf den hypoglykäm. Komplex. Bei Kaninchen, deren hypoglykäm. Erscheinungen durch Säure rückgängig gemacht wurden, scheint Alkalizufuhr das Auftreten innerlicher Erscheinungen zu begünstigen. (Klin. Wchschr. 5. 800. Budapest, Pázmány Univ.) FRANK.

E. Frank, M. Nothmann und A. Wagner, *Über den Angriffspunkt des Insulins.* Vers. mit intraarterieller Injektion von Insulin, Best. des Blutzuckers in arteriellem u. venösem Blut ermöglichen den Beweis eines extrahepat. Angriffspunktes des Insulins. Unter seiner Einw. entzieht die Muskulatur dem Blut mehr Zucker. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 110. 224—40. 1925. Breslau, Med. Klin.) OPPENHEIMER.

Giovanni Paroli, *Über Insulin beim menschlichen Embryo und in der Placenta.* Schon im Pankreas eines 5 Monate alten Foetus findet sich Insulin. Im 8. Monat erreicht es seinen n. Wert. In den Plazenten fehlt Insulin. (Riv. ital. di ginecol. 3. 687—709. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 889. Florenz, Clin. ostetr.-ginecol.) OPP.

Kölle, *Über die Anwendung von konzentrierten Lösungen von Insulin.* Vf. berichtet über ein konz. Insulin (C. A. F. KAHLBAUM, Berlin), das in 1 cem 100 Einheiten enthielt u. sich bei seiner Selbstbehandlung gut bewährte. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 536. Kassel.) FRANK.

Fr. M. Messerli, *Beitrag zum Studium des endemischen Kropfes. Experimentelle Kröpfe, bei weißen Ratten durch Ernährung mit infiziertem Wasser erzeugt.* Das den Ratten gegebene W., durch das die B. von Kröpfen hervorgerufen werden konnte, war gekocht, dann durch menschliche Fäkalstoffe geleitet. Es erhellt aus diesen Ergebnissen, daß W. das kropferzeugende Agens enthalten kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 98. 378—91. Lausanne, Univ.) SPIEGEL.

W. Smotrow, *Experimentelle und klinische Beobachtungen über die Veränderung einiger physikalischer und chemischer Bluteigenschaften.* Erhöhter Fibrinogengehalt im Blut nach Pankreasgangunterbindung ist durch Strukturveränderung verschiedener

Organgewebe (nicht durch Zufuhr aus der Leber) zu erklären. Fe-Blockade des Reticulo-Endothelialsystems ändert die Resultate der Pankreasunterbindung. Schilddrüsenentfernung erhöht, Milzentfernung vermindert den Serum-Thrombiningehalt. Besprechung der mit den Änderungen des Fibrinogengehalts einhergehenden Erscheinungen im Blut (Gerinnungszeit, Koagulummasse, Erythrocytensenkung usw.). (Russkaja klinika 3. 843—65. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 877—78. Ref. SMOTROV.) OPP.

F. C. Southworth jr. und A. C. Redfield, *Der Gastransport durch das Blut der Schildkröte*. Das Blut von *Pseudemys concinna* enthält nur 10—22% Erythrocyten, 6,6—10,9% O₂-Kapazität. 1 ccm Erythrocyten bindet demnach im Mittel 0,504 ccm O₂, fast genau so viel wie beim Menschen. — Die CO₂-Kapazität betrug 80—90 Vol.-%. Bei niedrigster CO₂-Spannung werden immer noch 35—50 Vol.-% CO₂ gefunden. Der Dicarbonatgehalt ist also groß. Infolge der niedrigen Erythrocytenzahl wird von den Zellen relativ wenig CO₂ gebunden. Die CO₂-Dissoziationskurve verläuft flach. — Bei 42 mm CO₂-Spannung hat das Schildkrötenblut p_H 7,54—7,42. Das direkt entnommene Aortenblut zeigte p_H 7,5 ± 1. (Journ. Gen. Physiol. 9. 387—403. Harvard Med. School.) MÜLLER.

I. Kassirski, *Die Chloride des Blutes bei verschiedenen Zuständen der Magensekretion*. Vf. bestimmte den Chlorgehalt des Blutes während verschiedener Verdauungsstadien u. bei verschiedenen Magenkranken. Ein Zusammenhang zwischen der Magensekretion u. Schwankungen der Cl-Konz. im Blut konnte nicht festgestellt werden. (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Taschkent) 10. 71—75. 1925.) BIK.

H. Heinelt, *Die Phosphorfractionen des Blutes beim Gesunden und in Krankheitszuständen. Ein Beitrag zum intermediären Stoffwechsel im Mineralhaushalt*. Beim Normalen zeigt der säurelösliche P der Blutkörperchen bei calorienreicher Nahrung bis zum Abend dauernden Anstieg, Lipoid-P unverändert, im Serum zeigen anorgan. P u. Lipoid-P Steigerung nach Mahlzeit. Beim Nierenkranken sind die Nüchternwerte für säurel. P in den Blutkörperchen u. anorgan. P im Serum erhöht, keine Abhängigkeit von der Mahlzeit, Lipoid-P wie n. (Münch. med. Wehschr. 73. 729 bis 731. Greifswald, Med. Klinik.) MEIER.

Guy E. Sackett, *Hämoglobin und Eisen im Blut*. In 100 ccm Vollblut sind bei einem Mittelwert von 5 Millionen Erythrocyten mit 100% Hb-Gehalt 16,4 g Hämoglobin (Berechnung aus den Fe-Analysen). (Journ. of labor. a. clin. med. 10. 1018 bis 1020. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 518. Ref. BARKAN.) OPPENHEIMER.

J. Giaja und X. Chahovitch, *Der Blutzucker und die Fermente*. Untersucht wird die Einw. des Saftes von *Helix pomatia* auf Blut. Man beobachtet eine Zunahme der reduzierenden Zucker, die aber hinter der Zunahme beim Behandeln mit Säure zurückbleibt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 306—10. Belgrad, Univ.) HESSE.

Byron M. Hendrix und Dea B. Calvin, *Der Basenverlust bei der Diurese und seine Wirkung auf die Alkalireserve des Blutes*. Bei der durch NaNO₃, NaCl, Na₂SO₄ u. Harnstoff erzeugten Diurese tritt ein die Norm übersteigender Verlust an bas. Werten durch die Niere auf, dem eine ausgesprochene Verminderung der Alkalireserve im Blut parallel geht. Erörterung der biolog. Bedeutung dieser Erscheinungen. (Journ. Biol. Chem. 65. 197—214. 1925. Galveston, Univ. of Texas, Lab. of biol. Chem.) OPP.

Alexander Belák und Eugen Szép, *Der Ionenantagonismus als rein chemisches Problem. (Zugleich ein Beitrag zur Frage der Ca-Ionisation.)* Werden zu einer bestimmten Menge einer CaCl₂-Lsg. NaCl, NaNO₃, KNO₃ zugesetzt, so tritt Trübung auf Ammoniumoxalatzusatz bei größerer Menge desselben auf als in der reinen CaCl₂-Lsg. Zusatz von Mg(NO₃)₂, Zucker hat keinen Einfluß. Es wird daraus geschlossen, daß die Ca-Ionisation durch die hemmenden Zusätze zurückgedrängt wird. (Biochem. Ztschr. 171. 22—32. Debrecen, Pharmakol. Inst. der Stefan Tisza Univ.) MEIER.

Philip S. Hench und Martha Aldrich, *Die Fähigkeit des eiweißfreien Blutes, Quecksilber zu binden*. Eiweißfreies n. Blut (Menge ?) kann 70—100 ccm 5%ig. HgCl₂-

Lsg. binden. Bei erhöhtem Rest-N oder Harnstoff im Blut steigt die Fähigkeit. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 556—58. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 521. Rochester. Ref. KAPFFHAMMER.) OPPENHEIMER.

Léon Blum, M. Delaville und Weiner, *Die Veränderungen im Chlorgehalt der Blutkörperchen bei verschiedenen Fällen von Nephritis*. Der Cl-Gehalt der roten Blutkörperchen ist bei der Nephritis mit „trockener Chlorretention“ erhöht, bei hydrämischer herabgesetzt. (C. r. soc. de biologie 94. 881—83. Straßburg, Med. Klinik.) MEI.

L. C. Maillard und H. Wunschendorff, *Eine Methode zur Enteiweißung durch Alaune*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 251—63. — C. 1926. I. 2115.) LOHMANN.

Chingson Y. Ling, *Der Mechanismus der Wirkung von unspezifischen Protein-körpern bei der Krankheitsbehandlung*. I. *Der Einfluß verschiedener Stoffe auf Temperatur und Leukocytenmenge bei gesunden Menschen und Kaninchen*. Injiziert wurden *Eigenserum*, dest. W., Peptonlsg., *Typhoidvaccin*, *Milch* u. *Crotalin*. Beschreibung der Veränderungen des Blutbildes, das keineswegs bei allen Stoffen in gleicher Weise reagiert. Temp.-Erhöhung beträgt 0,5—2,4° F. (Arch. of internat. med. 35. 598—608. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 837. 1925. Philadelphia, Dep. of bacteriol. a. immunol. grad. school of med. Ref. BORGER.) OPPENHEIMER.

R. West und Ethel M. Benedict, *Der Einfluß von ι -Oxystearinsäureäthylester auf die Acidosis*. Der genannte Ester setzt, an n. Individuen bei Ketosis verfüttert, diese herab. Er wird resorbiert u. wahrscheinlich im Körper teilweise oxydiert. Der Ester wirkt durch den unresorbierten Anteil etwas abführend. (Journ. Biol. Chem. 66. 139—44. 1925. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) SPIEGEL.

Ackermann, *Über den Quotienten N:C einiger harnfähiger Stoffe*. Vf. stellt in einer Tabelle die %ig. Zus. bzw. den Quotienten N:C der wichtigsten N-haltigen Harnbestandteile, der meisten Aminosäuren des Eiweißmoleküls u. des Eiweißes selbst zusammen. Es ist ersichtlich, daß der Harnstoff allen andern erheblich voransteht, u. es ergibt sich, daß mit diesem, der Menge nach die übrigen N-haltigen Harnbestandteile weit überragenden Endprod. der N unter möglichster Schonung des C-Bestandes im Körper zur Abscheidung kommt. Die Grenze der Harnfähigkeit liegt ungefähr bei einem Quotienten N:C = 0,4. Über diese Grenze hinausgehen nur 4 Aminosäuren des Eiweißmoleküls, das *Arginin*, *Histidin*, *Glykokoll* u. *Ornithin*, die einzigen, welche bisher im n. Harn beobachtet wurden. (Klin. Wchschr. 5. 848—49. Würzburg, Univ.) FRANK.

Otto Jervell, *Untersuchungen über den Übergang des Farbstoffs Uranin in die Cerebrospinalflüssigkeit bei verschiedenen pathologischen Zuständen*. (Norsk magaz. f. laegevidenskaben 86. 757—811. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 538. Oslo, VIII. avd. komm. sykh. Ref. KALISCHER.) OPPENHEIMER.

Türkheim, *Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die Speicheldiastase*. (Zugleich eine Kritik der Pickerillschen Lehre.) Prüfung der Einw. von HCl, Milchsäure, Citronensäure, Buttersäure u. NaHCO₃, die in verschiedenen Konz. (0,1—0,7% bzw. 0,2—1,8%) in den Mund genommen werden, auf Menge u. diastat. Kraft des Speichels. In einem Milchsäurereihenvers wurde der diastat. Index über die Norm erhöht, in allen anderen Verss. blieben die Werte unter dem n. Wert, gelegentlich kam es zu absoluter Hemmung. Die Angaben PICKERILLS, nach denen die diastat. Kraft des Speichels durch Fruchtsäuren um das 10-fache erhöht wird, können bei unter natürlichen Bedingungen gewonnenem Speichel nicht bestätigt werden. Häufige Säurespülungen des Mundes schädigen den Zahnschmelz nicht nachweisbar. Oberflächliche Entkalkung (= „Stumpfwerden“ der Zähne) wird durch die Salze des Speichels rasch wieder ausgeglichen. (Dtsch. Mtschr. f. Zahnheilk. 43. 744—54. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 561—62. Hamburg. Ref. SCHULZ.) OPP.

T. Vieweger, *Der Eiweißansatz bei poikilothermen Tieren*. I. u. II. Mitt. I. *Der Einfluß der Menge des aufgenommenen Eiweißes und des Körpergewichtes*. Fortsetzung

der Verss. mit Blutegeln (vgl. Trav. de l'inst. M. NENCKI 1923. No. 30; C. 1925. I. 1100). Im Hunger wie bei Nahrungszufuhr ist das Verhältnis Eiweiß-N: Nicht-eiweiß-N gleich. Die Schnelligkeit der Eiweißverdauung nimmt mit der Nahrungsmenge zu. Das Verhältnis aufgenommene: Gesamt-N-Menge bleibt dasselbe. Mit zunehmendem Körpergewicht nimmt die Schnelligkeit des Eiweißansatzes ab, die ausgeschiedene N-Menge zu.

II. *Über die Bildung des Glykogens während des Eiweißansatzes bei poikilothermen Tieren.* Während des Eiweißansatzes werden *Glykogen* in stärkerem, *Fettsäuren* in kleinerem Maße gespeichert. (Arch. intern. de physiol. 25. 1—20. 33—44. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 348. 508. Warschau. Ref. MANCKE.) OPPENHEIMER.

Henry A. Murray jr., *Physiologische Ontogenie. A. Hühnerembryonen. VII. Die Konzentration der organischen Bestandteile und der calorische Wert als Funktion des Alters.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 9. 1; C. 1926. I. 430.) Bei 5—19 Tage alten Hühnerembryonen schwankt die Konz. der festen Stoffe von 5—17%. N sinkt relativ stärker als Fett. Der Wärmewert der trockenen Substanz steigt also mit zunehmendem Alter, vom 5—19. Tage, von 5,1 auf 6,1 Cal. pro g. — Der Wärmewert des ganzen Embryo steigt von 0,06 auf 28,69 cal, täglich anfangs um 0,1, zwischen 18. u. 19. Tag um 5,3 cal. Die Zunahme ist anfangs 67, zuletzt 22%. (Journ. Gen. Physiol. 9. 405 bis 432. Rockefeller Inst.; Physiol. Lab Cambridge.) MÜLLER.

Lidia Savazzini, *Casein bei der Ernährung weißer Ratten.* Vergleichende Unterss. mit verschiedenen Diätformen machen es wahrscheinlich, daß überreicher *Casein*zusatz zu Nahrung an Stelle von Fleisch bei den Tieren zu Gewichtsabnahmen u. der Ausbildung schwerer Anämien führt. (C. r. soc. de biologie 93. 972. 1925. Rosario, Inst. de physiol.) OPPENHEIMER.

Josef Berberich und Alfred Eliassow, *Experimentelle Untersuchungen über die Heilung von Hautwunden nach Cholesterin- und Lecithinfütterung.* Artifiziiell gesetzte Wunden bei mit *Cholesterin*ölgemisch u. *Lecithin*aufschwemmung gefütterten Tieren zeigten in ihren Granulationszellen eine sehr starke Fettablagerung. Die abgelagerten Lipide werden histochem. als *Cholesterinester* angesprochen. Die Wunden der Tiere heilten schlechter als die der Kontrolltiere. (Bruns Beitr. z. klin. Chir. 134. 561—66. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 587. Frankfurt a. M. Ref. ARNDT.) OPPENHEIMER.

Leonard G. Parsons, *Der Heilwert bestrahlten Cholesterins bei der Behandlung der Rachitis.* Es wird über einen Fall von schwerer Rachitis berichtet, bei dem eine halbjährige Lebertrankur keinen Erfolg brachte, während eine 3 Monate lange Behandlung mit bestrahltem Cholesterin die Krankheit heilte. (Brit. Medical Journal 1926. I. 519—21. Birmingham, Kinderhospital.) HÜCKEL.

József Vándorfy, *Untersuchungen über die Chlorkonzentration des Mageninhalts.* (Orvosképzés 15. 230—33. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 514. Ref. KARCZAG.) OPP.

S. Hirayama, I. *Der Einfluß des Phlorrhizins auf die Zuckerausscheidung in den Verdauungssäften des Hundes.* II. *Der Einfluß von Adrenalin, Äther und Pilocarpin auf die Zuckerausscheidung in den Verdauungssäften des Kaninchens.* Nach subkutaner Injektion von *Phlorrhizin* steigt der Zuckergehalt der Galle u. des Darmsafts, während der des Pankreas-, Magensaftes u. Speichels unbeeinflußt bleibt. II. Der Zuckergehalt des Speichels nimmt nach *Adrenalin* etwas zu, der der Galle wird durch *A.* wenig, durch *Adrenalin* beträchtlich, durch *Pilocarpin* sehr stark gesteigert. (Journ. of biophysics 1. 69—70. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 345. Sendai, Tohoku imp. univ. Ref. BLOCH.) OPPENHEIMER.

John H. Northrop, *Der Widerstand von lebenden Organismen gegen Verdauung durch Pepsin oder Trypsin.* In lebende Organismen (Hefe, Fundulus, Mehlwurm, Regenwurm, Goldfisch) dringen Pepsin oder Trypsin nicht ein. Aus den Lsgg. wird beides durch tote Organismen leicht entfernt. Wenn man einer Amöbe, die noch lebt,

Trypsin einspritzt, stirbt sie u. ihre Zellen werden verdaut. (Journ. Gen. Physiol. 9. 497—502. ROCKEFELLER Inst.) MÜLLER.

M. A. Maige, *Beobachtungen über die Stärkeverdauung in den Cotyledonenzellen verschiedener Gemüse*. Angaben über Verteilung u. Anwesenheit von *Amylase* u. *Stärke* in verschiedenen Teilen u. Zellarten der Pflanze. Studien an *Pisum sativum*. (C. r. soc. de biologie 94. 697—99. Lille.) OPPENHEIMER.

Hans v. Euler und Ragnar Nilsson, *Beiträge zur Kenntnis biologischer Oxydoreduktionen*. Es werden Verss. über das Verh. von *Dioxyaceton* u. *Zymophosphat* im Oxydoreduktionssystem der Hefe u. des Muskels beschrieben. — Im Blut findet man eine Co-Reduktase. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 29. 1—6. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

J. Teplow, *Über die Ablagerung intravenös eingeführter kolloider Substanzen und Suspensionen im Organismus*. Eine Suspension von *Lithiumcarmin* bzw. *Tusche* wurde in die Ohrvenen von Kaninchen eingespritzt, die Kaninchen wurden zu verschiedenen Zeiten getötet u. ihre Organe auf die Anwesenheit u. Verteilung der Farbstoffe untersucht. Die gröber disperse Tusche lagert sich in weniger zahlreichen Organen bzw. Geweben ab als das Carmin, welches das Bindegewebe diffus färbt, sich in Zähnen u. Knochen niederschlägt, später in der Leber, Milz, im Knochenmark, den Nieren u. Makrophagen der Lungen gefunden wird. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 25. 243—60. 1925. St. Petersburg, Inst. f. exp. Med.) BIKERMAN.

W. F. Petersen und T. P. Hughes, *Mineralstoffwechsel der Lymphe nach Injektionen von Lävo- und Dextrosuprarenin, Pituitrin und Pilocarpin*. Die durch Einführung dieser Substanzen bedingten Veränderungen der Lymphe sind im nachfolgenden zusammengestellt:

	l- u. d-Suprarenin	Pituitrin	Pilocarpin
Vol. . . .	anfangs vermehrt, später vermindert	vermindert	vermehrt
Protein . .	vermindert	unverändert	"
Fibrin . . .	vermehrt	vermindert	"
Zucker . . .	anfangs vermehrt, später vermindert	späte Vermehrung	vermindert
Phosphate	anfangs vermindert, später vermehrt	vermehrt	vermehrt
Ca	geringe Zunahme, meist vermindert	anfangs vermehrt, später vermindert	"
Mg	verschieden	anfangs vermehrt	unregelmäßig
Cl	unverändert, später zuweilen vermindert	späte Vermehrung	vermindert
Na	vermindert	späte Vermehrung (unregelmäßig)	"
K	vermehrt	vermehrt	vermehrt

Diese Veränderungen dürften, so weit sie die Ionen betreffen, wesentlich auf direkter Einw. auf die Zellen beruhen. (Journ. Biol. Chem. 66. 229—46. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Ernst Lauda, *Zur Frage des Einflusses der Milz auf den Eisenstoffwechsel*. Unterss. über die Fe-Ablagerung in Organen entmilzter Ratten, die an einer infektiösen Anämie zugrunde gingen, u. solchen Tieren, die trotz Splenektomie nicht erkrankten. Es war zu folgern, daß die patholog. Fe-Ablagerung nicht die Folge der Milzentfernung, sondern allein die Folge der Anämie ist, u. daß die Beeinflussung des Fe-Stoffwechsels durch die Milz noch ganz ungeklärt ist. (Wien. Arch. f. inn. Med. 11. 293—310. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 348—49. Wien, II. med. Univ.-Klin. Ref. ABELIN.) OPP.

István Biró, *Die Ausscheidung und Verteilung des Wismuts bei verschiedenen Darreichungsarten*. Bi-Best. mit bekannten Methoden nach Injektion von *Bismolual*,

Wismutoxyd u. *Sorbisalm*. Nach 24 Stdn. ist Bi im Harn nachweisbar. Ratten scheiden nach subkutaner Applikation 5—15,69%, Kaninchen nach intramuskulärer 22,12%, nach intravenöser 0,44—7,4% des Gesamt-Bi durch den Harn aus. Ferner findet sich reichlich Bi in der Leber. Mit den Faeces gehen ab nach subkutaner Darreichung 1,96—3,0%, nach intramuskulärer 11,42%, nach intravenöser 3,03—5,63%. (Magyar orvosi arch. 26. 335—45. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 428—29. Ref. KARCSZAG.) OPP.

P. Pawlow, *Über die Adsorption der Salze durch den kolloiden Körper einiger Mikroorganismen (und ihre Beziehung zu der Lebensdauer und Menge der genommenen Mikroorganismen)*. Vf. bestimmte die mittlere Lebensdauer von *Artemia salina* bzw. *Gammarus pulex* in zu verdünnten oder zu konzentrierten NaCl-Lsgg. Die Lebensdauer der *Artemia salina* nimmt zu, wenn die „Bevölkerungsdichte“ (die Zahl der Tierchen pro 1 ccm Lsg.) zunimmt; daraus wird geschlossen, daß NaCl durch die Tierchen chem. adsorbiert wird (vgl. PAWLOW, Kolloid-Ztschr. 35. 221; C. 1925. I. 2154). Die Lebensdauer von *Gammarus* ist bei geringeren NaCl-Konz. von der Bevölkerungsdichte unabhängig; es liegt also eine Verteilungsadsorption vor; nur bei stärksten Konz. wird die Lebensdauer durch eine Zunahme der Bevölkerungsdichte erhöht. (Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Wissenschaftl. Teil 47—63. Odessa, Univ.)

BIKERMAN.

John P. Peters, Harold A. Bulger, Anna J. Eisenman und Carter Lee, *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit. I. Säure- und Basenkonzentration im normalen Plasma*. Im Blut von Gesunden werden gleichzeitig der Gesamtbasengehalt, anorgan. Säureradikale, Dicarbonat, Cl', PO₄' u. Eiweiß, O₂-Kapazität, Zellvolumen u. p_H bestimmt. Aus der Differenz des Gesamtbasenwertes u. der Summe der anorgan. Säuren ergab sich, da die Menge SO₄' so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann, die Summe der im Blut vorhandenen organ. Säuren. N. Serum enthält 147—161 mmol monovalente Basen, davon sind durch Proteine, HCO₃', Cl' u. PO₄' 138—148 mmol gebunden, so daß die organ. Säuren nie mehr als 20 mmol übersteigen können. (Journ. Biol. Chem. 67. 141—58. New Haven, Dep. of int. med. of Yale Univ)

OPPENHEIMER

Anna J. Eisenman, Harold A. Bulger und John P. Peters, *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit. II. Die Wirkung der CO₂-Spannung auf die Konzentration der Säuren im Plasma von sauerstoffreichem Blut*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Summe der alkalibindenden Kräfte, HCO₃' + Cl' + Protein steigt im Durchschnitt um 2 mmol, wenn die CO₂-Spannung bei 38° von 30 bis 60 mm steigt; dabei steigt HCO₃' um 5, Cl' fällt um 2 mmol. Änderung des Zell- u. Plasmavol., Wechselwrkg. im Elektrolytgehalt der Zell- und Fl.-Bestandteile des Blutes, die mit den erwähnten Veränderungen im Zusammenhang stehen, werden beschrieben. (Journ. Biol. Chem. 67. 159—64. New Haven, Dep. of int. med. of Yale Univ.) OPP.

John P. Peters, Harold A. Bulger und Anna J. Eisenman, *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit. III. Unterschiede zwischen arteriellem und venösem Blut*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Annahme, daß venöses u. arterielles Blut bezgl. des Elektrolytgleichgewichts sich nur durch verschiedenen CO₂- u. O₂-Gehalt unterscheiden, ist irrig, auch W. u. Cl' differieren. Die Veränderungen sind übrigens keineswegs konstant, gehen nicht einmal immer in gleicher Richtung. Im allgemeinen ist eine durchschnittliche Zunahme von 2,5 mmol (HCO₃' + Cl') vom arteriellen zum venösen Blutplasma zu verzeichnen. Die Ursachen der Änderungen bleiben noch ungeklärt. (Journ. Biol. Chem. 67. 165—73. New Haven, Dep. of int. med. Yale Univ.)

OPPENHEIMER.

John P. Peters, Harold A. Bulger, Anna J. Eisenman und Carter Lee, *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit. IV. Die Wirkungen der Stauung, Übung, Hyperpnoe und Anoxämie und die Ursachen der Tetanie*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird angegeben, wie sich die einzelnen Faktoren des Elektrolyt-

gleichgewichts unter den genannten Bedingungen verhalten, wie neu hinzutretende (Milchsäure, Ketosäuren) kompensiert werden u. in das bestehende Gleichgewicht eingreifen. Die Vorgänge im Elektrolytgehalt des Blutes sind jedenfalls äußerst komplexer Natur u. sind im Grunde ihres Wesens nicht auf die Erhaltung der Konz. irgendeines Einzelfaktors oder einer Gruppe von Faktoren gerichtet, sondern lassen das Streben zu Erhaltung bestimmter Gleichgewichte erkennen. (Journ. Biol. Chem. 67. 175—218. New Haven, Dep. of int. med. Yale Univ.) OPPENHEIMER.

John P. Peters, Harold A. Bulger, Anna J. Eisenman und Carter Lee, Gesamtsäure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit. V. Verschiedene pathologische Zustände. (Vgl. vorst. Ref.) Veränderungen des Elektrolytgehalts bei Erbrechen, Pb-Kolik, verschiedenen Infektionen sind recht vielgestaltig. Einheitlicher sind die Störungen bei lobärer Pneumonie: niedriger Cl-Gehalt, n. Dicarbonatstand, wechselnde Mengen organ. Säuren. Überlegungen über die Ursache u. Folgen der beobachteten Erscheinungen. (Journ. Biol. Chem. 67. 219—35. New Haven, Dep. of int. med. Yale Univ.) OPPENHEIMER.

O. Meyerhof und K. Lohmann, Über Atmung und Kohlehydratumsatz tierischer Gewebe. I. Mitt. Milchsäurebildung und Milchsäureschwund in tierischen Geweben. Atmung u. Kohlenhydratumsatz werden manometr. u. chem. bestimmt. Wenn der respirator. Quotient des Gewebes unter den Versuchsbedingungen bekannt ist, kann die Menge verbrauchter Milchsäure aus der Verkleinerung des respirator. Quotienten berechnet werden, indem das Alkali des durch Oxydation oder durch Synthese zu Kohlenhydrat verschwindenden Lactats CO_2 als Dicarbonat bindet. Aus der Vergrößerung des Quotienten wird nach WARBURG die gebildete Milchsäure, infolge Freisetzung von CO_2 aus dem Dicarbonat, bestimmt. Ebenso wie aus der Größe des „scheinbaren respirator. Quotienten“ kann der Milchsäureschwund manometr. auch aus der Zunahme des Dicarbonatgehaltes, der durch Einkippen überschüssiger HCl aus dem Ansatzgefäß in den Atmungstrog zu ermitteln ist, gemessen werden. Ferner wurden in Gewebsschnitten von 20—30 mg Feuchtgewicht nach jedesmaliger Hydrolyse die niederen Kohlenhydrate in dem alkoh. Extrakt der Schnitte, das Glykogen im Rückstand, nach dem Zerkochen mit Alkali, nach HAGEDORN-JENSEN bestimmt. — Die Atmung der Leber von Hungerratten (ca. 1 Tag) wird durch $\frac{1}{50}$ -n. Lactat um 50—100% gesteigert, während diese Steigerung bei ernährten Ratten wegen ihres Vorrats an oxydierbaren Substanzen in der Versuchszeit (3—4 Std.) geringer ist oder auch ganz fehlt. Mit der Atmungssteigerung ist ein Milchsäureschwund verbunden — während ohne Lactat Milchsäure gebildet wird —, der etwa der halben Atmungsgröße entspricht. Bei Lactat + Glucose bleibt die „aerobe Glykolyse“ aus. Die Atmungssteigerung der Leber in Serum beruht demnach hauptsächlich auf dessen Gehalt an Milchsäure, wenn auch der echte respirator. Quotient der Leber in Serum kleiner als in Ringerlsg. ist, nämlich 0,45—0,70 gegen 0,70—0,85. Diese Steigerung in Serum wird bei hungernden, nicht bei ernährten Ratten durch Insulin (Konz. $2 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$) häufig noch etwas größer; in Ringerlsg. blieb Insulin stets ohne Einfluß. — Die Atmung der Niere wird durch Lactat um 30—40% gesteigert in Verb. mit einem starken Milchsäureverbrauch. Im Gegensatz zu Zwerchfell, Leber u. Niere, bei denen Lactat die Atmung stärker steigert als Glucose, wird die Atmung der grauen Hirnsubstanz von Lactat u. Zucker gleichmäßig erhöht. Wie bei der Niere entspricht auch beim Hirn der Milchsäureschwund etwa der gesamten Atmungsgröße. — Die glatte Muskulatur (Darm) steht im Gegensatz zu der quergestreiften Muskulatur u. ähnelt den übrigen Geweben, indem sie Glucose viel leichter als Glykogen u. Stärke zu glykolysieren vermag. Der Oxydationsquotient (verschwundene Milchsäure: oxydierte Milchsäureäquivalente) ist jedoch auch hier wie bei allen Geweben ca. 4. — Nach vergleichenden Verss. an Leber, Niere, Retina u. Erythrocyten (Kaninchen) werden *Glycerinaldehyd* u. *Diöxy-*

aceton weit langsamer zu Milchsäure gespalten als *Glucose*. — Der prinzipielle Unterschied zwischen der Milchsäurebildung in der quergestreiften Muskulatur u. den übrigen Geweben zeigt sich auch darin, daß das Milchsäure bildende Ferment des Muskels aus Trihexosan u. Dihexosan in demselben Maße wie aus Glykogen u. Stärke Milchsäure bildet, dagegen nicht aus *Glucose* u. Maltose, während die graue Hirnsubstanz weder Glykogen noch deren Grundkörper Tri- u. Dihexosan zu glykolysieren vermag. (Biochem. Ztschr. 171. 381—402.) LOHMANN.

R. Takane, *Über Atmung und Kohlehydratumsatz tierischer Gewebe*. II. Mitt. *Atmung und Kohlehydratumsatz in Leber und Muskel des Warmblüters*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur gleichzeitigen Best. von Atmung u. Kohlenhydratverbrauch diente die ältere manometr. Methodik der Absorption der Atmungs-CO₂ durch Lauge. — Der O₂-Verbrauch von Zwerchfellschnitten von Hungerratten (2 Tage) deckt in Ringerlsg. nur zu 20—50% den Kohlenhydratschwund (vgl. MEYERHOF, LOHMANN u. MEIER, Biochem. Ztschr. 157. 459; C. 1925. II. 317); weitere 15% der Atmung sind auf den Schwund der spontan gebildeten Milchsäure, der Rest auf die Verbrennung von Eiweiß (ca. 10%) u. Fett zu beziehen. Bei Zusatz von 1/50-n. Lactat wird der Kohlenhydratschwund auf Kosten der Milchsäure trotz der Erhöhung der Atmung nicht oder nur wenig verringert. Eine bilanzmäßige Synthese der Milchsäure zu Kohlenhydrat wie beim Kaltblütermuskel ist jedoch im Zwerchfell, wahrscheinlich wegen der Glykolyse an den Schnitträndern, nicht festzustellen. Eine solche Synthese, Vermehrung des Kohlehydratgehalts, konnte dagegen in durch Dialyse von Zucker befreitem, lactathaltigem Serum (inaktiviertes Pferdeserum) beobachtet werden. — Durch Insulinzusatz zu Serum steigen der respirator. Quotient, die Atmungsgröße u. der Kohlenhydratverbrauch des Zwerchfells; der Kohlenhydratschwund entspricht hier z. T. dem gesamten O₂-Verbrauch. Der geringe Einfluß des Insulins auf die Atmung der Muskulatur scheint sekundärer Natur zu sein, indem Insulin primär die Umwandlung von *Glucose*, die selbst vom Muskel nicht verwertet werden kann, in das vom Muskel verwertbare Glykogen beschleunigt. — Bei der Leber von Hungerratten ist die Synthese von zugesetzter Milchsäure zu Kohlenhydrat wie in Serum auch in Ringerlsg. zu beobachten. Eine Berechnung des Oxydationsquotienten wie beim Kaltblütermuskel ist wegen der Schwankungsbreite nicht möglich. Ohne Lactatzusatz entspricht der Kohlenhydratschwund in Ringer etwa der Hälfte des O₂-Verbrauchs, in Serum 50—100%. (Biochem. Ztschr. 171. 403—20.) LOHMANN.

O. Meyerhof und **K. Lohmann**, *Über Atmung und Kohlehydratumsatz tierischer Gewebe*. III. Mitt. *Über den Unterschied von d- und l-Milchsäure für Atmung und Kohlenhydratsynthese im Organismus*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es wurde vergleichend die Wrkg. von d- u. l-Milchsäure (als Na-Salze) auf die Atmungsgröße, die Kohlenhydratsynthese u. den Milchsäureschwund bei Froshmuskeln u. der Leber, Niere, Hirnsubstanz u. dem Zwerchfell von Säugetieren sowie auf die Atmungsgröße u. die C-Assimilation bei der Hefe untersucht (vgl. auch MEYERHOF, LOHMANN u. MEIER, Biochem. Ztschr. 157. 459; C. 1925. II. 317). Als d-Lactat wurde Carcinommilchsäure oder (ebensogut) rac. Milchsäure verwendet, als l-Lactat die über die Morphinverb. hergestellte Säure. — Zn-l-Lactat, Zn(C₃H₅O₂)₂ + 2 H₂O; für c = 6,00% war [α]_D²⁰ = +6,75°, für c = 3,00% [α]_D²⁰ = +8,1°. — Die Steigerung der Atmungsgröße von Preßhefe durch l-Lactat erwies sich um etwa 15% geringer als die durch d-Lactat, das selbst um etwa das 8-fache steigert. Die C-Assimilation der beiden Milchsäuren (sowie die von Na-Acetat) wurde durch direkte Best. der Trockensubstanzzunahme der Hefe ermittelt. Gegenüber der Hefe war in den tier. Geweben der Unterschied zwischen dem Umsatz von d- u. l-Lactat sehr beträchtlich, beim Kaltblüter etwas weniger groß als beim Säugetier, bei dem nur ein ganz geringer Umsatz festgestellt wurde. Die Geschwindigkeit der Kohlenhydratsynthese aus l-Lactat durch den Sartorius von Esculenten erwies sich als 1/4 von der aus d-Lactat, die Atmungs-

steigerung war bei l-Lactat nur sehr gering; auch bei l-Lactat gilt der gewöhnliche Oxydationsquotient. Der Umsatz des l-Lactats konnte bei der Rattenleber durch eine geringe Kohlenhydrateinsparung, bei der Niere durch eine etwas höhere Atmung nachgewiesen werden. Die graue Hirnsubstanz ernährter Ratten setzt dagegen kein l-Lactat um. Die anaerobe Glykolyse des Rattenhirns wird dagegen von d- u. l-Lactat gleichmäßig um die Hälfte gegenüber Glucose-Ringerlsg. gehemmt. Der Vorgang der Glykolysebeeinflussung hängt also offenbar nicht mit der physiol. Rolle der Milchsäure zusammen. (Biochem. Ztschr. 171. 421—35. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.)

LOHMANN.

Monroe A. Mc Iver, Alfred C. Redfield und Edward B. Benedict, *Gasaustausch zwischen Blut und Lumen des Magens und Darmes.* Bei narkot. Katzen findet CO₂-Austausch zwischen Mageninnern u. Blut rein nach physikal. Gasdiffusionsgesetzen statt. CO₂ verschwindet schnell, N₂ erst nach Stdn. Stauung im Pfortadersystem bewirkt Zunahme im CO₂-Gehalt des Blutes u. daher Zunahme der Gasmenge, die in eine Darmschlinge eingeführt war. O₂, N₂, H₂, CH₄, H₂S u. CO₂ folgen in den Magendarmkanal eingeführt den Diffusionsgesetzen. (Amer. Journ. Physiol. 76. 92—111. Boston.)

MÜLLER.

Douglas R. Drury und Peyton Rous, *Über die relative Reaktion in lebenden Säugetiergeweben. Va. Einfluß von in Lymphe löslichen Gewebsstoffen auf die Vitalfärbung mit einigen Phthaleindicatoren.* (IV. vgl. Poyton Rous, Journ. Exp. Med. 41. 739; C. 1925. II. 958). Durchspülung der Organe mit W. oder Lymphfl. oder Salzlsgg. u. Extraktion damit. Colorimetr. Feststellung der Rk. der Extrakte u. Vergleich mit Potentiometermessungen am gleichen Material. Beide Angaben stimmten überein. (Journ. Exp. Med. 43. 669—86.)

MÜLLER.

Douglas R. Drury und Peyton Rous, *Über die relative Reaktion in lebenden Säugetiergeweben. V b. Einfluß von in Lymphe unlöslichen Gewebsstoffen auf die Vitalfärbung mit einigen Phthaleinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vergleich von Gewebsschnitten nach Eintauchen in gefärbter Lymphe mit der umgebenden Fl. Unterschiede fanden sich nur durch verschiedenen CO₂-Gehalt. Die Phthaleine binden sich nicht an irgendwelche Zellbestandteile. (Journ. Exp. Med. 43. 687—701. ROCKEFELLER Inst.) Mj.

Max Baur, *Studien über die Dünndarmperistaltik. IV. u. V. Mitt. IV. Die physiologische Koordination der Bewegungen von Längs- und Ringmuskulatur während der Peristaltik und ihre Änderung durch darmwirksame Pharmaka. Barium und Pilocarpin. V. Die physiologische Koordination der Bewegungen von Längs- und Ringmuskulatur während der Peristaltik und ihre Änderung durch darmwirksame Pharmaka. Erklärung für die Störung der zeitlichen Koordinationsverhältnisse durch Koloquinten.* Aus neuen u. den älteren Verss. (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 22; C. 1926. I. 1444) ging hervor, daß unter dem Einfluß von Pharmaka typ. Veränderungen in der Koordination der Bewegungen der Längs- u. Ringmuskulatur des Darms eintreten. BaCl₂ wirkt in schwachen Konz. ohne Störung der Koordination wie die Erhöhung des Füllungsdrucks. In der gleichen Weise ist der Mechanismus all der Mittel aufzufassen, die wie HgCl, Salze u. Abführmittel, die quellende Stoffe enthalten, eine Vol.-Zunahme im Darminnern bewirken. Unter Pilocarpin kommt es zu einer Änderung im Zusammenspiel der Darmmuskulatur, zu einer Phasenänderung durch vermehrte Reizbildung. Mit größeren Konz. von BaCl₂, Gutti u. Koloquinten kommt es zu Koordinationsstörungen, die in einer zu starken Tonisierung der Längsmuskulatur ihre Ursache haben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 112. 205—20. 221—24. Kiel, Pharmakol. Inst.)

OPPENHEIMER.

St. J. Przylecki, *Über den Ursprung des Ammoniaks im Organismus der Wirbeltiere.* CATHCART, ADDIS u. BARNET fanden nach intravenöser Injektion von Harnstoff Steigerung des Blut-NH₃, was in Widerspruch steht zu den Ansichten des Vfs. (Arch. intern. de physiol. 24. 13; C. 1925. II. 1189), nach welchen die NH₃-Bildung

aus Harnstoff unwahrscheinlich ist. Um zu entscheiden, ob die Ursache dieser Divergenzen in der höheren Harnstoffkonz. liegt, die die genannten Autoren verwendeten, untersucht Vf. das Verh. bei verschiedenen Harnstoffkonz. im Blut u. die Lage des Gleichgewichts bei der Harnstoffsynthese durch Leberfermente in vitro. Bei Konz. unter 2% Harnstoff im Blut steigt NH_3 nicht an, bei 7—8% wird dagegen der 10-fache Betrag der Norm, etwa 4—6 mg-% NH_3 , gefunden (Froschvers.). Harnstoff hindert die Synthese aus NH_3 , ist keine NH_3 -Quelle. Im Organbrei von Warmblütern geht die Harnstoffsynthese aus $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in Ggw. nicht zu großer Harnstoffmengen mit unveränderter Geschwindigkeit weiter. Erst über 7—9% sinkt sie proportional der vergrößerten Harnstoffkonz. Über die Art der Synthesenstörung — es handelt sich nicht um eine Gleichgewichtsverschiebung — läßt sich noch nichts aussagen. (Arch. intern. de physiol. 25. 45—56. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 347. Ref. SCHMITZ.) OPP.

St. J. Przylecki, *Die Rolle des Ammoniaks bei Abbau des Eiweißes*. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an Fröschen, die 1—2 Monate hungerten u. dann l-Milchsäure, 2—3 Stdn. später $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Alanin, Leucin, Tyrosin oder Pepton (2—4%, N = 2—10 mg) eingespritzt bekamen. Im Urin wurde Gesamt-N, NH_3 , Harnstoff u. Aminosäure-N bestimmt. 70—80% des N der eingespritzten Stoffe u. des endogenen Eiweißabbaues wird als NH_3 ausgeschieden, wenn gleichzeitig ein Überschuß von l-Milchsäure gegeben wird. Da Ammoniumsals + Milchsäure die gleichen Resultate liefert wie die übrigen N-haltigen Prodd., wird geschlossen, daß der Harnstoff aus NH_3 synthetisiert wird, u. im Eiweißstoffwechsel durch Hydrolyse Aminosäuren entstehen, die ebenso wie die injizierten Aminosäuren desamidiert werden. (Arch. intern. de physiol. 25. 280 bis 293. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 510. Poznan. Ref. MANCKE.) OPPENHEIMER.

P. G. Shipley, Benjamin Kramer und John Howland, *Untersuchungen über Kalkbildung in vitro*. Wie SHIPLEY schon gezeigt hat (vgl. Bull. of the JOHNS HOPKINS hosp. 35. 304; C. 1925. II. 203), erfolgt Kalkbildung an Knochen u. Knorpel in vitro ebenso wie im Organismus. In wss. Lsgg. geht sie einigermaßen schnell nur dann vor sich, wenn die Konz. der knochenbildenden Bestandteile u. die Rk. annähernd denen von n. Serum gleichen. Die B. wird durch Zusatz von Eiereiweiß verzögert, durch Hitze, Kälte u. Protoplasmagifte völlig verhindert. Der Vorgang ist sicher kein einfacher Fällungsprozeß, sondern abhängig von der Aktivität lebenden Gewebes u. nur möglich bei Überschreitung gewisser Minimalwerte von Ca u. P im Serum, vermutlich auch in der die Zellen bespülenden Fl. Sein Fehlen bei *Rachitis* kann nicht auf einer primären Unfähigkeit des Knochens oder Knorpels beruhen, vielmehr auf ungenügender Konz. der nötigen Grundstoffe in der Fl. (Biochemical Journ. 20. 379—87. 1 Tafel. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

Robert Robison, *Die mögliche Bedeutung von Hexosephosphorsäureestern bei der Knochenbildung. Eine Antwort an Shipley, Kramer und Howland*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Genannten gelangen auf Grund ihrer Feststellungen zur Verwerfung der vom Vf. (Biochemical Journ. 17. 286; C. 1923. III. 870) aufgestellten Hypothese, die dieser auch nach den vorliegenden Ergebnissen für verfechtbar hält. (Biochemical Journ. 20. 388—91. London, LISTER Inst.) SPIEGEL.

E. J. Lesser, *Die Beeinflussung der Zuckerbildung der Froschleber durch homologe Alkohole*. III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 156. 161; C. 1925. II. 63.) In Bestätigung der früheren Verss. wird gezeigt, daß bei Durchströmung von Lebern von Winterfröschen unter Zusatz von Propylalkohol die Zuckerausscheidung auf das 2—6-fache innerhalb von 10 Min. ansteigt. (Biochem. Ztschr. 171. 83—88. Mannheim, Städt. Krankenhaus.) MEIER.

Daniel Thomas Harris, *Die Einwirkung des Lichtes auf das Blut*. Bestrahlung des Blutes mit ultraviolettem Licht läßt dieses O_2 bei hohen O_2 -Spannungen abgeben, bei niedrigen aufnehmen. Bei ca. 15 mm Spannung besteht Gasgleichgewicht, so daß beim Übergange vom Dunkeln in Licht keine deutliche Veränderung erfolgt. Die

O₂-Aufnahme ist durch das Plasma bedingt. (Biochemical Journ. 20. 271—79. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

Daniel Thomas Harris, *Photooxydation des Plasmas. Eine Mitteilung über seine Sensibilisierung.* Sehr kleine Mengen gewisser sensibilisierender Stoffe können die an sich geringe Geschwindigkeit der Oxydation von Plasma im Lichte (vgl. vorst. Ref.) 50-fach erhöhen. Sehr wirksam sind *Hämatoporphyrin* u. *Chlorophyll*, in geringerem Grade viele *Farbstoffe* u. ionisiertes, nicht aber komplex gebundenes *Fe*. (Biochemical Journ. 20. 280—87.) SPIEGEL.

Daniel Thomas Harris, *Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Photooxydation von Proteinen und Aminosäuren.* Wie Blutplasma (vgl. vorst. Ref.) nehmen auch verschiedenste Eiweißkörper (Ausnahme *Gelatine*) O₂ auf, wenn sie ultravioletter Bestrahlung ausgesetzt werden. Die meisten *Aminosäuren* sind gegen diese Bestrahlung unempfindlich, nur *Tryptophan* u. *Tyrosin* absorbieren unter den gegebenen Umständen schnell O₂. Im Gegensatz zu dem völlig beständigen *Cystin* nimmt *Cystein* schon im Dunkeln O₂ so schnell auf, daß die durch Bestrahlung erreichbare Beschleunigung nur gering ist. (Biochemical Journ. 20. 288—92. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

Alfred Szenes, *Kalktherapie mittels Calciumdicarbonat.* (Wien. med. Wchschr. 76. 519—20. Wien, I. Universitäts-Frauenklinik.) HÜCKEL.

E. Baráth, *Experimentelle Beobachtungen über die doppelte Wirkung des Calciums auf das vegetative Nervensystem.* Nach *CaCl₂*-Lsgg. tritt eine kurz währende Periode der Vagusreizung, dann eine länger dauernde Sympathicusreizung auf (Vers. an Gesunden). (Journ. of nerv. a. ment. dis. 62. 261—64. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 543. Budapest. Ref. GUTTMANN.) OPPENHEIMER.

Otto Meseke, *Über die Verteilung des Wismuts im tierischen Organismus nach intramuskulärer Injektion von 540 D (vet.).* Die Verss. wurden mit dem Bi-Präparat „540 D“ an Kaninchen ausgeführt. Untersucht wurden sämtliche Organe u. die Injektionsstelle. Bei Versuchstieren, die je 1 ccm „540 D“ = 0,007 g Bi appliziert erhalten hatten, waren die Nieren stark, Leber, Darm u. Magen in geringerem Maße Bi-haltig. Die übrigen Organe, sowie Blut, Harn u. Kot enthielten kein Bi. Mit der Resorption des Bi beginnt auch sogleich seine Ausscheidung. Mit dem Reagens von AUBRY, einer Lsg. von J-Chinin, kann Bi noch bis 0,000002 g in 1 ccm nachgewiesen werden. Bei Zusatz von Cd u. Fällung in saurer Lsg. wird Bi quantitativ ausgefällt u. Fe ausgeschaltet. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 34. 375—76. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

Joseph Lingemann, *Wirkung neuer Wismutpräparate (Heyden „564b“ und „590“) an Hunden.* Präparat „564 b“ per os verabreicht, vertrugen die Versuchstiere in Mengen bis über 2 g hinaus. Bei subcutaner Applikation dagegen wirkten die Präparate „564 b“ wie auch „590“ ungleichmäßig giftig. Als Dosis tolerata erscheint für die Hunde für „564 b“ 0,003 g bis 0,004 g pro kg Körpergewicht; „590“ 0,002 g bis 0,003 g pro kg Körpergewicht. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 34. 313—14. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) HÜCKEL.

P. Wickel, *Die Geschichte des Kupfers in der Medizin.* Kurzer geschichtlicher Überblick über die Pharmakologie des Cu. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 34. 413—14. Berlin.) FRANK.

L. E. Walbum, *Metallsalztherapie.* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 43. 433; C. 1925. II. 1878.) Die Ergebnisse fortgesetzter Verss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Bei langsamer verlaufenden Intoxikationen scheint das Konzentrationsgebiet, in dem intravenöse *Mn*-Injektionen wirksam sind, weiter zu sein als bei schnell verlaufenden. Bei größeren Metallsalzdosen sterben die behandelten Tiere oft schneller als die Kontrolltiere, wahrscheinlich weil solche Dosen die Fähigkeit des Organismus zum Abbauen u. dadurch zum Unschädlichmachen der Toxine unterdrücken oder herabsetzen. — 2. Durch Vorbehandlung mit Injektionen

kleiner $MnCl_2$ -Mengen ist es möglich, den mittels Tuberkulininjektionen bei tuberkulösen Meerschweinchen hervorgerufenen Tuberkulinhock völlig zu verhindern. — 3. Die früher erwähnten Schwankungen in der Wrkg. von $CsCl$ bei sonst tödlicher *Ratininfektion* von Mäusen erklären sich daraus, daß guter Erfolg (Rettung von ca. 87% der infizierten Tiere) nur nach vorausgehender kurzer Hungerperiode eintritt. — 4. Bei per os mit Ratinbazillen infizierten Tieren können Bacillen im Herzblut frühestens am 4. Tage nachgewiesen werden, nach der Behandlung mit $CsCl$ auch dann nicht. — 5. Durch subcutane oder orale Behandlung von Mäusen mit $CsCl$ in passenden Konz. können die Tiere gegen eine 2—9 Tage später vorgenommene Infektion geschützt werden; per os ist größere Metallsalzkonz. erforderlich als subcutan. — 6. Mittels getöteter Kultur von Ratinbacillen gelingt die Immunisierung der Mäuse nicht. — 7. Ratininfizierte Mäuse können weder durch Vaccine (abgetötete Kultur), noch durch Mn allein gerettet werden; dagegen gelang dies in sämtlichen Fällen durch gleichzeitige Behandlung mit beiden Mitteln. — 8. $KMnO_4$ u. $Mn(CSN)_2$ haben in Verb. mit Vaccine dieselbe Wrkg. wie $MnCl_2$, ein *komplexes Mn-Salz* (mit einem Brenzcatechinderiv.) von v. HEYDEN war dagegen wirkungslos. — 9. Die in der Proteinkörpertherapie benutzten Präparate *Caseosan*, *Aolan* u. *Yatrencasein* schützen weder allein noch in Verb. mit Vaccine gegen eine tödlich verlaufende Infektion. — 10. Durch Behandlung ratininfizierter Mäuse mit einem von Kaninchen gewonnenen Ratinantiserum können die Tiere nicht geschützt werden, wohl führt aber auch hier die Kombination mit Mn zum Ziele. Es gibt also Kombination der Metallsalztherapie mit der Serum- ebenso wie mit der Vaccinetherapie.

11. Die bisherigen Verss. über Behandlung tuberkulöser Meerschweinchen mit Metallsalzen lassen vorläufig die Metalle in 3 Gruppen teilen: A. Keine oder nur verzögernde Wrkg., wobei die Tiere an typ. Tuberkulose sterben, üben *Li, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Y, Si, Ti, Zr, Th, As, Sb, Bi, Te, Cu, Ag, Au, Zn, Hg, In, Tl, Sn, Pb, Cr, U, Mn, Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pr, Nd, Sa, V*. — B. Die mit den folgenden Metallen behandelten Tiere werden tuberkulös, die Krankheit läßt sich aber durch fortgesetzte Behandlung heilen: *Wo, Pl, Er*. — C. Die mit den folgenden Metallen behandelten Tiere zeigen kein Zeichen von Tuberkulose: *Ba, Al, La, Ce, Se, Cd, Mo, Ru*. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 47. 213—76. Kopenhagen, Statens Seruminst.) SPIEGEL.

J. D. Boyd, H. M. Hines und C. E. Leese, *Studie über die Reaktion auf langdauernde intravenöse Traubenzuckerinjektion*. Mehrstündige Injektion von Traubenzucker (4 g pro Kilo u. Stde.) bei Hunden bewirkt: Ansteigen des Blutzuckers, dann Verweilen auf einem konstanten Niveau, Wärmeproduktion um 50% erhöht bei R. Q. ca. 1., leichte Verschiebung des Blut-pH ins Saure u. Abnahme der CO_2 -Spannung. 20% des injizierten Zuckers werden im Harn ausgeschieden. Nach Aufhören schnelle Rückkehr aller Erscheinungen zur Norm. (Amer. Journ. Physiol. 74. 656—71. 1925. Jowa City, Dep. of Physiology.) MEIER.

George R. Love und J. B. Waddell, *Die Einwirkung von Benzylamin auf Kreislauf, glatten Muskel und Atmung*. (Vgl. BARGER u. DALE, Journ. of Physiol. 41. 19; C. 1911. I. 28.) Benzylamin wirkt auf den Herzmuskel direkt depressor. Durchströmte ausgeschnittene Gefäße mit Einschluß der Lungen-, meist auch der intakten Systemarterien, werden verengt, wahrscheinlich durch direkte Einw. auf den Muskel, da der Effekt auch nach Atropin u. Mutterkorn eintritt. Magen, Darm, Uterus u. Blase werden durch kleine Gaben angeregt, durch größere gelähmt. Diese Wrkg. ist sowohl bei verschiedenen Tierarten als auch bei verschiedenen Geweben des gleichen Tieres wechselnd, am stärksten stets an der Blase. Die Atmung von Hunden unter leichter Äthernarkose wurde durch kleine Gaben angeregt, durch große herabgesetzt. Atemmangel ist die Todesursache bei gesteigerten Gaben. Wird eine große Gabe schnell injiziert, so kann der Tod durch gleichzeitiges Aussetzen des Herzens u. der

Atmung eintreten. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 248—57. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

U. N. Brahmachari und Parimal Bikas Sen, *Chemotherapie von Antimonverbindungen bei Kala-azar-Infektionen*. 10. Weitere Beobachtungen über quantitative Untersuchungen betreffend Antimonausscheidung. Der Einfluß des basischen Radikals und wiederholter Injektionen eines Antimontartrats auf die Ausscheidung von Antimon. (8. vgl. Ind. Journ. of med. research 11. 829; C. 1925. II. 2179.) In der Leber ist nach Injektion Sb-haltiger Präparate die höchste Sb-Konz. Nach 2—3 Injektionen wird in den Organen ein Maximum erreicht, das gleichsam als ein Schutz gegen übermäßige Anhäufung in den Geweben angesprochen werden kann. (Ind. Journ. of med. research 12. 113—26. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 147—48. 1925. Ref. ZIEMANN.) OPP.

U. N. Brahmachari und Judhistir Das, *Chemotherapie mit Antimonverbindungen bei der Kala-azar-Infektion*. 12. Einige Beobachtungen über die Konstitution von Harnstoff-Stibamin und Stibamin. (Vgl. vorst. Ref.) Neueren Unters. zufolge hat das bei Aufeinanderwirken von Harnstoff u. p-Aminophenylstibinsäure entstehende

Präparat (*Urea-Stibamine* genannt) die Formel: $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Sb}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{ONH}_4 \end{matrix}$. Durch

Behandeln mit NaOH wird eine Verb. $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}\cdot\text{OH}\cdot\text{ONa}$ (Stibglycine-amide) erzeugt. Stibamine ist ein Polymerisationsprod. des Na-Salzes der p-Aminophenylstibinsäure, $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}_3)_3\text{HO}_3\text{Na}$. (Ind. Journ. of med. research 12. 423—26. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 148. 1925. Calcutta, Med. coll. hosp. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

Upendra Nath Brahmachari und Bibhuty Bhusan Maity, *Chemotherapie und Antimonverbindungen bei der Kala-Azar-Infektion*. 14. Beobachtungen an einer Reihe von Fällen von Kala-Azar, die 32 Stunden bis 7 Tage mit Harnstoff-Stibamin behandelt waren. (12. vgl. vorst. Ref.) (Indian Journ. of med. res. 12. 735—40. 1925. Ber. ges. Physiol. 34. 429. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

U. N. Brahmachari und Judhistir Das, *Chemotherapie und Antimonverbindungen bei der Kala-Azar-Infektion*. 15. Weitere Beobachtungen an einigen Derivaten der p-Amino-phenylstibinsäure. (14. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Darst. von 2-Chlor-1-acetylaminophenyl-4-natriumstibinat (Chlorostibacetin), von NH_4 -Salz der p-Aminophenylstibinsäure (Ammoniumstibamin) u. einer Verb. der letzteren mit Glucose beschrieben. (Indian Journ. of med. res. 13. 17—19. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 429. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

U. N. Brahmachari und Bibhuty Bhusan Maity, *Chemotherapie und Antimonverbindungen bei der Kala-Azar-Infektion*. 16. Beobachtungen an Blutkulturen von Kala-Azar-Patienten. (15. vgl. vorst. Ref.) Nach Behandlung mit Harnstoff-Stibamin hatten am 10. Behandlungstag 73% der Kalaazarfälle negative Blutkulturen. (Indian Journ. of med. res. 13. 21—24. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 429—30. Ref. BEHRENS.) OPP.

Upendra Nath Brahmachari, *Chemotherapie mit Antimonverbindungen bei der Kala-Azar-Infektion*. 17. Weitere Einzelheiten der Herstellung von Harnstoffstibamin. (16. vgl. vorst. Ref.) Darst. von Acetyl-p-aminophenylstibinsäure u. p-Aminophenylstibinsäure. (Indian Journ. of med. res. 13. 111—12. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 430. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

Upendra Nath Brahmachari und Judhistir Das, *Chemotherapie der Kala-azar-Infektion mit Antimonverbindungen*. 18. Fortgesetzte Beobachtungen an einigen p-Aminophenylstibinsäurederivaten. (17. vgl. vorst. Ref.) Geprüft wurden das Na-Salz der N-Phenylglycinamid-p-stibinsäure, die Glucoseverb. von Stibamin, Ammoniumstibamin, Harnstoffstibamin u. „Stibglycinamid“, wie die erste Substanz kurz genannt wird. Die Glucose-Verb. sind therapeut. schwächer als die einfachen

Sb-Verbb. (Indian Journ. Medical Research 13. 693—94. Calcutta, Medic. Coll. hosp.) OPPENHEIMER.

F. Hildebrand und J. Voss, *Über die Resorption des Cardiazols bei peroraler Verabreichung*. Das Cardiazol wird nicht nur aus dem subcutanen Gewebe, sondern auch vom Magen-Darmkanal aus schnell u. ausgiebig resorbiert. (Münch. med. Wchschr. 73. 862—63. Düsseldorf, Pharmakol. Inst.) HÜCKEL.

W. J. R. Heinekamp, *Der Widerstand von Geflügel gegen Strychnin*. Die relative Immunität von Hühnern u. Tauben gegen Strychnin besteht nur für perorale Darreichung u. hängt dann auch in hohem Grade von der Beschaffenheit des Kropfinhaltes ab, indem die resorbierte Menge sich umgekehrt proportional der Menge von im Kropf vorhandener Nahrung u. direkt proportional dem Zustande ihrer Fl. erwies. Glucose setzt, wahrscheinlich durch Vermehrung des Leberglykogens, die Tiere instand, einer größeren Strychninosis zu widerstehen. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 209—14. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Antonio Celata, *Über einige Tatsachen betreffs der biologischen Chininwirkung*. (Vgl. Boll. Chim. Farm. 65. 99; C. 1926. I. 2934.) Die Wrkg. des Popsins wird durch Chinin in einer gewissen Menge verhindert, bei allmählicher Verminderung der Chininosis gelangt man zu einem Punkte, wo es keinen Einfluß mehr ausübt, nie aber zu einer aktivierenden Wrkg. Der Einfluß des Chinins auf die Verdauung kann danach nicht auf größerer Aktivität in der Pepsinzone beruhen. Aus früheren Unterss. ist bekannt, daß es auch die Sekretion des Magensaftes nicht beeinflußt. Seine Einw. erstreckt sich also wahrscheinlich nur auf den mechan. Verdauungsfaktor, womit im Einklang steht, daß es nur in den durch Atonie bedingten Fällen von Dyspepsie günstige Wrkg. entfaltet. (Arch. Farmacologia sperim. 40. 97—102. 1925. Pisa, Univ.) SPIEGEL.

A. Kusnetzow, *Die Wirkung einiger Gifte auf die Funktion der isolierten Nebenniere*. Kurzes Ref. nach Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 679; C. 1926. I. 2014. Nachzutragen ist, daß auch *Curare* untersucht wurde: Es wirkt in höheren Konz. erregend auf die Adrenalinsekretion, in geringeren Konz. hemmend. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 25. 227—36. 1925.) BIKERMAN.

G. L. Brown und B. A. Mc Swiney, *Reaktion von Streifen aus dem Kaninchenmagenmuskel auf Arzneimittel*. *Pilocarpin* erregt alle Regionen der Kaninchenmagenmuskulatur, macht in den proximalen Anteilen Dauerverkürzung, in den distalen Steigerung der Peristaltik. — *Adrenalin* wirkt je nach dem Tonus verschieden: bei Schläffheit Erregung, bei hohem Tonus Hemmung. (Journ. of Physiol. 61. 261—67. Manchester.) MÜLLER.

Sozo Hirayama, *Einwirkung des Pilocarpins und Atropins auf den Zuckergehalt der Galle des Kaninchens*. *Pilocarpin* erhöht die Red.-Kraft der Galle u. hemmt schwach die Sekretionsgeschwindigkeit. *Atropin* ist auf beides ohne Einfluß. (Tohoku Journ. of exp. med. 6. 186. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 592. Ref. HILDEBRANDT.) OPP.

Raymond-Hamet, *Über die pharmakodynamische Wirksamkeit des kristallisierten Ergotinins*. Das nach TANRET präparierte *Ergotin* ist entgegen anders lautenden Mitteilungen älterer Autoren physiolog. wirksam. (C. r. soc. de biologie 94. 373—76. Paris, Labor. de pharmac. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Clinton H. Thienes, *Wirkungen von Cholesterin auf die glatte Muskulatur von Darm und Uterus*. *Cholesterin* 1: 5 × 10⁶ erhöht die Amplitude der Darm- u. Uteruskontraktionen. Am Darm hemmt *Apocodein*, am Uterus *Ergotoxin* die Cholesterinwrkg. *Papaverin* hebt die Erregung auf. *Nicotin* u. *Atropin* ändern an der Darmwrkg. nichts. Es handelt sich also um eine Zunahme der Muskelkontraktilität unabhängig von Nervenenden u. Ganglien. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 539—41. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 586—87. S. Francisco. Ref. RISSE.) OPPENHEIMER.

Alfred Dittrich, *Klinische Erfahrungen mit dem neuen Morphinpräparat Dilaudid*. Dilaudid ist dem Morphin in bezug auf das schnelle Eintreten u. Intensität u. Dauer der Wrkg. überlegen. Keine Nebenerscheinungen wurden beobachtet. Es ist besonders für die operative Praxis geeignet. (Münch. med. Wchschr. 73. 863—64. Liegnitz, Schaedelsche Privatklinik.) HÜCKEL.

Emmy Vogt-Schlüter, *Über die analgetische Wirkung des Aspiphens in der Frauenpraxis*. Aspiphens, BAYER, ein Kombinationspräparat aus Aspirin u. Phenacetin, bewährte sich bei Behebung starker Schmerzen während der Menses. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 879. Berlin.) FRANK.

P. Seeliger, *Erfahrungen mit Tutocain, dem neuen Mittel zur örtlichen Betäubung*. Klin. Bericht über günstige Wrkg. des Tutocains bei örtlichen Betäubungen. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 876. Freiburg, Univ.) FRANK.

Ludwig Pincussen und Il. N. Dimitrijevič, *Über das Verhältnis Calcium: Magnesium im Blute bei der Narkose*. Nach der Narkose ändert sich das Verhältnis Ca: Mg im Blute recht weitgehend, diese Änderung ist aber nur dann zu konstatieren, wenn das Blut noch in der Narkose oder sehr kurz nachher entnommen wird. Einige Zeit nach beendeter Narkose ist das Verhältnis wieder auf seinen ursprünglichen Wert zurückgekehrt. Es ergibt sich einwandfrei eine Verschiebung der untersuchten Kationen zugunsten des Mg. (Klin. Wchschr. 5. 849. Berlin, Krankenh. am Urban.) FRANK.

Kurt Fürst, *Anästheform, eine neue jodhaltige Verbindung des Anästhesins und deren Anwendung*. Anästheform, jodphenolsulfosaure Salze der Amidocarbonsäureester, besitzt außer der anästhesierenden eine antibakterielle Wrkg., F. über 100°. Es bewährte sich in Form einer 10%ig. Anästheformvaseline bei schmerzenden Wunden, Verbrennungen u. dgl. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 878—79. Frankfurt a. M., Univ.) FR.

D. R. Niyk, *Die narkotisierende Wirkung von reinem Diäthyläther*. Auf Grund von Veröffentlichungen, nach denen sorgfältig gereinigter Ä. keine narkot. Wrkg. habe, wurde eine Nachprüfung vorgenommen. Reinstes Ä. wurde durch Dest. von Krystalläthern verschiedener Stoffe, die selbst dabei nicht flüchtig sind, gewonnen. Dieser sogenannte *Krystallisationsäther* hat Kp_{760} 34,6° u. gibt keine der für die verschiedenen Verunreinigungen vorgeschriebenen Rkk. Seine narkot. Wrkg. unterschied sich nicht von derjenigen der Handelssorten von Ä. pro anästhesia. Es wurden nun die verschiedenen Stoffe, die in unreinem Ä. vorkommen, in entsprechenden Konz. dem reinen Ä. zugefügt, die von solchen Gemischen für Narkose notwendigen Mengen u. die letalen Konz. im Blute ermittelt mit dem Ergebnis, daß einige dieser Stoffe wohl die erforderliche Menge Ä. verringern, daß diese aber starke Gifte sind. Als solche sind namentlich *Isoamylalkohol* u. *Methyläthylketon* zu erwähnen. Es wird auf Grund dieser Feststellungen gefordert, daß nur reinstes Ä. zur Narkose verwendet werde. (Chem. Weekblad 23. 258—60. Leiden.) SPIEGEL.

Ijuro Fujii, *Über die Wirkung der Äthernarkose auf den Adrenalinegehalt der Nebennieren beim Hund*. Bestätigung der Beobachtung von ELLIOT, daß Splanchnikusdurchschneidung die Erschöpfung der Nebennieren durch Ä.-Narkose verhindern kann. (Tohoku journ. of exp. med. 5. 566—72. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 834. Ref. FROMHERZ.) - OPPENHEIMER.

H. Mc Guigan, S. J. Cohen und W. J. R. Heinekamp, *Untersuchungen über Lokalanästhesie*. II. *Die Pharmakologie einiger Paraaminobenzolverbindungen*. (Vgl. Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 479; C. 1926. I. 2812.) Von ROGER ADAMS wurden die Chlorhydrate verschiedener *Dialkylaminoäthyl-* u. *-propylester der p-Aminobenzoesäure* zur Unters. auf anästhesierende Wrkg. überlassen. Die Alkyle der Dialkylaminogruppe waren in der Äthylreihe (A): I Methyl, II Äthyl, III n-Propyl, IV n-Butyl, V iso-Propyl, VI iso-Butyl, VII sek. Butyl; in der Propylreihe (B): I Äthyl, II iso-Propyl, III n-Propyl, IV n-Butyl, V sek. Butyl, VI iso-Butyl. Unter diesen Bezeichnungen wird die Unters. dieser Präparate nach verschiedenen Methoden in den

nachst. Reff. behandelt. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 173—74. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

S. J. Cohen, *Anästhetischer Wert, bestimmt durch Einträufeln der Droge in den Bindehautsack des Kaninchenauges.* (Vgl. vorst. Ref.) In äquimolekularen Lsgg. angewandt, zeigten die vorher genannten Präparate Ansteigen der anästhet. Wrkg. mit der Länge der n. C-Kette u. dem Mol.-Gew. Außer **A IV** sind sie weniger giftig als Cocain, nur wenig giftiger als Procain. Besondere Beachtung verdienen **A V** u. **VII** u. **B II** u. **IV**, während **A VI** u. **B VI** zu starke Reizwrkgg. ausüben. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 174—76. 1925.) SPIEGEL.

L. W. Schulz, *Die Standardisierung der Lokalanästhetica durch ihre Anwendung auf den Nervus sciaticus des Frosches.* Diese Methode, bei welcher der Nerv in das Anästheticum getaucht wird in einer Weise, die der prakt. Anwendung der Anästhetica sehr nahekommt, gestattet sowohl die sensor. als die motor. Lähmung zu verfolgen. Die mit verschiedenen Mitteln gemachten Erfahrungen gestatten den Schluß, daß die Absorption des Mittels offenbar keine Rolle spielt, die sensor. Wrkg. vor der motor. eintritt, beide Wrkgg. in der hauptsächlich untersuchten Reihe (vgl. vorst. Reff.) mit dem Mol.-Gew. der substituierenden Radikale zunehmen. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 176—79. 1925.) SPIEGEL.

O. V. Pawlisch, *Das Verhältnis zwischen der Lähmungszeit der sensorischen und motorischen Fasern eines Nerven durch verschiedene Lokalanästhetica, bestimmt durch ihre Wirkung auf den Nervus sciaticus des Frosches.* Dieses Verhältnis (vgl. vorst. Ref.) wird hier näher untersucht sowohl für die vorerwähnten Dialkylaminoalkyl-p-aminobenzoessäureester als auch für einige andere Stoffe. *Cocain*, *β-Eucain*, *Butyn* u. *Novocain* lähmen wie die erstgenannten zuerst die sensor. Fasern, *Apothesin* aber die motor. Die selektive Wrkg. auf die sensor. Fasern, die nicht einer oberflächlicheren Lagerung derselben zuzuschreiben ist, besteht auch gegenüber Hitze u. Trockenheit. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 180—82. 1925.) SPIEGEL.

W. J. R. Heinekamp, *Untersuchungen über Lokalanästhesie. III. Die Pharmakologie einiger Paraaminobenzoatverbindungen. Türcks Reflexmethode bei der Bestimmung der Lokalanästhesie.* (Vgl. vorst. Reff.) Die Unterss. mittels dieser Methode an den vorher erwähnten Homologen zeigen, daß sie sich nicht zur Standardisierung eignet, da das so ermittelte Wertverhältnis beträchtlich von dem nach verlässlicheren Methoden erhaltenen abweicht. Die Regel, daß die Wrkg. mit dem Mol.-Gew. steigt, konnte in großen Zügen auch hier bestätigt werden. Einige Verbb. konnten ihrer Reizwrkg. wegen nach diesem Verf. nicht exakt geprüft werden. Es zeigt nur die Fähigkeit zur Erzeugung von Oberflächenanästhesie an, so daß einige bei Injektion sehr wirksame Lokalanästhetica hierbei versagten. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 289—92. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

G. W. Moxon und **O. V. Pawlisch**, *Die Standardisierung einiger neuer Lokalanästhetica nach der Pittingerschen Methode.* Diese Methode hat sich an den in vorst. Reff. behandelten Mitteln als verhältnismäßig einfache u. exakte Methode erwiesen. Sie zeigt **A 3** u. **B 4** als besonders beachtliche Lokalanästhetica, wirksamer als Procain bei nur wenig stärkerer Giftwrkg. (Mitteilungen IV. u. V. vgl. MEEKER u. MC GUIGAN u. BROUGH, Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 468. 479; C. 1926. I. 2812.) (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 292—94. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Wilhelm Blume, *Vergleichende Untersuchungen über die erregbarkeitssteigernde und lähmende Wirkung einiger Narkotica am peripheren Nervenstamm, am Skelettmuskel und am motorischen Nervenende des Frosches.* A., Ä. u. Chlf. steigert die Erregbarkeit des Nervenstammes u. des Muskels in bestimmten Konz. Heptylalkohol setzt sie stets herab. Die Erregbarkeit der Nervenenden wird nur durch A. u. Ä. gesteigert, durch Chlf. u. Heptylalkohol vermindert. Die Dauer der Erregbarkeitsveränderungen durch die einzelnen Substanzen ist recht verschieden. Best. der wirk-

samen Grenzkonz. für die genannten Mittel. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 110, 46—65. 1925. Bonn, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Jean Régnier und **Robert David**, *Die Bedeutung der Oberflächenspannung bei der Verstärkung der Anästhesien durch Alkalinisierung der Cocainchlorhydratlösungen.* (C. r. soc. de biologie 93. 936—38. 1925. — C. 1926. I. 2378.) OPPENHEIMER.

A. Rühl, *Noktal als Schlafmittel im Wochenbett.* Noktal hat sich bei Wöchnerinnen als Schlafmittel in einer Menge von 0,2 g pro Dosi bewährt, auch bei vorausgegangener Operation u. bei Fieber. (Münch. med. Wchschr. 73. 863. Nürnberg, Städt. Wöchnerinnenheim.) HÜCKEL.

M. H. J. Adels, *Behandlung der Ischias mit Novocaineinspritzungen.* Vf. beschreibt eingehend diese Art der Behandlung, die gute Erfolge zeitigte. (Ned. Tijdschr. Geneeskunde 70. I. 2082. Breukelen.) SPIEGEL.

Karl Müllern, *Über „Bilagit“, ein neues Gallensäurepräparat.* Vf. berichtet über Erfolge mit „Bilagit“, einem intern zu verabreichenden Cholagogum. (Wien. med. Wchschr. 76. 529. Wien, Internes Heeresambulatorium.) HÜCKEL.

F. Schwarz, *Erfahrungen mit Triphal.* Vf. konnte mit Triphal (Höchst) keine erkennbaren Erfolge bei Behandlung der Psoriasis beobachten. Dagegen traten wiederholt sehr unangenehme Nebenwrgg. ein. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 535. Bonn.) FR.

Henny Alexander, *Zur biologisch chemischen Behandlung des vaginalen Fluors.* Vf. berichtet über gute Erfolge der Behandlung des vaginalen Fluors mit *Tampovagan nutritivum* (Milchzucker, Glykogen u. 0,3% Gärungsmilchsäure), durch das eine Daueranreicherung der Vaginalschleimhaut mit Milchsäure erreicht wird. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 704. Berlin, Krankenhaus der jüd. Gemeinde.) HÜCKEL.

Lucke, *Die Behandlung der weiblichen Gonorrhoe mit quellungsfähigen, silberhaltigen Kolloiden.* (Dtsch. med. Wchschr. 52. 704—05.) HÜCKEL.

R. Götze, *Die Behandlung der Streptokokkenmastitis der Rinder durch intramammäre Infusion von Uberasan und Rivanol.* Der Uberasanbehandlung gebührt der Vorzug vor dem Rivanol; das erstere Präparat hat offenbar in der bakterienschädigenden Konz. (Rivanol 1:1000, Uberasan 20:1000) viel weniger stark gewebsreizende Eigenschaften als das letztere. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 34. 305—09. Leipzig, Institut für Tierzucht.) HÜCKEL.

Robert Burow, *Thiosanol.* Thiosanol, ein aus dem Ichthyol gewonnenes Präparat, stellt eine dunkle, ölig-balsam. Fl. dar, die sich bei Entzündungszuständen verschiedenster Art bewährte. (Münch. med. Wchschr. 73. 914—15. Innsbruck.) FRANK.

A. Buschke, **Erich Langer** und **L. Schayer**, *Die Epilation bei Haarpilzkrankungen mittels Thallium.* Zum Zwecke der Epilation bei Mikrosporie bzw. Trichophytie verwendeten Vf. mit gutem Erfolge *Thalliumacetat*, per os gegeben. In einem Falle erwies sich die Kombination mit einer Röntgenbestrahlung als äußerst wirksam. (Münch. med. Wchschr. 73. 815—18. Berlin, Rudolf-Virchow Krankenhaus, Wittenauer Heilstätten der Stadt Berlin.) FRANK.

Otto Specht, *Experimentelle Untersuchungen über die Ausscheidung verschiedener Desinfektionsmittel durch die Galle und den Einfluß derselben auf das Bakterienwachstum in Galle, Blasenwand und Leber.* Bei Verwendung der bekanntesten Gallendesinfektionsmittel, wie *KJ*, *Salicylsäure*, *Urotropin*, *Trypaflavin*, *Choleval* u. *Natr. dehydrocholicum*, konnte experimentell am Menschen kein einwandfreier Einfluß auf das Bakterienwachstum in Galle, Leber u. Blasenwand festgestellt werden. Nach Ansicht des Vf. ist heute eine einwandfreie Desinfektion der Galle u. Gallenwege mit den üblichen Mitteln nicht möglich. Es ist denkbar, daß einzelne der erwähnten Medikamente im Sinne einer Reizkörpertherapie wirken. (Münch. med. Wchschr. 73. 809—12. Gießen, Univ.) FRANK.

Karl Hajós, *Über die Behandlung der Anämie mit Benzol*. Gegen Anämie wurde mit Erfolg Benzol, per os täglich 1,0—1,5 g, gegeben, am besten in *Geloduralkapseln*. (Therapie d. Gegenwart 67. 185—86. Budapest, Univ.) FRANK.

Lene Grumach, *Experimentelle Studien über Embial*. Klin. Bericht über ein Öl-I. Bi-Präparat zur intramuskulären Injektion, das unter dem Namen *Embial, Bi 540*, (Herst. MERCK, Darmstadt) im Handel ist. Es stellt eine klare, durchsichtige, homogene Fl. dar, die zum Unterschied von den bisher üblichen, sich stark absetzenden 10%ig. Bi-Emulsionen in Öl eine sehr exakte u. bequeme Dosierung gestattet. Geprüft wurde das 7%ig. Embial. Die klin. Wrkg. war durchaus gut, keineswegs aber kräftiger als die der bekannten 10%ig. Emulsionen. In mehreren Fällen waren die Injektionen schmerzhaft. Vf. warnt vor übertriebenen Erwartungen bzgl. der Wirksamkeit des Embial. (Münch. med. Wchschr. 73. 524—25. Königsberg, Univ.) FR.

John A. Fordyce, Isadore Rosen und C. N. Myers, *Quantitative Syphilisstudien von klinischem und biologischem Standpunkt aus*. XV. *Ausscheidung von Arsen durch die Nieren nach intravenöser Zufuhr von Salvarsan, Neosalvarsan, Silbersalvarsan und Tryparsamid*. (XI. vgl. Am. Journ. of Syph. 8. 193; C. 1925. II. 951.) Es wird kurvenmäßig die As-Ausscheidung der genannten Stoffe verfolgt u. charakterist. Unterschiede bzgl. des Maximums der As-Ausscheidung, des Zeitpunktes u. der Dauer gefunden. (Am. Journ. of Syph. 8. 619—703. 1924; Ber. ges. Physiol. 33. 474. 1925. New York, Dep. of Dermat. a. Syph. a. Dep. of Biol. Chem., Columbia Univ. Ref. WOLFF.) OPPENHEIMER.

M. Oppenheim, *Spirocid (Stovarsol) bei Syphilis*. *Stovarsol* ist in allen Fällen, in denen *Neosalvarsan* aus irgend einem Grunde nicht gegeben werden kann, in entsprechender Dosis zu verabreichen. Seine Wrkg., obwohl intern gegeben, steht nur um wenig hinter der des *Neosalvarsans* zurück. Wird eineluet. Infektion befürchtet, so ist es als Prophylaktikum zu geben, wobei die Kontrolle sich auf mindestens 1 Jahr erstrecken muß. Bei der Säuglingsluet. steht *Stovarsol* als Spezifikum an erster Stelle. (Wien. klin. Wchschr. 39. 627—31.) FRANK.

René Hazard, *Wirkung des Pseudopelletierins auf den Vagus*. Die Vaguserregbarkeit wird entsprechend der Dosisgröße herabgesetzt. (C. r. soc. de biologie 94. 382—83. Paris, Labor. de pharmac. et mat. méd. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

H. Simonnet und G. Tanret, *Ergotininwirkung auf den Meerschweinchenuterus*. Besprechung der typ. Sekalewrkg. des als Ergotinin isolierten Alkaloids am Uterus des Meerschweinchens an der Hand von Kurven. Das Ergebnis berechtigt zu der Annahme, daß Ergotinin eines der ursprünglichen wirksamen Substanzen von Sekale ist. (Bull. Sciences Pharmacol. 33. 129—37.) OPPENHEIMER.

Hans Guggenheimer, *Neuere klinische Erfahrungen mit Campher und Campherersatzpräparaten*. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 837—39. Berlin, Univ.) FRANK.

E. Kaufmann, *Wirkungs- und Anwendungsweise des Cymarins*. *Cymarin*, hergestellt aus den Wurzeln von *Apocynum cannabinum* u. *androseimifolium* (Herst. BAYER u. Co., Elberfeld) ist eine krystallin., stark bitter schmeckende Substanz, die sich bei Behandlungen von Herzkrankheiten, wie Klappenfehlern u. Myocarditis, bewährte. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 824—28. Köln, Univ.) FRANK.

Paul Mayer, *Erfahrungen mit Adalin, zugleich ein Beitrag zur Therapie der essentiellen Hypertonie*. Vf. verwendete bei vielen Patienten mit essentieller Hypertonie mit gutem Erfolge *Adalin*. (Therapie d. Gegenwart 67. 153—55. Karlsbad.) FK.

W. Feldberg, Hahn und Schilf, *Über die gefäßerweiternde Wirkung des Adrenalins und des Sympathicusreizes; zugleich ein Beitrag zur Frage der Gift- bzw. Nervenwirkung an der Zelle*. Studium der quantitativen Beziehungen bei der Wirkungsausübung von $BaCl_2$, von *Adalin* u. Sympathicusreizung bzw. deren Umkehr am Froschgefäßpräparat. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 697—707. 1925. Berlin, Physiol. Inst. operat. Abt.) OPPENHEIMER.

K. K. Chen, *Die Wirkung von Ephedrin auf den experimentellen Shock und auf Blutungen.* (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 83—95. 1925. Peking, Union Med. Coll., Labor. of Pharm. — C. 1926. I. 1844.) OPPENHEIMER.

Philip Eggleton, *Die Wirkung reiner Phosphatide auf das durchströmte Froschherz.* Im Gegensatz zu Ergebnissen früherer Forscher, die mit weniger reinen Präparaten gearbeitet hatten, fand Vf. mit hochgereinigten, besonders von in W. I. Verunreinigungen befreiten Präparaten von *Lecithin* u. *Cephalin* keine Reizwrkg. auf das Herz. (Biochemical Journ. 20. 395—99. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

Goodrich B. Rhodes, *Mit Magnesiumhydroxyd behandelter Dorschlebertran bei der Behandlung chirurgischer Tuberkulose.* Im Verlaufe ausgedehnter Verss. ergab sich, daß das beste Agens zur Heilung geschlossener tuberkulöser Abszesse ein schweres, nur langsam resorbierbares Öl sein müsse. Am geeignetsten erschien Lebertran. Dieser ist aber ohne Vorbehandlung zu sauer, um ohne Schädigung vertragen zu werden. Durch Kochen mit der gleichen Menge Magnesiamilch u. nachfolgendes Zentrifugieren wurde er anscheinend unverändert, aber von alkal. Rk. gegen Methylrot u. alkoh. Phenolphthalein gewonnen, u. in dieser Form wird er von n. Gewebe anstandslos vertragen. Er gab bei verschiedenen tuberkulösen Abszessen gleichmäßig gute Erfolge. Diese dürften mit der von KUGELMASS u. MC QUARRIE (Science 60. 272; C. 1925. I. 539) entdeckten u. vom Vf. bestätigten Emanation von Strahlen durch Lebertran zusammenhängen. Über deren Natur — für die Annahme, daß es ultraviolette Strahlen seien, bieten die bisherigen Arbeiten keinen exakten Beweis — wurden einige orientierende Verss. (gemeinsam mit **Gowdy**) angestellt. Die Strahlen sind danach wahrscheinlich nicht einheitlich, sondern von verschiedener Wellenlänge, gehen nicht durch Glas oder geschmolzenen Quarz, wohl aber in geringem Grade durch Papier u. wirken schwach ionisierend. Die ionisierende Kraft des Lebertrans wird durch Bestrahlung mit der Quarz-Hg-Lampe nicht verstärkt. Die Intensität der Wrkg. auf die photograph. Platte hängt von der M. des Öls, nicht von seiner Oberfläche ab. Die Behandlung mit $Mg(OH)_2$ führt eine geringe Schwächung der Emanation herbei. — Daß der Effekt des Lebertrans auf die photograph. Platte auf Dämpfen beruhe (vgl. KUGELMASS u. MC QUARRIE, Science 62. 87; C. 1925. II. 1692), wurde durch besondere Verss. widerlegt. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 227—30. 1925. Cincinnati [Ohio], Univ. of Cincinnati.) SPIE.

C. G. L. Wolf und **J. R. C. Canney**, *Die Behandlung von Ileus mit Cholin.* Cholin, intravenös injiziert, bewährte sich bei der Behandlung von Ileus. (Lancet 210. 707—08. Cambridge, Addenbrookes Hospital.) FRANK.

Theo Morell, *Über Lipojodin.* Lipojodin (Herst.: Chem. Fabrik CIBA, Basel), der Äthylester der Dijodbrassidinsäure, enthält 41% J u. wird in Tabletten zu 0,3 g entsprechend 0,12 g J, in den Handel gebracht. Wegen seiner guten Verträglichkeit u. des Fehlens von Jodismus kann es als vollwertiger Ersatz der Jodalkalien bezeichnet werden. (Dtsch. med. Wehschr. 52. 535—36. Berlin.) FRANK.

Robert Nußbaum, *Phocajod als Heufiebermittel.* Phocajod (Herst.: Chem. Fabrik HUGO STENBERG, Dresden) ist ein P-J-Ca-Hormoplettin in Verbindung mit Campher. Es wird als Prophylaktikum u. Therapeutikum bei Heufieber empfohlen. (Dtsch. med. Wehschr. 52. 880. Leipzig.) FRANK.

Thielmann, *Zwei günstige Heilerfolge mit Joddermasan.* Klin. Bericht. (Dtsch. med. Wehschr. 52. 880. Berlin.) FRANK.

Adolf Fries, *Über Atophan und Atophanyl.* (Wien. med. Wehschr. 76. 501—02. Linz, Österr. Landesfrauenklinik.) HÜCKEL.

D. Klinkert, *Gelbsucht als Folge langanhaltenden Atophangebrauchs.* Das Atophan war nicht in abnorm großen Gaben, aber 2 Monate hintereinander gebraucht worden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 70. I. 2080—81. Rotterdam.) SPIEGEL.

E. W. Schwartz, *Gossypol und Baumwollsaatmehlvergiftung.* Zusammenfassender Bericht nebst Bibliographie über den heutigen Stand der Angelegenheit. Es ist sicher,

daß Gossypol oder seine Zers.-Prodd. giftig wirken können. Ganz ungelöst ist die Frage nach den anderen für Vergiftung in Betracht kommenden Faktoren u. wie sie auszuscheiden sei. (Journ. Oil Fat Ind. 3. 173—78. Washington, Bureau of Chemistry.)

HELLER.

H. Selter, *Zur Ätiologie der Haffkrankheit*. Die im Sommer 1925 durchgeführten Unterss. über den Arsengehalt des Haffschlammes, Haffwassers, der Haffluft u. der Aale haben den Beweis erbracht, daß die Haffkrankheit sicherlich nicht durch flüchtige As-Verbb. entstanden ist u. überhaupt nicht als Arsenvergiftung aufgefaßt werden kann. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Annahme gewonnen, daß die Haffkrankheit durch den Genuß von Aalen, die in bestimmten Teilen des Frischen Haffs gefangen waren, entstanden ist. Welcher Art das Gift ist, ob es in dem Muskel oder in dem Blut der Aale vorkommt, ob es organ. oder anorgan. Natur ist, ist noch unbekannt. (Münch. med. Wehschr. 73. 681—84. Königsberg, Hygien. Inst.) HÜCKEL.

M. Rakusin, *Magnesiumhydroxyd als Gegengift gegen Sublimat*. $Mg(OH)_2$ ist ein schwächeres Adsorbens für $HgCl_2$ als Holzkohle, soll also auch ein schwächeres Gegengift sein. (Journ. f. exper. Biologie u. Med. [russ.] Nr. 4. 52—54. Sep.) BKM.

Kataro Hayashi, *Die experimentelle toxische Anämie auf Phenylhydrazinhydrochlorid beim Meerschweinchen und deren Einfluß auf das Neugeborene*. (C. r. soc. de biologie 94. 653—54. Paris, Labor. d'histophysiologie du Coll. de France.) OPP.

G. Billard, *Das „anagatoxische“ Vermögen des Sparteinsulfats auf das Gift der Vipera aspis (vipère d'Auvergne)*. Sparteinsulfat schützt Meerschweinchen vor der tödlichen Dosis des genannten Schlangengiftes. (C. r. soc. de biologie 94. 650—52.) OPP.

Hermann Pfeiffer, *Die Eiweißzerfallsvergiftungen*. Übersicht über die geschichtliche Entw. des Begriffs, der Entstehung der verschiedenen Arten der Eiweißzerfallsvergiftungen u. deren Bekämpfung. (Krkhtforsch. 1. 407—44. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 462. Graz, Inst. f. allg. u. exp. Pathol. Ref. PFEIFFER.) OPPENHEIMER.

F. Arloing, L. Langeron und B. Spassitch, I. *Widerstand der in verschiedenen Stadien der Digestivanaphylaxie befindlichen Meerschweinchen gegen die Strychninintoxikation*. (Veränderungen der allgemeinen antitoxischen Funktion und besonders der antitoxischen Funktion der Leber.) II. *Veränderungen der allgemeinen Abwehrfunktionen und der speziellen antitoxischen Funktion der Leber in der Strychninvergiftung unter verschiedenen Einflüssen während der frischen, chronischen Digestivanaphylaxie des Meerschweinchens*. I. Es wird festgestellt, daß die tödliche Dose Strychnin sowohl bei parenteraler wie peroraler Beibringung bei Meerschweinchen, die über bestimmte Zeitabschnitte täglich Pferdeserum oder Pepton oder Milch per os erhielten u. bei Injektion der betreffenden Substanz anaphylakt. reagierten, wesentlich höher lag als in der Norm. Diese Beobachtung läßt sich allerdings nur im Frühstadium (40 Tage Eiweißsensibilisierung) zeigen u. erlischt in den späteren Stadien (4 Monate). Ähnliche Ergebnisse wie mit Strychnin wurden mit Tetrachloräthan erzielt. II. Diese erhöhte Strychninfestigkeit kann durch P-Öl, Crotonöl, hepatotox. Sera, Leberextrakte, die Tage bis Wochen gegeben werden, wieder zum Verschwinden gebracht, oder in das Gegenteil umgedreht werden. Hunger, Galle, Nierenextrakt beeinflussen die erworbene Widerstandsfähigkeit nicht. (C. r. soc. de biologie 94. 47—49. 49—50.) OPPENHEIMER.

Felix Fuchs, *Über die Giftwirkung hypertonscher Lösungen und ihre experimentelle Beeinflussung*. Die schädliche Wrkg. intravenös injizierter hyperton. NaCl-Lsg. ist vom Füllungszustand des Dünndarms u. der oralen Dickdarmhälfte abhängig. Wird einem Kaninchen im Hungerzustande, also einem Tiere mit herabgesetzter Empfindlichkeit gegen hyperton. NaCl-Lsg., eine Indigokarminlsg. subkutan injiziert, so tritt eine wesentliche Steigerung der genannten Empfindlichkeit ein. Ebenso verhielt sich Kongorot. Beide Substanzen sind in wss. Lsg. typ. kolloide Farbstoffe. Diese erwähnte Steigerung der Empfindlichkeit tritt nicht ein, wenn eine nicht kolloidale Farbstofflsg., wie Methylenblaulsg., benutzt wird. Die sensibilisierende Wrkg. der

der NaCl-Injektion vorhergehenden Farbstoffeinverleibung scheint an die kolloide Natur der betreffenden Substanzen gebunden zu sein. (Wien. klin. Wchschr. 39. 546—49. Wien, Univ.) FRANK.

O. Lünig und W. Bartels, *Über die Giftigkeit der weißen Bohnen*. Fütterungsverss. an Mäusen u. Meerschweinchen, die die starke Giftigkeit des in den Bohnen enthaltenen *Phasins* dartun. Durch Kochen, auch bereits bei der Zubereitung der Bohnen in der Kochkiste wird das Phasin genügend unwirksam. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 220—28. Braunschweig, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Josef Bakucz, *Beiträge zur Kenntnis der entgiftenden Wirkung des Traubenzuckers bei Guanidinvergiftung*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 110. 121—18. 1925. Debrecen, Univ. Kind.-Klin. — C. 1926. I. 1846.) OPPENHEIMER.

Wm. de B. Mac Nider, *Eine vorläufige Mitteilung über den toxischen Effekt gewisser alkoholischer Getränke für die Niere normaler Hunde und solcher mit einer natürlichen Nephropathie*. A. hat bei n. Hunden keine Nierenwrkg., bei nephropath. Tieren machen sich bei Aufnahme reinen A. leichtere Zeichen der besonderen Nierenempfindlichkeit bemerkbar. Alkoh. Destillate aus Korn u. Zucker oder Melasse bereiten bereits am nierengesunden Tier funktionelle Störungen u. sind für die nephropath. Niere ein schweres Gift, das eine starke Albuminurie u. Cylinderausschwemmung hervorruft. Entsprechende histolog. Veränderungen sind nachgewiesen. Die Toxizität der alkoh. Getränke kann nicht auf dem A. sondern muß auf irgendwelchem noch unbekanntem Substanzen beruhen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 97—104. 1925. Lab. of Pharmac. Univ. of North Carolina.) OPPENHEIMER.

X. Chahovitch, *Wirkungsmechanismus des Zinksulfats auf die Blutzuckerglykolyse in vitro*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 94. 229; C. 1926. I. 2806.) Wird in einer Mischung von defibriertem Blut u. $ZnSO_4$, das die Glykolyse hemmt, ein Teil des Bluts durch frische Blutkörperchen ersetzt, dann wird die Glykolyse aktiviert. Vermehrung des $ZnSO_4$ in einem Ausmaß, daß die Gerinnung verhindert wird, führt auch zu einer Glykolysehemmung. (C. r. soc. de biologie 94. 691—92. Belgrad, Inst. de physiol. de la Fac. des sciences.) OPPENHEIMER.

Kurt Matzdorff, *Zur Nirvanolbehandlung der Chorea. Ein Fall von Nirvanolvergiftung*. Klin. Bericht über schwere Vergiftungserscheinungen bei einem Kinde nach Zuführung von Nirvanol gegen Chorea minor. Es erfolgte Temp.-Anstieg u. Benommenheit bis zur stuporösen Somnolenz. Nach Aussetzen des Mittels gingen die Erscheinungen schnell zurück. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 528—29. Breslau, Israelit. Krankenh.) FRANK.

Gerhard Elkeles, *Über Paratyphus und Fleischvergiftung. Experimentelle Untersuchungen zum Kulturbild und zur Pathogenität mit besonderer Berücksichtigung der Kieler Lehre*. Aus Übersicht der Literatur u. den eigenen Beobachtungen u. Vers. gelangt Vf. dazu, daß die Ansicht der Kieler Schule, wonach der Typus der Erkrankung von der Art des isolierten Erregers abhängt, als Regel gelten kann, aber nicht ausnahmslos, da auch abweichende u. gekreuzte Krankheitsbilder vorkommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 98. 326—54. Charlottenburg-Westend, Unters.-Anst. f. ansteckende Krankh.) SPIEGEL.

Giuseppe Borgatti, *Über die biologische Bedeutung des Cholesterins*. Cholesterinbestst. im Blut u. der Leber bei chron. Vergiftungen mit A., CH_3OH , Aceton, Chlf. (Pol. clinico sez. med. 32. 477—88. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 373—74. Bologna. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

de Crinis, *Histopathologische Veränderungen des Zentralnervensystems bei endogenen und exogenen Vergiftungen*. Coma diabeticum, Lysol-, P- u. $HgCl_2$ -Vergiftung zeigen die gleichen histopatholog. Veränderungen im Zentralnervensystem. (Verh. d. dtsh. Ges. f. inn. Med. 1925. 247—48. Ber. ges. Physiol. 34. 540. Ref. DE CRINIS.) OPP.

Vincenzo de Stefano, *Über die Anwendung von Ammoniumfluoriddämpfen als erstickendes Kriegsgas*. NH_4F erweist sich für Frösche tödlich, für Säugetiere nur wenig giftig. HF wird wie die anderen Halogenverbb. von porösen Stoffen gebunden, vom NH_4F aber nur die saure Komponente, während das NH_3 hindurchgeht u. sich noch für die Frösche tödlich zeigen kann. (Arch. Farmacologia sperim. 41. 16—30. Roma, Univ.) SPIEGEL.

Carlos Heuser, *Lipjodol bei der Diagnose der Schwangerschaft*. Injektion von Lipjodol in den Uterus mit folgender Durchleuchtung. (Lancet 209. 1111—12. 1925. Buenos Aires.) HÜCKEL.

G. Analyse. Laboratorium.

E. Schilow, *Eine neue Anwendung des Niveauapparates*. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 66—67. 1925. — C. 1926. I. 2385.) BIKERMAN.

F. A. Stenbuck, *Ein einfacher Vorschlag zur Beschleunigung der Filtration durch Berkefeldfilter*. Die Kerze ist in ein oben u. unten durch Kappen verschraubbares (Dichtung durch Gummiringe) Metallrohr derart eingeschlossen, daß ihr Stiel durch eine Bohrung in der unteren Kappe hindurch zum Saugapp. führt, während durch einen in die obere Kappe eingesetzten Rohransatz Druckluft eingeleitet werden kann. Die zu filtrierende Fl. wird in das Rohr eingefüllt, ein lose über die Kerze gehendes Probierröhr ebenfalls mit der Fl. gefüllt u. über die Kerze gestülpt, so daß deren ganze Oberfläche immer bedeckt bleibt, so lange überhaupt noch Fl. im Mantel ist. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 189—90. 1925. New York City, Mount Sinai Hosp.) SPIEGEL.

L. M. Merritt, *Ein Laboratoriumsmuffelofen*. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 324 bis 25. Columbus Ohio, Barnebey-Cheney Eng. Co.) SALMANG.

Alb. Mühlhaus, *Dialysieren, Filtrieren, Kolieren*. Die Porenweite der Trennungsfächen. Berechnung der lichten Maschenöffnung der feinsten im Handel befindlichen, für Laboratoriumszwecke geeigneten Seiden- u. Metallgazen ergeben, daß nur die allerfeinsten Seidengazen für analyt. Filtrationen in Betracht kommen. Die Schottischen Filterplatten aus gesintertem Glas umfassen einen Porengrößenbereich von ca. 4 bis 150 μ , sind also sowohl als Filter als auch als Kolierflächen verwendbar. (Kolloid-Ztschr. 39. 37—40. Berlin, Staatl. Versuchs- u. Forschungsanstalt für Getreideverarbeitung u. Futtermittelveredlung.) KRÜGER.

Ludvig Ramberg, *Eine Thermostatanordnung für Temperaturen unter Zimmertemperatur*. (Vgl. Svensk Kem. Tidskr. 36. 101; C. 1924. II. 1115.) Im Thermostaten befindet sich ein Thermoregulator u. eine Kühlschlange, durch die mittels einer Zirkulationspumpe Kühlwasser gepumpt wird. Diese wird durch einen Motor betrieben, der seinerseits durch ein mit dem Thermoregulator verbundenes Relais in Tätigkeit gesetzt wird. Die mit dieser Anordnung erhaltene Temperaturkonstanz beträgt $\pm 0,01^\circ$. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 93—94.) HANTKE.

H. J. Steingroever, *Ein neuer Katalysierapparat*. (Vgl. La Parfumerie Moderne 18. 84; C. 1925. II. 417.) Nachzutragen ist: Der App. kann bezogen werden von der A m a G. m. b. H., Spandau-H., Rauchstr. 43. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 338—39.) HELLER.

George M. Karns, *Ein modifizierter Typus eines Gasvolumenmessers zur Bestimmung von Dichten fester Körper*. Vf. beschreibt ein einfaches Instrument zur Best. der D. fester Körper aus dem Luftvol., das sie verdrängen, das sich aus dem gemessenen Druck ergibt. Der App. ist im Original gezeichnet u. seine Calibrierung u. die Meßmethode genau beschrieben. Die damit bei Pulvern oder Krystallen erreichte Genauigkeit beträgt 99,50%, wenn das Vol. der untersuchten Probe kleiner als 0,2 ccm ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1176—78. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

Juan A. Sánchez, *Eine neue Mikromethode zur Bestimmung von Molekulargewichten aus der Dampfdichte*. Die beschriebene Mikromethode zur Best. von Mol. Geww. beruht auf der bekannten Hoffmannschen. Eine gewogene Menge der Substanz wird in einem Röhrchen in ein verkürztes Quecksilberbarometer gebracht u. diese mittels Dampf erhitzt. An der kalibrierten Röhre wird dann das Volumen der verdampften Substanz gemessen u. mit den üblichen Korrekturen versehen. Die Methode gibt mit Mengen von 0,02 g annähernd genaue Resultate, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wird. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 478—90. 1925. Buenos Aires.) HANTKE.

H. Marcelet, *Das Fluoroscop*. Es wird ein sehr empfindlicher App. zur Best. von Fluoresceinspuren beschrieben. Eine 1100-kerzige auf einer Seite versilberte elektr. Lampe ist in einem Projektionsapp. angebracht. An Stelle des Objektivs ist eine einfache bikonvexe Linse kurzer Brennweite verwendet, die die senkrecht auffallenden Lichtstrahlen auf zwei im Winkel von 90° aufeinander stehenden Spiegeln auftreffen lassen. Einige Millimeter von den Spiegeln entfernt befinden sich 2 kurze breite Röhrchen für die zu untersuchenden Lsgg. Das Ganze ist in einen innen geschwärzten Kasten eingeschlossen. Die von der Lampe ausgesandten Strahlen werden von der versilberten Oberfläche reflektiert, gehen durch die Linse, treffen auf die Kante der rechtwinklig aufgestellten Spiegel. Die Lichtstrahlen werden dadurch in 2 Bündel geteilt, die in den Röhren reflektiert werden. Vertikal zum dunkeln Hintergrund des Kastens betrachtet u. verglichen, läßt sich die geringste Fluoreszenz leicht feststellen. (Chimie et Industrie 15. 528. Ann. des Falsifications 19. 296—98. Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 803—04.) JUNG.

T. J. Woyno, *Über die Bestimmung des Winkels der optischen Achsen bei der Fedorowschen Methode*. (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 284—90. Warschau, Mineralog. Inst. d. Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

I. M. Kolthoff, *Die jodometrische Titration von Säuren*. (Vgl. Pharm. Weekblad 57. 53; C. 1920. II. 343.) Auch schwache Säuren, die eine größere Dissoziationskonstante als 10^{-6} haben, lassen sich jodometr. titrieren, wenn man zu 10—25 ccm der Lsg. 1 g KJ, 5 ccm 3%ig. KJO₃-Lsg. u. an einen Überschuß an Na₂S₂O₃ zuzügt u. nach 15 bis 30 Min. (pH dann ca. 7) diesen Überschuß mit J-Lsg. zurücktitriert. (Chem. Weekblad 23. 260—61. Utrecht, Univ.) SPIEGEL.

C. L. Alsberg, E. P. Griffing und J. Field, 2nd, *Darstellung von Stärkelösung für jodometrische Titrationen*. (Vgl. ALSBERG u. PERRY, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 22. 60 [1924].) Vf. haben gefunden, daß in einer Kieselmühle gemahlene Stärke in k. W. weitgehend dispergiert werden kann. Aus diesen kolloidalen Lsgg. können wasserklare, wss. Lsgg., die monatelang haltbar sind, erhalten werden. Weizenstärke wurde 122 Stdn. gemahlen, Kartoffelstärke 70 Stdn. Die Stärke wurde langsam unter elektr. Rühren in dest. W. gegeben u. noch eine Stde. lang gerührt. Dann wird die Fl. 1/2 Stde. lang zentrifugiert (2000 Umdrehungen pro Min.) u. die überstehende Lsg. abdekantiert. Die Oberfläche der Lsg. wird mit Toluol bedeckt gehalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1299—1300. Stanford Univ. [Cal.]) JOSEPHY.

William L. Burdick, *Die Wirkung von Luft in dem Jones-Reduktor*. Nach Angaben von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1471 [1893]) bildet sich bei der langsamen Oxydation von Zn H₂O₂. Daher ist in der Literatur vor dem Eintreten von Luft in den Jones-Reduktor gewarnt worden, da sonst bei der Titration mit KMnO₄ Fehler entstehen könnten. Vf. zeigt jedoch, daß unter den gewöhnlichen Analysenbedingungen im Jones-Reduktor, in dem nascierender H das Reduktionsmittel ist, kein H₂O₂ gebildet wird. Durch den Eintritt von Luft werden die Ergebnisse also nicht gefälscht. Außerdem zeigt Vf. noch, daß zu der red. Eisenlsg. zugesetztes H₂O₂ das Fe wieder oxydiert, aber nicht mit dem KMnO₄ reagiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1179—81. Stanford Univ. [Cal.]) JOSEPHY.

H. L. Lochte, *Eine neue Mikromethode zur Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen*. Die von WILDE u. LOCHTE (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 440; C. 1925. I. 1767) angegebene Methode eignet sich auch für Substanzmengen von 10—30 mg. Stahl mußte wegen erheblicher Korrosionen durch Monometall ersetzt werden, das bei Chlorgehalt der zu analysierenden Verb. aber auch zu stark angegriffen wird, um die Methode für Chlorverb. empfehlen zu können. N u. S stürten nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1301—05. Austin [Texas], Univ.) HA.

Ernst Eigenberger, *Kolloidadsorption zur quantitativen Analyse, speziell zur quantitativen Mikroschwefelbestimmung in organischen Substanzen nach F. Pregl*. Äußerst fein verteiltes BaSO₄, wie es z. B. bei der mikroanalyt. Best. des S-Gehaltes organ. Verb. gefällt wird, kann in eine bequem sammelbare Form gebracht werden, wenn man den fein verteilten Nd., der durch Zusatz von BaCl₂ erhalten wurde, durch Hinzufügen einiger ccm des wss.-alkoh. Sols von Celluloid, dessen Darst. in der Abhandlung eingehend beschrieben wird, zu Boden reißt. Für die Filtration des Nd. wird an Stelle des teuren Mikro-Neubauer-Pt-Tiegels ein von der staatlichen Porzellanmanufaktur in Charlottenburg hergestellter Mikrofiltriertiegel empfohlen. Die zahlreichen Einzelangaben über die Ausführung des Verf. lassen sich im Auszug nicht wiedergeben. (Ztschr. f. anal. Ch. 68. 220—31. Prag, Deutsche techn. Hochsch.) BÖTTGER.

L. Berl, *Eine neue analytische Bestimmungsmethode für NH₃, H₂S, CO₂*. Man setzt zu der zu untersuchenden Luftprobe 0,1-n. HCl hinzu, dann etwas 0,1-n. Jodlsg., dann einen Überschuß von Na₂S₂O₃, schließlich 0,1-n. NaOH. Die entstandene Lsg. enthält nun NH₄Cl, Na₂S₂O₃, Na₂S₄O₆, NaCl, NaJ, Na₂CO₃ u. NaOH. Sie wird mit 0,1-n. HCl titriert, erst in Ggw. von Phenolphthalein, dann in Ggw. von Methylorange, um die Carbonate zu bestimmen, schließlich mit Jod, um den Überschuß des Thio-sulfats zu ermitteln. Aus der durch die Probe verbrauchten Jodmenge läßt sich die H₂S-Menge der Probe finden (H₂S + 2J = 2HJ + S), die Carbonate stammen aus der CO₂ der Luft. NH₃ der Probe ergibt sich, wenn man die zur Probe zugesetzte HCl, aus dem Jod entstandene HJ- u. die zugesetzte NaOH-Menge kennt. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 596—97.) BIKERMAN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

O. Arrhenius und **H. Riehm**, *Sedimetrische Analysenmethode*. Die quantitative Best. durch Messung des Niederschlagvolums stößt durch den je nach den Fällungsbedingungen verschiedenartigen Krystallhabitus des gefällten Stoffes auf gewisse Schwierigkeiten. Es wurden die bei verschiedenen Fällungsbedingungen erhaltenen Ndd. von BaSO₄, CaC₂O₄, MgNH₄PO₄, (NH₄)₃[PO₄·12MoO₃] u. (KNa)₃[Co(NO₂)₆] mkr. untersucht. Eine Best. durch Messung des Vol. des Nd. ist nur bei regelmäßigem Krystallhabitus oder bei regelmäßigen Krystalltrümmern nach dem Zentrifugieren möglich. Die Best. von Mg⁺⁺, PO₄⁻⁻⁻ u. K⁺ ist allgemein anwendbar, die von SO₄⁻⁻⁻ u. Ca⁺⁺ nur in bestimmten Fällen, wenn sich die Konz. an diesen Ionen nicht sehr ändern. Bei SO₄⁻⁻⁻ darf die Konz. nur zwischen 1/13- u. 1/20-n., bei Ca⁺⁺ zwischen 1/200- u. 1/350-n. schwanken. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. No. 14. 1—69. Spp.) ENSZLIN.

H. Herbst, *Wasserbestimmungsapparat für Öle, Nahrungsmittel usw.* Der im Original abgebildete App. dient zur W.-Best. in Ölen, Nahrungsmitteln u. anderen Stoffen nach der Methode von MARCUSSON u. zeichnet sich durch seine einfache Bauweise aus. Er besteht aus einem Rückflußtrichter mit Meßrohr u. dem Siedekölbchen. Der App. arbeitet automat., indem das überflüssige Siedemittel wieder in den Siedekolben zurückfließt. Der App. wird von der Firma H. FAHRENHOLZ, Jena, Talstraße in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 50. 383. Jena.) JUNG.

Atkin und **Hugonin**, *Offizielle Methode für die Schwefelnatriumanalyse*. Etwa 2 g Na₂S enthaltendes Durchschnittsmuster wird in 500 ccm k. W. gel., 200 ccm davon

mit 3—4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geklärt u. rasch filtriert. 25 ccm dieser Lsgg. werden mit 25 ccm einer $\frac{1}{2}$ -n. NH_4OH -Lsg., die per Liter 12,5 g NH_4Cl enthält, vermengt u. mit $m/20$ - ZnSO_4 titriert, der Endpunkt durch Tüpfeln auf Pb -Acetatpapier festgestellt. (Bollet. Industria delle Pelli 3. 298—99. 1925.)

GERNGROSS.

W. D. Treadwell und **A. Köhl**, *Ein Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluorions*. II. (I. vgl. Helv. chim. Acta 8. 500; C. 1926. I. 733.) Der Einfluß der Größe der kolloiden Teilchen auf die Löslichkeit wird zu berechnen versucht. Zur Best. des F^- wird folgende Arbeitsvorschrift angegeben. Die möglichst konz. neutrale Fluoridlsg. wird mit dem gleichen Vol. A. versetzt, mit NaCl gesätt. u. soviel Ä. zugesetzt, daß die Ätherschicht sich deutlich abhebt. Nach Zusatz von 1 ccm KCNS -Lsg. (1 g auf 5 ccm W.) wird mit Fe^{III} -Salz titriert. Die Titration kann auch elektrometr. verfolgt werden. NaCl kann durch KCl ersetzt sein. Gallertige SiO_2 ist ohne Einfluß auf die elektrometr. Titration, während die Anwesenheit von Silicofluoriden die Titrationskurven verflacht. (Helv. chim. acta 9. 470—85. Zürich, Techn. Hochschule.)

ENSZLIN.

Emil J. Fischer, *Das Verhalten aliphatischer Aminbasen und einiger cyclischer basischer Stickstoffkerne zu Metallsalzlösungen*. Vf. hat es unternommen, die Literaturangaben über die metallsalzfällenden Eigenschaften von Aminbasen nachzukontrollieren u. zu erweitern. Folgende Basen wurden eingehend untersucht: *Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin, Äthyl-, Diäthyl- u. Triäthylamin, n-Propylamin, n-Dipropylamin, Isamylamin, Isoheptylamin, n-Heptylamin, Allylamin, Äthylendiamin, Propylendiaminhydrat, Tetramethylmethylen-diamin, Trimethyltrimethylen-triamin, Hexamethylen-tetramin, Methylhydrazin, Tetramethylammoniumhydroxyd, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Tetrapropylammoniumhydroxyd, Cholin, Neurin, Athanolamin, Benzylamin, α -Pikolin, symm. Kollidin, Piperazin, Piperidin, Nicotin, Imidazol, Benzimidazol, 3,5-Dimethylpyrazol, Antipyrin u. Urazol sowie Trimethylsulfoniumhydroxyd*. Das Verh. dieser Basen gegen *Ag-, Hg-, Pb-, Tl-, Cu-, Bi-, Cd-, Sn-, Sb-, Fe-, Al-, Cr-, Ni-, Co-, Mn-, Zn-, In-, U-, Ti-, Ce-, La-, Er-, Y-, Be-, Th-, Mg-, Pt-, u. Pd-Salze* ist in 6 umfangreichen Tabellen beschrieben. Die erhaltenen Ndd. sind bei vielen Metallsalzen nicht die Hydroxyde der Metalle, sondern Additionsprodd. oder komplizierte Komplexverbb. Vf. glaubt, daß sich auf das Verh. vieler Metallsalze gegen die erwähnten Basen vielleicht eine ganze Reihe von neuen Trennungsmethoden gründen läßt. Als empfindliches *Co*-Reagens wird das *Imidazol* empfohlen, das mit Spurenco-Salz eine lobhaft violettblaue Fällung gibt. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 171—187. 1925. Siemensstadt, Wernerwerk.)

RAECKE.

J. B. Ostermeier, *Über die Untersuchung der Verteilung radioaktiver Substanzen in Tiefbohrungen*. Es werden *Methoden* beschrieben, die gestatten, die *Zerfallsprodd. des Ra* in der Bodenluft u. in Bohrproben *quantitativ zu erfassen*. Besonders bei Öl- u. Gasbohrungen können nach Durchteufen einer undurchlässigen Schicht die längs der Bohrung entnommenen Untersuchungsproben Anhaltspunkte über die Aussicht auf Fündigwerden der Bohrung geben. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 196—98.)

Georges Denigès, *Mikrokrystalloskopie*. Vf. bespricht die geschichtliche Entw. der *Mikrokrystalloskopie*, ihre Ausführungsarten u. Anwendungsmöglichkeiten u. gibt eine Übersicht über die Gewinnungsarten von Mikrokrystallen. (Mikrochemie 4. 1—13. Bordeaux, Univ.)

BUSCH.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

F. Mach, *Zur Bestimmung des Nicotins nach Ulex*. Zu der vom Vf. gemeinsam mit SINDLINGER veröffentlichten Arbeit (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 369; C. 1926. I. 2609) wird nachgetragen, daß zufolge einer brieflichen Mitteilung auch im chem. Laboratorium von Dr. HERMANN ULEX in Hamburg die Methode ULEX zur Unters. des Tabaksextraktes auf Nicotin als nicht mehr den Anforderungen genügend er-

achtet wird, die an eine einwandfreie Best. dieser Base zu stellen sind. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 174—75.) BÖTTGER.

Arthur H. Smith, George R. Cowgill und Hilda M. Croll, *Eine Notiz über die Technik der Vitamin-B-Untersuchung*. Bei Unterss. auf Vitamin B ist es dringend notwendig, daß die Käfige regelmäßig von den Exkrementen der Tiere gereinigt werden, um das Kotfressen zu verhindern; denn gerade die Faeces enthalten reichliche Mengen von Vitamin B. (Journ. Biol. Chem. **66**. 15—21. 1925. New Haven, Yale Univ.) HI.-KA.

M. Petrunkin, *Über die Chlorbestimmung im Blut nach der Methode von van Slyke*. (Vgl. VAN SLYKE, Journ. Biol. Chem. **58**. 523; C. 1924. I. 2896.) Vf. untersuchte das Pferdeblut u. fand 2,6—3,0 g Cl in 1 l; die Fehlergrenze betrug ca. 3%. (Arch. Sc. biol. St. Pétersb. **25**. 279—86. 1925. St. Petersburg, Inst. f. exp. Med.) BIKERM.

Guy Sefton Lund und Charles George Lewis Wolf, *Die Glucose im Blut*. Vergleichende Bestst. an den gleichen Blutproben mit der Reduktionsmethode von HAGEDORN u. JENSEN (Biochem. Ztschr. **135**. 46; C. 1923. IV. 354), der neuen Reduktionsmethode von BENEDICT (Journ. Biol. Chem. **64**. 207; C. 1925. II. 843) u. der Gärmethode unter Benutzung des Barcroftschen Manometers. Das Verhältnis zwischen den Ergebnissen der ersten beiden Verff. ist bei Tierblut wechselnd, 74—122%, bei nichtdiabet. Menschenblut vielleicht für das Benedictsche etwas höher, bei Diabetikerblut im ganzen etwas niedriger. Die Gärung ergibt stets niedrigere Werte, u. zwar geht die Differenz bis zu 50% in einigen Fällen mit niedriger reduzierender Substanz u. im Durchschnitt auf 40—30%, indessen mit erheblichen Schwankungen, für die sich keine Regel ermitteln ließ. (Biochemical Journ. **20**. 259—62. Cambridge, ADDENBROOKES Hosp.) SPIEGEL.

Henry Francis Holden, *Die Bestimmung der Glucose in biologischem Material*. Es wurden die Reduktionsmethoden von WOOD-OST u. von HAGEDORN u. JENSEN verwendet, um den Einfluß anderer reduzierender Substanzen auf die Cu-Werte zu ermitteln. Es wurde gefunden, daß bei Best. mittels Cu-Red. in einer Aminosäuren enthaltenden Fl. die Werte zu hoch ausfallen können, auch wenn die anwesenden Aminosäuren für sich die Cu-Lsg. nicht reduzieren. Der dadurch bedingte Fehler, anscheinend auf einer mit der Oxydation der Glucose gekoppelten Oxydation der Aminosäuren beruhend, kann 10—15% betragen. Das Verf. von HAGEDORN u. JENSEN wird durch Ggw. der meisten Aminosäuren in mäßigen Mengen nicht beeinflußt. Beide genannten Methoden geben, auf das konz. Filtrat aus Blut von Kaninchen während hypoglykäm. Insulinkrämpfe angewendet, große Differenzen im angeblichen Glucosegehalt, verschuldet durch unbekannte reduzierende Stoffe; bei n. Blutfiltraten zeigen sie bessere Übereinstimmung. (Biochemical Journ. **20**. 263—70. Cambridge, Biochem. Lab.) SPI.

Alexander Mandelstamm, *Eine vereinfachte Technik der Pyramidonprobe zum Nachweis innerer Blutungen*. Die Pyramidonprobe zum Nachweis innerer Blutungen wird wesentlich vereinfacht durch Verwendung von Citratplasma. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 830. Leningrad, Reichsinstitut f. ärztl. Fortbildung.) FRANK.

John William Trevan und Henrietta Winifred Bainbridge, *Die Bestimmung des Calciums im Blutserum*. In einem kleinen Zentrifugenröhrchen aus widerstandsfähigem Glase mit kegelförmig zulaufendem Boden wurden 2 ccm gesätt. NH_4 -Oxalat-lsg. mit 1 ccm Serum versetzt, mit feinem Glasstäbchen kräftig umgerührt, nach 2 bis 3 Stdn. zentrifugiert, nach Entfernung der Fl. mehrmals unter jedesmaligem Abzentrifugieren einige Minuten mit je 2 ccm NH_4 -Oxalatlsg. behandelt. Nach Trocknen des Röhrchens u. Durchziehen durch eine Bunsenflamme zur Entfernung des verbliebenen NH_4 -Oxalats wird der Rückstand durch Glühen in CaCO_3 verwandelt, dieses in einer gemessenen Menge $\frac{1}{100}$ -n. HCl oder besser H_3PO_4 gel. u. der Überschuß unter Anwendung einer feinen Capillarpipette u. von Bromphenolblau als Indicator zurücktitriert. (Biochemical Journ. **20**. 423—26. Langley Court, Beckenham [Kent], WELLCOME Physiol. Res. Labb.) SPIEGEL.

Perry J. Manheims und **Adolph Bernhard**, *Untersuchungen über die Reaktion des kolloidalen Goldes unter Anwendung von durch eine elektrische Methode hergestelltem Golde*. Das nach einem Verf. von BERNHARD auf elektr. Wege hergestellte kolloidale Gold verhielt sich bei Unters. von Rückenmarkfl. in Krankheitsfällen verschiedener Art ebenso wie auf chem. Wege hergestelltes. Ggw. von Blut oder Blutserum in solchen Fl. beeinflusst die Red. des Goldsols, die Rückenmarksfl. sollte daher stets mittels der Benzidinprobe auf Blut geprüft werden. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 235—41. 1925. New York, LENOX HILL Hosp.) SPIEGEL.

Hideo Wada, *Über Veränderungen des Restquotienten C:N im zuckerhaltigen alkalischen Harn infolge von Zersetzungs Vorgängen*. Beim Stehenlassen alkal. zuckerhaltigen Harns bei Zimmertemp. wird ein Teil des Zuckers in nicht reduzierende Substanzen umgewandelt, was eine Erhöhung des Rest-C vortäuschen würde. Durch Gefrierenlassen des Harns kann dies vermieden werden. (Biochem. Ztschr. **171**. 210 bis 216. Berlin, Patholog. Institut.) MEIER.

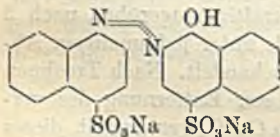
J. T. Wearn und **A. N. Richards**, *Quantitative Bestimmung geringster Mengen von Harnstoff*. Die Grundzüge des benutzten Verf. sind bekannte: Zers. der Harnstofflsg. durch Erhitzen mit Säure auf 150°, gleichzeitige Neßlerisierung der Hydrolysenfl. u. einer (NH₄)₂SO₄-Lsg. bekannten Gehaltes unter ident. Bedingungen u. Vergleich der Farbintensitäten nach der Methode von DALE u. EVANS (Journ. of Physiol. **54**. 167; C. 1921. IV. 400). Die besonderen Vorsichtsmaßnahmen, um bei N-Mengen in der Größenordnung von 0,0005 mg die Best. mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur 10% durchzuführen, müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. Biol. Chem. **66**. 275—80. 1925. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SPIEGEL.

Jorge Magnin, *Über die Zerstörung der organischen Materie durch Perhydrol*. Betreffend Priorität der Verwendung von Perhydrol zur Zerstörung der organ. Materie in der Toxikologie. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 507—08. 1925.) HANTKE.

Ernst Deußen, *Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Zinns in toxiologischen Fällen*. Vf. fand, daß bei der Best. des Sn in Pflanzensubstanzen (Teeblätter u. Erbsenwurst) bei der üblichen Zerstörung mittels HCl u. KClO₃ ungefähr die Hälfte des Sn, wahrscheinlich durch Adsorption von der nicht zerstörten Cellulose festgehalten wird. Vf. empfiehlt daher die organ. Substanz entweder mit Soda u. Salpeter zu schmelzen, oder entsprechend dem Vorschlage von WIRTHLE u. K. B. LEHMANN die Masse durch Erhitzen mit wenig konz. H₂SO₄ in eine trockene Kohle zu verwandeln u. diese dann mit Soda u. Salpeter zu veraschen. Die aufgeweichte Schmelze wird mit CO₂ gesätt., das SnO₂ abfiltriert, geglüht u. gewogen. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 360—62. Labor. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.) ROJAHN.

F. Schoofs, *Die Vergiftungsfälle durch Pilze*. Zusammenfassender Vortrag. Statistik der Vergiftungsfälle, Besprechung der verschiedenen Arten der Giftpilze, chemischer Nachweis der Giftstoffe, Erkennung der Giftpilze. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 389—92. Université de Liège.) ROJAHN.

Rudolf Fenstermann, *Die Funktionsprüfung der Leber mit Azorubin S*. Das Azorubin S (nebenst.) ist ein für die Chromodiagnostik der Leber gut geeigneter Farbstoff, der normalerweise hauptsächlich in der Galle, bei Leberblockierung jedoch entsprechend vermehrt im Harn erscheint. Es wird eine einfache, klin. gut verwertbare Methode angegeben. (Münch. med. Wchschr. **73**. 859—62. Hamburg, St. Georgs-Krankenhaus.) HÜCKEL.



E. Spaeth, *Über den indischen Hanfextrakt und seinen Nachweis in forensischen Fällen*. Vf. berichtet über Verss., in der Leiche einer wahrscheinlich mit *Extractum Cannabis* Ermordeten diesen nachzuweisen. Die Ä.-Ausschüttelung der nach dem

üblichen Gange vorbereiteten sauren Lsg. ergab einen Rückstand, dessen Lsg. nach wiederholter Reinigung mit Quecksilberjodidjodkali sofort zwar keine Fällung, aber sehr bald J-Ausscheidung gab. Extr. Cannabis verhält sich ebenso. Andere Rkk. waren nicht zu erhalten. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 66. 292—93. Erlangen.) ROJAHN.

W. E. Hilgers und **T. Wohlfeil**, *Calciumchlorid als Konservierungsmittel der Hammelbluterythrocyten*. Eine Lsg. von 0,1% CaCl_2 u. 0,85% NaCl garantiert besser als alle bisher bekannten Konservierungsfll. bei geeigneter Wahl der Blutarten neben Erhaltung der Erythrocytenzahl in der Volumeneinheit eine prakt. vollkommene Resistenz gegen iso- u. hypoton. Lsgg., damit eine relativ gute Löslichkeit in der Wassermannschen Rk. ohne verschleiernde Nachlsgg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 47. 337—46. Königsberg i. Pr., Univ.) SPIEGEL.

W. Möhrke, *Über einen Metallexsiccator zur Anaerobenzüchtung*. Auf eine dünnwandige Messingschale mit Ansatzrohr u. Hahn wird mittels Gummiringes eine Glasplatte aufgedichtet. Auf dem Boden befindet sich ein Blechstreifen in Form eines Kreuzes, auf den die Kulturschale gestellt wird. Pyrogallol-KOH-Mischung kann unmittelbar auf den Boden gebracht werden, ohne daß das Metall angegriffen wird. Der App. ist von PAUL ALTMANN, Berlin NW, Luisenstr. 47, zu beziehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 98. 427—32. Königsberg, Univ.) SPIEGEL.

C. V. Netz, *Die Bestimmung des Ölgehaltes von Pfefferminzspiritus*. Vf. prüft die von CHARLES H. LA WALL u. LE ROY FORMAN angegebene Methode bzgl. des Lösungsfehlers nach u. findet, daß dieser nur 0,1% beträgt. Ausführung der Best.: In ein Cassia-Kölbchen von 125 ccm mit graduierem Hals werden 25 ccm des Spiritus, w. W., 5 ccm verd. HCl u. schließlich 80° w. W. bis zur Marke gegeben. Durch vorsichtiges Aufstoßen u. 15 Min. Erwärmen auf 80° erreicht man glatte Trennung. Nach 12 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. wird abgelesen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 278—79.) ROJAHN.

Harry S. Keelan, *Eine einfache Prüfung zur Unterscheidung von „starken“ und „schwachen“ Proteinsilberverbindungen*. Vf. stellt das Vorhandensein von dissoziiertem Ag (starke Ag-Verb., „strong type“) in kolloidalen u. Eiweiß-Ag-Verbb. dadurch fest, daß er 1 g hiervon in 10 ccm dest. W. löst, 6 g entwässertes MgSO_4 zufügt, 3—5 Min. bis zur Koagulation schüttelt, filtriert u. das nun farblose Filtrat mit 2—3 Tropfen konz. HCl auf Ag-Ion prüft. Die Filtrate der schwachen Präparate („mild type“) zeigen keine Trübung oder Fällung. In einem aliquoten Teil des Filtrates kann das Ag außerdem rhodanometr. bestimmt werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 277—78. Brooklyn, Laborat. E. R. SQUIBB u. Sohn.) ROJAHN.

C. de Lind van Wyngaarden, *Untersuchungen über die Wirkungsstärke von Digitalispräparaten*. I. Mitt. *Die Wertbestimmung an der Katze*. Eingehende Beschreibung der Methode u. Definition der Katzendosen. (Vgl. Ber. ges. Physiol. 32. 910; C. 1926. I. 2813.) (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 112. 252—60. Utrecht, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Siegmond Bari, *Vergleichende Alkaloidbestimmungen in Chinatinkturen verschiedener Herstellungsart*. Bei der Nachprüfung der nach dem gewöhnlichen Macerations-, Digestions- u. Perkolationsverf. hergestellten Chinatinkturen fand Vf., daß diese Verf. teils wegen ungenügender Extraktion der Alkaloide, teils weil zu viel Ballaststoffe mit ausgezogen werden, oder weil bald durch Ausscheidungen eine Wertminderung eintritt, mehr oder weniger unbrauchbar sind. Er erhielt jedoch haltbare Tinkturen mit 1,183% Alkaloiden durch Perkolation von 50 g Rinde (6,46% Alkaloide) zunächst mit 250 g 70%ig. A., dem 0,5% HCl zugesetzt war u. weiterer Perkolation bis zum Gesamtgewicht von 250 g mit reinem 70%ig. A. Die Hälfte der HCl wurde durch tropfenweisen Zusatz von 0,76 g 91%ig. NaOH -Lsg. neutralisiert, wobei keine Ausscheidung erfolgte. Analyse der Tinktur ergab folgende Werte: D. 0,9018, Alkaloidgehalt 1,183% (nach 5 Monaten noch 1,17%), Trockenrückstand 6,2%. Die aus-

gepreßte Rinde enthielt nur noch 0,5% Alkaloide, 92% waren also extrahiert. Der geringe HCl-Gehalt von 0,25% dürfte nicht stören. Vf. gibt Vorschrift zur Darst. von *Tinct. Chinae comp.* aus obiger Tinktur u. tabellar. Übersicht über die Unters.-Befunde von 20 nach verschiedenen Verf. hergestellten u. 5—12 Monate gelagerter Tinkturen. (Pharm. Ztg. 71. 622—24. Szegedin, Pharmazout. Inst. der Kgl. ungar. Franz-Josephs- Univ. u. der Univ.-Apotheke.) ROJAHN.

F. Wratschko, *Wie berechnet man den Alkoholgehalt einer Tinktur?* Vf. gibt eine Reihe von Formeln u. Tabellen an, mit deren Hilfe man, wenn D. u. Trockenrückstand einer Tinktur bekannt ist, die D. des zur Herst. der Tinktur benutzten A. berechnen kann. (Pharm. Presse 31. 147—50.) ROJAHN.

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten Akt.-Ges. und Otto Kroll, Dortmund, *Einrichtung zum Prüfen der Härte fester Körper*, insbesondere von Metallen, dad. gek., daß eine Kugel, die als Fallkörper in an sich bekannter Weise an möglichst masseloser Aufhängung pendelnd schwingt oder längs einer Rinne geleitet ist, aus einer elast., im Vergleich zur M. des Prüfungskörpers vernachlässigbaren M. von Stahl, Hartgummi, Elfenbein o. dgl. besteht, deren Führung so eingerichtet ist, daß die Kugel von der Seite her im rechten Winkel gegen die Fläche des Prüfkörpers schwingen oder rollen u. derart anzuschlagen vermag, daß die Weite des zweckmäßig auf einer Skala ablesbaren Rückpralls oder auch die Anzahl der Rückprallungen ein Maß für die Härte abgibt. — Die Vorr. ist leicht u. handlich u. kann in jedem Betriebe verwendet werden. (D. R. P. 428 746 Kl. 42k vom 21/2. 1924, ausg. 12/5. 1926.) KÜHL.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Heinz Grüss**, Berlin-Staaken), *Bestimmung der Bestandteile eines Gasgemisches von mindestens drei Gasen unter Ausnutzung der verschiedenen Temperaturabhängigkeiten irgendeiner physikalischen Eigenschaft der Gase des Gemisches*, dad. gek., daß das Gasgemisch auf eine Temp. gebracht wird, bei welcher die der Messung unterliegende physikal. Eigenschaft, z. B. die Wärmeleitfähigkeit oder innere Reibung des Gemisches sämtlicher Komponenten mit Ausnahme der zu bestimmenden mit derselben physikal. Eigenschaft eines Vergleichsgases oder der Vergleichsluft übereinstimmt u. dann der Unterschied zwischen dem Restgas des Gasgemisches u. dem Vergleichsgas in an sich bekannter Weise, z. B. durch eine Wheatstonesche Brücke, zur Anzeige gebracht wird. — Die Seitenwiderstände der Brücke liegen in Gaskammern, welche zu je zweien von dem Gasgemisch in dem Vergleichsgas durchströmt werden, wobei die von demselben Gas bespülten u. dem Heiz- u. Meßstrom durchströmten Widerstände in beiden zu vergleichenden Gasen unter sich gleich ausgebildet sind. (D. R. P. 425 518 Kl. 42l vom 1/7. 1924, ausg. 20/2. 1926.) KÜHLING.

Carl A. Hartung, Berlin, *Einrichtung zur selbsttätigen Gasgewichtsanalyse*. (D. R. P. 429 295 Kl. 42l vom 8/5. 1923, ausg. 21/5. 1926. — C. 1925. II. 1201.) KÜH.

Willy Nellissen, Bielefeld, *Vorrichtung zum Anzeigen des Gehaltes der Luft an schädlichen Gasen mit einer in einem nach außen abgeschlossenen Raum angeordneten Diffusionszelle*, die gemeinsam mit dem sie umgebenden Raum nach jeder Messung durch einen Frischluftstrom von den Gasrückständen der vorausgegangenen Messung befreit wird, insbesondere zum selbsttätig fortlaufenden Registrieren der Meßergebnisse, gek. durch ein drehbar gelagertes Steuerorgan, von dem bei einer Umdrehung nacheinander alle zur Steuerung des zu prüfenden Luftstroms u. des zur Spülung dienenden Frischluftstroms erforderlichen Steuervorgänge, wie erstens Anzeigen u. Registrieren durch Verb. der Grubenluft mit der Diffusionszelle, zweitens Ausspülen der Diffusionszelle durch Druckluft u. drittens Druckausgleichung ausgel. werden. — Durch ein Sperrwerk kann die Bewegung des Steuerorgans verlangsamt werden. (D. R. P. 428 425 Kl. 74b vom 9/12. 1924, ausg. 1/5. 1926.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

Colin G. Fink und Li Chi Pan, *Unlösliche Anoden für die Elektrolyse von Kochsalzlösungen*. Die bislang im Diaphragmaverf. der NaCl-Elektrolyse gebräuchlichen Anoden zeigen erhebliche Mängel. Der meist übliche Graphit wird vom Anolyten angegriffen. Seine Partikel verschmieren das Diaphragma, wodurch die Badspannung heraufgesetzt wird. Die Nachteile des Platins liegen in hohen Anlagekosten, hoher Cl₂-Überspannung u. großer Stromdichte, die ungünstige Energieausnutzung zur Folge hat. Magnetit (Griesheimverf.) besitzt zwar längere Lebensdauer, jedoch ein schlechtes Leitvermögen u. hohe Cl₂-Überspannung bei niedriger O₂-Überspannung; daher wird die unerwünschte Chloratbildung begünstigt, zudem sind die Magnetit-Elektroden sehr bröcklig. Vf. suchen nach einem Anodenmaterial, dem alle diese Mängel fehlen. Sie wenden sich hierbei in erster Linie den Metallen zu, die unl. Chloride bilden in der Erwartung, so eine Schutzhaut auf der Anode zu erhalten. Die in Betracht kommenden Metalle Ag, Hg u. Pb erwiesen sich einzeln als zu sehr der Korrosion unterworfen, wohl vor allem infolge der relativ hohen Löslichkeit ihrer in W. swl. Chloride in NaCl-Lsg. Dagegen bringt geringer Zusatz von Ag zum Pb — u. umgekehrt — die anod. Korrosion zum Stillstand. Es wird dieser Befund auf die Ausbildung einer Schutzschicht zurückgeführt, die nicht — wie bei den Einzelmetallen — aus Chloriden, sondern aus einem Gemisch der Oxyde von Pb u. Ag, vorwiegend aus PbO₂, besteht. Die anderen Kombinationen versagen. Bei Pb-Hg z. B. bildet sich nur eine stromsperrende Chloridschicht; Einführung von Hg in die Pb-Ag-Legierung verleiht der Superoxydhaut porösen Charakter u. nimmt ihr daher die Schutzwrkg. Auch ein Zusatz von Mn wirkt unvorteilhaft auf die Ausbildung der Schutzschicht u. macht die Anode bröcklig. Die somit allein in Betracht kommende Legierungsreihe Pb-Ag wird systemat. durchgeprüft. Die Schutzwrkg. beginnt bei einem Ag-Gehalt von 2,15 Gew.-%. Unterhalb dieses Wertes existieren keine die PbO₂-Bildung katalysierende Ag-Krystalle, sondern nur eine homogene feste Lsg. Die optimale Zus. liegt bei 61 Gew.-% = 75 Atom-% Ag u. 39 bzw. 25% Pb. Die Schutzschicht wird am besten bei anod. Vorbehandlung in verd. NaCl-Lsg. (5%) bei mäßiger Stromdichte (1,6 Amp./qdm) u. mäßigen Temp. (von 20° langsam bis auf 65° steigend) ausgebildet. Ihre Formierung im KMnO₄ oder Na₂CrO₄-Bad erwies sich als unvorteilhaft wegen unzureichender mechan. Widerstandsfähigkeit. Eine rasche Zerstörung dieser Pb-Ag-Anoden ist nur bei abnorm hoher Stromdichte, ferner durch Belassen im Bad bei geöffnetem Stromkreis oder auf mechan. Wege zu befürchten. Im übrigen ist der Betrag der anod. Korrosion weitgehend unabhängig von der Stromdichte u. bei 10 Amp./qdm geringer als bei 1,6. Er steigt hingegen schnell mit der Temp. u. der Konz. der NaCl-Lsg. Er sinkt stark ab durch die Ggw. von gel. Pb im Anolyten. Demgemäß geben Vf. als beste Arbeitsbedingungen an: mäßige NaCl-Konz. im Anolyten, jedoch starke im Katholyten, eine Stromdichte von 10 Amp./qdm, eine Temp. des Katholyten von 70° u. des Anolyten von 30°, wofür letztere Temp. bei Sättigung des Anolyten mit Pb getrost überstiegen werden darf. Sie entwerfen eine Anlage, die diesen Arbeitsbedingungen entspricht. Ihr Raumbedarf beträgt nur die Hälfte einer modernen Zylinderzelle gleicher Kapazität. Die Anlagekosten sind zwar höher, die Betriebskosten jedoch wesentlich geringer. (Trans. Amer. Electr. Soc. 49. 46 S. Sep.)

HEIMANN.

H. Danneel, *Vervollkommnungen für die elektrolytische Natriumgewinnung*. Nach einem französ. Patent von PAUL LEON HULIN soll das Verschmieren der Kathode durch zeitweises Umpolarisieren der Kathode verhindert werden; wozu eine Hilfskathode eingeschaltet wird. (Chem. Apparatur 13. 90—91.)

NEIDHARDT.

E. de Loisy, *Die Theorie der elektrischen Lichtbogenöfen nach den neuesten Arbeiten*.

Nach einer Wiedergabe des übersetzten Berichtes von E. RIECKE: Arbeitsweise von Lichtbogen-Elektroöfen (Bericht des Stahlwerksausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute Nr. 102, 1925) kommt Vf. zu einer Kritik dieses Berichtes, in der er das Diagramm von RIECKE als sicher u. zuverlässig bezeichnet, um dann auf die Spannungs- u. Arbeitsverhältnisse, den metallurg. Wirkungsgrad u. die Bedeutung der Verminderung der Widerstands- u. Induktionsverluste einzugehen. (Rev. de Métallurgie 23. 253—68.)

KALPERS.

C. L. Hippensteel, *Eine neue mechanische Prüfmethode für Gummiisolation*. Vf. gibt einen App. an, mit dem man bestimmt, unter welchem Druck bei einem gummiisolierten Draht die Isolation reißt. Der App. zeichnet selbsttätig die Druckkurve auf; gleichzeitig wird die Dicke der Isolation gemessen. Vf. hält die Methode für zweckmäßig u. ausbaufähig, weil bei gummiisolierten Telefondrähten die Hauptgefahrquelle das Durchdrücken des Leiters durch die Isolation ist. (Ind. and Engin. Chem. 18. 409—07.)

EVERS.

O. Reinwaldt und A. Liefländer, *Über die Eigenschaften einheimischer Trockenelemente*. Die Vff. zeigen, daß die estländ. Trockenelemente mit den ausländischen in Wettbewerb treten können. (Mitt. Staatl. Materialprüfamt Revaler Polytechnikum 1925. 80—90. [Estonisch.])

W. WOLFF.

Anschütz & Co., Neumühlen b. Kiel, *Elektrisches Widerstandsmaterial*, 1. bestehend aus Hart- oder Weichkautschuk mit einem Zusatz von fein gepulvertem Graphit. — 2. Leit- u. Widerstandsmaterial nach Anspruch 1, bestehend aus verschiedenen Schichten von größerer oder geringerer Leitfähigkeit. — Der Graphit wird vor dem Vulkanisieren zugesetzt. Er läßt sich gleichmäßig im Kautschuk verteilen. (D. R. P. 428 875 Kl. 21c vom 14/9. 1922, ausg. 12/5. 1926.)

KÜHLING.

Compagnie Française pour L'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Seine, Frankreich, *Isoliermittel*. Man tränkt Papier von einer bestimmten Porosität mit einem geschmolzenen Kunstharz, preßt u. härtet; man kann hiernach Röhren, Zylinder usw. von hoher elektr. Isolierfähigkeit herstellen. (F. P. 602 428 vom 29/11. 1924, ausg. 18/3. 1926.)

FRANZ.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: Hans Schumann, Charlottenburg), *Nach dem Elektrodenprinzip beheizter Elektrodampfkessel*, dad. gek., daß als Baustoff für die Isolierkörper, die den Weg des elektr. Stromes in der Widerstandsfl. vergrößern, gegebenenfalls auch die Flüssigkeitsbewegung beeinflussen, Kunstharz, insbesondere ein Kondensationsprod. aus $C_6H_5 \cdot OH$ u. CH_2O benutzt wird, das durch Anwendung von Wärme u. Druck unzersetzbar, unschmelzbar u. unverbrennbar gemacht ist. — Es werden Betriebsstörungen vermieden. (D. R. P. 428 766 Kl. 21h vom 3/4. 1925, ausg. 8/5. 1926.)

KÜHLING.

Maria Arnone und Vincenzo Arnone, Italien, *Bogenlichtkohle für lichttherapeutische Zwecke*. Eine Mischung von Graphit, Retortenkohle, Lampenruß, pflanzlicher Kohle, Ca, Mg, Sr, Fe, seltenen Erden, F, SiO_2 u. Spuren von Al, Na u. K (offenbar sollen nicht die Metalle u. freies F, sondern Verbb. verwendet werden; d. Ref.) wird fein gepulvert, mit Bzl. zu einem dicken Brei verrührt, dieser sehr gut homogenisiert, unter 200 Atm. Druck zu Stäben gepreßt, geglüht u. mit Gummi überzogen. Die mit den Kohlen erzeugten Lichtbogen sollen reich an ultravioletten Strahlen sein. (F. P. 603 094 vom 11/9. 1925, ausg. 8/4. 1926.)

KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: Antonius de Graaff), Eindhoven, Holland, *Herstellung von bei gewöhnlicher Temperatur biegsamen Wolframstäben*. In üblicher Weise hergestellte Wolframstäbe werden einem mechan. Arbeitsverf., Hämmern, Walzen o. dgl. u. anschließend einer elektrolyt. oder chem. Behandlung unterworfen. (Holl. P. 13 713 vom 21/11. 1922, ausg. 15/2. 1926.)

KÜ.

Chemische Fabrik Johannisthal G. m. b. H., Rudow, und **Dr. Scheller**, Charlottenburg, *Aufarbeitung von verbrauchten galvanischen Elementen*, insbesondere der sogenannten Puppen von Leclanchéelementen, dad. gek., daß diese, gegebenenfalls unter Zugabe von Reduktionsmitteln zur Überführung des Manganoxys in MnO unter Luftabschluß gegliht, abgekühlt von dem metall. Zinkregulus getrennt, durch Behandlung mit verd. Säure vom Graphit geschieden u. zu hochoxyd. Manganverbb. regeneriert werden. — Das Mn wird quantitativ wiedergewonnen. (D. R. P. 428267 Kl. 21b vom 11/5. 1922, ausg. 29/4. 1926.) KÜHLING.

Feliciano Fessia, Venedig, *Wiedergewinnung von Materialien alter Bleimasseakkumulatoren* zwecks Wiedernutzbarmachung bei der Erzeugung neuer Akkumulatoren, dad. gek., daß die Gitter der Negativplatten nach Umkehrung ihrer Polarität u. Befreiung von der Füllmasse unmittelbar für die Herst. neuer Platten verwendet werden u. die akt. MM. der positiven u. der unformierten negativen Platten durch eine reduzierende, in geeigneter Weise gefeuerte Heißbehandlung wieder nutzbar gemacht werden, der sie in geeigneten Öfen unterworfen werden, um Mischungen von PbO mit PbSO₄ zu gewinnen, die von neuem für die Kasten von positiven u. negativen Platten verwendbar sind. — Außer großer Wirtschaftlichkeit bietet das Verf. den Vorteil der Beseitigung fremder Metalle, besonders des Fe. (D. R. P. 428 365 Kl. 21b vom 27/2. 1923, ausg. 30/4. 1926. It. Prior. 27/2. 1922.) KÜHLING.

Marjan Markiewicz, Warschau, *Als Trockensammler zu benutzende elektrische Trockenzelle*. (D. R. P. 428 917 Kl. 21b vom 22/6. 1924, ausg. 14/5. 1926. — C. 1925. II. 2080.) KÜHLING.

Phönix Röntgenröhrenfabriken A.-G., Rudolstadt i. Thür., *Spitzenkathode für Röntgenröhren* mit selbständiger Entladung im Hochvakuum, dad. gek., daß sie ganz oder an den wirksamen Teilen aus Ir besteht. — Es wird das Auftreten zu weicher Strahlen von geringer Durchdringungsfähigkeit vermieden. (D. R. P. 429 334 Kl. 21g vom 3/6. 1924, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Neljudin, *Zur Frage der Ausnutzung des Bisulfats*. Vf. konnte die Ansicht von MAYR u. BLAM (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 589; C. 1925. II. 1085) bestätigen, wonach die H₂SO₄ in techn. HCl vorkommt, weil das KHSO₄ K₂S₂O₇ enthält. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 496—98.) BIKERMAN.

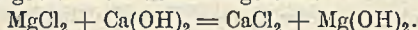
W. Maljarewski, *Abkühlung der nitrosen Gase und Darstellung des Natriumnitrits aus Stickoxyden*. Man kühlt die bei der Kontaktoxydation des NH₃ entstehenden nitrosen Gase (hauptsächlich NO) in metall. Kühlern, die dabei Schaden nehmen. Vf. schlägt vor, sie in Skrubbern, durch entgegengesetzten Flüssigkeitsstrom abzukühlen. Wird als Fl. konz. NaOH verwendet, ist ihre Temp. nicht unter 40° u. die Temp. der einströmenden Gase nicht unter 100°, so kann in den Skrubbern bis 80% der nitrosen Gase in der Form von NaNO₂ kondensiert werden. Das gewonnene Prod. besteht zu 99,5% aus NaNO₂. Wenn die Nitritherst. nicht erwünscht ist, so führt man dem Katalysator ein so ammoniakreiches Gasgemisch zu, daß dessen O₂ auf die Oxydation von NH₃ verbraucht wird u. die abgehenden Gase nur sehr wenig O₂ enthalten. Dann ist die Rk. 2NO + O = N₂O₃ unmöglich u. NO geht durch die NaOH unverändert durch. Seine Temp. sinkt beim Passieren des Skrubbers auf ca. 50—60°. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 478—82.) BIKERMAN.

N. Tanzow und **M. Silikin**, *Ein neues Verfahren zum Schlämmen von Gemischen poröser und dichter Mineralteilchen und seine Anwendung auf die Anreicherung von Phosphoritmehl aus Smolensk*. Der gemahlene Phosphorit stellt ein Gemisch aus porösen Phosphorit- u. dichten Sand-(Quarz)teilchen dar. Befeuchtet man ihn mit schwacher Sodalslg., so werden Phosphoritteilchen durchgetränkt, die Quarzteilchen nur oberflächlich benetzt. Bei nun folgender Aufschwemmung in verd. HCl entstehen

im Innern von Phosphoritteilchen CO₂-Bläschen, die dieselben nach oben treiben, während die an Quarzteilchen gebildeten Bläschen sich davon unbehindert losreißen. — In Verss. der Vff. waren die Na₂CO₃-Lsg. u. die HCl 2^o/_oig. Das Mehl wurde nach dem Abgießen der Sodalsg. nur schwach angetrocknet. Das Schütteln mit der HCl dauerte 15 Min. Nach dem Absetzen bilden sich zwei Schichten, deren obere aufgeschwemmt u. entfernt werden kann, ohne die untere zu verletzen. Die obere Schicht enthält 23—30% P₂O₅ (je nach der Feinheit des Mahlens); von dem im Phosphorit erz vorhandenen P₂O₅ sind in der oberen Schicht 39—62% enthalten. Bei der gewöhnlichen Levigation geht in die obere Schicht nur ca. 15% des vorhandenen P₂O₅ über u. besteht sie nur zu 23% aus P₂O₅. — Das Verf. kann natürlich auch auf andere Gemenge poröser u. dichter Körnchen angewandt werden. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 53—56. 1925. Smolensk, Univ.)

BIKERMAN.

B. Panteleimonow, Gewinnung des Magnesiumoxyds aus der Rape von Salzseen. Die MgCl₂ u. MgSO₄ enthaltende Lsg. wird zuerst mit CaCl₂-Lsg. behandelt. Dadurch wird das Sulfat ins Chlorid übergeführt: MgSO₄ + CaCl₂ = CaSO₄ + MgCl₂. Das Filtrat wird mit frisch gebranntem Kalk umgesetzt:



Die neu entstandene CaCl₂-Lsg. wird wieder zur Fällung des Magnesiumsulfats einer neuen Probe benutzt. Der Mg(OH)₂-Nd. enthält noch CaCO₃, Ca(OH)₂ usw. Durch Aufschwemmung u. Abheberung im dest. W. kann der Ca-Gehalt herabgesetzt werden, während in einem mit Brunnenwasser gewaschenen Prod. noch ca. 3% Ca bleiben, weil das Brunnenwasser der Gegenden (Krim), wo sich die Salzseen befinden, sehr hart ist. Immerhin ist das Prod. noch reiner als das aus Magnesit gewonnene u. kann in der Kautschuk-, Kabel- u. metallurg. Industrie verwertet werden. Zur Herst. von Sorelzement (mit MgCl₂) kann es nur unter besonderen Bedingungen benutzt werden. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 50—53. 1925.)

BIKERMAN.

Société Anonyme „Le Salvoxyll“, Le Bourget, Frankreich, Entwicklungsapparat für Sauerstoff und andere Gase aus einem Alkali- oder Erdalkalioxyd u. überschüssigem H₂O₂, 1. bestehend aus einem Entwicklungsgefäß einer Filtrier- u. Abmeßvorr., sowie einer Verteilungsvorr. — 6 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen dieses App. (D. R. P. 429 040 Kl. 12i vom 20/9. 1925, ausg. 17/5. 1926. F. Prior. 23/5. 1925.)

KAUSCH.

Eberhard Legeler, Premnitz, Kr. Westhavelland, Kontinuierliche Abscheidung von Schwefel aus Schwefellösungen, dad. gek., daß man die S-Lsg. in ein allseitig beheiztes Gefäß einbringt u. in diesem Gefäß auf eine auf die Siedetemp. des Lösemittels, mindestens aber auf die Schmelztemp. des S geheizte Vorr. tropfen läßt. (D. R. P. 428 859 Kl. 12i vom 7/7. 1925, ausg. 14/5. 1926.)

KAUSCH.

Grasselli Chemical Co., V. St. A., Schwefelbrenner, bestehend aus einer Drehtrommel, die mit einem Verbrennungsraum in Verb. steht u. eine Luftzuführungsvorr. aufweist, welche von einer luftdicht schließenden Hülle umgeben ist. (F. P. 604 357 vom 7/10. 1925, ausg. 3/5. 1926.)

KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Actien-Gesellschaft, Deutschland, Zersetzung von Gips. Man mischt den Gips mit SiO₂ oder an solcher reichen Stoffen u. erhitzt das Gemisch in einem inerten Gasstrom in Ggw. von Wasserdampf auf etwa 1100° in einer oxydierenden Atm. (F. P. 604 699 vom 30/9. 1925, ausg. 11/5. 1926. D. Prior. 2/12. 1924.)

KAUSCH.

Bouw-Maatschappij Arina, Niederländisch-Indien, Gewinnung von Jod in Form von Jodiden aus Kohle, die Jod adsorbiert hat. Man behandelt die Kohle zuerst mit einer Alkalisulfatlsg. u. wäscht sie dann mit W. aus. (F. P. 604 989 vom 23/10. 1925, ausg. 17/5. 1926. Holl. Prior. 16/4. 1925.)

KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Deutschland, *Phosphorsäure*. Man kondensiert die von der Verbrennung des P herrührenden P₂O₅-Dämpfe mit h. W. oder h. H₃PO₄-Lsg. (F. P. 604 956 vom 22/10. 1925, ausg. 17/5. 1926. D. Prior. 23/10. 1924.) KAUSCH.

Camille Deguide, Enghien, Seine et Oise, Frankr., *Reinigen von Barysilicaten*, die einen Überschuß an SiO₂ u. gegebenenfalls an Al₂O₃ aufweisen, dad. gek., daß die zu reinigende, unter W. zerkleinerte M. der Einw. von CO₂ unterworfen wird, die die mit dem Ba verbundene SiO₂ u. gegebenenfalls Al₂O₃ als gallertartige SiO₂ u. Al₂O₃ in Freiheit setzt, die dann von dem BaCO₃ oder dem Gemisch von BaCO₃ u. Ba-Silicaten in bekannter Weise, z. B. in Form l. Alkalisilicate u. -aluminate, getrennt werden. (D. R. P. 429 169 Kl. 12i vom 9/4. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KAUSCH.

Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Frankreich, *Gewinnung reiner Alkalimetalle*. Die Hydrate, Fluoride, Cyanide, Carbonate, Nitrate oder Sulfate der Alkalien werden mit Fe, vorzugsweise reduziertem Fe, gemischt u. die Mischung im möglichst hohen Vakuum über die Schmelztemp. der Alkaliverb. erhitzt, wobei in einer Ausbeute von 70—80% reines Alkalimetall abdest. Alkalichloride, -bromide u. -jodide sind wegen der Flüchtigkeit der entstehenden Eisenverb. nicht geeignet. (F. P. 603 825 vom 27/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) KÜHLING.

Marcell Allinger, Frankreich, *Überführung roher Kalisalze o. dgl. in Kaliumhydroxyd und Verwendung des dabei abfallenden Calciumsulfats zur Herstellung von Ammoniumsulfat*. Kainit oder Sylvinit oder Gemische von Alkalisulfaten werden in konz. Lsg. mit Oxalsäure versetzt; worauf das gefällte Calciumoxalat mit Ca(OH)₂ behandelt wird. Die Oxalsäure wird mit H₂SO₄ regeneriert. Das CaSO₄ wird mit NH₃ u. CO₂ in (NH₄)₂SO₄ übergeführt. (F. P. 604 702 vom 1/10. 1925, ausg. 12/5. 1926.) KA.

Solvay Process Co., New York, übert. von: **Herbert Edwin Cocksedge**, Hartford, England, *Natriumverbindung*. Man erhitzt W. enthaltendes NaHCO₃ so hoch u. so lange, daß CO₂ entweicht, aber nicht das gesamte NaHCO₃ in Na₂CO₃ übergeht. Das erhaltene Prod. hat die Zus.: Na₂CO₃·3NaHCO₃. Es dient zu *Wasch- und Reinigungszwecken*. (A. P. 1 583 660 vom 30/10. 1922, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Solvay Process Co., New York, übert. von: **Herbert Edwin Cocksedge**, Hartford, Engl., *Natriumverbindung*. Man erhitzt Na₂CO₃ in Ggw. von CO₂ u. W. auf etwa 100° u. erhält die Verb.: Na₂CO₃·3NaHCO₃. (A. P. 1 583 661 vom 9/11. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Solvay Process Co., Solvay, N. Y., übert. von: **Carl Sundstrom** und **George N. Terziev**, Syracuse, N. Y., *Natriumverbindungen*. Man erhitzt NaHCO₃ in einer dauernd Wasserdampf aufweisenden Atm. u. erhält dabei Na₂CO₃·3NaHCO₃. (A. P. 1 583 662 vom 8/11. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Solvay Process Co., Solvay, N. Y., übert. von: **Carl Sundstrom** und **George N. Terziev**, Syracuse, N. Y., *Natriumcarbonat*. NaHCO₃ wird durch eine auf 100° erhitzte Zone solange geführt, bis sich die Verb. Na₂CO₃·3NaHCO₃ in hauptsächlich Menge gebildet hat. Hierauf wird das Prod. durch eine heißere Zone geführt, in der sich dann die genannte Verb. in Na₂CO₃ umwandelt. (A. P. 1 583 663 vom 19/11. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Maschinenbau-Anstalt und Dampfkesselfabrik A.-G. Darmstadt, vorm. Venuleth & Ellenberger, Göhrig & Leuchs und Adolf Steinbrückner, Bamberg, *Brennen von Gips*, u. ähnlichen Gütern in einer innen beheizten Drehtrommel, 1. dad. gek., daß die aus fl. Brennstoff erzeugten Heizgase mit einer der Trommeldrehung entgegengesetzten schraubenförmigen Drehung einblasen werden. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Drehtrommel eine kegelig erweiterte Zünd- u. Verbrennungskammer vorgeschaltet ist, deren Innenwandung mit schraubenförmig verlaufenden Rippen besetzt ist. — Das Verf. soll sehr wirtschaftlich arbeiten. (D. R. P. 428 576 Kl. 80c vom 21/6. 1924, ausg. 7/5. 1926.) KÜHLING.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Festes Calciumnitrat*. Man bringt eine konz. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. auf 200° erhitzte Trommeln auf. (F. P. 604 116 vom 3/10. 1925, ausg. 29/4. 1926. D. Prior. 4/12. 1924.) KAUSCH.

G. Polysius, Eisengießerei und Maschinenfabrik und Fritz Frenzel, *Verfahren zum ununterbrochenen Reinigen fester Stoffe, insbesondere von Bauxit, mittels Schmelzens im elektrischen Ofen*, 1. dad. gek., daß der obere Teil des zunächst in einem Hauptofen vorgeschmolzenen Gutes in einen Hilfsofen gekippt u. sodann in diesem einer Nachschmelzung unterworfen wird. — 2. gek. durch die Anwendung von Gleichstrom beim Nachschmelzen. — 3. gek. durch einen mit einer Auslaufschnauze versehenen fahrbaren Hauptofen, welcher auf einem Kipphebel ruht. (D. R. P. 429 440 Kl. 12m vom 3/4. 1924, ausg. 26/5. 1926.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Hobart M. Kraner, *Verwendung von Eutektika als Glasuren*. Vf. schlägt vor, die Eutektika der einfachen Metallsilicate als keram. Glasuren zu verwenden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 319—24. East Pittsburgh Pa., Westinghouse Electric and Mfg. Co.) SALMANG.

Frank E. E. Germann, *Keramische Farben der Indianer des Südwestens*. Man gebrauchte einen stark eingedickten Pflanzensaft, der sowohl schwarz wie rot in verschiedenen Schattierungen durch seinen Eisenoxydgehalt ergab. Die Farben lassen sich meist durch HCl ablösen. Mn war darin nur in geringen Mengen vorhanden. (Science 63. 480—82. Boulder Colorado, Univ.) SALMANG.

K. Endell und W. Steger, *Über die Temperaturempfindlichkeit der feuerfesten Steine in der Glasindustrie*. Vf. definieren die Temp.-Empfindlichkeit feuerfester Steine gleich dem Quotienten aus dem Wärmeausdehnungskoeffizienten durch das maximale Torsionsvermögen bei 500—600°. Die Wärmeausdehnung von Silicasteinen, Wannblöcken, deren Ausdehnungskoeffizienten u. der Wärmedurchgang durch einen SiO_2 -reichen Wannblock wurden ermittelt. Zwecks Feststellung der Splitterung wurden 3 Steine in einem Gasofen einseitig auf 850° erhitzt u. dann in W. getaucht. Dieses Verf. wurde so lange wiederholt, bis der Steine zerbrach. Quarzhaltige Steine rissen schon nach 1—3 Abschreckungen, die besten hielten über 15 aus. Temp.-empfindlich sind die Steine nur unterhalb 600°. (Glastechn. Berichte 4. 43—57.) SALM.

Edwin P. Arthur und A. Ernest Mac Gee, *Theorie der Korrosion von Wannblöcken*. Wannblöcke werden besonders an ihrer Unterseite u. der Glasoberfläche angegriffen. Neben den bekannten Theorien stellt Vf. folgende auf: Die B. von Gasblasen (CO_2 usw.) u. Dampfblasen (Alkalien usw.) an der unteren Fläche der Blöcke wirkt anfressend. (Glass Industry 7. 107—09. Columbus, Univ.) SALMANG.

H. W. Howes, *Entwerfen von Glaswannen. Eine Kritik*. (Journ. Soc. Glass Technology 10. 66—73. Kinghorn, Kinghorn Bottle Co.) SALMANG.

Héctor Bolognini, *Einige Probleme der Glasindustrie*. Behandelt Öfen u. Maschinen, wie sie in der Glasindustrie verwandt werden. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 316—36. 1925.) HANTKE.

Francis Buckley, *Glashütten am Tyne im 18. Jahrhundert*. (Journ. Soc. Glass Technology 10. 26—52. Tunstead, Greenfield, Yorkshire.) SALMANG.

W. E. S. Turner, *Die Zusammensetzung von Glas zur Verarbeitung mittels automatischer Glasformmaschinen*. Geringe Mengen beigemischter Oxyde ermöglichen es, den Kalkgehalt von 8 auf 9% zu steigern. (Journ. Soc. Glass Technology 10. 80—95. Sheffield Univ.) SALMANG.

T. E. Kirch, *Verdichtete Luft in der Glashütte*. (Glass Industry 7. 109—12. Reading, Ohio, NIVISON-WEISKOPF Co.) SALMANG.

W. E. S. Turner, *Die Verwendung von Sillimanit in der Glashüttenpraxis*. Aus Sillimanit hergestellte feuerfeste MM. haben eine vielfach längere Lebensdauer als

Schamotte-MM. zur Herst. von Häfen, Wannenblöcken, Schiffchen usw. (Glass Industry 7. 113.)
SALMANG.

W. Angus McIntyre, *Einige Versuche über die Entwicklung von Sillimanitsteinen für die Glaserzeugung*. Durch Lagern der Sillimanit-Tonmischung während 6 Wochen u. Wässerung bei trockenem Wetter wird die Bindung inniger u. die M. leichter verarbeitbar. Eisenreiche Bindetone binden den Sillimanit besser ab wie reine Tone. Steine aus verschiedenen Mengen von Sillimanit u. Ton verschiedener Herkunft wurden auf den Angriff durch geschmolzenes Glas untersucht. (Journ. Soc. Glass. Technology 10. 73—80.)
SALMANG.

E. M. Firth, F. W. Hodkin, Michael Parkin und **W. E. S. Turner**, *Die Rolle des Arsens in Soda-Kalkgläsern*. Teil I. In bedeckten Glashäfen wird Arsenik in Mengen von 1% des zugesetzten Sandes beim Einschmelzen zurückgehalten. Bei 2,5% Arsenik werden noch 60% davon zurückgehalten. 40—70% des zurückbleibenden Arsens war zu Arsensäure oxydiert worden. Die Einschmelzgeschwindigkeit wird durch Ggw. von Arsenik nicht gefördert. Größere Mengen bedingen sogar eine höhere Schmelztemp. In Soda-Kalk-Glasflüssen wird durch Ggw. von mehr als 0,2% Arsenik, auf 100 Sand berechnet, oft ein kieselsäurereicher Schaum erzeugt. In Mengen bis zu 1% der Sandmenge zugesetzt, äußert Arsenik keinen günstigen Einfluß auf die Läuterung des Glases. Es beseitigt die grüne Eisenfärbung in dem Maße, wie es zugesetzt wird. 15—25% Arsenik, auf 100 Sand berechnet, erzeugen opako Gläser. (Journ. Soc. Glass. Technology 10. 3—20. Sheffield Univ.)
SALMANG.

Michael Parkin und **W. E. S. Turner**, *Die Entglasung von Soda-Kalkglas, das erhebliche Mengen von arseniger Säure enthält*. Gläser mit 10 Arsenik auf 100 Sand entglasten bei 575—600°, mit 20—25 Teilen Arsenik entglasten sie oberflächlich bei 700°. Bei 800° wurde das Glas völlig undurchsichtig. Die Temp. wurden durch unmittelbare Beobachtung u. durch therm. Analyse ermittelt. (Journ. Soc. Glass. Technology 10. 20—26. Sheffield Univ.)
SALMANG.

E. Jakson, *Das technologische Verhalten estländischer Tone*. I. Es werden 16 estnische Tone nach den Standardmethoden der Amer. Keram. Gesellschaft untersucht u. die Resultate in Tabellen zusammengestellt. (Mitt. Staatl. Materialprüfamnt Revaler Polytechnikum 1925. 25—31. [Estnisch.])
W. WOLFF.

O. Maddison, *Einige Worte über die Fortschritte auf dem Gebiete der Qualitätssteigerung einheimischer Zemente*. II. Die estländ. Zementfabriken sind nach dem Kriege dazu übergegangen, einheimisches Brennmaterial — Ölschiefer — zu verwenden. Um die durch Verunreinigung mit der Ölschieferasche verursachte Herabsetzung des hydraul. Moduls u. damit der Festigkeit zu kompensieren, ist größere Mahlfeinheit erforderlich. — Ein Vergleich mit ausländ. Zementen zeigt die Gleichwertigkeit des estländ. Materials. (Mitt. Staatl. Materialprüfamnt Revaler Polytechnikum 1925. 31—40. [Estnisch.])
W. WOLFF.

Tutomu Maeda und **Sigeru Yamane**, *Die Zusammensetzung von Magnesiumoxychloridzement*. (Untersuchung über Magnesiumoxychloridzement, insbesondere über Abbinden und Erhärten. I.) Vff. studieren zur Aufklärung der Zus. des Magnesiumoxychloridzements das System $MgO \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ bei 50°. Zur Best. dieses Gleichgewichts beschreiben sie einen neuen App. zur Messung der Löslichkeit u. teilen eine Verbesserung der elektr. Regulierung des Thermostaten mit. Bei dem erwähnten System finden sich bei 25—50° als feste Phasen $MgO \cdot H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$ u. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Die Hauptzahlen sind für das System bei 50°:

Feste Phasen	% $MgCl_2$ in Lösung
$MgO \cdot H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$	14,01
$3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	37,00

Außer diesem stabilen Gleichgewicht gibt es noch ein instabiles Gleichgewicht für $MgO \cdot H_2O$ wenigstens bei Lsg. von 14,01—20,95% Magnesiumchlorid, u. für $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$ auch wenigstens bei Lsgg. von 12,45—14,01% Magnesiumchlorid. Nur für den Gleichgewichtspunkt werden drei Fälle der Zus. des Magnesiumoxychloridzements diskutiert; für einen davon werden Formeln zur Berechnung der Zus. gegeben. Die Zus. des gewöhnlichen Zements ist somit $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$, $MgO \cdot H_2O$ u. Lsg. Die Menge des Doppelsalzes ist vergleichsweise konstant, u. zwar etwa 57,8—61,8%, während die Mengen der anderen Bestandteile schwanken. Bei einem Falle erreicht die Menge der Lsg. 34,1%. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 85—101.) G. HAAS.

Tutomu Maeda, *Zähigkeitsänderung bei der Reaktion zwischen Magnesiumoxyd und einer wässerigen Magnesiumchloridlösung und eine neue Anschauung über das Abbinden der Zemente.* (Untersuchung über Magnesiumoxychloridzement, insbesondere über Abbinden und Erhärten. II.) (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Aufklärung des Mechanismus des Abbindens der Zemente u. Stücke dient Magnesiumoxychloridzement als Versuchsmaterial. Die Zähigkeitsänderung bei der genannten Rk. wird mit dem Ostwaldschen Viscosimeter gemessen. Folgende Einflüsse werden studiert: 1. der Menge des Magnesiumoxyds, 2. der Versuchstemp., 3. der Konz. der wss. Magnesiumchloridlsg., 4. der Erhitzungstemp. des MgO ., 5. der Behandlung des MgO u. 6. der zugesetzten Stoffe. Außer der Versuchstemp. beeinflussen Größe u. Beschaffenheit der Oberfläche des MgO die Ergebnisse der Messungen. Meist tritt anfangs eine Periode auf, in der sich die Zähigkeit nicht ändert, danach wächst die Zähigkeit stark wie eine autokatalyt. Rk. Dieses Ergebnis wird erklärt durch Übersättigung an MgO in der Lsg. u. Krystallisation des Oxychlorids, die von einer kolloidalen Hydratation begleitet wird. Daraus wird für den Vorgang des Abbindens des Magnesiumoxychloridzements u. vielleicht der Zemente u. Stücke überhaupt folgende Erklärung gegeben. Ein fester Teil ist mit einem fl. Teil gemischt; alsdann erfolgt Übersättigung des festen Teils in den fl., worauf ein neuer fester Teil in Form sehr kleiner Stückchen mit großer Oberfläche auskristallisiert. Kolloidale Hydratation tritt um die große Oberfläche herum auf. Diese verhindert das Wachsen der Stückchen, u. ein ungesätt. Starkfeld spielt eine Rolle. Einige der bisherigen Hauptanschauungen über Abbinden u. Erhärten der Zemente u. Stücke werden krit. besprochen u. ihre Fehler erklärt. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 102—128.) G. HAAS.

Leonard Francis Sheerar, *Der Einfluß der Ofenatmosphäre auf den Erweichungsversuch für feuerfeste Stoffe.* In reduzierender Atmosphäre wird in einem feuerfesten Stein bei gleichem Eisengehalt die Erweichung früher eintreten wie in oxydierender. Bei gleichbleibender Atmosphäre wächst die Wärmedehnung mit steigendem Eisengehalt während der Anheizzeit, die Erweichung tritt aber unter denselben Bedingungen früher ein. Das Eisen war hier in Form von Pyrit zugegen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 279—90. Bur. of Mines.) SALMANG.

C. W. Parmelee und **A. E. R. Westman**, *Eine Untersuchung über Einsatzsteine für Carburiertürme.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 290—98.) SALMANG.

W. J. Mc Caughey und **H. C. Harrison**, *Gleichgewichtsbetrachtungen über Disthentonsteine.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 271—79.) SALMANG.

M. L. Freed, *Eine Untersuchung von Mullitsteinen, die gebrannten Disthen enthalten, und ihre industrielle Anwendung.* Solche Steine beginnen erst bei 1450° u. höher zu erweichen, sind gegen Verschlackung sehr beständig u. haben auch sonst gute feuerfeste Eigenschaften. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 249—57. Bur. of Standards.) SALM.

H. C. Harrison, *Disthen-Tonsteine.* I. 20% Ton sind mindestens nötig, um einen guten Verband zu geben. MgO in kleinen Mengen begünstigt die B. eines kristallinen Verbandes zwischen den zers. Disthenkörnern u. dem Bindeton. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 257—71. Bur. of Mines.) SALMANG.

J. Arnould, *Ein hydraulischer feuerfester Mörtel*. 1 Teil Tonerdezement u. 2 Teile unterhalb 1070° gebrannter Bauxit werden sehr fein gemischt u. mit Schamottebrocken versetzt, so daß 1—3 Teile Brocken auf 3 Teile Zementgemisch kommen. Die abgebundene u. erhärtete M. erweicht bei 1350—1400° u. schm. bei 1600°. Auch die übrigen Eigenschaften sind befriedigend. (*Chimie et Industrie* 15. 184—88.) SALM.

Fritz Friedrichs, *Eine einfache Methode zur Erkennung chemisch minderwertiger Gläser*. Ein Stückchen des zu untersuchenden Glases am besten in Form eines Röhrchens wird mit sd. W. erhitzt, nach 12 Stdn. herausgenommen u. im Tiegel schnell bis zum beginnenden Erweichen erhitzt. Die Oberfläche minderwertiger Gläser ist dann mit einem Netz feiner Linien überzogen, die als Trockenrisse der vorher gequollenen Oberfläche anzusprechen sind. Gute Gläser bleiben bei dieser Behandlung unverändert. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 39. 611. Stützerbach.) JUNG.

M. L. Hartmann, **O. B. Westmont** und **S. F. Morgan**, *Die Bestimmung des gesamten und des Porenvolumens von feuerfesten Steinen*. Die Schnellbest. des Gesamtvolumens kann sehr genau mit einer neuen Sandmethode (ZrO_2) durchgeführt werden. Der Porenraum kann genau mit einem App. zur Messung der Gasausdehnung mit angeschlossener U-Rohr ermittelt werden. Bei Benutzung dieser 2 Methoden beträgt der Fehler der Porositätsbest. weniger als 0,1%. Vergleichende Verss. mit der W.-Absorptionsmethode geben Übereinstimmung innerhalb 1%. (*Journ. Amer. Ceram. Soc.* 9. 298—311. Niagara Falls N. Y., Carborundum Co.) SALMANG.

A. E. R. Westman, *Die Quecksilberwaage. Ein Apparat zur Bestimmung des Gesamtvolumens von Steinen*. (*Journ. Amer. Ceram. Soc.* 9. 311—19. Urbana, Ill., Univ.) SALMANG.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. (Erfinder: **Franz Skaupy** und **Adolf Fehse**), Berlin, *Einbrennen von Glasuren und Emailen auf Glas-, Metall- oder keramischen Gegenständen*, insbesondere Glühlampenkolben, 1. dad. gek., daß an dem längs verschiebbar geführten u. drehbaren Träger des Werkstücks ein letzteres umschließender Heizmantel befestigt ist. — 2. Vorr. nach Anspruch 1, dahin abgeändert, daß der Heizmantel für sich konachsal zum Werkstückhalter drehbar u. gegebenenfalls auch längs verschiebbar gelagert ist. — Zur Durchführung des Einbrennens braucht man keinen Heizofen u. kann das Einbrennen leicht in dem Augenblick unterbrechen, wo das Verschmelzen der einzelnen Glasurbelageteile eben stattgefunden hat. (*D. R. P.* 428 452 Kl. 32b vom 28/5. 1924, ausg. 4/5. 1926.) KÜHL.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen (Erfinder: **Heinz Nachod**), Berlin, *Leicht schmelzbare Gläser und Emailen* nach Patent 420716, 1. gek. durch einen Gehalt an SiO_2 von mehr als 0,4 Mol.-Gew. u. einen Gehalt an B_2O_3 von weniger als 0,45 Mol.-Gew. auf je 1 Mol.-Gew. an PbO . — 2. Gläser u. Emailen nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Alkaliolyde, nämlich K_2O u. Na_2O ganz oder zum größten Teil durch den Ausdehnungskoeffizienten herabsetzende andere Oxyde, z. B. ZnO , MgO , CaO , BaO u. Li_2O ersetzt sind, so daß sich folgende in Mol.-Geww. ausgedrückte Verhältnisse der glasbildenden Oxyde ergeben: $1PbO(Bi_2O_3)$, $0,23—0,35 B_2O_3$, $0,04$ bis $0,15 ZnO (Al_2O_3, CaO, MgO, BaO)$, $0,04—0,15 Li_2O (Na_2O, K_2O)$, $0—0,1$ färbende Oxyde, $0,3—0,6 SiO_2$. — Die Erzeugnisse können längere Zeit h. Dämpfen ausgesetzt werden, ohne an Glanz zu verlieren. (*D. R. P.* 429 055 Kl. 32b vom 6/5. 1924, ausg. 22/5. 1926. Zus. zu *D. R. P.* 420716; *C.* 1926. I. 1014.) KÜHLING.

Umbert Toluzzo, Frankreich, *Glasbehandlung*. Vollständig verflüssigtes Glas wird mit Weinstein, Korkpulver, Kleie o. dgl. verrührt u. die entstandene schaumige M. in Formen gegossen u. gepreßt. (*F. P.* 603 520 vom 24/9. 1925, ausg. 17/4. 1926.) KÜH.

Emil Busch, **A.-G.**, *Optische Industrie*, Rathenow, *Brillenglas zum Schutz gegen Blendung durch sichtbare und ultraviolette Strahlen*, 1. dad. gek., daß es durch Lasieren gefärbt ist. — 2. dad. gek., daß das Glas nur stellenweise gefärbt ist. — Man

färbt z. B. durch Überziehen mit einer Mischung aus Chlorsilber u. Ton u. darauf folgendes Einbrennen gelb, wobei man den Helligkeitsgrad der Färbung beliebig regeln u. beispielsweise nur den oberen Rand färben kann, durch den zumeist die schädlichen oder blendenden Strahlen ins Auge dringen. (D. R. P. 424 811 Kl. 42h vom 10/1. 1925, ausg. 2/2. 1926.) KÜHLING.

General Abrasive Co., Inc., Niagara Falls, N. Y., übert. von: **Harold Anthony Richmond**, Porter, und **Robert Macdonald, jr.**, Niagara Falls, *Künstliches tonerdehaltiges Schleifmittel*. Natürlicher Corund oder anderer Al_2O_3 -haltiges Material wird unter Zusatz von Erdalkalien o. dgl. im elektr. Ofen erhitzt, wobei die Temp. etwa 150° niedriger ist, als ohne diesen Zusatz. (A. P. 1 583 179 vom 9/8. 1924, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Fred M. Ekert, Laubendorf b. Nürnberg, *Herstellung von schwer schmelzenden Porzellanmassen*. (D. R. P. 429 437 Kl. 80b vom 29/6. 1923, ausg. 26/5. 1926. — C. 1926. I. 1014.) KÜHLING.

Thomas Rigby, London, *Herstellung von Zement nach dem Naßverfahren*. (D. R. P. 428 430 Kl. 80b vom 8/12. 1922, ausg. 4/5. 1926. E. Prior. 16/9. 1922. — C. 1924. I. 2734.) KÜHLING.

Clifford R. Nichols, Detroit, Michigan, V. St. A., *Imprägnieren von Gegenständen aus Zement*. Man kleidet das Innere einer drehbaren Form, z. B. ein zylind. Gefäß, mit einem schmelzbaren Stoff aus, wie Paraffin, Wachs, dann bringt man unter Drehen der Form die Zementmischung ein, nach dem Trocknen leitet man Dampf ein, hierbei wird das geschmolzene Paraffin in die Zementmasse gedrückt, man kann auf diese Weise gegen Säuren u. Alkalien widerstandsfähige Zementröhren usw. herstellen. (A. P. 1 573 568 vom 23/11. 1925, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

Emile Schaal, Frankreich, *Herstellung von künstlichem Schiefer*. Es werden gleiche Teile von Zement, geglühtem MgO , Teer von bituminösen Schiefen, Ruß, Steinkohlenteer, Firnis u. Zellstoff bezw. Papier oder Holzbrei gemischt, in Plattenform gegossen u. gepreßt. (F. P. 603 346 vom 31/8. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

C. D. Burney, Westminister, *Mineralisieren von organischen Stoffen*. Organ. Stoffe, wie Sägemehl, Kork, Hanf, Zellstoffbrei usw. werden mit Metallsalzlgg. getränkt u. dann durch Alkalien, Alkalicarbonate, -phosphate, -oxalate, -aluminate oder CO_2 gefällt, die Metallverb. können auch durch Erwärmen, Einfluß der Luft oder durch die Einw. der Cellulose gefällt werden; man fällt $FeCl_2$ mit Na-Carbonat, $ZnCl_2$ mit Na_2CO_3 , Na-Phosphat, -hydrat, -aluminat oder Kalk, Al-Acetat mit NH_3 -Gas oder durch Erwärmen, Na-Aluminat durch CO_2 , Kalkwasser durch $FeCl_2$, Na-Aluminat, Oxalsäure oder CO_2 ; falls die mineralisierte Faser mit Zement vermischt werden soll, genügt der Kalkgehalt als Fällungsmittel; das Prod. kann zur Herst. von holz-u. steinähnlichen MM. verwendet werden. (E. P. 244 178 vom 12/9. 1924, ausg. 7/1. 1926.) FRANZ.

National Lime Association, Washington, übert. von: **Frank C. Mathers**, Bloomington, Indiana, *Behandeln von Kalk*. Man löscht CaO mit wenig W. zu einem trocknen Hydrat u. behandelt dieses sodann mit einer wss. Lsg., die eine kleine Menge eines das Absetzen des Kalks fördernden Beschleunigers (Erdalkalichlorid) enthält. (A. P. 1 583 759 vom 22/8. 1922, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Franz Rippl, Stettin, *Herstellung harter und fester, aber poröser, vornehmlich für Bausteine geeigneter Schlacken* aus noch verbrennbare Stoffe enthaltenden Rohschlacken durch Behandeln in einem Ofen o. dgl., dad. gek., daß die Rohschlacken unter dauernder, örtlich tunlichst gleichmäßig verteilter Durchleitung von Prelluft durch die ganze M. nur bis zur Sinterung oder beginnenden Schmelzung erwärmt werden u. dann die Erwärmung dieses Teiles abgebrochen wird. — Die Verbrennung oder die B. fl. homogener Schlacken erleichternde Zuschläge können gemacht werden. (D. R. P. 428 224 Kl. 80b vom 28/11. 1920, ausg. 29/4. 1926.) KÜHLING.

Robert Schoenhoefer, Braunschweig, *Rohstoffe für die Herstellung künstlicher Steine u. dgl.* CaO oder Magnesiakalk, SiO₂ u. Ton, auch eisenschüssigen Ton, enthaltende, nicht abbindende Stoffe, wie Aschen, Schlacken, vulkan. Gesteine u. dgl. werden in feuchtem Zustand einer mahlednen, knetenden, stampfenden, rollenden o. dgl. mechan. Behandlung, z. B. in Stampfmöhlen, unterworfen, wobei sie gegebenenfalls unter Entw. von Wärme, Abgabe von Gasen, wie H₂S, NH₃ o. dgl., Farbänderung usw., in MM. übergehen, welche mit W. abbinden u. zu Steinen usw. verarbeitet werden können. (Vgl. auch C. 1926. I. 1473.) (Aust. P. 20 380 vom 5/11. 1924, ausg. 26/11. 1925.)

KÜHLING.

Korksteinfabrik A.-G. vorm. Kleiner & Bokmayr, Wien, *Herstellung von Kunststeinen*. In gespanntem Wasserdampf zu härtende Kunststeine werden mit einer Deckmasse überzogen, welche ebenfalls in Wasserdampf härtbar ist. Zweckmäßig besteht die M. aus einem hydraul. Bindemittel, einem wasserabweisenden Stoff, wie Montanwachs, Ceresit o. dgl. u. gegebenenfalls einem Farb- oder Füllstoff. Enthält die Grundmasse Kieselgur, so setzt man auch der Deckmasse Kieselgur zu. (Oe. P. 103 101 vom 27/4. 1922, ausg. 26/4. 1926.)

KÜHLING.

Arthur Fernand Fabre, Frankreich, *Bindemittel für Steine jeder Art*. Mischungen von gepulvertem Gips u. natürlichem oder künstlichem Puzzolan, an dessen Stelle auch Sand treten kann, werden mit Lsgg. von NaOH, KOH oder Ba(OH)₂ versetzt. Es bilden sich Doppelsulfate von Ca u. Na, K oder Ba u. Kalk- oder Barytsilicate. Das Abbinden erfolgt mit großer Geschwindigkeit. (F. P. 603 549 vom 4/8. 1925, ausg. 17/4. 1926.)

KÜHLING.

„**Prodor**“ **Fabrique de Produits Organiques S. A. und Marcel Lévy**, Genf, *Herstellung von Straßenbelägen*, dad. gek., daß man auf eine harte Grundlage aus einem Beton, der aus steinigem u. feinkörnigem Material mit Hilfe von solchen Bindemitteln, wie Hartpech o. dgl., hergestellt worden ist, die schmelzbar sind, aber nach dem Abbinden der Betonmasse bei gewöhnlicher Temp. fest bleiben u. nicht in der Sonnenwärme halbfl. werden, eine nur dünne, geschmeidige, elast. Schicht aus Asphalt, Teer, Pech o. dgl. gießt, die sich fest mit der Unterlage verbindet, jedoch nicht vollständig in diese hineindringt. — Der neue Straßenbelag macht die Mitbenutzung von Zement entbehrlich. (D. R. P. 428 432 Kl. 80b vom 25/1. 1922, ausg. 4/5. 1926. Schw. Prior. 28/12. 1921.)

KÜHLING.

Isaac Naylor, San Francisco, California, V. St. A., *Plastische Masse*. Man vermischt faserige Abfallstoffe, wie Pflanzenstengel, Abfallpapier usw. nach dem Trocknen u. Zerkleinern mit einer Wasserglaslg. von etwa 20° Bé, hierauf verdampft man so viel von dem W., bis die zurückbleibende Fl. eine D. von 40° Bé hat, die Mischung wird dann in einer Knetvorr. bis zur Gleichförmigkeit bearbeitet, die erhaltene plast. M. wird geformt u. die Formlinge in einer w. CO₂-haltigen Atmosphäre getrocknet, die Gegenstände werden hierauf in eine Wasserglaslg. u. dann in eine Lsg. von NaHCO₃ gebracht; die Mischung kann als *Holzersatz* zur Herst. von Behältern, Fußbodenbelag, Wandbekleidung usw. dienen. (A. P. 1 573 734 vom 23/10. 1923, ausg. 16/2. 1926.)

Julien Joseph Novel, Frankreich, *Mittel zur Erhaltung von Straßen*. Teer wird in einem wasserlöslichen Lösungsm. gel., die Lsg. so weit als möglich mit W. verd. u. die Mischung auf den Straßen zerstäubt, zweckmäßig mittels Zerstäuber, die an jedem Automobil anzubringen sind. (F. P. 603 546 vom 3/8. 1925, ausg. 17/4. 1926.)

KÜHLING.

B. Roos & Co., Berlin, übert. von: **Konrad Müller**, Lüneburg, *Herstellung von Formpulver*. Durch Vermahlen von feuerfestem, unglasiertem Ton erhaltenes Pulver wird mit 1/2% Wachs vermischt u. zwar bei einer Temp., welche etwas über dem F. des Wachses liegt. (A. P. 1 582 343 vom 21/11. 1924, ausg. 27/4. 1926.)

OEL.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Hermann Kaserer, *Über neue Handelsdüngemittel und deren zweckmäßige Anwendung.* Übersicht. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 314—19.) TRÉNEL.

Gerlach und Seidel, *Über die Stickstoffdüngung der Lupinen.* N-Düngung zu gelben u. blauen Lupinen brachte keinen Mehrertrag; doch wurde der Gehalt an Alkaloiden erhöht. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 196—97.) TRÉNEL.

E. Blanck und F. Scheffer, *Weitere Versuche mit „Asahi-Promoloid“.* (Vergl. Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 345; C. 1925. II. 2084.) Verss. mit Radieschen, Erbsen u. Hafer ergaben nur bei Radieschen einen Mehrertrag außerhalb der Fehlergrenzen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 5. 214—17. Göttingen, Univ.) TRÉNEL.

O. Lemmermann und H. Wiessmann, *Untersuchungen über das Phosphorsäurebedürfnis der deutschen Kulturböden.* Im Mittel der drei Versuchsjahre haben 25% der Böden deutlich, 13% schwach u. 60% nicht auf P₂O₅-Düngung angesprochen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. B. 5. 220—30.) TRÉNEL.

Thomas W. Turner, *Die Einwirkung von steigenden Stickstoffgaben auf das Wachstumsverhältnis der Stengel und Wurzeln bei Flachs.* Die Stengel von Flachs sind im Gegensatz zu Mais u. Gerste nicht imstande — von einer gewissen unteren Grenze ab —, steigende Mengen von Nitraten auszunutzen. (Soil Science 21. 303—06. Norm. and Agricult. Inst. Hampton.) TRÉNEL.

Louis Haumont, *Allgemeine Grundsätze als Grundlage einer Zusatzdüngung.* Vf. gibt in einem Vortrag einen zusammenfassenden Überblick über den Wert der Kalidüngung. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 92. 193—212.) BRAUNS.

R. C. Collison und H. J. Conn, *Die Einwirkung von Stroh auf das Pflanzenwachstum.* An Vegetationsverss. in Ton-, Sandboden u. in Wasserkulturen zeigt sich der ungünstige Einfluß des Strohs oder seines Extraktes bereits, ehe die Pflanze fähig ist, die Nährstoffe aufzunehmen. Daraus schließt Vf., daß im Stroh ein giftiges Agens enthalten ist, das die Pflanze unmittelbar nach der Keimung schädigt. Im Strohextrakt wurde *Salicylsäure*, *Dioxytessarinsäure* u. *Vanillin* nachgewiesen. (New York State Agricult. Experiment Station. Techn. Bulletin 114. 30 Seiten. 1925.) TRÉNEL.

W. P. Kelley und S. M. Brown, *Ionenaustausch in Beziehung zur Bodenacidität.* Die Bodenacidität wird durch saure Silicate hervorgerufen, d. s. solche Aluminosilicate, deren Basen durch H-Ionen ersetzt sind. Je saurer der Boden, um so geringer werden die austauschfähigen Basen. (Soil Science 21. 289—302. Agric. Exp. Stat. California.) TRÉNEL.

J. M. Fife, *Die Einwirkung von Schwefel auf die Mikroflora des Bodens.* Die ammonifizierende Kraft des Bodens wird durch Schwefel um 50—100% verstärkt; die nitrifizierenden Bakterien reagierten nicht eindeutig; auf die Azofikation blieb der S während der kurzen Beobachtungszeit ohne Einfluß. In Böden mit hohem organ. Gehalt wurde die Bakterienzahl erhöht, in solchen mit kleinem Gehalt dagegen vermindert. (Soil Science 21. 245—52. Agric. Exp. Stat. Utah.) TRÉNEL.

James Henry Stallings, *Die Form des Leguminosenstickstoffs, der durch Nichtleguminosen assimiliert wird, wenn diese in Gemeinschaft mit Leguminosen wachsen.* Vf. bestimmt in Sojabohnen u. Weizen — auf zwei verschiedenen Böden u. N-freiem Sand allein u. in Gemeinschaft gezogen — Total-N, NH₄, NO, NO₂, Aminosäuren in Böden u. den Pflanzenteilen. Da NH₄ die einzige wasserl. N-Form war, die in allen Fällen in Boden u. Pflanzenteilen nachgewiesen wurde, so schreibt Vf. die günstige Einw. der Knöllchenbakterien auf Nichtleguminosen der Anwesenheit von NH₄ zu. (Soil Science 21. 253—76. Agric. a. Mech. Coll. Texas.) TRÉNEL.

M. Jedorow und F. Mackow, *Verwendungs- und Wirkungsbedingungen der Phosphate auf der Schwarzerde.* III. *Dynamik von CaO und Fe₂O₃ + Al₂O₃ des Bodens*

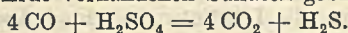
und die sie beeinflussenden Bedingungen. Es wurde die Feuchtigkeit, die Porosität, der wasserlösliche Anteil, der Gehalt an CaO u. Sesquioxiden des Bodens (Schwarzerde) zu verschiedenen Jahres- u. Tageszeiten u. in verschiedenen Tiefen untersucht. Die Porosität, d. h. das Verhältnis des Vol. der eingeschlossenen Luft zum Gesamtv., beträgt 49—55%. Der wasserlösliche Anteil in der höchsten Schicht (0—2 cm) ist um so größer, je feuchter die Schicht, in der tiefsten Schicht (15—20 cm) ist um so geringer, je feuchter die Schicht. Der Gehalt an $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ nimmt ab, wenn der CaO-Gehalt zunimmt. Das Maximum des wasserlöslichen Ca fällt für die obere Schicht auf die heißesten Stunden, für die tiefste Schicht auf die Abendstunden. Die Temperaturerhöhung (17—34°) verringert die Konz. des Ca im wss. Auszug aus feuchter Schwarzerde; die Feuchtigkeitszunahme erhöht dieselbe. (Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Techn. Teil. 7—37. Charkow, Landw. Versuchsst.)

BIKERMAN.

M. Jegerow, *Kalkphosphorit von Isüm und die Pflanze bei verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen des Bodens*. Eine hohe Feuchtigkeit des Bodens erhöht die Wirksamkeit des Phosphorits (aus den Lagerstätten von Isüm). Beispiel 1. Lehmige Schwarzerde, Hafer. Der Ertrag wird durch $NaNO_3$ ($\frac{1}{4}$ der normalen Gabe) u. Phosphorit gegen den bei ausschließlicher $NaNO_3$ -Gabe ($\frac{1}{4}$ der normalen) um 0% erhöht, wenn die relative Feuchtigkeit des Bodens 60% betrug, um 42%, wenn sie 75% war. Beispiel 2. Der Sommerweizen, der sonst gegen Düngemittel recht unempfindlich ist, gab bei dem Feuchtigkeitsgrad 110—115% eine vierfache Ertragssteigerung bei der N-P-Düngung, der Phosphorit erwies sich dabei gleichwertig mit dem $CaHPO_4$. — Der mit Phosphorit gedüngte Boden erhält — im Gegensatz zum mit $NaNO_3$ gedüngten — seine Ergiebigkeit auch bei der nächsten Saat. — Für Gerste ist die Phosphoridüngung am wirksamsten bei dem Feuchtigkeitsgrad von 80%. (Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Techn. Teil. 40—49.)

BIKERMAN.

C. Wehmer, *Biochemische Zersetzung des Kohlenoxyds*. Leuchtgas verliert in Berührung mit eingestellten Topfpflanzen seinen CO-Gehalt. Vf. hat festgestellt, daß die Wrkg. eine biochem. ist, denn sie bleibt aus bei Verwendung von getrockneter, feuchter, sterilisierter oder mit antisept. Stoffen getränkter Topferde. Es wurden aus Böden verschiedener Herkunft eine Anzahl Bakterien isoliert, von denen eine Art das Vermögen der CO-Zers. in besonderem Grade besaß. Bei Ggw. von Luftsaauerstoff erfolgt weitgehende Oxydation auch der anderen Gasbestandteile; CH_4 , H_2 , CN- u. S-Verbb. u. Bzl. wurden zerstört. Im Gegensatz zu höheren tier. Organismen sind grüne Pflanzen u. Mikroorganismen gegen CO völlig unempfindlich. — Andere Bakterienarten verursachen bei Abwesenheit von O_2 eine anaerobe Zers. des CO. Es wird H_2S aus den in der Erde vorhandenen Sulfaten gebildet nach:



Denkbar wäre auch eine Zwischenrk. über COS. H_2 oder CH_4 bewirken keine derartige Oxydoreduktion. Entgegengesetzte Literaturangaben bzgl. H_2 konnten nicht bestätigt werden. Die Red. der Sulfate scheint demnach an das Vorhandensein von CO gebunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 887—90. Hannover, Techn. Hochsch.)

V. M. Mossévi, *Der Einfluß von Konfri, Marog und Tafla auf die biologischen Bodeneigenschaften*. Freiland- u. Topfverss. zeigen, daß „Konfri“ N-Verlust verursacht. „Tafla“ u. „Marog“ enthalten fast keinen organ. N. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 193—94.)

TRÉNEL.

Adalbert Becker, *Über den Einfluß der Samenbehandlung mit Reizchemikalien auf die Keimung und das Wachstum*. Keimverss. mit Weizen erweisen die stimulierende Wrkg. besonders der Sulfate mit einem Schwellenwert von 0,1% bei 4-std. Einw. Von den Nitraten erwies sich das Mn-Salz, von organ. Verbb. Chlorphenolquecksilber, Pyrogallol, Asparagin, Diastase u. Pepsin wirksam. Chloride u. As-Verbb. waren unwirksam. Auf das Wachstum u. den Ertrag von Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Hirse, Kartoffeln, Bohnen, Buchweizen, Kohlrabi, Senf u. Spinat blieb die Stimu-

Jation jedoch ohne jeden Einfluß. Stimulation darf nicht mit Saatgutdesinfektion verwechselt werden. Diskussion, ob der Chemismus der Stimulation in Oxydationsvorgängen oder in enzymat. Prozessen zu suchen sei. (Landw. Jahrb. 63. 501—52. Bonn-Poppelsdorf, Landwirtschaftl. Hochschule.)

TRÉNEL.

K. Friederichs, *Über die Frage der chemischen Bekämpfung des Kaffeeschädlings *Stephanoderes hampei**. Wiedergabe einer bereits in holländ. Sprache veröffentlichten Abhandlung, aus der die Vorbedingungen u. Schwierigkeiten einer chem. Bekämpfung des genannten Schädling hervorgehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 67. 36—40. Rostock.)

SPIEGEL.

R. W. Thatcher und Leon R. Streeter, *Die Klebkraft von Schwefel in Schädlingsbekämpfungsmitteln auf dem Laubwerk*. Die Klebkraft des Schwefels wird durch „Kayso“ (Ca-Casein) erhöht. (New York State Agricult. Experiment Station. Technical Bull. 116. 15 Seiten. 1925.)

TRÉNEL.

F. Reichert, *Einige chemisch-landwirtschaftliche und technologische Probleme des Landes (Argentinien)*. Vf. berichtet über seine Unterss. über die Zus. einer Reihe von Futterpflanzen zur Feststellung ihres Nährwertes, ohne indessen genauere Angaben zu bringen. — Ein anderer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Unters. einiger argentin. Hölzer (*Notofagus Dombeyi*, *Lomatia obliqua*, *Fitzroya Patagonia*). Vf. kommt dabei zu dem Ergebnis, daß *Notofagus D.* sich nach Auslaugen der in großer Menge vorhandenen Gerbstoffe gut als Nutzholz eignen würde. Da der Baum häufig vorkommt, wäre die Gewinnung der Gerbstoffe von Bedeutung. Dieso haben die Eigenschaft, das Leder nicht zu färben. — Aus der Rinde von *Lomatia o.* isolierte Vf. einen färbenden Stoff der Zus. $(C_5H_5O_2)_n$. F. 198°. Auch das Holz von *Lomatia o.* enthält einen roten Farbstoff. — In *Fitzroya p.* erkennt Vf. ein äußerst wertvolles Holz, er gibt indessen nur die physikal.-mechan. Eigenschaften dieses Baumes an. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 407—30. 1925.)

HANTKE.

N. R. Ellis und O. G. Hankins, *Untersuchungen bei der Mästung von Schweinen. I. Bildung von Fett beim Ferkel bei einer ziemlich fettarmen Ernährung*. Fettbildung beim Schwein bei einer fettarmen Ernährung (Mais). Die Vermehrung des Fettdspots findet größtenteils durch Umwandlung von Kohlehydraten u. Proteinen des Körpers zu Fett statt. Hierbei ist der Prozentgehalt der gesätt. Fettsäuren erhöht, der Prozentgehalt der Linolsäure vermindert; der Gehalt an Ölsäure bleibt annähernd konstant. Aus der Veränderung in der Zus. des Körperfetts ergibt sich eine Verminderung der Jodzahl u. des refraktometr. Index u. ein Anstieg des F. (Journ. Biol. Chem. 66. 101 bis 122. 1925.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Teodor Saidel, *Bemerkungen zur Frage der Kohlendioxidbindung*. Anregung, bei der Unters. des CO₂-Faktors, die Lichtintensität durch Verwendung von Euphosglas zu dosieren u. ultraviolette Strahlen abzufangen. (Analele Academ. Române 10. 41—43. Sep.)

TRÉNEL.

S. Gericke, *Ein verbesserter Apparat zur Bestimmung der Hygroskopizität*. Der zur Best. der Hygroskopizität z. B. für Bodenunterss. verwendete Exsiccator wird in verbesserter Ausführung von der Firma ROBERT MITTELBACH in Göttingen hergestellt. Der neue App. besteht vollständig aus Glas, ist dadurch übersichtlich u. durchsichtig u. gewährt größere Sicherheit u. Bequemlichkeit bei der Ausführung der Best. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 611—12. Oldenburg.)

JUNG.

O. Engels, *Vergleichende Untersuchungen über die Feststellung der wurzellösllichen, bzw. leicht aufnehmbaren Phosphorsäure im Boden nach verschiedenen neueren Verfahren*. Die vergleichende Unters. der Verff. LEMMERMANN u. NEUBAUER ergab prakt. Übereinstimmung der Ergebnisse. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 5. 208—13. Speyer, Vers.-Stat.)

TRÉNEL.

Helmut Kruppa, *Eine Studie über das Bodenuntersuchungsverfahren nach Prof. Neubauer, Dresden*. Die Neubauer-Methode ist geeignet, grobe qualitative Unterschiede

im Nährstoffgehalt der Böden kenntlich zu machen. Verschiedene Pflanzen nehmen verschiedene Mengen K u. P aus dem gleichen Boden unter gleichen Bedingungen auf. Die Bodenrk. ist bei Roggen ohne Einfluß auf die Nährstoffaufnahme. Der blinde Vers. ist von ausschlaggebender Bedeutung. Steigende Wassermengen verursachen erhöhte K- u. P-Aufnahme, diffuses Licht vermindert sie. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 7. 73—126. Breslau, Univ.) TRÉNEL.

Gerlach, *Das Mitscherlichsche Verfahren zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses der Böden.* (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 5. 218—19. — C. 1926. I. 3354.) TRÉNEL.

Hermann Plauson, Hamburg, *Düngemittel.* Kalihaltige Mineralien, Rohphosphate u. andere geeignete Stoffe oder Gemische von ihnen werden, zweckmäßig unter Zusatz von Dispersionsmitteln, wie alkal. reagierenden Stoffen, Schutzkolloiden u. dgl., mit viel W. bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck in Kolloidmühlen vermalen. (N. P. 39 804 vom 21/2. 1922, ausg. 29/9. 1924.) KÜHLING.

F. Tharaldsen und Egil Lie, Kristiania, *Düngemittel.* Kalkstickstoff wird mit soviel H_3PO_4 behandelt, daß der vorhandene CaO u. die nicht in Form von Calciumcyanamid vorhandenen Verbb. in l. Calciumphosphat verwandelt werden. (N. P. 39 805 vom 22/1. 1923, ausg. 29/9. 1924.) KÜHLING.

Norsk Hydro-Elektrisk-Kvaelstofaktieselskab, Kristiania, *Behandlung säurelöslicher kalihaltiger Erze.* Die feingepulverten Erze, besonders Leucit, werden mit Lsgg. von Harnstoffsalzen, Nitrat, Sulfat oder (besonders) Phosphat behandelt. Diese wirken wie Säuren u. man erhält ein Erzeugnis, welches das Kali in l. Form enthält u. nach dem Trocknen unmittelbar als *Düngemittel* verwendet werden kann. (N. P. 40 027 vom 29/5. 1923, ausg. 29/10. 1924.) KÜHLING.

John T. Fetherston, Cuylerville, V. St. A., *Behandlung von Müll oder dgl.* Der Müll wird zur Beseitigung störender Gerüche usw. mit Steinsalzlsg. besprüht. (A. P. 1 576 106 vom 27/2. 1924, ausg. 9/3. 1926.) OELKER.

John T. Fetherston, Cuylerville, V. St. A., *Behandlung von Müll und Abfallstoffen.* Dem Müll wird ein Gemisch von Kochsalz u. Kalk zugesetzt. (A. P. 1 576 105 vom 27/2. 1924, ausg. 9/3. 1926.) OELKER.

Gerhard Hoyer, Hamburg, und **N. V. Humus-Syndicaat**, 's-Gravenhage, Niederlande, *Nährmittel für die Mikroorganismen des Bodens.* Zu dem Ref. nach D. R. P. 388800; C. 1924. II. 232 ist folgendes nachzutragen: Außer *Torf* u. *Braunkohle* können auch *Holz*, *Stroh* oder *Bagasse* als Ausgangsstoffe Verwendung finden. Z. B. wird *Bagasse* mit H_2SiF_6 u. NH_4 -Persulfat im Rührwerkautoklaven unter Einleiten von überhitztem Dampf 1 Stde. gerührt, wobei der Druck auf 8 at steigt. — Analog kann man beim Erhitzen von *Maiskolben* oder *Maisstroh* mit H_2SO_4 , W. u. MnO_2 unter Druck von 15 at auf 200° Nährmittel für die Bodenbakterien erhalten. Mit besonderem Vorteil läßt sich zum Aufschließen der Pflanzenstoffe *Abfallschwefelsäure* von der *Sprengstoffherst.* benutzen, die bereits kleine Mengen HNO_3 enthält. (Holl. P. 13 827 vom 29/12. 1923, ausg. 15/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgutbeize.* Kurzes Ref. nach A. P. 1530280; C. 1925. II. 493. Nachzutragen ist folgendes: Außer HCl können andere, oberhalb 100° sd. u. mit W. in einem weiteren Verhältnis als 1:15 mischbare Säuren, wie konz. H_2SO_4 , ferner hygroskop. oder sirupöse Stoffe, wie Glykolsäurenitrit oder Glycerin, dem CH_2O u. gegebenenfalls anderen Fungiciden, wie $HgCl_2$, sowie indifferenten Stoffen beigemischt werden. — Durch den Zusatz der Säuren oder der hygroskop. oder sirupösen Stoffe wird die Polymerisation des CH_2O auf dem Saatgut verhindert u. gleichzeitig die Beizwrkg. des ersteren erhöht. (D. R. P. 423 466 Kl. 45l vom 8/11. 1922, ausg. 4/1. 1926. F. P. 28 916 vom 17/4. 1924, ausg. 9/5. 1925. Zus. zu F. P. 565 198; C. 1924. I. 2395.) SCHOTTLÄNDER.

Erben des August Wilhelm Beer, Köln-Mülheim, *Saatgutbeize*. Man verwendet hierzu Gemische von *Zellstoffablaugen* u. *Teeren* oder von deren Bestandteilen, vorteilhaft nach vorheriger Erhitzung des Gemisches. — Zur Beseitigung der klebrigen Eigenschaften dieser Gemische setzt man Öle mineral., pflanzlicher oder tier. Herkunft zu. — Die mit W. verdünnbaren Prodd. trocknen zu einer porösen, für W. u. Gase durchlässigen Schicht auf den Samen ein, sind gegen Infektionen u. gleichzeitig gegen Vogelfraß wirksam u. erhalten ihre Wrkg. genügend lange gegen Einflüsse der Atmosphären. Zur Steigerung der Keimfähigkeit können organ. Metallsalze mit gutem Erfolg zugesetzt werden. Man mischt z. B. *Sulfitablauge*, 30 Bé, mit *Steinkohlenteer* u. *Mineralöl*, — bezw. *Sulfitablauge*, 20 Bé, mit *Reinteer*, *Anthracenöl* u. *Mineralöl*, — bezw. *Sulfitablauge*, 30 Bé, mit *Teeröl*, D. 1,01—1,025, *Reinteer* u. *Ricinusöl*, — bezw. *Sulfitablauge*, 30 Bé, mit *Teeröl*, D. 1,045—1,050, *Teer* u. *Mineralöl*, — bezw. *Sulfitablauge*, 30 Bé, mit *Teeröl*, D. 1,085—1,095, *Ricinusöl* u. *stinkendem Tieröl*, — bezw. *Sulfitablauge*, 30 Bé, mit *Reinteer*. Es können auch *chlorierte Teeröle*, ferner an Stelle der Sulfitablauge *Natronzellstoffablauge* Verwendung finden. (D. R. P. 423 646 Kl. 451 vom 21/9. 1920, ausg. 8/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

August Wilhelm Beer, Köln-Mülheim, *Pflanzenschutzmittel und Saatgutbeizen*, gek. durch die Verwendung von Gerbextrakten oder von Eiweiß fallenden Stoffen mit gerbenden Eigenschaften, ausgenommen Aldehyde. — Z. B. töten 0,25—0,5%_{ig}. wss. Lsgg. von *Protocatechusäure*, *Gallussäure* oder *Pyrogallol* Pilzsporen bereits nach 10—20 Min. ab. In W. unl. Gerbsäuren verwendet man in geeigneten organ. Lösungsmitteln gel. oder macht sie durch Zusatz kleiner Mengen H₂SO₄ in W. l., wie z. B. die *Ellagsäure*. — Die fungicide Wrkg. der gerbenden Stoffe kann durch Zusatz von ihre Diffusionsfähigkeit erhöhenden Mitteln, wie Mineralsäuren, organ. Säuren, Äthern, Ketonen oder Salzen, verstärkt werden. Derartige Zusätze erhöhen auch die Wrkg. bereits bekannter Fungicide, wie CuSO₄, Cu-Acetat oder HgCl₂. Z. B. tötet eine 0,5%_{ig}. CuSO₄-Lsg., die noch 0,1% Cl-CH₂CO₂H enthält, Steinbrandsporen bereits nach 8—10 Min. ab, während eine reine CuSO₄-Lsg. hierzu 15—16 Stdn. benötigt. Eine 0,5%_{ig}. reine *Tanninlsg.* entspricht in der fungiciden Wrkg. einer solchen, in der $\frac{9}{10}$ des Tannins durch *Glykolsäure* oder Cl-CH₂CO₂H ersetzt sind. — Durch Zusatz von *Phenol*, *Acetin*, *Sulfitcelluloseablauge* oder *Pentosanen* kann die Benetzbarkeit der Pflanzenteile durch die Gerblsgg. verbessert werden. — Um die Pflanzen oder das Saatgut vor Angriffen tier. Schädlinge, wie Nagetieren oder Vögeln, zu schützen, kann man den obigen Mitteln außerdem noch geringe Mengen von *Naphthensäuren* oder deren Salzen in Lsg. oder geeigneter Emulsion zusetzen. (F. P. 580 438 vom 5/1. 1923, ausg. 6/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgutbeize*, bestehend aus Hg-Salzen u. Phenol, mit oder ohne Zusatz anderer fungicider Mittel, inerter Stoffe oder A. — Z. B. mischt man HgCl₂, krystallisiertes Phenol u. Kaolin oder Kieselgur, bezw. HgCl₂, krystallisiertes Phenol u. A. Man behandelt das Saatgut während $\frac{1}{2}$ Stde. mit 0,75%_{ig}. Lsgg. des Mittels. Gegenüber sporenfreiem Saatgut wirken die Prodd. stimulierend. (F. P. 582 319 vom 3/6. 1924, ausg. 16/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Charles J. Graff und **Edward Childress**, Oakland, California, übert. von: **George C. Richards**, Berkeley, California, V. St. A., *Insekticides Mittel*. Tier. Fett oder vegetabil. Öl wird erwärmt u. mit S u. Carbolsäure vermischt. Das h. Gemisch wird in durch Erwärmen dünnfl. gemachten Fichtenteer gegossen u. das Ganze gründlich vermischt. — Zum Gebrauch wird das Mittel erwärmt u. h' zum Anstreichen von Baumstämmen u. -zweigen verwendet. Es verhindert das Faulen der Hölzer u. vernichtet Käfer, Bohrwürmer u. andere Schädlinge. (A. P. 1 580 332 vom 2/9. 1924, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Frank W. Barber, Nashville, Tennessee, V. St. A., *Insektenvertilgungsmittel*, bestehend aus Paraffinöl, Petroleum, Mirbanöl, Citronellöl, Flöhkrautöl u. etwas

Naphthalin. — Das Mittel dient zum Bespritzen von Tieren, um sie gegen Fliegenstich zu schützen. Schädliche Nebenwrkkg. auf Haut u. Haare der Tiere übt die an sich reizlose Fl. nicht aus. Paraffinöl u. Petroleum wirken insekticid, während die äth. Öle durch ihren Geruch die Fliegen vertreiben. (A. P. 1 580 992 vom 17/6. 1924, ausg. 13/4. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Rudolph van Heuckelum, Sydney, Neu Süd-Wales, Australien, *Mittel zum Abwehren von Schmeißfliegen*. bestehend aus Na_2CO_3 , As_2O_3 , CuSO_4 , W., tier. Fett (Talg), Petroleum u. Pflanzenkohle. — Man löst Na_2CO_3 , CuSO_4 u. As_2O_3 in wenig W. u. mischt die konz. Lsg. gründlich mit dem Talg u. Petroleum, sowie etwas Pflanzenkohle zur Färbung. Die Salbe wird Schafen u. anderen Tieren eingerieben, um sie gegen die Angriffe der Schmeißfliege widerstandsfähig zu machen u. etwa vorhandene Fliegenlarven abzutöten. Gleichzeitig wirkt das Mittel heilend gegen die Stiche der Fliege. (Aust. P. 17 261 vom 10/4. 1924, ausg. 16/4. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Léon Lombard-Gerin, Lyon, *Herstellung von kolloidalem Kupfer, insbesondere für Desinfektionszwecke*. (D. R. P. 428 245 Kl. 30i vom 22/7. 1923, ausg. 29/4. 1926. F. Prior. 19/10. 1922. — C. 1923. IV. 821.)

KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

L. Rocaut, *Das Agglomerieren von Feinerzen auf dem Werk zu Trinek (Tschechoslowakei)*. Die auf dem Hüttenwerk zu Trinek vorhandene Anlage arbeitet nach dem Drehrohfenprinzip. Als Vorteil werden dieser Anlage nachgerühmt: selbsttätiges u. mechan. Arbeiten, geringe Arbeiterzahl, niedrige Selbstkosten u. günstiges Verh. des Agglomerates im Hochofen. Behandelt werden Erzstaub u. sonstige Feinerze, schwed. Konzentrat u. Pyrit. Die Leistungsfähigkeit der beiden vorhandenen Öfen — der Einbau eines dritten Ofens ist in Aussicht genommen — beträgt 200 t je Tag. Der Koksverbrauch ist gering. (Rev. de Métallurgie 23. 292—94.)

KALPERS.

Jaroslav Milbauer und Jaroslav Tuček, *Über die Reaktion $R_mS_n + 2n(\text{SO}_2) \rightarrow R_m(\text{SO}_4)_n + nS_2$. Ein Beitrag zum Chemismus des Röstens einiger Erze*. Künstlich bereitete Sulfide u. auch einige Erze wurden im SO_2 -Strome geglüht. Mit Ausnahme des HgS , das unverändert destillierte, reagierten sämtliche Sulfide gemäß dem oben angeführten Schema. Doch spielt sich die Rk. bei Al, Cr, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Sn u. Cd erst bei Temp. ab, bei denen die Sulfate bereits erheblich unter B. der Oxyde dissoziieren. Bei Sb, Bi, Cu u. Pb tritt auch das Element selber als Nebenprod. auf. Bei den Alkalien u. alkal. Erden entstehen die Sulfate ohne Neben- oder Folgerkk., bei Na schon unterhalb 300°. Mg ergibt bei 600° eine 100%ig. Ausbeute (Rk.-Dauer ist nicht angegeben). (Chem.-Ztg. 50. 323—25.)

HEIMANN.

André Reynaud, *Ein amerikanisches Großstahlwerk. Beschreibung der Werksanlagen in Indiana Harbor der Inland Steel Co.* Es wird eine ausführliche Beschreibung der umfangreichen Hochofenanlagen, Stahl- u. Walzwerke, der Koksöfen, Kraftzentralen usw. nebst ihrer Leistungsfähigkeit, Fördereinrichtungen u. ihrer Gesamtanordnung gegeben. (Rev. de Métallurgie 23. 277—91. 331—41.)

KALPERS.

L. Popow, *Untersuchung der oxydativen Erhitzung von Chromeisenstein mit Kalk und Soda*. 1 Teil Chromit wurde mit x Teilen Kalk u. y Moll. Soda auf 1 Atom Chrom geglüht, das Prod. zuerst mit W., dann mit verd. Säure ausgelaugt u. der in den wss. bzw. sauren Auszug übergehende Bruchteil des Chroms bestimmt. Außer x u. y wurden die Feinheit des Mahlens, die Temp. u. der Cr-Reichtum des Chromits verändert u. ihre Wrkkg. auf die Ausbeute festgestellt. Vfs. Schlußfolgerungen: 1. Unter sonst gleichen Umständen ist die Aufschließung reicherer Erze vorteilhafter, weil die Oxydation der Cr-armen Erze langsamer verläuft u. die Ausbeute (auf das Cr des Erzes bezogen) geringer ist. 2. Während Soda zur B. von Na_2CrO_4 dient, neutralisiert der Kalk die sauren Beimengungen (SiO_2 , Al_2O_3) des Erzes u. verhindert das Zusammenbacken des Gemisches. 3. Bei Verarbeitung armer Erze sollen sie möglichst fein zermahlen werden

(es wurden Siebe verwendet bis 40 000 Maschen pro 1 Quadratzoll); y soll = 1 sein; x nicht höher als 0,8, wenn der Cr_2O_3 -Gehalt des Rohmaterials zwischen 30 u. 40% liegt; die günstigste Erhitzungstemp.: 1200°, sonst muß das Reaktionsgemisch länger geglüht werden, als das im Falle reicherer Erze. 4. Bei der Aufschließung von reichen Erzen genügt das Durchschütteln durch ein Sieb mit 14400 Maschen pro Quadratzoll; $y = 0,8$; $x = 0,9$, wenn das Erz 40—50% Cr_2O_3 enthält, $x = 1,2$ —1,3, wenn das Rohmaterial noch reicher ist; die Erhitzungstemp.: 1100°. (Journ. f. ehem. Ind. [russ.] 2. 465—74.)

BIKERMAN.

Jean Valentin, *Beitrag zur Untersuchung der ternären Legierungen*. (Vgl. Rev. de Métallurgie 23. 209; C. 1926. I. 3428.) Die Unters. der *Al-Mg-Cd-Legierungen* findet ihren Abschluß in dem Dreiecksdiagramm, das sich auf Grund mehrerer Verff. ergab. Mit Hilfe der therm. Analyse wurde die Schmelze u. ein Teil der festen Lsg., mit Hilfe der therm.-dilatometr. Analyse gewisse Stellen der festen Lsg. bestimmt u. schließlich durch die Metallographie die nach den genannten Verff. erhaltenen Ergebnisse ausgelegt. Durch die Änderung der Härte- u. Anlaßbedingungen konnte nachgewiesen werden, daß in *Al*-reichen Legierungen 1 oder 2 Atome *Mg* durch die gleichen Anteile von *Cd* ersetzt werden können, ohne daß die mechan. Eigenschaften sich merklich ändern, ferner daß man in *Mg*-reichen Legierungen 1—2 Atome *Al* durch gleiche Mengenverhältnisse von *Cd* ersetzen kann. Die Unters. des Gemisches *MgCl₂-KCl-BaCl₂* ergab einen theoret. bemerkenswerten Fall des ternären Systems, aus dem die Bedeutung hervorgeht, die in der Aufstellung des Erstarrungsdiagrammes liegt. (Rev. de Métallurgie 23. 295—314.)

KALPERS.

Paul Gredt, Luxemburg, *Herstellung von Eisen aus oolithischen und pulverförmigen Erzen*. (Teilref. nach E. P. 240165 vgl. C. 1926. I. 1280.) Die Red. der Erze u. das Ausschmelzen des gebildeten Fe erfolgt in verschiedenen Öfen, von denen der Schmelzofen nur 6,5 m hoch zu sein braucht. Die Red. wird bei Tempp. ausgeführt, bei denen keine Sinterung eintritt; sie erfolgt innerhalb eines Etagenofens, den die Mischung von Erz u. Kohle unter der Einw. von Rührflügeln in der Richtung von oben nach unten durchwandert. Die Red. im ersten Ofen geschieht mittels Generator-, Hochofengase bezw. CO, welches bei der Herst. von CaC_2 oder anderen Verff. entfällt oder bei dem der Red. folgenden Ausschmelzen des gebildeten Fe gewonnen wird. Zur Regelung der Temp. des Gases wird zweckmäßig zwischen Reduktions- u. Schmelzofen eine besondere Vorr. eingeschaltet. (F. P. 603 188 vom 16/9. 1925, ausg. 10/4. 1926. Luxemb. Priorr. 16/9. u. 10/11. 1924.)

KÜHLING.

Henry Squarebrigs Mackay, London, *Rösten von Erzen*. (D. R. P. 428 059 Kl. 40a vom 25/4. 1923, ausg. 24/4. 1926. E. Prior. 19/5. 1922. — C. 1924. I. 2739.) KÜ.

Gewerkschaft Lutz III, Berlin, *Erzeugung von kalt erblasenem Roheisen*, dad. gek., daß der Hochofen mit k. Gebläsewind betrieben wird, dessen Sauerstoffgehalt über dem der atmosphär. Luft liegt. — Das Verf. bedingt geringen Koksverbrauch bei hoher Ofenleistung u. Erhöhung des Heizwertes der Abgase. (D. R. P. 428 742 Kl. 18a vom 22/1. 1924, ausg. 10/5. 1926.)

KÜHLING.

Carl Flössel, Düsseldorf, und **Eisen- & Stahlwerke Hoesch A.-G.**, Dortmund, *Erzeugung von Roheisen und Stahl* nach Patent 381006, wobei das im Hochofen erzeugte Roheisen vor dem Einsatz in die Martinöfen durch Windfrischen, gegebenenfalls unter Zusatz von O_2 vorbehandelt wird, dad. gek., daß die beim Vorfrischen entfallenden, CO enthaltenden h. Abgase zur unmittelbaren Erzred. mitverwendet werden. — Gegenüber dem bekannten Verf., in Birnen zu frischen u. die Abgase in besondere Erzreduktionsräume zu leiten, werden große Ersparnisse an Wärme u. Zeit erzielt. (D. R. P. 428 755 Kl. 18b vom 27/5. 1924, ausg. 15/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 381 006; C. 1923. IV. 876.)

KÜHLING.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Stockholm, *Herstellung von rostfreiem chromhaltigen Eisen oder Stahl*. (D. R. P. 428 756 Kl. 18b vom 29/8. 1923, ausg. 10/5. 1926. Schwed. Prior. 28/8. 1922. — C. 1924. II. 2296.) KÜHLING.

Walther Mathesius und Hans Mathesius, Charlottenburg, *Erzeugung von kohlenstofffreiem Titanstahl* auf aluminotherm. Wege nach Patent 408668, dad. gek., daß zur Red. der TiO_2 an Stelle von Al Mg oder ein magnesiumähnliches Metall der Alkali- oder Erdalkalimetallgruppe für sich allein oder in Legierungen mit Fe verwendet wird. — Das Mg besitzt größere Reaktionsenergie als das Al. (D. R. P. 421 477 Kl. 18b vom 25/3. 1921, ausg. 19/12. 1925. Zus. zu D. R. P. 408 668; C. 1926. I. 1025.) KÜHLING.

Dirk Croese und William Alexander Loke, England, *Herstellung von Metallen und Legierungen aus fein verteilten Rohstoffen*, z. B. Eisentitansanden. Die Rohstoffe fallen in Form eines Regens durch einen oder mehrere Lichtbögen in einen mit einem Reduktionsmittel, besonders Kohle, gefütterten, drehbaren Tiegel mit feuerfesten Wänden. Man kann auch die gegebenenfalls mit Kohle o. dgl. gemischten Rohstoffe durch ein mit Kohle gefüttertes Rohr, in dessen Innerem eine Anzahl übereinander angeordneter Lichtbögen brennen, in ein schalenförmiges Gefäß fallen lassen. Am Boden dieses Gefäßes, bezw. des erstgenannten Ofens sammelt sich das Metall bezw. die Legierung, z. B. Titanstahl, darüber schwimmt die Schlacke. (F. P. 603 117 vom 12/9. 1925, ausg. 9/4. 1926.) KÜHLING.

Matthew Atkinson Adam, London, *Regeln der Zusammensetzung der Ausziehlösung von Zinn aus verzinnem Schrott* nach Patent 372599, 1. dad. gek., daß regelbare Mengen von Cl_2 der kreisenden Lsg. zugebracht u. darin absorbiert werden. — 2. dad. gek., daß das Zubringen u. Absorbieren an oder nahe derjenigen Stelle erfolgt, wo die Entzinnungsrk. Platz greift. — Innerhalb gleicher Zeiten liefert das Verf. größere Ausbeuten als das Verf. gemäß dem Hauptpatent. (D. R. P. 428 214 Kl. 40a vom 12/12. 1923, ausg. 4/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 372 599; C. 1923. IV. 20.) KÜHLING.

Metallochemische Werke Rodleben, A.-G., Deutschland, *BlEIFREIES ZINN AUS ZINN UND BLEI ENTHALTENDEN ERZEN*. Die Erze werden mit HCl enthaltender Chlorid-, z. B. Kochsalzlg. ausgezogen, wobei prakt. das gesamte Pb, aber das Sn auch nicht spurenweise in Lsg. geht. (F. P. 603 474 vom 21/9. 1925, ausg. 16/4. 1926.) KÜHLING.

Metallochemische Werke Rodleben A.-G., Deutschland, *Behandeln von Blei, Zink und Zinn enthaltendem Staub*. Der z. B. beim Verblasen von Altkupfer entfallende Staub wird zunächst mit HCl, dann mit Kochsalzlg. u. zuletzt von neuem mit h. HCl ausgezogen. Es wird eine nur geringe Mengen von Zn u. Pb enthaltendes SnO_2 erhalten. (F. P. 603 408 vom 18/9. 1925, ausg. 15/4. 1926.) KÜHLING.

Anaconda Copper Mining Co., übert. von: **Frederick Laist und Frederick F. Frick**, Anaconda, V. St. A., *Elektrolytische Gewinnung von Kupfer aus Erzen*. Die Erze werden in bekannter Weise mit Säure, vorzugsweise H_2SO_4 , ausgezogen, die Lsg. mittels passender Mengen fein gepulverten Kalksteines von dem größten Teil des vorhandenen Fe, einem beträchtlichen Teil des gel. Al u. prakt. dem gesamten P, As u. Sb befreit, vom Nd. geschieden u. elektrolysiert. (A. P. 1580 614 vom 23/10. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Deutschland, *Öfen für die Herstellung von Aluminium und Leichtmetallen durch Schmelzflußelektrolyse*. Der als Kathode dienende, schalenförmige Ofenraum besteht aus Fe u. ist mit Graphit gefüttert. Er wird um seine senkrechte Achse hin u. her oder nur in einer Richtung gedreht. Er wird mit einem Deckel abgeschlossen, der verschließbare Beschickungsöffnungen u. ein Entlüftungsröhr besitzt. Mehrere als Anoden dienende Elektroden befinden sich unterhalb des Deckels. (F. P. 603 726 vom 28/9. 1925, ausg. 22/4. 1926. D. Prior. 7/10. 1924.) KÜHLING.

Erich Schmid, Frankfurt a. M., *Aluminiumartige Werkstücke und Baustoffe*, 1. dad. gek., daß aus feinem Aluminiumpulver oder -spänen unter Anwendung von Druck

Preßlinge hergestellt u. diese dann in reiner Stickstoffatm. oder reinem Stickstoffstrom bis weit über den F. von Al erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß die Herst. der Preßlinge unter Anwendung eines Druckes von mindestens 5000 kg/qcm erfolgt. — 3. dad. gek., daß die bei der Erhitzung der Preßkörper in der Stickstoffatm. verwendete Temp. den F. des Al nicht übersteigt. — Man kann auch zunächst bis dicht unterhalb des F. des Al u. dann bis etwa 1000° weiter erhitzen. (D. R. P. 425 451 Kl. 40b vom 21/3. 1924, ausg. 18/2. 1926.) KÜHLING.

Herbert Jeglinski, Charlottenburg, *Scheidung von in flüssigem Zustande legierten oder gelösten Stoffen durch Anwendung von Zentrifugalkraft* nach Patent 414657, dahin erweitert, daß diejenige Zone des Zentrifugiergefäßes, an die im Verlauf der Erstarrung die Mutterlauge bzw. das Eutektikum infolge ihrer D. wandert, vor Wärmeverlusten möglichst geschützt wird, während die Wärmeentziehung in derjenigen Zone des Zentrifugiergefäßes erfolgt, in der sich die primären Krystalle infolge ihrer D. ansammeln. — Die Scheidung erfolgt leichter als gemäß dem Hauptpatent. (D. R. P. 428 552 Kl. 40a vom 22/6. 1922, ausg. 10/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 414657; C. 1925. II. 1387.) KÜHLING.

Hampus Gustaf Emrik Cornelius, Schweden, *Eisen- und Stahllegierungen*. Erze des Eisens oder anderer Metalle der Eisengruppe werden sehr fein gepulvert u. mit derjenigen Menge Kohle, welche zur Red. u. zum Beladen der Legierung mit dem gewünschten Gehalt an C ausreicht, gemischt u. die Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels zu Briketts gepreßt; ebenso verfährt man mit dem Erz des oder der Metalle, welches mit dem Fe usw. legiert werden soll; man kann auch die Mischung sämtlicher Erze, von Kohle u. gegebenenfalls Bindemittel brikettieren. Die Mischungen werden im elektr. Ofen, zusammen oder in beliebiger Reihenfolge auf die Reduktionstemp. erhitzt, die erhaltene Legierung desoxydiert, z. B. mittels einer brikettierten Mischung von Manganerz u. Kohle, u. wenn erforderlich, durch Zusammenschmelzen mit der erforderlichen Metallmenge auf die gewünschte Zus. gebracht. (F. P. 603 049 vom 10/9. 1925, ausg. 7/4. 1926. Schw. Prior. 24/9. 1924.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Masing**, Berlin), *Blei- legierung, insbesondere für Kabelmäntel*. (D. R. P. 428 656 Kl. 40b vom 21/7. 1922, ausg. 15/5. 1926. — C. 1924. II. 544.) KÜHLING.

Shields & Moore, übert. von: **Thomas P. Shields**, New York, *Goldlegierung*, bestehend aus nicht wesentlich weniger als 70% Au, nicht weniger als je 15% Fe u. Ni, wobei die Menge des Fe mehr als die Hälfte der Menge des Ni betragen soll, gegebenenfalls bis 10% Cu u. einem als Reduktionsmittel wirkenden Element, welches, wie Mn oder Si leicht ein Oxyd von der Formel RO₂ bildet. (A. P. 1 580 443 vom 15/5. 1924, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Shields & Moore, übert. von: **Thomas P. Shields**, New York, *Goldlegierung*. Man schm. zunächst Cr, Cu, Zn u. gegebenenfalls Ag zusammen u. gibt diese Mischung zu geschmolzenem Au. Die Legierungen bestehen z. B. aus 40—60% Au, 20—50% Cu, 10—35% Zn, 0—15% Ag u. 1—10% Cr; sie zeichnen sich durch leichte Bearbeitbarkeit aus. (A. PP. 1 580 444 vom 20/5. 1925, u. 1 580 445 vom 6/7. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Alfred Fischer und **Igor Ratnowsky**, Bergisch Gladbach b. Köln, *Blankglühen von Metallen* durch Einbringung sauerstoffaufnehmender Mittel in den Glühtopf, 1. dad. gek., daß diese Mittel teilweise sich in geschlossenen Gefäßen befinden, die sich selbsttätig bei Erreichung einer bestimmten Temp. öffnen u. diese Mittel frei machen. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß für die Aufbewahrung der Mittel Gefäße verwendet werden, die sich bei der jeweils erforderlichen Temp. durch das Abschmelzen oder Verdampfen der Dichtungsmasse öffnen oder aus dieser letzteren M. hergestellt sind. — Das Verf. kann auch z. B. zur Erzeugung von Stein-

glasuren bei Salzzusätzen in keram. Öfen angewendet werden. (D. R. P. 425 617 Kl. 18c vom 28/3. 1924, ausg. 22/2. 1926.) KÜHLING.

Carl Piel, Solingen, *Unschädlichmachung der explosionsartig wirkenden Zinkdämpfe beim Gießen von Kupferlegierungen*, insbesondere Messing, Neusilber u. Bronze, in ungetrockneten Formen, dad. gek., daß den Legierungen $\frac{1}{2}$ bis 3 u. mehr % Al zulegiert wird. — Beim Gießen der Al enthaltenden Legierungen bilden sich sogenannte „Aluminiumhäute“, welche die B. der Zinkdämpfe verhindern. (D. R. P. 428 398 Kl. 31c vom 22/2. 1924, ausg. 1/5. 1926.) KÜHLING.

Gilbert Michel, Frankreich, *Lötmittel für das autogene Verschweißen von Magnesium und Magnesiumlegierungen*. Den üblichen, als Fluß-, Reduktions- u. Abbeizmittel dienenden Lötmitteln für Al, welche neben anderen Bestandteilen LiCl enthalten, wird MgF_2 u. NH_4Cl , zweckmäßig 8—15% MgF_2 u. 10—35% NH_4Cl zugesetzt. (F. P. 603 801 vom 23/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) KÜHLING.

Gaston de Dudzele, Paris, *Verbleien von Werkstücken, die einem Zieh-, Streck- oder Walzgang unterworfen werden sollen*. (D. R. P. 428 777 Kl. 48b vom 22/9. 1922, ausg. 8/5. 1926. — C. 1926. I. 225.) KÜHLING.

Henry Hardy und Jean Guillaume de Lattre, Frankreich, *Verbleien von Eisen und Stahl*. Das zu verbleiende Metall wird 10 Min. lang in eine Lsg. getaucht, welche durch Vermischen von 1 l einer bei 100° gesätt. wss. Lsg. von $PbCl_2$ mit 20 cem 80%ig. Essigsäure erhalten ist. Soll das verbleite Metall gezogen oder gewalzt werden, so taucht man es noch in eine Lsg. eines Kupfersalzes. (F. P. 603 814 vom 24/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) KÜHLING.

George D. Breck, Cleveland, V. St. A., *Schützen eiserner Gegenstände vor zerstörenden Wirkungen*. Die zu schützenden Gegenstände, z. B. Bleche, werden hoch erhitzt, mit einem feinen Pulver von Cr, Ferrochrom, einer Mischung von Cr u. Fe, von Si, Cr, Fe u. Al o. dgl. bestreut u. unmittelbar darauf gewalzt. Die Temp. ist so zu wählen, daß das aufgestreute Pulver eben nicht schm. Es bildet sich eine Legierung des Pulvers mit dem Fe, welche den eisernen Gegenstand gegen Dampf, Luft, Gase u. chem. Einflüsse schützt. (A. P. 1 580 647 vom 25/2. 1921, ausg. 13/4. 1926.) KÜHL.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Karl Volz, *100 Jahre Anilin*. Vf. schildert in einem Vortrag die Geschichte des Anilins u. seine Verwendung in der Farbstoffsynthese. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 290—92. 304—05.) BRAUNS.

Thomas D. Ainslie, *Bleichen mit Peroxyden*. Vf. behandelt in einem Vortrag besonders beachtenswerte Punkte beim Bleichen mit Na_2O_2 , H_2O_2 u. NaH_2BO_4 , die Stärke des Bleichbades, die Vermeidung der durch Fe hervorgerufenen roten Flecken, die Gefahr des Überbleichens u. die Art des Bleichfasses. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 203—09.) BRAUNS.

W. L. Conrad, *Beseitigung von Verlusten beim Bleichprozeß*. Vorschläge zu einer rationellen Arbeit des Bleichprozesses zur Erzeugung eines gleichmäßigen Endprod. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 283—84.) BRAUNS.

O. W. Clark und E. R. Borho, *Färben mit unlöslichen Azofarben*. Nach einer allgemeinen Charakterisierung der unl. Azofarbstoffe, der echten Farbsalze schildern Vf. die Darst. der Naphthollsg., die Imprägnierung der Tuchstücke mit derselben, das Trocknen, die Entw. der Farben mit der Diazolsg. u. das Auswaschen. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 311—14. 337—38.) BRAUNS.

Carl Koox, *Bronzieren von Schwefel-, basischen und substantiven Färbungen auf Baumwolle und Kunstseide*. (Vgl. Melliands Textilber. 6. 665; C. 1926. I. 503.) Um ein Bronzieren zu verhindern, schlägt Vf. vor, das gefärbte Stück sofort nach dem Färben sd. h. mit Milch- oder Essigsäure unter Zusatz von Monopolbrillant u. 2%

Stärke zu avivieren u. dann ein Bad von 35—40° mit Essigsäure u. Diastase folgen zu lassen, das die Stärke herauslöst. (Melliands Textilber. 7. 543—44.) BRAUNS.

Harry R. Davies, *Das Färben von Acetatseide*. (Vgl. Amer. Dyestuff Reporter 14. 887; C. 1926. I. 2407.) Vf. bespricht die verschiedenen Acetatseiden, insbesondere die Celaneseide u. die Rkk. der letzteren mit den verschiedenen Farbstoffen, wie direkten Baumwoll-, sauren u. bas. Farbstoffen, Alizarin-, Küpen- u. S-Farbstoffen, ferner den Jionaminen, den SRA-Farben u. einigen Spezialacetatseidenfarbstoffen, wie Duranol u. Celetenfarben. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 197—203.) BRAUNS.

Daniel P. Knowland, *Ein kurzer Überblick über die Geschichte der Seidenwarenfärberei*. Nach einem Überblick über die frühere Geschichte u. der ersten modernen Ausführung der Seidenfärberei behandelt Vf. das Tannin-Brechweinsteinverf., die Einführung der direkten Farbstoffe, die Entw. der neuen Farben, spezielle Färbvorschriften u. die künftige Weiterentw. der Seidenfärberei. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 183—85.) BRAUNS.

Chas. E. Mullin, *Acetatseide, Farbstoffe dafür und ihre Anwendung*. (Vgl. Amer. Dyestuff Reporter 14. 849; C. 1926. I. 2407.) Besprechung von Farbstoffen für Acetatseide. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 43—44. 81—85. 139—42. 153—56. 191—93. 223.) BR.

Siegfried Marian, *Betrachtungen über den grundlegenden Einfluß der Valenzkräfte bei Färbvorgängen*. Vf. behandelt zunächst die neueren Anschauungen über die Valenzkräfte u. bespricht unter diesem Gesichtspunkt den Lösungsvorgang der Farbstoffe u. ihre Fixierung auf der Faser. Er kommt zu dem Schluß, daß für die Vollkommenheit u. die Echtheit der Färbung die Größe u. die Wrkg. der elektrostatischen Valenzkräfte aller beteiligten Stoffe entscheidend ist. (Melliands Textilber. 7. 458—61.) BRAUNS.

Werner von Bergen, *Das färberische Verhalten von durch Sonnenlicht beeinflusster Wolle*. In Fortführung seiner früheren Verss. (Melliands Textilber. 4. 23. 77. 123; C. 1923. II. 1031 u. Melliands Textilber. 6. 745; C. 1926. I. 1070) untersucht Vf. 34 Farbstoffe verschiedener Konst. auf ihr färber. Verhalten gegen belichtete Baumwolle. Er findet, daß Farbstoffe gleicher Gruppen sich teils positiv, teils negativ verhalten. Sehr von Einfluß ist die Belichtungszeit u. das Färbeverf. Von den Indicatoren färbt Methylorange sofort intensiv gelb, Lakmus schwach rosa, Hämatin die belichtete Seite gelbbraun, die unbelichtete (da meist schwach alkal.) blauviolett, ein Zeichen für die geringe Tiefenwrkg. der Sonnenstrahlen. (Melliands Textilber. 7. 451—57.) BR.

G. T. Metcalf, *Rohtstofffärbemaschine für den Franklinprozeß*. Vf. schildert die Vorteile der Franklinmaschine, die in der Ausschaltung von freiem Dampf, Vermeidung von Materialverlusten u. der Ersparnis an Arbeitskraft u. Raum bestehen. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 186—88.) BRAUNS.

Paul Wengraf, *Über einige Druckversuche mit Nitrosophenolfarbstoffen*. Vf. berichtet über einige erfolgreiche Verss. über Nitrosophenolfarbstoffbildung aus β -Naphthol u. Metallbeize auf der Faser. Diese Nitrosophenolfarbstoffe können bas. Farbstoffe binden u. lassen sich mit Formaldehydsulfoxalaten ätzen. (Melliands Textilber. 7. 447—48.) BRAUNS.

Kunig, *Reservedruck mit Hilfe von unter dem Namen „Norgin“ bzw. „Algin“ bekannten Algenabkochungen*. Vf. empfiehlt die von den Algenabkochungen gewonnenen Norgin- u. Alginsgg. an Stelle von Wachs u. Harz für den Reservedruck. (Melliands Textilber. 7. 538—39.) BRAUNS.

R. Wegener, *Aktivin in der Druckerei*. Verwendungsmöglichkeiten von Aktivin in der Wolldruckerei. (Melliands Textilber. 7. 446.) BRAUNS.

Carl Steuckart, *Johannisbrotkerne als neues Appreturmittel*. Allgemeines über den Johannisbrotabaum u. die Verwendung des in seinen Kernen vorkommenden Schleimes als Appreturmittel. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 319—20.) BRAUNS.

R. Haller, *Über den Einfluß von Zusätzen zur Indigoküpe auf die Küpe selbst und die auf derselben hergestellten Färbungen*. Zusätze wie Kolloide üben einen ungünstigen Einfluß auf die Küpe u. Echtheit der Färbung aus. Organ. Lösungsm., die die Dispersität der Indigoweißteilchen erhöhen, geben echtere Färbungen als die normale Küpe. Salzzusätze in nicht zu hoher Konz. scheinen keinen Einfluß auszuüben. (Melliands Textilber. 7. 541—42.) BRAUNS.

E. Kayser, *Untersuchungen über den Einfluß der Nachbehandlung auf die Lichtechtheit der Naphthol AS-Kombinationen*. Mkr. Unterss. zeigen, daß bei Naphthol AS-Kombinationen durch Nachbehandlung im sd. Seifenbade der Farbstoff in das Innere der Faser wandert; dadurch wird die Lichtechtheit erhöht, gleichzeitig tritt ein Farbumschlag ein, der offenbar eine physikal.-opt. Erscheinung ist. (Melliands Textilber. 7. 437—40. Offenbach, I. G. Farbenindustrie.) BRAUNS.

Felix Hebler, *Teilchenzahl, Teilchengröße und Lichtabsorption. Ein Beitrag zum Deckkraftproblem*. Zur Bestätigung der von KÜHN (Farben-Ztg. 31. 1131.; C. 1926. I. 2846) aufgefundenen Proportionalität zwischen Teilchenzahl u. Deckkraft hat Vf. eine Reihe von Verss. an Graphit, bei dem die Lichtabsorptionsverhältnisse leicht zu übersehen sind, ausgewertet. Es ergibt sich, daß die Lichtabsorption des Graphits mit zunehmender Dispersität steigt u. zwar zunächst proportional der Teilchenzahl. Jedoch bei etwa $2,4 \mu$ Teilchendurchmesser bleibt sie bereits erheblich hinter diesem Wert zurück, ohne daß bei diesem Wert das Absorptionsmaximum erreicht wird. (Farben-Ztg. 31. 1739—41. Hannover.) BRAUNS.

L. A. Sauvageot, *Die Fabrikation von Bleus fixes genannt „Dôle“*. Nach einem geschichtlichen Überblick beschreibt Vf. die Darst., Zus. u. Eigenschaften verschiedener blauer Farben. (Rev. des produits chim. 29. 221—23.) BRAUNS.

—, *Betrachtungen über Farbenmüllerei*. Nach Besprechung der Rentabilitätsfrage beschäftigt sich Vf. mit den Mahlmaschinen u. Mahlsteinen u. im besonderen mit der Vermahlung von Ocker u. Grünerde. (Farbe u. Lack 1926. 195. 212.) BRAUNS.

Hans Hadert, *Altes und Neues über Chromfarben*. Vf. gibt einen Überblick über die Chromgelbfarben u. Fabrikation von Na- u. K-Dichromat. (Farbe u. Lack 1926. 261—273. Leipzig.) BRAUNS.

M. Ragg, *Untersuchungen über Wassergangfarben*. Bericht über die von FIGG (Journ. of the Oil and Colour Chemist' Association 1925. 314; C. 1926. I. 2745) angestellten Verss. u. krit. Besprechung derselben. (Farben-Ztg. 31. 1795—98.) JUNG.

Frank Price Heckel, *Spezialfarben für die Ölindustrie*. Übersicht über die Theorie des Rostens, der Rostschutzwrkg. u. prakt. Folgerungen daraus. Farbspritzapp. werden empfohlen. Tanks sollten möglichst weißen oder hellen Anstrich erhalten. (Oil Gas Journ. 24. No. 49. 76—95.) HELLER.

Erich Sellner, *Über die Verwendung von Wasserglas zu Anstrichzwecken*. Vf. bespricht die Vorteile u. Nachteile der Anwendung von Wasserglas zu Anstrichzwecken. Es soll nur Kaliwasserglas oder ein bestimmtes Gemisch von K- u. Na-Wasserglas (Farbenwasserglas) angewandt werden. Als Nachteile werden Verdickung, Ausblühen u. Ribbildung genannt u. Schutzmittel empfohlen. Gegen das durch chem. Veränderungen nach dem Auftrocknen hervorgerufene Unansehnlichwerden des Anstrichs wird der Zusatz von Glycerin u. Borsäure empfohlen. Auch Mannit, Gallussäure u. andere organ. Hydroxylyverb. wirken im gleichen Sinne. (Farbe u. Lack 1926. 262—63.) BR.

Walter C. Holmes, *Die spektrophotometrische Wertbestimmung von Farbstoffgemischen*. Beschreibung einer Methode zur spektrophotometr. Best. von Farbstoffgemischen, die auf dem Beerschen Gesetz u. der Tatsache beruht, daß die Absorption eines Farbstoffes nicht durch die Anwesenheit eines anderen beeinflußt wird u. die Absorption eines Gemisches gleich der Summe der Absorptionen seiner Komponenten ist. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 189—91.) BRAUNS.

L. C. Martin, *Über Messung von Farbtönung*. Vf. bespricht in einem Vortrag die Methoden zur Messung von Farbtönen. (Farbe u. Lack 1926. 218—19.) BRAUNS.

Ad. Peltzer, *Appreturanalyse*. Vf. beschreibt den Gang der Vor- u. Hauptanalyse von Appreturmitteln. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 302—03.) BRAUNS.

A. V. Blom, *Die optische Prüfung von Pigmenten*. Vf. zeigt an einer Reihe von Bildern die Verwendung des Polarisationsmikroskops zur Prüfung von Pigmenten. (Farbe u. Lack 1926. 247—48.) BRAUNS.

Stein Fur Dyeing Co., Inc., New York, übert. von: **Hyman Stein**, Arverne, **William E. Austin**, New York, und **Irving Liebowitz**, Brooklyn, New York, *Bleichen und Färben von Pelzen und Leder*. Man setzt der Bleichfl., H_2O_2 , Ferrosalze, $FeSO_4$ u. gegebenenfalls NH_4Cl zu, der Bleichprozeß wird hierdurch beschleunigt, auch wird das Bleichgut gegen die schädigende Wrkg. der Bleichfl. geschützt. (A. P. 1 573 200 vom 3/5. 1924, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

George Frederic Blombery, Sydney, Australien, *Binde- und Appreturmittel*. In Wasserglas (38—40° Be) wird eine wss. Aufschlammung von Kaolin, $CaCO_3$, Formalin u. (oder) Alaun eingerührt. (A. P. 1 582 117 vom 13/2. 1922, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Deutschland, *Fein verteilte Deckfarbstoffe*. Die Farbstoffe werden innig gemischt mit Harzen, höheren Fettsäuren, trocknenden oder nicht trocknenden Ölen o. dgl. tier., pflanzlichen oder mineral. Ursprungs oder Mischungen dieser Stoffe. Das Mischen kann durch Fällen der Zusätze aus ihren alkal. oder sonstigen Lsgg. auf den Farbstoffen oder durch Schmelzen des Zusatzes in Ggw. des Farbstoffes geschehen. Die Erzeugnisse mischen sich auch nach dem Trocknen u. Mahlen mit Suspensionsmitteln in feinsten Verteilung. (F. P. 603 907 vom 1/10. 1925, ausg. 26/4. 1926. D. Priorr. 1/10. 1924, 22/1. u. 8/6. 1925.) KÜHLING.

Flakes A./S., Kopenhagen (Erfinder: **E. V. Schou**), *Herstellung von Emulsionen für Anstrichzwecke u. dgl.* Bei dem Verf. des Hauptpat. werden zur Herst. der Emulsionen Homogenisierungsapp. verwendet, welche nach dem Zerstäubungsprinzip arbeiten, wie Strahlapp. u.dgl. (Schwed. P. 57 446 vom 13/6. 1919. Zus. zu Schwed. P. 56 674; C. 1926. I. 3506.) OELKER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Ira Williams, *Oxydation von Kautschuk, der dem Licht ausgesetzt wird*. Vulkanisate, die dem Licht u. O_2 ausgesetzt werden, zeigen Oberflächenoxydation. Die oxydierte Schicht ist in A. I. Licht von kurzer Wellenlänge bringt den stärksten Effekt hervor. Ultraviolettes Licht u. O_2 bewirkt auf dem Kautschuk die B. von Rissen. Die Entstehung von O_3 durch das ultraviolette Licht ist die Ursache der Rissebildung. Cu-Salze verhindern diese Einw. des O_3 auf den Kautschuk. (Ind. and Engin. Chem. 18. 367 bis 369.) EVERS.

L. B. Sebrell, **C. R. Park** und **S. M. Martin jr.**, *Die physikalischen Eigenschaften von Kautschuk*. Durch mkr. Unters. stellen Vff. fest, daß der Kautschuk seine Struktur bei der Koagulation beibehält. Ebenso sind in wenig gewalztem Kautschuk nach dem Auflösen in Bzn. u. Trocknen die einzelnen Partikel noch nachweisbar. Es wurde nicht beobachtet, daß der Inhalt der einzelnen Kautschukpartikeln bei der Koagulation durch Säuren sowie beim Eintrocknen ausläuft u. eine homogene M. bildet. Die Form der Partikeln ist die von HAUSER u. anderen beobachtete. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1173—76. 1925.) EVERS.

H. L. Fisher und **A. E. Gray**, *Die chemische Ungesättigkeit von Kautschuk unter dem Einfluß von Wärme, Trichloressigsäure, ultraviolettem Licht und Mastizierung*. Kautschuk nimmt, entsprechend seiner ungesätt. Natur, J auf. Vf. untersucht den Einfluß verschiedener Faktoren u. findet, daß erhöhte Temp. (über 245°), Trichlor-

essigsäure u. Mastizieren in Luft eine Abnahme der Ungesättigtheit (Unsaturation) zur Folge haben. Ultraviolettes Licht wirkt nicht ein. Gemessen wird die Abnahme der ungesätt. Bindungen durch die Jodzahl nach WIJS. Vf. erklärt die Abnahme der Jodzahl durch Cyclisierung des KW-stoffes. (Ind. and Engin. Chem. 18. 414—16.) EV.

P. S. Shoaff, *Innenmischmaschinen für Gummischungen*. (Ind. and Engin. Chem. 18. 345—47.) EVERS.

Ellwood B. Spear und **Robert L. Moore**, *Die Verteilung von Gasruß in Gummimischungen*. Gasruß oder Lampenschwarz zeigen neben der eigentlichen Farbe einen braunen, gelben oder blauen Unterton. Das hängt mit ihrer Teilchengröße zusammen, wie auch Au oder Indigo verschiedene Farben in kolloidaler Dispersion besitzen. Um mit Gasruß oder Lampenschwarz versehene Gummimischungen mkr. zu untersuchen, ist es nötig, sehr dünne Schnitte anzufertigen, da sonst alles Licht absorbiert wird. Gasruß zeigt, im Gegensatz zu Lampenschwarz fast gar keine sichtbaren Partikel. Vf. beschreiben ihre Methode mkr. Dünnschnitte aus Vulkanisaten hoher Zähigkeit zu machen, die darin besteht, dünne Schnitte der Vulkanisate in einer Lsg. von S_2Cl_2 in CCl_4 quellen zu lassen u. sie dann auf einer Glasplatte dünn auszustreichen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 936—38. 1925.) EVERS.

Ellwood B. Spear und **Robert L. Moore**, *Stark und schwach verfestigende Gasruße*. Gasruß verschiedener Herst. wirkt nicht immer gleichartig; es gibt schlechten u. guten Gasruß. Vf. untersuchen die Wrkg. verschiedener Gasruße auf ihr Verh. bei der Vulkanisation u. finden, daß das Adsorptionsvermögen der Gasruße für Leinöl sich nicht deckt mit ihrer Wirksamkeit bei der Vulkanisation. (Ind. and Engin. Chem. 18. 418—20.) EVERS.

William B. Wiegand, *Die erweiterte Gleichung für die Verfestigung von Gummi durch Pigmente*. Vf. entwickelt eine mathemat. Gleichung der verfestigenden Eigenschaften der Pigmente in Abhängigkeit von Belastungsgewicht, Dehnung u. Konz. des betreffenden Pigments. Die Gleichung wird an einer Reihe Füllstoffe erwiesen u. die Abhängigkeit der Verfestigung von der Teilchengestalt der einzelnen Füllstoffe diskutiert. (Einzelheiten im Original.) (Ind. and Engin. Chem. 17. 939—41. 1925.) EV.

H. Feuchter, *Die Vulkanisation des Diffusionskautschuks*. Diffusionskautschuk, hergestellt durch vorsichtiges Auflösen von mit Aceton extrahiertem Rohkautschuk, zeigt, wie Rohkautschuk, noch gute elastische Eigenschaften u. hat seinen Nerv behalten. Durch Vulkanisieren mit S u. Vulkazit P als Beschleuniger erhält man Vulkanisate, deren physikal. Verh. sich nicht von solchen Vulkanisaten unterscheidet, die aus Rohkautschuk hergestellt sind. Dagegen setzt einjähriges Altern die guten Eigenschaften der Vulkanisate aus Diffusionskautschuk herab, während die Vergleichsvulkanisate sich sehr bessern. (Gummi-Ztg. 40. 1691—92.) EVERS.

M. Pawlenko und **W. Tetiwkin**, *Einfluß der Natur des Gasmediums auf den mechanischen Effekt und die Geschwindigkeit der Kautschukvulkanisation*. Vf. vergleichen die Zerreißfestigkeit, die Ausdehnung beim Zerreißen u. die eine 4- bzw. 5-fache Ausdehnung bewirkende Belastung von in CO_2 , NH_3 , Stickstoff, Rauchgasen, Luft u. O_2 vulkanisierten Gummibändern. Die mechan. Eigenschaften des in CO_2 vulkanisierten Kautschuks sind besser, als die in NH_3 usw. Da der benutzte Stickstoff 10% O_2 enthielt, so stimmt die Reihe nach der abnehmenden Festigkeit u. Elastizität mit der Reihe nach dem steigenden O_2 -Gehalt des Gasmediums überein. Ein noch besseres Prod. liefert die Vulkanisation zwischen Zinnscheiben, wo außer dem Luftabschluß auch die erhöhte Erwärmungsgeschwindigkeit mitspielen dürfte. — Auch auf den rohen, schwefelfreien Kautschuk wirkt die Erhitzung in verschiedenen Gasen verschieden. So betrug die Viscosität der Xylollsg. von in Sauerstoff 1 Stde. lang erhitzten „Smoked sheets“ 0,55 von der des unerhitzten; bei Erhitzung in Luft war sie 0,67, in Rauchgasen 0,68, in Stickstoff 0,74, in CO_2 0,82; in NH_3 nach 40 Min. Erhitzen 0,92. Die „Depolymerisation“ bei Erwärmung nimmt also mit steigendem

O₂-Gehalt zu; sie bedingt die obige Verschlechterung mechan. Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. — Die höchste Festigkeit u. Elastizität des vulkanisierten Kautschuks wird bei einer mittleren Vulkanisationsdauer erreicht. Diese günstigste Zeit ist in CO₂- oder N₂-Atmosphäre geringer, als in der Luft. — Da die „Depolymerisation“ in der Luft bereits bei 70° anfängt, während die Rk. mit Schwefel höherer Temp. bedarf, so soll eine möglichst rasche Erwärmung bei der Vulkanisation angestrebt werden. — Ein Gemenge aus 38% Rohkautschuk, 2% Schwefel u. 60% ZnO gab bei Erhitzung in O₂ eine klebrige halbstarre M., in NH₃-Gas ein Vulkanisat mit Zerreißfestigkeit gleich 135 kg/qcm, in anderen Gasen dazwischen liegende Resultate. Ein Gemisch aus 9 Teilen Rohkautschuk u. 1 Teil S, das in der Luft nicht vulkanisierbar ist, lieferte in CO₂ ein Prod. mit Zerreißfestigkeit von 32 kg/qcm. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 458—65.)

BIKERMAN.

L. E. Weber, *Wird synthetischer Kautschuk Handelsobjekt werden?* (Ind. and Engin. Chem. 18. 404—06.) EVERS.

J. M. Bierer und **C. C. Davis**, *Die wirtschaftliche Verwendung von regeneriertem Gummi als Ersatz für neuen Kautschuk*. Vf. untersuchen die Verwendbarkeit von Alkaliregenerat als Ersatz für neuen Kautschuk. Sie finden, daß neuer Kautschuk durch die doppelte Menge Regenerat ersetzt werden kann. Erhöhter Zusatz von Gasruß u. verminderter Gebrauch von ZnO beeinflussen die Alterungsfähigkeit der Vulkanisate günstig. Ebenso verhalten sich antioxydierende Verbb. Erhöhter Zusatz von S erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen Abreibung; noch besser wirkt ein Zusatz von Se. (Ind. and Engin. Chem. 18. 348—53.) EVERS.

W. L. Holt und **P. L. Wormeley**, *Über den Einfluß von Regenerat auf die Haltbarkeit von Protektoren bei Automobilreifen*. Der Abrieb von Autoreifen nimmt mit dem Zusatz von Regenerat zu, jedoch bei 25% Regeneratgehalt hat ein Protektor noch 70% des Abriebwiderstandes eines aus Rohkautschuk hergestellten. (Gummi-Ztg. 40. 1579—81.) BRAUNS.

E. O. Dieterich und **Harold Gray**, *Die Wirkung von beschleunigter Alterung auf einige physikalische Eigenschaften von Hartgummimischungen*. Es werden bestimmt: die Schlagfestigkeit, die Biegefestigkeit u. die Erweichungstemp. Bei einem ungefüllten Hartgummi steigt die Erweichungstemp. beim Altern bei niedriger Temp. etwas an, fällt dagegen stark bei höherer Temp. Bei niedriger Temp. steigt die Biegefestigkeit, während die Schlagfestigkeit sinkt. Höhere Alterungstemp. bewirkt raschen Zerfall. Stärker gefüllte Mischungen zeigen ein starkes Fallen der Schlagfestigkeit, neigen aber nicht so rasch zum Zerfall. Beschleuniger zeigen keine besonderen Einflüsse. Öfter unterbrochenes Erhitzen bewirkt größere Änderungen. Der Gehalt an freiem S bleibt bei den Verss. konstant. (Ind. and Engin. Chem. 18. 428—30.) EVERS.

Frederick P. Jecusco, *Der Einfluß von Licht bei der beschleunigten Alterung*. Der Einfluß von ultraviolettem Licht bei der Alterung des Kautschuks durch Wärme ist erkennbar durch stärkeres Abfallen der Dehnungskurve u. stärkeres Steigen des Acetonextraktes. Vf. untersucht auch den Einfluß von gefiltertem Licht u. findet, daß Rohkautschuk beständiger gegen kürzere Wellen ist als Vulkanisate oder im Ofen gealterte Vulkanisate. (Einzelheiten im Original.) (Ind. and Engin. Chem. 18. 420 bis 424.) EVERS.

Frank Atkins, Claremont, West-Australien, *Gewinnung von Gummi aus Xanthorrhoea*. Der Gummi wird von der Baumrinde durch Absieben getrennt u. in W. gel. (Aust. P. 20 290 vom 29/10. 1924, ausg. 4/11. 1925.) OELKER.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Leon W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Elektrisches Niederschlagen organischer Stoffe*. (Vgl. auch Ind. and Engin. Chem. 17. 711; C. 1925. II. 1811.) Bei dem elektr. Niederschlagen organ. Stoffe, z. B. Kautschuk, aus Emulsionen in leitenden Fll., mit

unangreifbaren Elektroden wird die anod. Entw. von O₂, welche die Dichtigkeit der erhaltenen Ndd. beeinträchtigt, dadurch vermieden, daß dem Elektrolyten leicht oxydierbare Stoffe, vornehmlich Sulfite, Hydrosulfite oder Thiosulfate, aber auch Hydrochinon, Resorcin, Leukoverbb. von Farbstoffen o. dgl., gegebenenfalls auch Stoffe, welche die Oxydation dieser Verb. katalyt. begünstigen, wie Cer- u. Mangansalze zugesetzt werden. Beim Zusatz der genannten Schwefelverb. mischt sich dem Nd. kolloider Schwefel bei, der gegebenenfalls als Vulkanisationsmittel dient. (A. P. 1 580 795 vom 8/6. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Bernhard Pleus, Charlottenburg, *Verfahren zur dauerhaften Kennlichmachung von Gegenständen aus vulkanisiertem Gummi*, dad. gek., daß mittels eines Quellungsmitteils ein darin l. Farbstoff in den Gummi eingeführt wird; man kann die zu bezeichnende Stelle mit einem Quellungsmitteilmittel behandeln u. sodann den Farbstoff mit einem Stempel, einer Schablone usw. auftragen; zur Einführung des Farbstoffes in den Gummi kann man an Stelle einer Lsg. des Farbstoffes in einem Quellungsmitteilmittel auch eine Lsg. des Farbstoffes in einem Gemisch aus einem Quellungsmitteilmittel u. einem Lösungsm. für den Farbstoff verwenden. (D. R. P. 418 441 Kl. 39a vom 4/12. 1923, ausg. 16/3. 1926.) FRANZ.

Paul Bourgois, Belgien, *Destillieren von Kautschukabfällen oder Altkautschuk*. Vulkanisierter Kautschuk, der etwa 30—50% mineral. Füllstoffe enthält, wird mit einem unzersetzbar schmelzbaren, bis 350—360° nicht destillierenden Stoff, wie Pech, Paraffin vermischt, nach dem Destillieren hinterbleibt ein fl. Rückstand, der aus der Retorte abgelassen werden kann, ohne diesen Zusatz setzen sich die mineral. Füllstoffe an den Retortenwänden fest. (F. P. 603 772 vom 19/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) FRZ.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

C. von der Heide und **R. Fölln**, *Zur Mikrobinfrage*. Über die Zulässigkeit des *Mikrobins* (Na-Salz der *p*-Chlorbenzoesäure), das sich angeblich nach Zusatz infolge Unlöslichkeit der *Mikrobinsäure* bei Ggw. von Säuren quantitativ wieder abscheiden soll, lauten die gesetzlichen Bestst. nicht eindeutig. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 198—203. Geisenheim, Weinchem. Versuchsstation.) GROSZFELD.

Paul Francis Sharp und **Olive M. Schreiner**, *Weizen- und Mehluntersuchungen*. VI. *Wirkung der Hefegärung auf die Proteine des Mehles*. (V. vgl. Cereal Chemistry 3. 40; C. 1926. I. 3286). Die angestellten Vers. werden eingehend nach Ausführung u. Ergebnissen besprochen. Sie ergeben, daß Bäckerhefe während der n. Dauer der Teiggärung keine bemerkenswerten Veränderungen der Proteine des Mehles bewirkt, soweit die Verff. der Unters. erkennen ließen; diese erstreckten sich auf die Best. der Feuchtigkeit, des Rohproteins u. des Amino-N u. der Löslichkeit des Teiges in K₂SO₄-Lsg. u. des Rückstandes davon in A. (70%ig.). Ferner ergab sich, daß die Plastizitätskonstanten, nämlich die Konsistenz u. die Viscosität wss. Glutaminaufschwemmungen nach Entfernung der Elektrolyte u. Zusatz von Milchsäure (SHARP u. GORTNER, Cereal Chemistry 1. 29; C. 1925. II. 867), bis zu einem Höchstwerte zunehmend in dem Maße wie die Gärung vorschreitet. (Cereal Chemistry 3. 90—101. Bozeman [Montana].) RÜHLE.

Otto Czadek, *Neuerungen auf dem Gebiete der Bäckerei*. Besprochen werden: Die Gewinnung von Alkohol in der Brotbäckerei, Mehlveredlungs- u. Bleichverff. (Österr. Chem.-Ztg. 29. 83—84.) GROSZFELD.

David Wesson, *Die Proteine von Baumwollsaat*. Baumwollsaat stellt die billigste Eiweißquelle dar. Sie läßt sich von Öl, Gossypol, Farb- u. Bitterstoffen befreien u. zu einem nahrhaften Genußmittel zubereiten. Vf. empfiehlt, dahin zielende Vers. fortzusetzen. (Journ. Oil Fat Ind. 3. 165—68.) HELLER.

Maurice Deschiens, *Meeresalgen und die chemische Industrie*. Abhandlung über die vielseitige Ausnutzung von Algen u. anderen Meerespflanzen zur Gewinnung

von *K-Salzen*, *Jod*, *Algin* (= *Laminarsäure*), *Nahrungsmitteln* usw. (Rev. des produits chim. 29. 289—93. *Chimie et Industrie* 15. 675—98.) JUNG.

Alfred Mehlitz, *Über die Pektinstoffe*. II. *Einwirkung der Verseifungsdauer bei der Pektinbestimmung nach der modifizierten Calciumpektatmethode*. (I. vgl. *Chemie d. Zelle u. Gewebe* 11. 134.) Kurzes Referat nach *Konservenindustrie* (vgl. C. 1926. I. 1620). Nachzutragen ist, daß nach den ersten 30 Min. die Verseifung bis zu ihrer Vollendung (7 Stdn.) von Stde. langsamer verläuft. (*Chemie d. Zelle u. Gewebe* 12. 348—52. Hamburg.) SPIEGEL.

Alfred Mehlitz, *Über die Pektinstoffe*. III. *Die Veränderung der Pektine während des Kochprozesses*. (II. vgl. vorst. Ref.) (*Chemie d. Zelle u. Gewebe* 12. 353—61. Hamburg. — C. 1926. I. 2154.) SPIEGEL.

A. W. Knapp, *Versuche über Kakaofermentation*. Bzgl. des Reifezustandes auf die Fermentation haben überreife Bohnen leicht Mangel an Pülpe, wenn nicht, tritt ausreichende Gärung ein; ein prakt. Nachteil der Überreife ist die Brüchigkeit der Schale u. bei bereits eingesetzter Gärung die Gefahr, daß der Geschmack verdirbt. Unreife Bohnen liefern ein minderwertiges Prod. Zusatz von 4% einer 2½%ig. Essigsäurelsg. scheint die Färbung etwas zu verändern u. die Gärung zu beschleunigen; läßt man aber n. Zeit gären, ist am Endprod. keine Abweichung zu beobachten. Zusatz von Diastase bewirkte eine etwas raschere Gärung; durch Zusatz von H₂O₂ wurden die Bohnen etwas weniger herbe; doch wurde nach dem Rösten kein Vorteil gefunden. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 45. T. 140—42.) GROSZFELD.

A. Churchman, *Die Fermentation von Kakaoschalen*. Diskussion der Ausführungen des Vfs. (vgl. *Journ. Soc. Chem. Ind.* 44. T. 540; C. 1926. I. 1619). (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 45. T. 149—50.) GROSZFELD.

Antonin Rolet, *Die Sterilisation von Milch und Butter durch Elektrizität*. Besprochen, werden Reinigung u. Sterilisation der Milch durch direkten elektr. Strom, Sterilisation von W. u. Milch durch O₃, Anwendung der ultravioletten Strahlen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 37. 273—78.) GROSZFELD.

Ch. Porcher, *Die Verteilung der Apparate und Räumlichkeiten bei der Dauerpasteurisation*. Beschreibung, Zeichnungen u. zahlreiche Lichtbilder einer Mustereinrichtung. (*Le Lait* 6. 412—23.) GROSZFELD.

Ch. Barthel, *Dauer-Pasteurisation*. Die kontinuierlichen App. gewährleisten wegen der ungleichmäßigen Bewegung der Milch darin keine sichere Erhitzung auf 63°; so gewonnene Milch verdient daher nicht die Bezeichnung „pasteurisiert“. (*Le Lait* 6. 350—51. Experimentalaltet [Schweden], Landwirtschaft. Versuchsstat.) GROSZFELD.

Marc Fouassier und **G. Maurice**, *Die Beziehung zwischen Milchsäureacidität der Milch und ihrem Verlust an Trockenextrakt*. Abnahme des Trockenextraktes geht mit Zunahme der Milchsäureacidität parallel. (*Bull. Soc. Chim. Biol.* 8. 175—77.) MEI.

Marcelo Dellepiane, *Einige Betrachtungen über Milch und Trockenmilch*. *Das Fett in der Milch und seine Bestimmung in der Trockenmilch*. Vergleich von analytischen Daten. Vf. bespricht die Struktur der Milch u. richtet im besonderen seine Aufmerksamkeit auf die in ihr enthaltenen Fette. Weiter behandelt er die verschiedenen Methoden zur Herst. von Trockenmilch u. gibt eine Reihe von Analysen über den Fettgehalt von Trockenmilchpräparaten. (*Anales Asoc. Quim. Argentina* 13. 533—42. 1925.) HANTKE.

Otto Rahn, *Die Verteilung des Fettes in der Milch*. Best. der Teilchengröße des Milchlvettes mit einem mkr. Meßverf. nach VAN DAM u. SIRKS. (*Milchwirtschaftl. Forsch.* 2. 383—404. 1925; *Ber. ges. Physiol.* 34. 303—04. Kiel. Ref. PESCHEK.) OPP.

Michael Schmidt, *Beiträge zur Biologie der Milchsäuregärung*. Unters. über Säuregrad, Menge der Milchsäurebakterien u. Geschwindigkeit der Säuregerinnung in verschiedenen Schichten von Milch, die in hohen Gefäßen steht. In den oberen Schichten sind stets mehr Keime, entsprechend ein höherer Säuregrad u. raschere Ge-

rinnung. Die Erscheinung ist rein mechan. zu erklären u. hat nichts mit Besonderheiten des Bakterienwachstums zu tun. Folgerungen aus den Verss. für die Praxis. (Milchwirtschaftl. Forsch. 2. 432—49. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 419—20. Magyaróvár. Ref. PESCHEK.)

OPPENHEIMER.

Aage W. Owe, *Die quantitative Bestimmung von Zinn und Blei in Konserven und Konservenbüchsen*. Prakt. Arbeitsvorschriften zur Best. von Sn, u. Pb. Es empfiehlt sich, die organ. Substanz mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ zu zerstören, die Stickoxyde schließlich durch NH_4 -Oxalat zu beseitigen, das abgeschiedene PbSO_4 nach Lösen in Na-Acetat als PbCrO_4 abzuscheiden u. jodometr. zu titrieren. Das Filtrat von PbCrO_4 wird unter Durchleiten von CO_2 bei Ggw. von HCl mit Al behandelt, das abgeschiedene Sn wieder gel., mit Jodlsg. im Überschuß oxydiert u. mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert. Einstellung der Jodlsg. gegen metall. Sn. — Die Abzinnung von Konservenblech erfolgt am besten mit Na_2O_2 oder elektrolyt. — Weitere Einzelheiten u. Genauigkeitsangaben in der Quelle. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 214—17. Trondhjem, Techn. Hochschule.)

GROSZFELD.

C. Griebel und F. Sonntag, *Zur mikroskopischen Bestimmung des Schalen- gehaltes in Kakaowaren*. Zur Vorbereitung von Kakao für die Auszählung der Sklereiden bewährte sich eine k. Bleichung mit Na-Hypochlorit, Anfärbung der Steinzellen mit Carbofuchsin, Fixierung des Aufstriches mit verd. Kollodium. Zur Erzielung gleichmäßig gemischter leicht abwägbarer Präparate wurde das Material nach Bleichung u. Färbung durch Eindampfen mit KBr zur Trockne in Pulverform gebracht; für die Praxis sind aber auch eingewogene Suspensionsausstriche brauchbar. Die *Sklereidenzahl* verschiedener *Kakaoschalen*proben für je 1 mg schwankte sehr stark (2586—10316), so daß aus der Sklereidenzahl nicht unmittelbar auf den wirklich vorhandenen Schalen- gehalt geschlossen werden kann; doch kann eine Sklereidenzahl von 350—400 bei Kakao als Zulässigkeitsgrenze gelten. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 185—98. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt.)

GROSZFELD.

J. Ruffy, *Nachweis von Cocosfett in Kakaobutter und in Schokolade*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 131—34. — C. 1926. I. 3366.)

RÜHLE.

J. Ruffy, *Anwendung des Gerberschen Verfahrens zur Fettbestimmung auf Kakao und Schokolade*. (Vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 17. 15; C. 1926. I. 3366.) Sie scheidete bisher bei Schokolade infolge Ggw. von Zucker, der verkohlte, u. infolge der Ggw. von Stoffen, die unl. in H_2SO_4 sind. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht auf der Löslichkeit von Ä. in konz. H_2SO_4 . Man gibt 3,5 g Substanz in ein starkwandiges Schüttelglas, fügt genau 20 cem Ä. zu, verschließt, schüttelt bis zur völligen Lsg. des Fettes u. zentrifugiert. Dann pipettiert man 10 cem der klaren Lsg. in ein Butyrometer ab, das 13 cem konz. H_2SO_4 (1,5) enthält, schüttelt, bis sich der Ä. völlig gel. hat, zentrifugiert 5 Minuten u. läßt bei gewöhnlicher Temp. das Fett ab; durch Division mit 2 erhält man die % Fett. Das Verf. ist ebenso genau wie die bisher gebräuchlichen Verf. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 17. 75—77.)

RÜHLE.

Wilhelm Müller, *Kreatininbestimmung in Bouillonpräparaten*. Vf. empfiehlt auf Grund seiner Unters. zur Best. des *Gesamtkreatinins* in Fleischbrühwürfeln das Verf. von SUDENDORF u. LAHRMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 1; C. 1915. I. 508). Das etwas einfachere, im schweizer. Lebensmittelbuch angegebene Folin-Geretsche Verf. scheint unsichere, oft zu hohe Werte zu geben, weil es die Stoffe, die Kreatinin vortäuschen können, nicht entfernt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 17. 45—51.)

RÜHLE.

J. Großfeld, *Weitere Versuche zur Milchfettbestimmung in Fettgemischen*. Die Berechnung des wahrscheinlichen Milchfettgehaltes (M.) aus BZ. = Buttersäurezahl (vgl. KUHLMANN u. GROSZFELD, Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 31; C. 1926. I. 3288) u. $\nu = \text{VZ}$. — 200, kann nach der Formel: $M. = 5,115 \text{ BZ.} - 0,085 \nu$ erfolgen. 10 *Margarineproben* des Handels zeigten BZ. = 0—0,59, VZ. = 194—223, M. = 0

bis 1,1 $\frac{0}{0}$, *Margarinesorten Rahma* u. *Schwan im Blauband* waren frei von Cocosfett u. Butterfett. Bei kleineren Mengen Cocos- u. Butterfett statt 5 g erhält man nach Umrechnung auf 5 g erhöhte Werte, doch bei Butterfettmengen über 1 g nicht mehr als 10 $\frac{0}{0}$ über den berechneten Wert. Eine Erhöhung der Fettmenge erniedrigt das Ergebnis für 10 g Butterfett um etwa 10 $\frac{0}{0}$, für 20 g um etwa 45 $\frac{0}{0}$. Die Zers. der Seifen bei $>20^{\circ}$ bedingt eine Erniedrigung bei $<20^{\circ}$ eine Erhöhung der BZ., für 17—31 $^{\circ}$ für je 1 $^{\circ}$ um etwa 1 $\frac{0}{0}$ des Wertes. Bei Cocosfett ist der Einfluß der Temp. auf die BZ. relativ erheblich größer, an sich aber noch klein. $V = (\text{Titrationwert bei Butterfett}) : (\text{Titrationwert bei Cocosfett})$ wurde bei Zers. der Seifen von 10 g Fett bei 17 $^{\circ}$ zu 83 gefunden, eine Zahl, die bei anderen einfachen Verss. bisher nicht erreicht worden ist. Hergeleitet wird, daß auf die Löslichkeit der Fettsäuren in der wss. Na₂SO₄-Lsg. neben der eigentlichen Löslichkeit der Fettsäuren darin in höherem Maße das Verteilungsverhältnis der in W. l. Fettsäuren zwischen der wss. Salzlsg. u. den unl. Fettsäuren von Einfluß ist. Der Einfluß letzterer ist um so größer, je mehr fl. (geschmolzene) Fettsäuren vorhanden sind, also w. größer als k. Nach Beseitigung der fl. Fettsäuren in Form der unl. Mg-Salze werden erheblich erhöhte Titrationswerte, dagegen bei ölarartigen Fetten erniedrigte, sogar negative Werte für die BZ. gefunden. Die Störung entspricht ungefähr der Höhe der Jodzahl, bei Lebertran —0,77, bei Leinöl —0,53, bei Erdnußöl —0,49, bei Olivenöl —0,39, bei Mandelöl —0,35 gefunden; die Störung kann durch Vorbehandlung der Seife mit MgSO₄ u. Wiederaufgabe in differenter Fettsäuren ausgeschaltet werden, wie näher gezeigt wird. *Rüböl* enthielt Spuren von W. l., flüchtiger Fettsäuren. Die Abtrennung der Buttersäure bei der Best. der BZ. wird durch 2 Umstände gegenüber den bisherigen Verff. verschärft: Die Aussalzung aus der wss. Lsg. u. durch die lösende Wrkg. der in W. unl. Fettsäuren; beide Einflüsse wirken nicht nur additiv, sondern in höherem Grade auf die Abtrennung der Buttersäure von ihren höheren Homologen, wobei der zweite Einfluß überwiegt. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 203—13. Recklinghausen, Nahrungsmitteluntersuchungsamt.) GROSZFIELD.

J. Großfeld, *Vereinfachte Milchfettbestimmung in Fettgemischen*. Zusammenhängende Darst., besonders eigener Verss. (vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 49—51. 65—66. 84—85. 97—99. 114—15. 130—32.) GROSZFIELD.

L. Chelle, *Zur Frage der Alkalität der Asche von natürlicher und mit Dichromat versetzter Milch*. Vf. stellt fest, daß die Alkalität der Milchase durch das von der Milchprüfungskommission zur Konservierung der Milch zugesetzte K₂Cr₂O₇, je nach Dauer des Glühens sowohl nach der negativen, als auch positiven Seite hin beeinflußt wird, so daß sie nicht als Maß für betrügerischen Zusatz von NaHCO₃ dienen kann. (Bull. Soc. pharm. Bordeaux 64. 70—75.) ROJAHN.

Hanke, *Ist die Reduktaseprobe ein Mittel zur Qualitätsbestimmung der Milch?* Die Red.-Wrkg. ist abhängig von der Ggw. der Bakterien, in erster Linie von den Milchsäurebakterien. Hefen, Darm- u. Kotbakterien haben geringere Red.-Kraft. Zwischen Säuregrad u. Red.-Fähigkeit besteht bis zu einem gewissen Grad Proportionalität, die von der Menge der Milchsäurebakterien abhängig ist, aber nicht mathematisch genau verläuft, da die Fähigkeit Milchsäure zu bilden, bei einzelnen Arten verschieden stark ist. Bedenken, daß die Reduktaseprobe für die Zwecke der Marktpolizei nicht genügt, da Zusatz von Soda die Bakterientw. hemmt u. ebenso durch Antiseptica ein falsches Bild über den Frischzustand der Milch erhalten wird. (Milchwirtschaftl. Forsch. 2. 343—72. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 304. Kiel, Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtsch. Ref. PESCHEK.) OPPENHEIMER.

W. Ekhard, *Der Entbitterungsnachweis in Kartoffel-Lupinenflocken*. In sinngemäßer Abänderung des Beckmannschen Verf. zur Feststellung der Entbitterung von Lupinen verfährt Vf. wie folgt: 5 g der Substanz wurden fein gemahlen u. mit 25 ccm eines Malzauszuges (50 g geschrotenes Malz mit 500 ccm W. 2 Stdn. geschüttelt

u. filtriert) versetzt. Man erwärmt das Gemisch im Wasserbade bei bis zu 75° allmählich steigender Temp. zur Verflüssigung der Stärke u. nimmt es nach 10 Minuten heraus. Man kühlt, gibt nochmals 25 ccm Malzauszug zu u. erwärmt im Wasserbade auf 65° bis mit Jodlsg. keine Blau- oder Violettfärbung mehr eintritt (20 Minuten). Dann filtriert man w. u. prüft das dünnfl. hellgelbe Filtrat wie vorgeschrieben mit der nach BECKMANN hergestellten Jodlsg. (100 ccm enthalten 1,2 g Jod u. 3,0 g KJ.) Bei nicht oder nicht völlig entbitterten Lupinen tritt im Filtrate mit dieser Jodlsg. eine braune Fällung auf; bei entbitterten Lupinen bleibt das Filtrat klar. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 49. 136.) RÜHLE.

Hans Schlosstein, Chicago, Ill., *Konservieren von Früchten*. Citronen, Orangen etc. werden in eine Emulsion getaucht, welche durch Vermischen eines antisept. wirkenden Mittels, z. B. Borsäure, mit einer kolloidalen Erde (Bentonit, Wilkinit, Jabonit etc.) u. W. erhalten wird. (A. P. 1 582 086 vom 1/3. 1926, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Olney Preserving Co., **William Olney** und **Fred Struble**, Berkeley, Calif., übert. von: **Miltiades Rezos**, San Francisco, Calif., *Konservieren von Beerenfrüchten*. Man behandelt die Früchte mit einer Schleimlsg., z. B. einer Lsg. von Gummi arabicum u. dgl., verpackt sie darauf mit Zucker in geeignete Behälter u. läßt sie darin gefrieren. (A. P. 1 582 858 vom 10/12. 1925, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Eugene Joseph Peltier, Toronto, Canada, *Konservieren von Lebensmitteln*. Man suspendiert das Fleisch in eine bestimmte Menge von frischem filtrierten W. von gewöhnlicher Temp. unmittelbar nach dem Schlachten, dann bringt man das W. zum Gefrieren zu einem Eisblocke. (Can. P. 256 301 vom 10/7. 1925, ausg. 15/12. 1925.) KA.

Vitapack Corporation, V. St. A., *Konservieren von Lebensmitteln insbesondere Nüssen usw.* Die Nüsse werden in Behälter eingebracht, in denen sie abwechselnd einer Ansaugewrkg. u. der Wrkg. eines inerten Gases unterworfen werden, worauf man die Behälter in einer inerten Gasatm. hermet. verschließt. (F. P. 602 277 vom 19/8. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

A. Chalas und **E. Chalas**, Neuilly-sur-Seine, *Nährmittel*. Das Präparat wird in Form von Pulver oder Tabletten hergestellt u. ist in Kaffee, Thee o. dgl. l.; es besteht aus Lactose u. Colaextrakt. Nach Zerstörung der Oxydasen durch Hitze wird der wss. alkoh. Colaextrakt mit h. W. behandelt u. gepulverte Lactose zugesetzt. (E. P. 233 695 vom 30/4. 1925, ausg. 1/7. 1925. Prior. 7/5. 1924.) OELKER.

Diamalt-A.-G., München, *Herstellung eines wohlgeschmeckenden vitaminreichen Produktes aus Hefe*. Mittels Rohrzucker verflüssigte Hefe wird auf eine Temp. von etwa 40—60° erwärmt, längere Zeit auf dieser Temp. belassen, hierauf auf 85—110° erhitzt u. längere Zeit auf dieser Temp. gehalten. (Oe. P. 103 235 vom 13/6. 1923, ausg. 26/4. 1926. D. Prior. 26/6. 1922.) OELKER.

William P. M. Greleck, St. Paul, Minnesota, V. St. A., *Herstellung von Vollkornbrot*. Man weicht zunächst die gröberen Bestandteile des Kornes, wie Kleie, Keime u. dgl. in W. ein u. zwar in Ggw. von Milchsäure, vermahlt die M. dann zu einer cremartigen Paste, vermischt diese mit den feineren Mehlbestandteilen u. verbackt den so erhaltenen Teig. (A. P. 1 581 112 vom 27/1. 1922, ausg. 20/4. 1926.) OELKER.

Z. van den Bergh, Amsterdam, **B. G. H. van der Jagt**, Haag, und **F. A. J. van Kuyk**, Bussum, Holland, *Kokosnußnebenprodukte*. Man verwendet zu ihrer Gewinnung eine Anlage, die die Nüsse zuerst entbastet, dann zu einer Spaltmaschine leitet, woselbst die Milch gewonnen wird, worauf die Nüsse in Trockenkammern geführt, alsdann die Schalen entfernt u. zu Gas verarbeitet werden. Das Fleisch oder die Kopa wird getrocknet u. aufbewahrt. (E. P. 246 837 vom 25/1. 1926, Auszug veröff. 31/3. 1926. Prior. 2/2. 1925.) KAUSCH.

Aage Gusmer, Wewark, V. St. A., *Herstellung von Gelee*. Man setzt zu einem Extrakt von Früchten oder Pflanzen, die Pektin enthalten, eine schwachsaure Sus-

pension eines Pilzes, der diastat. u. fermentierende Eigenschaften besitzt. (A. P. 1 580 665 vom 10/1. 1921, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

Kaffee-Handels-A.-G., Feldmeilen (Schweiz), *Herstellung koffeinfreier Kaffeebohnen*. (Oe. P. 103 236 vom 19/10. 1923, ausg. 26/4. 1926. Holl. Prior. 24/10. 1922. — C. 1925. I. 314. [A. P. 1 502 222].) OELKER.

Alfred Sternberg, Deutschland, *Behandlung von Blut*. Das durch Erhitzen oder auf chem. Wege koagulierte Blut wird durch schnell rotierende Metallbürsten zerstäubt u. dann durch einen h. Luftstrom getrocknet. (F. P. 603 964 vom 15/10. 1924, ausg. 27/4. 1926. D. Prior. 29/10. 1923.) OELKER.

Emile Gustave Emmanuel Lagrange, Frankreich, *Behandeln von Eigelb mittels NaCl und H₃BO₃*. Die Prodd. werden mit einem Überschuß an W. gewaschen, mehrere Minuten auf etwa 100° erhitzt, filtriert u. zentrifugiert. (F. P. 601 254 vom 23/7. 1925, ausg. 26/2. 1926.) KAUSCH.

Henry A. Kohman, Pittsburgh, und **Lauren H. Ashe**, Cleveland, Ohio, *Butterersatz*. Man versetzt Milch mit einer Kultur eines salzsteigernden Brotferments, läßt sie stehen u. mischt ein stärkehaltiges Material zu, worauf man das Ferment sich in der Milch weiter entwickeln läßt. (A. P. 1 583 294 vom 25/2. 1921, ausg. 4/5. 1926.) KA.

W. P. M. Greleck, Amerika, *Herstellung eines Futtermittels*. Man unterwirft Getreidearten dem Mälzungsprozeß, extrahiert die Maltose u. setzt dem Rückstand ein Konservierungsmittel, z. B. Milchsäure, zu. (F. P. 604 077 vom 25/9. 1925, ausg. 28/4. 1926. A. Prior. 5/11. 1924.) OELKER.

Victor Richter, *Herstellung von haltbarem Sojamehl*, dad. gek., daß geschrotete Soja in W., dem Essigsäure zugesetzt wurde, gequollen, dann gewaschen, von den Schalen getrennt, zu einem gleichförmigen Brei verrieben wird, den man in dünne Schichten ausbreitet u. trocknet, z. B. indem man ihn zwischen erwärmten Walzen in Flocken überführt, die man schließlich vermahlt. (Oe. P. 103 219 vom 5/5. 1925, ausg. 26/4. 1926.) OELKER.

Émile Giron, Frankreich (Seine), *Melasseartiges Futtermittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man Zuckerrüben zu einem fl. Brei verarbeitet u. diesen durch Erhitzen konz., bis er nicht mehr als 25% W. enthält. (F. P. 603 482 vom 22/9. 1925, ausg. 16/4. 1926.) OELKER.

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

Carl G. Schwalbe, *Das Altern der Pflanzenfasern*. Beim Alter der Pflanzenfaser muß man Lebens- u. Lageralter unterscheiden. Beide üben einen großen Einfluß auf die weitere Verarbeitung der Fasern aus u. sind deshalb in der Praxis von großer Bedeutung. (Papierfabr. 24. Sonder-Nr. 38—41.) BRAUNS.

Kametaro Ohara, *Über die nutzbaren Pflanzenfasern Japans und ihre Verwertung*. Überblick über die Pflanzenfasern Japans u. ihre Verwendung. (Faserforschung 5. 157—62.) BRAUNS.

Karl Wagner, *Über das Dämpfen auf Grund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Faserstoffe*. Vf. behandelt die Faktoren des Dämpfens, seinen Zweck u. seine Wrkg. auf die Faser. Er stellt fest, daß die vergleichsweise Anfärbung bei gleicher Vorbehandlung ein direktes Maß für die Dämpfwrkg. darstellt. (Melliands Textilber. 7. 535—36.) BRAUNS.

Yngve Dalström, *Über die katalytische Wirkung von Cu- und Fe-Verbindungen beim Bleichen von Pflanzenfasern mit Natriumperborat und Perboratwaschmitteln*. Vf. übt scharfe Kritik an den Arbeiten von HEERMANN (Chem.-Ztg. 42. 85. 337; C. 1918. I. 1097. II. 779), in denen die faserzerstörende Wrkg. von Cu-, Fe- u. Mn-Verbb. beim Waschen mit Perboratwaschmitteln konstatiert wurde. Er kommt im Gegenteil durch

zahlreiche Verss. zu der Ansicht, daß Cu- u. Fe-Verbb. keinen schädlichen Einfluß auf die Fasern haben. In konz. Perboratlsgg. jedoch zerstören Cu- u. (Cu + Fe)-Salze die vegetabil. Faserstoffe, während Fe-Verbb. allein auch in diesem Fall unschädlich sind. Von besonderer Bedeutung für die Wirksamkeit dieser Metallsalze sind die Na-Salze der Fettsäuren. Sie inaktivieren nämlich die Katalysewrkg. der Metallverb., so daß hieraus der Unterschied zwischen dem Verh. dieser in Perboratwaschmitteln u. reinen Perboratlsgg. erklärt wird. Die Bleichwrkg. einer gewissen Perboratmenge ist in Ggw. von fettsaurem Na größer als in reinen Lsgg. oder in Ggw. von Soda. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 96 bis 101.)

HANTKE.

Marta Halama, *Zum Problem und zur Praxis der Cotonisierung*. Nach einer Definition der Cotonisierung bespricht Vf. die Anforderungen, denen die cotonisierte Faser in spinntechn. Hinsicht genügen muß u. das Material, das für die Cotonisierung in Frage kommt. (Faserforschung 5. 179—86.)

BRAUNS.

H. Mennel, *Eine Prüfung für mercerisierte Baumwolle*. Zur Prüfung des Mercerisationsgrades von Baumwolle benutzt Vf. eine Mischung von 320 cem H₂SO₄ (120 Tw.) u. 260 cem 40%ig. Formaldehyd. Die Proben werden zusammen mit Standardproben von nativer u. mercerisierter Baumwolle 2 Min. bei Zimmertemp. mit der Lsg. behandelt, ausgewaschen, mit Na₂CO₃-Lsg. neutralisiert u. mit einer schwach alkal. Lsg. von Chlorazol Himmelblau GW h. ausgefärbt. An der Farbtiefe im Vergleich zu den Standardproben läßt sich der Mercerisationsgrad bestimmen. Gefärbte Proben müssen vorher mit Na₂S₂O₄ oder Hypochlorit entfärbt werden. (Journ. Textile Inst. 17. T. 247.)

BRAUNS.

Douglas Arthur Clibbens und **Arthur Geake**, *Die chemische Analyse der Baumwolle*. XI. *Die Absorption von Methylenblau aus Pufferlösungen*. (X. vgl. Journ. Textile Inst. 16. T. 13; C. 1926. I. 1487.) Da die Absorption von Methylenblau an Baumwolle vom p_H abhängig ist —, sie ist in saurer Lsg. geringer —, gibt Vf. Phosphatls. (p_H = 7) als Puffer zu, infolgedessen steigt die Farbstoffaufnahme, da eine wss. Lsg. von salzsaurem Methylenblau sauer ist. Das Phosphation übt nur einen geringen Einfluß auf die Menge des adsorbierten Farbstoffs aus, dagegen ist der Einfluß des Anions anderer Puffersalze größer. Um also Verss. vergleichen zu können, muß man stets den gleichen Puffer anwenden. Da das reine Methylenblau des Handels 91—97%ig. ist, muß es, um gleichmäßige Farbtöne zu erhalten, nochmal umkristallisiert werden. Mercerisation der Baumwolle hat nur geringen Einfluß auf die Farbstoffaufnahme. Oxycellulose verhält sich ähnlich wie reine Baumwolle. Hydrocellulosen, die durch erhöhte Affinität zu bas. Farbstoffen charakterisiert werden, zeigen in saurer u. neutraler Lsg. keinen Unterschied in der Farbstoffabsorption. Vf. vergleicht schließlich noch die Einw. des Aschenalkalis auf die Absorption von Methylenblau, Methylengrün u. Malachitgrün u. findet, daß nach dem Auswaschen des Alkalis die Farbstoffaufnahme auf 1/6—1/2 des Anfangswertes fällt, weniger für Methylenblau, mehr für Methylengrün. (Journ. Textile Inst. 17. T. 127—44.)

BRAUNS.

Constance Birtwell, **Douglas Clibbens** und **Arthur Geake**, *Die chemische Analyse der Baumwolle*. XII. *Hydrocellulose*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht Baumwollcellulose, deren chem. Eigenschaften durch Säureeinw. mehr oder weniger verändert waren, deren charakterist. Faserstruktur jedoch noch erhalten war. Diese Hydrocellulose wurde erhalten, indem Baumwolle bei Temp. von 20—100° mit einem Überschuß von Säuren verschiedener Konz. behandelt wurde, oder indem sie mit kleinen Mengen Säure getränkt u. trocken erhitzt wurde. Die auf letztere Weise erhaltene dürfte mit den Schäden vergleichbar sein, die die Baumwollfaser durch Säureeinw. bei techn. Prozessen erleidet. Zwischen der bei der B. von Hydrocellulose auftretenden Abnahme der Reißfestigkeit der Faser u. der Viscosität ihrer Lsgg. in Kupferoxydammoniak zu 2% besteht eine bestimmte Beziehung, indem mit einer Verminderung der Reißfestigkeit um 10%, die Viscosität auf den Wert 10 fällt; eine

Verminderung um 80% entspricht einer solchen von 0,1. Eine andere Beziehung besteht zwischen Reißfestigkeit u. Cu-Zahl; hier entspricht eine Verminderung um 10% der ersteren eine Zunahme der letzteren von 0,25, eine Verminderung um 80% ein Ansteigen um 3,5. Die Beziehungen zwischen der Cu-Zahl u. der Viscosität echter Hydrocellulosen lassen sich durch folgende Formel ausdrücken: $N_{Cu} V^2 = 2,6 (N_{Cu} = \text{Cu-Zahl, } V = \log \eta [\text{Viscosität}] + 1,82)$. Diese Gleichung gilt für alle Hydrocellulosen, sie kann zur Unterscheidung reiner Hydrocellulosepräparate von Hydrooxycellulose angewandt werden, wo andere Methoden versagen, sie darf aber nicht über 70° erhitzt worden sein. — Während die Säureeinw. auf Baumwolle eine Verminderung ihrer Affinität für bas. Farbstoffe mit sich bringt, wird eine erhöhte Farbstoffabsorption durch Behandlung mit Phosphorsäure u. H₂SO₄ hoher Konz. erreicht; diese wird dadurch bedingt, daß die so hergestellten Hydrocellulosen noch Säure enthalten, die auch durch intensive Behandlung mit Alkali nicht entfernt werden kann. Weiter untersucht Vf. die quantitativen Beziehungen zwischen Temp. bzw. Säurekonz. u. Hydrocellulosebildung. Verdoppelung der Einw.-Zeit der Säure erhöht die Cu-Zahl um 50%, Erhöhung der Temp. um 10% steigert sie um das 2,3-fache. Auch bei Zusatz eines Neutralsalzes wird die Cellulose stärker angegriffen. (Journ. Textile Inst. 17. T. 145—70.)

BRAUNS.

A. Lejeune, *Kapok und Baumwolle: Ihre Unterscheidungsmerkmale*. Nach Aufzählung der morpholog. Unterschiede folgen die chem. Rkk. *Kapok* wird von einer wss. Lsg. von Anilinsulfat schwach gelb gefärbt, *Baumwolle* nicht. Eine Lsg. von 5% J in 10%/ig. KJ-Lsg. bei Ggw. von H₂SO₄ oder Glycerin färbt Baumwolle blauschwarz, Kapok braungelb, mit ZnCl₂ statt H₂SO₄ färbt sich Kapok braun. Um Kapok u. Baumwolle nebeneinander zu unterscheiden, empfiehlt Vf. ein neutrales sd. Färbebad von Malachitgrün, das Kapok grün färbt u. ein schwach ammoniakal. h. Färbebad von Oxaminrot, das Baumwolle lebhaft rot färbt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 419 bis 22. 1925. Mont sur Marchienne.)

BRAUNS.

P. Victorow, *Über den Einfluß von Natriumsulfidlösungen auf die Leinenfaser*. Von mehreren Methoden zur Best. der Cellulose gab das Aufschließen mit KClO₃ u. HNO₃ anscheinend die reinste Cellulose. Es wurde untersucht, in welchem Maße das Na₂S seiner Wrkg. nach die üblichen Laugen ersetzt, um Pektine u. andere inkrustierende Stoffe zu entfernen u. die Behandlung mit Na₂S die Festigkeit u. die Aufnahmefähigkeit der Faser für Farbstoffe beeinflusst; dabei zeigt sich, daß Na₂S die Faser besser reinigt u. mehr schon als NaOH. (Melliands Textilber. 7. 61—63. 444—45. Moskau.) BR.

Willy Müller, *Die Aufbereitung der Flächse aus den Leinsortenversuchen der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft im Jahre 1924*. Leinsortenvers. ergaben, daß einerseits die Züchtungen in bezug auf ihren techn. Wert die gewöhnl. Sorten übertreffen, andererseits aber auch Züchtungen am eigenen Züchtungsort andere Züchtungen in bezug auf Faserausbeute u. Qualität übertreffen. Die Bodenbeschaffenheit u. Düngung sind von wesentlichem Einfluß auf die Qualität der Faser. (Faserforschung 5. 162—79. Sorau.)

BRAUNS.

S. R. Trotman und **E. R. Trotman**, *Weitere Versuche über die Chlorierung von Wolle*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T 219; C. 1922. IV. 1198.) Verss. zeigen, daß Wolle durch unterchlorige Säure, u. zwar mit solchen Mengen wirksamen Cl, die als freies Cl schon eine beträchtliche Beschädigung hervorrufen, ohne tiefgreifende Veränderung unschrumpfbar gemacht werden kann. Die Best. des absorbierten Cl u. des gebundenen Cl zeigt, daß die Menge des gebundenen Cl unabhängig von der Menge des angewandten Cl ist u. daß in saurer Lsg. mehr Cl absorbiert wird, daß aber eine Veränderung der Säuremenge kein scharfes Maximum der Cl-Aufnahme zeigt. Vff. vergleichen diese Erscheinung mit der Rolle der Säuren beim Färben mit sauren Farbstoffen. Analog den Verss. von MEUNIER u. LATREILLE (Chemic et Ind. 10. 636; C. 1924. II. 1295) lassen Vff. eine Lsg. von unterchloriger Säure in CCl₄ auf trockene

Wolle einwirken, ohne daß sie einen Verbrauch an Säure feststellen konnten. Sie waren daher der Ansicht, daß die Unschumpfbarkeit durch die Wrkg. des O hervorgerufen würde u. lassen Oxydationsmassen, wie Ozon, Persulfat u. Permanganat auf Wolle einwirken, ohne daß jedoch Unschumpfbarkeit hervorgerufen wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T 111—115.) BRAUNS.

—, *Kocherexplosion bei der Firma Hoesch & Co., Pirna, im Werk Heidenau.* Bericht der Firma HOESCH über die in ihrem Werk Pirna erfolgte Zellstoffkocherexplosion. (Papierfabr. 24. 284—85. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. Ing.) BRAUNS.

K. Meltzer, *Über die Verwendung von Wärme und Kraft in der Papierfabrikation.* Bemerkungen zu dem gleichnamigen Aufsatz von RÜHL (Papierfabr. 24. 97; C. 1926. I. 2753). (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 257—58. Darmstadt, Techn. Hochschule.) BRAUNS.

Fritz Hoyer, *Bewährte Rotations- und Zentrifugalpumpen für die Papierindustrie.* Beschreibung u. Arbeitsweise der Enkepumpen. (Papierfabr. 24. 341—47. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure.) BRAUNS.

E. Liebeherr, *Die Praxis der Holzstofferzeugung.* Vf. berichtet über Verss. mit dem Stetigschleifer. (Wehbl. f. Papierfabr. 57. 525—27.) BRAUNS.

Friedrich Müller, *Über das Bleichen.* Nach einer Besprechung des Bleichdampfes gibt Vf. einen Überblick über die direkte u. indirekte Bleiche mit fl. Cl, die Herst. von Na-Hypochlorit, von Cl u. NaOH auf elektrolyt. Wege. (Wehbl. f. Papierfabr. 57. Sonder-Nr. 50—55. Darmstadt.) BRAUNS.

Max E. Boehm (Boehm u. Sohn), *Kaltbleiche bei hohen Dichten.* Vf. bespricht die Vorteile der Kaltbleiche bei hohen Dichten, die in der Verkleinerung der App., dem geringeren Verbrauch an Kraft u. Bleichmaterial bestehen. Dazu kommt, daß die Kaltbleiche einen reineren u. festeren Zellstoff liefert, der infolge der milden Behandlung auch nur wenig angegriffen ist. Ggw. von Luft fördert den Bleichprozeß. (Paper Trade Journ. 82. Nr. 17. 45—46. Paper Industry 8. 239—41.) BRAUNS.

H. Wenzl, *Die Regenerierung bedruckten Altpapiers.* Vf. gibt eine Literaturübersicht über die Regenerierung von bedrucktem Papier durch Behandlung mit alkal. Mitteln mit anschließender mechan. Trennung, mit oxydierenden u. emulgierenden Mitteln. (Wehbl. f. Papierfabr. 57. Sonder-Nr. 65—70. Frankfurt a. M.) BRAUNS.

Walter Brecht, *Neuere Fortschritte in der Zellstoff- und Papierherstellung Amerikas.* (Vgl. S. 133.) Vf. berichtet über Neuerungen an der Papiermaschine, die die Breite der Maschine, die Siebpartie, die Naßpressenpartie, die automat. Filzregulierung, die automat. Feuchtigkeitsmessung des die Naßpressen verlassenden Papiers, die Trockenpartie u. die automat. Temperaturregulierung derselben betreffen. (Wehbl. f. Papierfabr. 57. Sonder-Nr. 37—50. Erie, Pa.) BRAUNS.

Theod. Reifegerste, *Bananenpapier.* Nach einigen wirtschaftlichen Erörterungen bespricht Vf. die Fabrikation von Papierstoff aus Bananenblättern, das Bleichen desselben u. die Papierherst. (Wehbl. f. Papierfabr. 57. Sonder-Nr. 73—75. Tokyo, Japan.) BRAUNS.

Gösta Hall, *Dauerhaftigkeit des Papiers.* Diese hängt ab von dem Fasermaterial, der Leimung, der Vorbehandlung u. der Lagerung. Papier aus gebleichtem Sulfitzellstoff ist nicht so dauerhaft gegen Falzen wie solches aus Lumpen, besonders bei Ggw. von Hitze u. Licht. Papier aus gemischten Fasern hat eine seinen Bestandteilen entsprechende Dauerhaftigkeit. Je größer der Gehalt an Cellulose, desto widerstandsfähiger das Papier. Harzleimung setzt infolge seines Säuregehaltes die Dauerhaftigkeit u. Falzfähigkeit herab, während letztere durch Anwendung von Leim erhöht wird. (Paper Trade Journ. 82. Nr. 14. 52—58.) BRAUNS.

Jesse E. Minor, *Wasser für Papier.* Nach einer Definition der Faser u. einer Besprechung der Heuserschen Forschungsergebnisse über die Alkaliverbb. der Cellulose behandelt Vf. die Arbeiten ÖMANS über die H-Ionenabsorption von Cellulose u. deren

iselekt. Punkt. Beim Auswaschen scheint das pH des W. von großer Bedeutung zu sein; die Harzleimung erfordert eine positive Ladung der Zellstoffoberfläche, die durch Alaun erhalten wird. Das W. soll neutral oder schwach sauer sein. Von den Ca-Salzen ist der Gips das unschädlichste, Dicarbonat dagegen unerwünscht; aber in manchen Fällen wirkt es insofern günstig, als es den Stoff vor der Verfärbung schützt. Fe ist schädlich, es kann als O-Überträger wirken u. verursacht im Sonnenlicht Verfärbungen. Besonders schädlich ist Mn, das in der Bleiche zu MnO_2 oxydiert wird, das fest an der Faser haftet. Gegen Bakterien empfiehlt Vf. $CuSO_4$. (Paper Trade Journ. 82. Nr. 15. 60—62.)

BRAUNS.

Jesse E. Minor, *Analyse von Wasser für die Papierfabrikation*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Analyse von W. für die Papierfabrikation muß folgendes berücksichtigt werden: Die Art der Probenahme, Temp., Durchsichtigkeit, Farbe, Geruch, Gehalt an N-haltigen Prodd. Verbrauch an $KMnO_4$, Rückstand beim Verdampfen, Alkalität, Acidität, pH -Wert u. der Gehalt an Fe u. Mn, für die Vf. Untersuchungsmethoden an gibt. (Paper Trade Journ. 82. Nr. 15. 62—65.)

BRAUNS.

H. Fay, *Wasseraufnahme der verschiedenen Faserstoffe bei verschiedener Luftfeuchtigkeit*. Vf. findet, daß die verschiedenen Papierrohstoffe als hydrophile Körper unter gleichen Bedingungen verschiedene Wassermengen aus der Luft, die nicht proportional des Feuchtigkeitsgehaltes derselben steigen, aufnehmen. (Zellstoff u. Papier 6. 201—03.)

BRAUNS.

B. H. Moerbeek, *Einiges über Zeitungsdruckpapierfabrikation*. Vf. berichtet über einen Stoffkonsistenzregler, der in Amerika bei der Herst. von Zeitungspapier Verwendung findet. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 466—69. Amsterdam.)

BRAUNS.

G. L. Caulfield und **Paul D. Bray**, *Die Aufarbeitung von mit Paraffin getränkten Papierabfällen*. Vf. beschreibt ein einfaches Verf. zur Wiedergewinnung von Papierstoff aus paraffinierten Abfällen durch Ausschmelzen mit Hilfe von Dampf. (Paper Trade Journ. 82. Nr. 20. 48.)

BRAUNS.

Arthur St. Klein, *Berechnung des Wasserverbrauchs einer Sulfit- und Packpapierfabrik*. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 56. Sonder-Nr.)

BRAUNS.

Carl G. Schwalbe und **Kurt Berndt**, *Beitrag zum Aufschluß des Kiefernholzes nach dem Sulfitverfahren*. Verss., Kiefernholz mit Ca- oder Mg-Bisulfit unter den für den gewöhnlichen Sulfitkochprozeß gültigen Bedingungen aufzuschließen, ergaben eine vollständige Zerstörung der Faser, die nicht von etwa gebildeter H_2SO_4 herrührt. Auch mit organ. Lösungsmm. extrahiertes Holz führte zu keinem besseren Ergebnis. 4 Stdn. bei 60—70° mit 1%ig. NaOH behandeltes Kiefernholz gab mit Mg-Bisulfit mit 55% Ausbeute einen harten Zellstoff. Erst mit Bzl. extrahiertes, darauf mit NaOH behandeltes Holz ließ sich nicht mehr aufschließen. Zusatz von Na_2SO_3 zur Mg-Bisulfitlauge begünstigt den Aufschluß. Vorquellen oder Dämpfen des Holzes mit Essigsäure führt zu keinem brauchbaren Ergebnis. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. Sonder-Nr. 27 bis 37.)

BRAUNS.

Arthur St. Klein, *Dampfverbrauch beim Sulfitkochprozeß*. (Vgl. hierzu auch Zellstoff u. Papier 4. 322; C. 1925. I. 1146.) Kurze Studie. (Papierfabr. 24. Sonder-Nr. 65—66.)

BRAUNS.

M. V. Brot und **M. Hirschel**, *Ammoniumsulfid und Natriumsulfid zum Kochen von Stroh und Holz*. Nach Schilderung des Alkali- u. Cl-Aufschließungsverf. u. der Nachteile des Soda- u. Sulfat-Kochverf. u. der früheren Verss. über den Aufschluß von Rohfaser mit neutralem Na- u. NH_4 -Sulfit, berichtet Vf. eigene Kochverss. von Stroh mit Na_2SO_3 u. $(NH_4)_2SO_3$ u. erhält in einer Ausbeute von 54—60% einen leicht bleichbaren Strohzellstoff. Aus Bordeaux-Fichte mit $(NH_4)_2SO_3$ bei 180—185° einen ebenfalls leicht bleichbaren Zellstoff mit 50% Ausbeute. Zum Schluß wird die Wiedergewinnung des Alkalis u. Ammoniaks besprochen. (Paper Industry 8. Nr. 1. 97 bis 101.)

BRAUNS.

Th. Lieser, *Über alkalilösliche Cellulose*. Wird native Cellulose einige Min. mit überkonz. HCl bei 0° behandelt, so erhält man ein im feuchten Zustand vollständig in 8%ig. NaOH ll. Cellulose mit 99% Ausbeute u. einer Cu-Zahl 0,6, die alle Rkk. der gewachsenen Cellulose gibt, nur verlaufen sie schneller als bei letzterer. Die Löslichkeit wird mit der B. einer Molekülverb. mit NaOH erklärt. Über die Art dieses Abbauprod. kann vorerst nur wenig gesagt werden; sie steht chem. der mercerisierten Cellulose sehr nahe, sie ist kein einheitliches Abbauprod. u. kein Hydrolysenprod. Aus der Existenz einer alkalil. Cellulose ohne Red.-Vermögen ergibt sich, daß die Cu-Zahl von Hydro- u. Oxycellulose keinen absol. Wertmesser für den Schädigungsgrad der Cellulose darstellt, daß bei einer Prüfung auf Oxycellulose gleichzeitig die Reißfestigkeit geprüft werden muß. (Cellulosechemie 7. 85—88. Beil. zu Papierfabr. 24.) BRAUNS.

Katsumoto Atsuki, *Die Quellung und Dispersion von Cellulosenitrat in Äthylalkohol*. (Vgl. Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. 15. 55. 1924; C. 1925. I. 1252.) Vf. untersucht die Quellung u. Löslichkeit von Nitrocellulosen aus Baumwolle, Sulfitzellstoff (aus Abies Sachalinensis) u. Bambusfaser in A. Die Quellfähigkeit steigt mit dem W.-Gehalt der Nitriersäure; durch Nichtcellulosen (Pentosane, Mannan etc.) stark verunreinigte Fasern neigen dazu, bei der Nitrierung zu gelatinieren. Photomikrogramme zeigen, daß die Quellung der Fasern nicht gleichmäßig erfolgt; das Cuticulargewebe u. die Kanalwand sind am widerstandsfähigsten. Die Löslichkeit nimmt bei gleichen Nitrierungsbedingungen mit sinkendem W.-Gehalt des A. u. steigender Cu-Zahl der angewandten Cellulose zu; sie hat für Nitrate mit ca. 11% N, die in 98—100%ig. A. fast vollständig l. sind, ein Maximum. Die Löslichkeit hängt einerseits von dem Grad der chem. Veränderung der Cellulose, andererseits von dem Verhältnis von (OH) : (NO₂) in den Nitraten ab. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. 16. 111—16. 1925. Tokio, Univ.) KRÜGER.

Katsumoto Atsuki, *Die Entwässerung von Cellulosenitrat durch Alkohol*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über die in Celluloidfabriken u. durch eigene, in techn. Maßstabe ausgeführte Vers. gewonnenen Erfahrungen über die Vorff. zur Entwässerung von Nitrocellulose. Heißlufttrocknung (bei 30—35°) verringert die Stabilität u. birgt Explosionsgefahr. Entwässerung durch Mischen der abgeschleuderten Nitrocellulose mit Campher, Pressen u. Trocknen bei gewöhnlicher Temp. im Luftstrom ist ungefährlich, wirtschaftlich, entfernt aber nicht Nitrate mit niederem N-Gehalt. Bei der Methode der Verdrängung des W. durch A. (Pressen der feuchten Nitrocellulose unter Zusatz von A.) wird eine größere Menge Nitrocellulose gel. als der in der vorst. Mitt. gefundenen Löslichkeit bei der betreffenden A.-Konz. entspricht; die erhöhte Löslichkeit beruht wahrscheinlich auf der Zerkleinerung der Fasern durch den starken Druck. Die durch Abdampfen des A. unter vermindertem Druck isolierten l. Anteile enthalten etwas weniger N, haben viel niedrigere Viscosität, aber nahezu dieselbe Stabilität wie der unl. Teil; der geringe N-Gehalt u. die schlechte Stabilität der in den techn. Destillationsapp. verbleibenden Nitrocelluloserückstände beruhen auf sekundären Zerss. bei der Dest. Vers., bei denen eine bestimmte Nitrocellulose (11,06% N) mit A. verschieden stark entwässert u. dann in gleicher Weise mit Campher zu Celluloid verarbeitet wurde, ergaben, daß zur Gewinnung eines stabilen Celluloids von guten mechan. Eigenschaften der W.-Gehalt des Systems Campher-A.-W. 10% nicht überschreiten darf; Vf. empfiehlt so zu arbeiten, daß die Stärke des gebrauchten A. 90—92% u. der W.-Gehalt des A.-Camphergemischs in der M. 3—5% beträgt, der zuerst abfließende A. kann für die 1. Pressung einer anderen Partie wieder benutzt werden usf. Die Viscosität der in A. bei Zimmertemp. l. Anteile ist um so geringer u. die Cu-Zahl der daraus regenerierten Cellulosen um so größer, je höher der W.-Gehalt des A. ist, der N-Gehalt war in dem vom Vf. näher untersuchten Fall prakt. derselbe wie der des Rückstandes. Die Ggw. der Nitrate chem. veränderter Cellulose beeinträchtigt vor allem die mechan. Eigenschaften des Celluloids (Brüchigkeit), die

Stabilität nur indirekt dadurch, daß die Oxy- u. Hydrocellulosenitrate größere Neigung haben, H₂SO₄ in Form instabiler Ester zurückzuhalten. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. 16. 117—33. 1925. Tokio, Univ.) KRÜGER.

Katsumoto Atsuki, *Die besten Fabrikationsbedingungen für Celluloid in Hinblick auf die Stabilität.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt die einzelnen Stufen der Celluloidherst. u. ihre Beziehungen zu den Eigenschaften, besonders zu der Stabilität des Endprod. Das Verhältnis von Campher zu A. in der Knetmasse muß sich nach der Campherzahl, der Viscosität der Nitrocellulose, der Arbeitsweise u. nach der Art des gewünschten Celluloids richten; die beste Zus. des Lösungsm. bei für Celluloid geeigneten Nitrocellulosen ist 35 Teile Campher auf 65 Teile 95%ig. A. Die erforderlichen Mengen Lösungsm. für Nitrocellulosen verschiedener Viscosität u. die günstigste Zus. der Knetmasse für verschiedene Arten von Celluloid werden angegeben. Die Zus. der M. beeinflusst die Stabilität des Celluloids, der Knetprozeß selbst nicht. Der Grad des Walzens u. damit die in der M. verbleibende Menge A. muß der Methode des Pressens u. Schneidens angepaßt werden; der für verschiedene Verarbeitungen zweckmäßige A.-Gehalt wird genannt. Die Stabilität sinkt mit steigender Walztemp. u. -dauer; besonders höhere Temp. (über 60°) sind schädlich. Temp., Druck u. Dauer des Heißpressens hängen von der Zus. der M. ab; der zur Erzielung einer homogenen M. nötige Druck u. die Preßdauer richten sich nach der Temp. u. umgekehrt. Temp. über 100° sind zu vermeiden, unter 50° schm. das Celluloid auch bei hohem Druck nicht vollständig. Heißpressen verringert die Stabilität in einem mit Druck, Temp. u. Dauer steigenden Maße; Verss. an einer M. für Schildpattimitation ergaben, daß Drucke über 80 kg/qcm u. Temp. über 80° beträchtlich schädigen. Die ziemlich häufigen Explosionen in der Presse sind auf die Ggw. instabiler Nitrats zurückzuführen. Nach der Erfahrung des Vf.s soll Nitrocellulose für Celluloid mindestens einen Abetest von 10 Min. u. eine Verpuffungtemp. von 180° haben u. die Pressung einer M. mit 18% A. u. 20% Campher 4 Stdn. bei 80° u. 60—80 kg/qcm Druck stattfinden. Kaltpressen beeinflusst die Stabilität nicht. Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temp., noch mehr in der Wärme, setzt die Stabilität herab; die Volumenabnahme des Celluloids beim Trocknen ist kleiner als das von den verflüssigten Stoffen eingenommene Vol.; d. h. das Celluloid wird porös. Die Art der Porenbildung ist wahrscheinlich wichtig für die Stabilität. Vf. empfiehlt, zuerst mit Luft bei gewöhnlicher Temp., um zu schnelles Erhärten der Oberfläche zu vermeiden, dann in der Heißluftkammer bei höchstens 40° u. möglichst starkem Luftzug zu trocknen. Polieren der Celluloidtafeln durch 10 Min. langes Pressen zwischen Nickelplatten bei ca. 85° u. 150—350 kg/qcm Druck verringert die Stabilität u. die Farben gefärbter Celluloidsorten werden dabei mehr oder minder verändert. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. 16. 135—56. Tokio, Univ.) KRÜGER.

A. Helle-Staux, *Der Schutz des Celluloid gegen Feuer.* Vf. schildert die Ursachen u. Gefahren von Celluloidbränden u. Schutzmaßnahmen dagegen. (Rev. gén. des Matières plastiques 2. 241—43. 312—14.) BRAUNS.

Wilhelm Weltzien und Gerhard zum Tobel, *Über vergleichende Quellungs-messungen an natürlich gewachsener Cellulose und Kunstseiden in Natronlauge.* I. Mitt. (Vgl. Mellians Textilber. 7. 338; C. 1926. I. 515.) Nach Schilderung der bisherigen Arbeiten über B. von Alkalicellulose u. dem Wesen der Quellung besprechen Vff. die Ergebnisse von vergleichenden Quellungs-messungen an roher u. gebleichter Baumwolle u. an Kupferstreckseide. Ein Quellungsunterschied besteht bei gebleichter u. ungebleichter Baumwolle nicht. Bei der Cu-Seide tritt die B. von Alkalicellulose nach dem Verhältnis 2C₆H₁₀O₅: 1NaOH schon mit 10%ig. NaOH ein, bei Baumwolle erst beim 16%ig., was Vff. darauf zurückführen, daß hier ebenso wie bei der großen Quellungs-zahl, die bei der Cu-Seide auch bei 10%ig. Lauge ihr Maximum hat, die größere innere Oberfläche daran schuld ist. (Seide 31. 132—40. Krefeld, Textilforschungsanstalt. Sep.) BRAUNS.

Reinecke, *Physikalische Daten verschiedener Kunstseideprodukte*. In einer tabellar. Zusammenstellung gibt Vf. die physikal. Daten von 32 Kunstseideprodd. Die Festigkeit, Knotenfestigkeit u. Elastizität wurde mit dem Schopperschen App. bestimmt. (Molliands Textilber. 7. 542—43.) BRAUNS.

A. Schrohe, *Die Reinigung der bei der Kunstseidenfabrikation und Mercerisation entstehenden Ablaugen*. (Eine Übersicht über die bisherigen Leistungen.) Zusammenfassende Darst. der bisherigen Arbeiten über die Aufarbeitung der Viscose- u. Mercerisationsablaugen. (Papierfabr. 24. 297—99. Verein der Zellstoff u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure.) BRAUNS.

R. O. Herzog, *Zur Viscosereifung*. Vf. untersucht den Reifeprozess nach der physikal. Seite u. stellt, um Beziehungen zwischen den Geschwindigkeiten der einzelnen bei der Reifung sich abspielenden Vorgänge aufsuchen zu können, für diese Formeln auf. Er weist darauf hin, daß es sich wahrscheinlich um eine langsame Koagulation handelt u. die Sekundärteilchen stäbchenförmig (Mizellarreihen) sind. (Papierfabr. 24. Sonder-Nr. 94—97.) BRAUNS.

—, *Die Acetalseide*. Allgemeines über Celluloseacetate, Acetatkunstseide u. ihre Färbung. (Kunstseide 8. 145—47.) BRAUNS.

W. M. Todd, *Celluloseacetat*. Vf. bespricht die Darst., Eigenschaften u. Anwendung von Celluloseacetat; sein Verh. gegen Alkali u. Säuren, gegen Farbstoffe, besonders Celatene u. Soledone u. die Prüfung auf die Lichtechtheit der Färbungen. (Chemicals 25. Nr. 21. 29—32.) BRAUNS.

A. Hutin, *Überzüge aus einem Gemisch von Acetylcellulose und Kautschuk*. Vf. gibt eine Vergleichsübersicht über die Löslichkeiten von Acetylcellulose u. Kautschuk in den verschiedensten organ. Lösungsm. (Rev. gén. des Matières plastiques 2. 308—10.) BRAUNS.

Gustav Durst, *Die Erzeugung des Kunstleders*. Es wird die Herst. von Kunstleder durch Auftragen einer Lsg. von 25% Nitrocellulose, 35% Ricinusöl u. 40% trockenen Erdfarben in A. auf ein Gewebe beschrieben. (Molliands Textilber. 7. 531—33.) BR.

O. Meier, *Die Fabrikation des künstlichen Hornes (Galalith)*. (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha 22. 12790—94; C. 1925. II. 2189.) Nach Aufstellung einer kurzen Übersicht der Galalithfabriken geht Vf. auf die Schwierigkeiten der Galalithfabrikation ein. Als verbesserungsbedürftig bezeichnet er den Härteprozess, die Härte u. Elastizität des fertigen Prod., die Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit u. die Polierfähigkeit. Im Anschluß gibt Vf. eine Übersicht der aus Galalith hergestellten Artikel. (Caoutchouc et Guttapercha 22. 12868—70. 1925.) EVERS.

O. Meier, *Beitrag zum wissenschaftlichen Studium der chemischen Technologie des künstlichen Hornes*. (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha 22. 12908; C. 1926. I. 1739.) Best. der Bruchfestigkeit u. des Elastizitätsmoduls von verschiedenen Sorten künstlichen Hornes. (Caoutchouc et Guttapercha 23. 12995—96. 13062—63.) EVERS.

Léon Bouvier, *Plastische Gegenstände aus getrocknetem Blut*. Zus. des Blutes u. seine Eigenschaften. Schilderung des Eindampfverf. nach KRAUSE (D. R. P. 297388) u. der Darst. von plast. Gegenständen aus Blutserum nach O. KASPAR (Kunststoffe 15. 59; 142). (Rev. gén. des Matières plastiques 2. 303—08.) BRAUNS.

Thomas Lonsdale, *Ein Registrierdehnungsmesser*. Es wird ein App. zur Prüfung der Dehnbarkeit von Textilfasern u. seine Anwendung beschrieben, mit Hilfe dessen es möglich ist, die Dehnungsvorgänge in Form einer Kurve auf einer photograph. Platte festzuhalten. (Journ. Textile Inst. 17. T. 248—53.) BRAUNS.

William M. Mebane und **Frank C. Vilbrandt**, *Einteilung der Baumwolle mit Hilfe des Mikroskops*. Die mkr. Prüfung der Baumwollfaser erlaubt eine gute Wertbest. derselben für textile Zwecke, da sich im Gewebe die Wachstumsbedingungen, die während der Ernte herrschen, äußern. Das Gewichtsverhältnis der Baumwolle

zum Samen gibt einen Anhalt für die Wachstumsbedingungen der Faser, ebenso die Keimfähigkeit des Samens. Die Wachstumsbedingungen zeigen sich im Endfabrikat, beim Färben u. der chem. Behandlung. Aus diesen Gründen sollte der Ernte der Baumwolle größere Bedeutung beigemessen werden, um die Qualität der Faser zu verbessern. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 279—82. North Carolina, Univ.) BRAUNS.

George Smith, *Der Nachweis und die Bestimmung von Glycerin in Baumwollstoffen und appetrierten Geweben*. Die von DANNERTH empfohlene Methode zum Nachweis von Glycerin in appetrierten Stoffen ist unzuverlässig. Vf. empfiehlt das im Dest.-Rückstand des A.-Auszugs verbleibende Glycerin als *Tribenzoylglycerin* vom F. 72—73° zu identifizieren. Auch die colorimetr. Methode von DENIGÈS, nach der das Glycerin mit Br zu Dioxyaceton oxydiert wird u. letzteres mit Phenolen charakterist. gefärbte Kondensationsprodd. gibt, ist geeignet. Zur quantitativen Best. von Glycerin in Stoffen mit mehr als 1% wird die *Acetin*methode empfohlen. (Journ. Textile Inst. 17. T. 187—91. Great Harwood.) BRAUNS.

R. W. Kinkead, *Eine einfache und zuverlässige Prüfung der Mercerisation*. Vf. beschreibt eine neue Methode zur Prüfung der Mercerisation. Eine kleine Probe des zu prüfenden Materials wird mit einer 0,001%ig. Methylenblausg. versetzt u. mit 0,5%ig. Na₂CO₃-Lsg. unter bestimmten Bedingungen erhitzt. Dabei färbt sich das mercerisierte Prod. rötlich-purpur, das nicht mercerisierte bleibt blau. Durch Vergleich mit einer Reihe bekannter Proben ist es möglich, die ungefähre Konz. der NaOH zu bestimmen, die zur Mercerisation nötig ist. Mit starken Mineralsäuren mercerisiertes Material verhält sich bei dieser Probe anders, als mit NaOH mercerisiertes. Diese Tatsache in Verb. mit der positiven Jodprobe erlaubt diese Prodd. zu unterscheiden. (Journ. Textile Inst. 17. T. 213—19. Linen Ind. Res. Assoc.) BRAUNS.

M. Nopitsch, *Die Jodreaktion der Stärke und ihre Anwendung als Erkennungsreagens in der Textilindustrie*. Literaturübersicht, auch über Dextrine u. Celluloseabkömmlinge u. über die bisherigen Ansichten der Jodrk. mit Stärke u. ihrer Abbauprodd. Verwendung der Massotschen Jodlsg., die zweckmäßig 5:100 verd. in der Textilindustrie zum qualitativen *Nachweis von Stärke im Gewebe*. Quantitative Best. nur möglich, wenn ungeschlichtetes Rohmaterial zur Verfügung steht. (Melliands Textilber. 7. 358—60. 445—46. M.-Gladbach.) BRAUNS.

Harold L. Peckham und **Walter Brecht**, *Ein Versuch mit dem Eastman-Universalcolorimeter zur Bestimmung der Farbe von Papier*. Bei dem Eastman-Colorimeter wird die Farbe des zu untersuchenden Gegenstandes mit der einer Normallichtquelle verglichen, die bei der Filtration durch drei farbige Absorptionskeile, von denen jeder $\frac{1}{3}$ des Spektrums absorbiert, u. durch einen neutralen (grauen) Keil entsteht. Durch Verschieben der einzelnen Keile kann deren Stärke von 0 bis zu einem Maximum variiert werden u. erlaubt dadurch eine Ausscheidung aller der Wellenlängen aus dem ursprünglichen weißen Licht, die in der Farbe der zu untersuchenden Substanz nicht vorhanden sind. Zahlreiche Verss. mit diesem Colorimeter zeigen, daß dasselbe zur zahlenmäßigen Best. der Farbe u. Lichtechtheit von Papieren gebraucht werden kann. Die Änderung der einzelnen Komponentenanteile lassen eine prozentuale Ausdrucksweise für die Farbbest. zu. Weitere Unterss. sollen dazu dienen, den Einfluß festzustellen, den die verschiedenen Faserstoffe, Leim-, Farb- u. Füllstoffe auf die Lichtechtheit der Papiere haben. (Paper Trade Journ. 82. Nr. 17. 47—54.) BRAUNS.

H. Bubeck, *Untersuchungen zur Frage der α -Cellulosebestimmung*. Da von einem mit 17,5 Gew.-%ig. NaOH mercerisiertem Zellstoff bei der Verdünnung auf 8—9 Vol.-%ig. NaOH ein Maximum in Lsg. geht, definierte Vf. als α -Cellulose den Anteil, der nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Mercerisation bei 18° in 8—9%ig. NaOH unl. ist. Die Innehaltung einer bestimmten Mercerisationstemp. ist erforderlich, während die Zeitdauer ohne wesentlichen Einfluß ist. Vf. beschreibt eine neue Methode zur Best. von α -Cellulose. (Papierfabr. 24. Sonder-Nr. 66—71. Zell i. W., Köln-Rottweil-A.-G.) BRAUNS.

E. Öman, *Indicatoren für die Zellstoffindustrie*. Zur Erzeugung eines stets gleichmäßigen Zellstoffs ist es nötig, die Kochung analyt. zu kontrollieren. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die Theorie der ein- u. zweifarbigen Indicatoren, ihre Empfindlichkeit u. die bisherigen Analysemethoden der Sulfitkochsäure. Zur Best. des neutralen Sulfits empfiehlt Vf. *Thymolphthalein*, des Bisulfits *Bromphenolblau* als Indicatoren. Zum Schluß werden einige Indicatoren auf ihre Eignung zur Titration der Weißblauge der Sulfatzellstofffabrikation untersucht. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 267—70. 285—88. 299—303.) BRAUNS.

R. N. Miller, *Eine Methode zur Bestimmung der Härte des Sulfitholzstoffs*. Während nach dem alten Verf. 4 Proben nebeneinander 20—80 Minuten gemahlen werden, werden nach der neuen Methode die 90 g trockenem Zellstoff entsprechende Menge feuchter Zellstoff mit 3 l W. in einer Kugelmühle mit bestimmten Kugeln u. bestimmter Umdrehungszahl gemahlen, dann daraus nach 20 Min. eine 2 g Zellstoff enthaltende Menge Fl. herausgenommen, auf einer Plattenmaschine zu einem Blatt geförmt, gepreßt, getrocknet u. an diesem die Reißfestigkeit geprüft. Nach weiterem 20, 40, 60 Min. Mahlen werden auf gleiche Weise Proben entnommen. Die Methode erlaubt eine schnelle Betriebskontrolle, die die Produktion eines Zellstoffs von einheitlicher Reißfestigkeit erfordert. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 16. 44—47.) BR.

R. N. Miller, *Auswertung der Resultate bei der Prüfung von Sulfitholzstoffs*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt an Hand von 3 bei der Festigkeitsprüfung von Sulfitzellstoffen erhaltenen typ. Kurven den Einfluß der Kochbedingungen, der Bleiche u. des Trocknens auf die Festigkeit des Stoffes u. die Prüfungsergebnisse einer großen Anzahl von Zellstoffen verschiedener Herkunft. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 16. 48—51.) BR.

Loeser, *Natürliche und künstliche Perlen*. Der Nachweis, ob durchbohrte Perlen frei gebildet oder gezüchtet sind, läßt sich leicht nach einem neuen Verf. von CHILOWSKI u. PERRIN erbringen, welches darauf beruht, daß ein Lichtstrahl, der zwischen zwei Perlmutter-schichten kommt, von den benachbarten Schichtflächen ständig reflektiert wird, also dem Verlauf der ursprünglichen Schicht folgt, demnach in einer natürlichen Perle in einer konzent. Schicht kreist, in einer gezüchteten Perle mit Perlmutterkern aber zwischen dessen Schichten nach außen abgelenkt wird. (Umschau **30**. 392—94.) JUNG.

Paul Köppel, Karlsruhe, *Gewinnung von Fasern usw. aus vegetabilischen Stoffen*. Man verwendet einen nicht alkal. l. Stoff (Holz-, Teer-, Blutkohle, Bolus, Kaolin, Ton), mischt diesen in fein zerteiltem Zustande mit einer Fl., um eine Suspension zu bilden, u. kocht darin den vegetabil. Stoff. Alsdann trocknet man ihn u. gewinnt die erhaltenen Fasern. (A. P. **1 582 053** vom 14/5. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Alfred Tingle, Ottawa, Canada, *Fasern*. Vegetabil. Fasermaterial wird mit einer wss. Lsg. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. S digeriert, dann mit einem Entfernungsmittel für das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ behandelt u. schließlich gemahlen. (Can. P. **253 459** vom 7/11. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Schweiz, *Behandeln von mercerisierter Baumwolle, Kupferammoniakseide usw.* Die Fasern werden nach der Behandlung mit Alkali mit esterifizierenden Mitteln (Chloride u. Anhydride arom., aliph., carbocycl. oder Sulfosäuren) behandelt. (F. P. **604 433** vom 12/10. 1925, ausg. 4/5. 1926. D. Prior. 24/10. 1924.) KAUSCH.

Louis Couderc, Frankreich, *Spinnen von Seidekokons*. Vor dem Verspinnen werden die Kokons etwa 10 Min. lang in sd. W. eingetaucht u. darin erkalten gelassen. Das Spinnen selbst kann in k. oder w. W. erfolgen. (F. P. **604 535** vom 29/1. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KAUSCH.

Willi Manger, Elberfeld, *Präparierung eines Tagalfadens* gemäß D. R. P. 426504, dad. gek., daß die Strangware vor der Präparierung (mit Paraffin, Erdöl u. eingekochtem

Leinöl) in einer Lsg. essigsaurer Tonerde gebadet wird u. in dieser längere Zeit liegen bleibt. (D. R. P. 428 613 Kl. 29b vom 20/2. 1925, ausg. 11/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 426 504; C. 1926. I. 3191.) KAUSCH.

Carl Busch Thorne, Hawkesbury, Ontario, Canada, *Bleichen von Pülpe*. Man führt in die M. u. verteilt darin eine Fl., die mit dem Bleichmittel gemischt ist. (Can. P. 255 947 vom 5/12. 1924, ausg. 1/12. 1925.) KAUSCH.

George Frederick Blombery, Glenwood b. Sidney, N. S. Wales, Australien, *Masse zur Herstellung von Papier, Pappe, Fußbodenbelägen u. dgl.*, welche aus einem Faserbrei u. einem Prod. besteht, das durch Macerieren oder Digerieren von Kelp bezw. Varec (Meeresalgenart) erhalten wird. Der M. kann Glycerin u. Kautschuk beigemischt werden. (Aust. P. 20 386 vom 5/11. 1924, ausg. 26/11. 1925.) OELKER.

Joseph T. van der Gracht, Campbell, Calif., *Herstellung von künstlichem Pergament*. Man befeuchtet Papier, am besten Japanpapier, mit W., entfernt das überschüssige W. u. behandelt es danach mit einem ölfreien Firnis. (A. P. 1 582 319 vom 15/3. 1922, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Edmond Bayle und Henri George, Frankreich, *Schutz vor Fälschung von Geldscheinen, Schecks u. dgl.* Der zum Bedrucken der Scheine dienenden Farbe wird eine zweite, ein Mineral- oder pflanzliches Öl u. gegebenenfalls ein Anthracenderiv., z. B. *Diphenylanthracen* oder eine *Fluorenverb.* enthaltende Farbe zugesetzt, welche unter der Einw. ultravioletter oder X-Strahlen leuchtet. (F. P. 603 831 vom 27/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) KÜHLING.

L'Hydroloid Français, Frankreich, *Imprägnierung von Papier, Karton, Papiergegenständen u. dgl.* Papier wird in eine konz. Lsg. von tier. Leim, Gelatine, Casein o. dgl. getaucht u. dabei bis zur Sättigung imprägniert, worauf man es mit einem Härttemittel befeuchtet gegebenenfalls nach dem Trocknen u. dann trocknet. (F. P. 604 003 vom 24/7. 1925, ausg. 28/4. 1926. D. Priorr. 26/7., 11/8. 1924 u. 15/1. 1925.) KAUSCH.

John E. Alexander, Port Edwards, und **E. G. Goodell**, Stevens Point, Wisconsin, übert. von: **Alfred H. White**, Ann Arbor, Michigan, *Regenerieren von Schwarzlauge*. Die Schwarzlauge, die Salze organ. Säuren (Acetate), Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaOH u. Na₂S enthält, wird zunächst von den organ. Bestandteilen befreit, dann wird das Na₂SO₄ mittels Kohle in Na₂S übergeführt u. schließlich Na₂CO₃ mit Hilfe von CaCO₃ kaustifiziert. (A. P. 1 575 473 vom 26/12. 1924, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

Linn Bradley, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, New York, *Herstellung von Papierstoff aus Holz*. Man behandelt das Holz mit einer h. wss. Säurelsg., z. B. HCl, um einen Teil der wasserunl. Bestandteile des Holzes in vergärbaren Zucker umzuwandeln, u. zwar ohne das Holz zu kochen, entfernt den Zucker u. unterwirft dann das Holz der üblichen chem. Behandlung. (A. P. 1 581 671 vom 3/11. 1921, ausg. 20/4. 1926.) OELKER.

Crown Willamette Paper Co., San Francisco, übert. von: **Alfred M. Thomsen**, Floriston, Californ., *Wirtschaftliche Verarbeitung der Sulfitablauge bei der Sulfitzellstoffpülpe*. Man konz. die Sulfitablauge bis zur Sirupkonsistenz, mischt sie dann mit einem porösen, leicht verbrennlichen Material (Holzkohle) u. erhitzt sie. Man erhält so einen Brennstoff. (A. P. 1 582 317 vom 13/5. 1924, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Eddie Lambert und Walter E. Mathews, Baltic, Conn., V. St. A., *Herstellung von Papierstoff*. Man kocht zerkleinertes Holz etwa 1 Stde. in einer Lauge, welche 1 Pfund KOH in so viel W. gel. enthält, daß 100 Pfund des Holzes davon bedeckt werden. Man wäscht das Holz alsdann aus, worauf es gemahlen u. evtl. gebleicht wird. (A. P. 1 582 336 vom 26/8. 1922, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Charles W. Shartle, Middletown, Ohio, *Papierpülpe aus Rohmaterial*. Man zerkleinert die Rohmasse in W., teilt sie in einzelne Teile, von denen jeder zu der gewünschten Pülpe geschlagen wird. (A. P. 1 582 351 vom 12/7. 1920, ausg. 27/4. 1926.) KA.

E. F. Heyerdal und **A. S. Thunes Mck. Vaerksted**, Norwegen, *Herstellung von Cellulose aus harzhaltigem Holz*. Man kocht das Holz mit Laugen, welche Magnesiumbisulfid enthalten. — Es wird eine Cellulose erhalten, welche direkt zur Herst. von weißem Papier verwendet werden kann. (F. P. 601 757 vom 10/8. 1925, ausg. 8/3. 1926. Norw. Prior. 7/7. 1925.) OELKER.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Arnhem, Holland, *Herstellung einer Spinnflüssigkeit, die eine durch Auflösen von Kaliumcelluloseoxanthogenat in Kalilauge gewonnene Viscose enthält*, dad. gek., daß man dieser Viscoselsg. Seife oder verseifbare Fettsäure zusetzt. (D. R. P. 428 189 Kl. 29b vom 15/8. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KA.

Société pour la fabrication de la soie „Rhodiaseta“, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung künstlicher Fäden nach dem Trockenspinnverfahren*. (D. R. P. 428 745 Kl. 29a vom 17/1. 1924, ausg. 10/5. 1926. F. Prior. 21/12. 1923. — C. 1925. II. 622.) KAUSCH.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, übert. von: **David Gerard Zwart**, Arnhem, Holl., *Kunstseide*. Man färbt die Fäden nach oder während des Spinnens mit einem Farbstoff, der durch Bleichen usw. völlig entfernt wird. Dadurch werden die Fäden getrennt voneinander schon während ihrer Herst. gehalten. (A. P. 1 582 863 vom 1/12. 1925, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Viscose*. Man behandelt Alkalicellulose mit einer Lsg. von CS_2 in einem organ. Lösungsm.; zur Herst. der Alkalicellulose verwendet man höchstens $\frac{1}{2}$ Mol. Alkali auf 1 Mol. Cellulose, u. zwar zweckmäßig in Form einer 20%ig. Lauge. (Schwz. P. 101 586 vom 8/8. 1922, ausg. 1/10. 1923.) FRZ.

Verein für chemische Industrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleistiftpolituren oder dgl.*, dad. gek., daß man dazu eine Politur nach Pat. 296 206 (C. 1917. I. 462) verwendet u. die beim Trocknen des Poliergutes auf kontinuierlich fortbewegter Transportbahn sich entwickelnden Lösungsmitteldämpfe mittels einer dieselbe in bekannter Weise umschließenden u. eine Wiedergewinnung der Dämpfe ermöglichenden Einkapselung abfängt. — Die Einkapselung wird möglichst eng gewählt, zur Erzielung einer Labyrinthdichtung ist sie mit kulissenartigen Zwischenwänden versehen; die entwickelten Lösungsmitteldämpfe können durch eine am Boden der Einkapselung angebrachte Abführöffnung abgeführt werden. (D. R. P. 414 905 Kl. 75c vom 9/3. 1923, ausg. 17/6. 1925.) FRANZ.

Verein für chemische Industrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Bleistiftpolituren* nach D. R. P. 414 905, dad. gek., daß an Stelle einer Politur nach D. R. P. 296 206 nicht nur Acetylgruppen enthaltende Celluloseester oder Lösungsmm., sondern beliebige, mit flüchtigen Lösungsmm. bereitete Celluloseesterlösungen Verwendung finden; 2. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß mit einer nach Art der im Hauptpatent beschriebenen Einrichtung zunächst mit einer geringprozentigen Celluloseesterlösung vorpoliert u. danach mit einer höherprozentigen Lsg. fertig poliert wird; 3. Verf. nach Anspruch 1 u. 2, dad. gek., daß die mit einer Celluloseesterlösung getränkten Bleistifte beim Austreten aus dem Polierkasten bezw. vor dem Eintreten in die Umkapselung der Trockenbahn durch eine eng umschließende Packung oder Dichtung von überschüssiger Politur oder Celluloseesterlösung befreit werden. (D. R. P. 417 404 Kl. 75c vom 22/1. 1924, ausg. 11/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 414 905; vorst. Ref.) FRANZ.

Société La Cellophane, Paris, übert. von: **Jaques Edwin Brandenberger**, Neuilly, Seine, *Cellulosefilme*. (Can. P. 255 378 vom 8/10. 1924, ausg. 10/11. 1925. — C. 1925. I. 1472.) KAUSCH.

J. O. Zdanovich, Westminster, *Celluloseacetat*. Man leitet in das Acetylierungsgemisch Cl-Gas ein, bis zur teilweisen oder vollständigen Zerkleinerung der Cellulose, dann leitet man zur Entfernung des überschüssigen Chlors 5% SO_2 , berechnet auf das Gewicht der Cellulose, durch, schließlich setzt man 0,01% H_2SO_4 zu; in der zweiten

Stufe des Verf. kann man auch Oxychloride des Schwefels oder P zugeben. (E. P. 244 148 vom 15/8. 1924, ausg. 3/2. 1926.) FRANZ.

Société Chimique des Usines du Rhône, Seine, Frankreich, *Reinigen von Celluloseäthern*. Man läßt auf die Lsg. von Celluloseäthern starke Säuren einwirken u. fällt mit einer Fl., die mit dem Lösungsm. mischbar ist, aber nicht mit dem Celluloseäther; man behandelt eine Lsg. von Celluloseäthyläther in Essigsäure mit HCl oder eine Lsg. in A. mit H₂SO₄ u. gießt dann in W. (F. P. 603 791 vom 22/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) FRANZ.

Gerd Wolff, Emil Czapek und Richard Weingand, Bomlitz, *Herstellung von Lederersatz, Wachstuch u. dgl.* Man bringt Celluloselsgg., die durch Säure- oder Salzlsgg. oder ein Gemisch beider ausgefällt werden können, insbesondere Viscoselsgg., mittels eines Gießers auf eine Gewebbahn in einer der gewünschten Endstärke entsprechenden Schichtstärke auf u. führt die so beladene Gewebbahn durch ein Fällbad; die Viscosität der Celluloselsg. kann derart gewählt werden, daß bei größerer Schichtstärke eine Lsg. von größerer Viscosität als bei geringerer Schichtstärke verwendet wird; um ein Gewebe beiderseitig zu überziehen, bringt man die Celluloselsg. auf eine Gießunterlage, führt über diese die Gewebbahn u. trägt auf die andere Seite ebenfalls eine Celluloselsg. (Oe. P. 102 935 vom 4/6. 1924, ausg. 25/3. 1926. D. Prior. 7/6. 1923.) FRANZ.

Louis Mihályi, Ungarn, *Plastische Massen*. Eiweißstoffe tier. Ursprungs werden mit Oxyden oder Hydroxyden von Metallen, wie Mg, Ca, Li, Na, K usw. u. dann mit NH₃ behandelt, die erhaltene Fl. wird zur Konservierung mit Acetylsalicylsäure versetzt, getrocknet, pulverisiert u. bis zur neutralen Rk. mit Säuredämpfen behandelt; das erhaltene Pulver wird mit Formaldehyd u. den Füllstoffen vermischt u. die Mischung in Formen gepreßt. (F. P. 603 452 vom 21/9. 1925, ausg. 16/4. 1926. Ungar. Prior. 23/9. 1924.) FRANZ.

Masárek & Cie., *Fabrikation unzerbrechlicher Puppen Marke „Columbus“*, Prag, *Künstliche Massen*. (Vgl. F. P. 598 368; C. 1926. I. 2523.) Man vermischt 25% Holzmehl, 20% Maisstärke, 7% Harz u. 48% W. derart, daß die Stärke bis zur Heiressung in unverkleistertem Zustande gehalten wird; die Mischung wird 2 bis 5 Min. heiß gepreßt. (Oe. P. 102 949 vom 14/5. 1925, ausg. 25/3. 1926. Tschechoslowak. Prior. 22/5. 1924.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Schreiber, *Die Errichtung des schlesischen Kohlenforschungsinstituts*. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 2. 170—74. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Ohlmüller, *Kohleverschmelzung nach dem Verfahren Mc Ewen-Runge*. („Combustion“, 14. Bd. [1926] 2.) Das Verf. stellt die Anwendung der Vorgänge bei der Kohlenstaubfeuerung auf die Verschmelzung dar, indem die zu verschmelzende Kohle, zu Kohlenstaub fein vermahlen, durch einen h. Gasstrom fällt, tritt eine fast momentane Verschmelzung ein. Die Zeit des ganzen Arbeitsganges von Rohkohle bis zum Ende der Verschmelzung beträgt 6 Minuten. — Das Verf. ist schemat. dargestellt u. auch eine zweistufige Schmelzanlage für einen Tagesdurchsatz von 200 t beschrieben. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 214—16.) FRIEDMANN.

Wolfgang Grote, *Über die Verschmelzung von Kohlen im Großbetrieb*. Vf. legt die an eine techn. Schmelzanlage zur Verarbeitung von (Stein)kohlen zu stellenden Anforderungen dar u. ebenso die Vorbedingungen 1. zur Erreichung eines größeren Durchsatzes, 2. zur Erlangung eines möglichst festen Halbkokes, 3. 4. zur Erreichung der Urteerausbeute des Laboratoriums, mit möglichst geringem Staubgehalt. — Es werden dann der Schmelofen der Meguin A.-G., Butzbach u. der geneigte Drehofen der Fellner u. Ziegler A.-G., Frankfurt a. M. beschrieben, die beide als gut durchgedachte Konstruktionen angesprochen werden, mit dem Hinweis, daß die wirtschaftliche Grund-

lago jedes Schwelverf. in der Verkaufsfähigkeit u. Verwertbarkeit des Halbkokes liegt. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 2. 193—200. 1925. Sep.)

FRIEDMANN.

E. Pezold, *Zur Frage der Verwertung des Schlammes vom Oberen See bei Reval*. Der Faulschlamm wurde getrocknet u. liefert bei der Dest. mit überhitztem H₂O-Dampf 12,5% Urteer u. 1,1% NH₃; im Schwelrückstand verblieb 11,4% organ. Substanz. (Mitt. Staatl. Materialprüfamnt Revaler Polytechnikum 1925. 61—62. [Estnisch.].)

W. WOLFF.

G. Stadnikow, *Die Kohle des Moskaugebietes*. Ein geringerer Teil von Kohle des Moskaugebietes, „Boghed“ genannt, stellt eigentlich ein Butumen dar. Er enthält 68,5% C, liefert bei Dest. mit Sand 45,5% Teer, 11,2% W., 14,6% Gas u. nur 28,7% Halbkoks, gibt an 3% ig. NaOH bei 240° 5,3% eines asphaltartigen Stoffes ab. Bzl. zieht 2,8% Öl aus; nach Erhitzung des Bogheds auf 320° steigt die vom Bzl. extrahierbare Menge auf 8,9%. — Größtenteils gehört die Moskauer Kohle den Braunkohlen an. Im frischen Zustande besteht sie aus 31% W., 17% Asche, 3% S, 20% flüchtigen organ. Bestandteilen u. 29% Koks. Um die Brennbarkeit der Kohle, die viel zu wünschen übrig läßt, zu verbessern, ließ Vf. die Kohle aus einer kolloiden Eisenhydroxydlsg. Fe(OH)₃ adsorbieren, trocknete sie danach in CO₂-Strom u. bestimmte den zeitlichen Temperaturanstieg der in einem Luftstrom von außen erhitzten Kohle. Der Temperaturanstieg der mit Fe(OH)₃ aktivierten Kohle ist bedeutend steiler als der von roher Kohle. Durch Fe(OH)₃ kann aber nur eine an Humus reiche Kohle aktiviert werden: die Verbrennung der Steinkohle aus England oder Donetzbecken wird durch Fe(OH)₃ nur erschwert. — Eine techn. verwertbare Methode zum Versetzen der Kohle mit Eisenoxyd fehlt noch. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 35—41. 1925.) BIKERMAN.

Ludwig Rheinfelder, *Das Verfahren von F. Bergius in seiner Anwendung auf Steinkohlenteere*. In einem Vorvers. wurde berginisierte Mannheimer Gasanstaltsteer untersucht. — Aus den unter 200° sd. Leichtölen zweier aus verschiedenen Berginierungsoperationen herrührenden Emmagrubenteere konnten nach dem Entfernen der sauren u. bas. Bestandteile drei in reichlichen Mengen zwischen 70 u. 170° dest. Fraktionen isoliert werden; die erste lieferte durch Ausfrieren Benzol, das im zweiten Vers. als Benzolsulfosäureamid F. 150° identifiziert wurde. Aus der zweiten Fraktion wurde Toluol als p-Bromtoluol F. 28° u. als p-Toluolsulfosäurechlorid F. 69° identifiziert. Die physikal. Konstanten der dritten Fraktion stimmten im ganzen mit denen für reines Xylol überein, doch gelang es nur bei dem aus dem zweiten Vers. herrührenden Prod. 2,4,6-Trinitro-m-xylol F. 182° darzustellen. — Die unter 70° sd. Neutralöle werden als ein Gemisch von aliph. oder cycl. gesätt. mit geringen Mengen von ungesätt. u. arom. KW-stoffen angesprochen; mit Hilfe der Bromzahl wurde der Gehalt an hydroaromat. KW-stoffen ermittelt, die in gleicher Weise in der Benzolfraktion festgestellt wurden. — In sehr geringen Mengen wurden niedrigsd. aliph. oder cycl. gesätt. KW-stoffe, vielleicht auch Cyclohexan isoliert. — Die sauren u. bas. Bestandteile des Berginöles. — Durch das Berginieren hatte der Gehalt an niedrigsd. Phenolen (Carbolsäure), stark zugenommen u. zwar im zweiten Vers. mehr als im ersten, während die höheren Homologen entsprechend abgenommen hatten. Auch bei den Basen hatten sich die Kpp. stark nach unten verschoben. — Aus dem rohen Destillat des ersten Vers. konnte Anilin als Anilinsulfat abgeschieden werden, was bei dem Dest. des zweiten Vers. nicht gelang. — Die chem. Vorgänge beim Berginieren. — Aus der Zunahme der niedrigsd. Fraktionen u. aus der Abnahme der hochsd. Stoffe wird gefolgert, daß sich aus letzteren beim Berginieren Alkylgruppen abgespalten haben, zumal die aus dem Druckgefäß nach Beendigung des Berginierens abgeblasenen Gase große Mengen KW-stoffe der Methanreihe enthielten; ebenso wurden aus den höheren Phenol- u. Anilinhomologen Alkylgruppen abgespalten. Die Verschiedenheit in den Prodd., die aus den zwei mit Emmagrubenteer ausgeführten Verss. resultieren, wird damit erklärt,

daß bei der einen Berginisierung höhere Reaktionstemp. u. höherer Druck angewandt worden waren. Hierdurch scheint eine Zers. der Carbonsäure eingetreten zu sein, während das Fehlen von Anilin in dem Reaktionsprod. des anderen Vers. darauf hindeutet, daß bei diesem die Temp. zur Abspaltung von Alkylgruppen nicht ausgereicht hat. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 2. 34—67. 1925. Sep.)

FRIEDMANN.

Ch. Berthelot, *Eine Gefahr für die Benzolindustrie. Knappheit an Washöl.* Die für die Benzolindustrie entstehende Gefahr sollte dadurch abgewendet werden, daß die Kokereien selbst den anfallenden Teer destillieren; ferner sollten in Anlehnung an deutsche Vorschläge (Gas- u. Wasserfach 67. 163—65; C. 1924. II. 135) Paraffinölfractionen des Tieftemperaturteeres an Stelle von Naphthalinölen zur Benzolabsorption verwendet werden. (Le Pétrole 16. 778—79.)

FRIEDMANN.

Otto Hilgenstock, *Vakuum- oder Dampfdestillation des Benzols.* Im Anschluß an die Auseinandersetzungen über die Vorzüge u. Nachteile der Vakuum- u. Dampfdest. des Bzl. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Dampfdest. der Dest. unter Vakuum hinsichtlich der Abtreibungsgeschwindigkeit u. des Dampf-, Washöl- u. Kühlwasserverbrauchs vorzuziehen ist; die Dampfdest. ist in bezug auf die Auswertung des Gases, die Beschaffenheit des Vorprod., den Verschleiß der Eisenapp. dem Vakuumverf. zum mindesten nicht unterlegen. (Brennstoffchemie 7. 87—89.)

FRIEDMANN.

H. Bähr und **G. Rühl**, *Polemik gegen A. SCHMALENBACHS Kritik* (Glückauf 62. 45; C. 1926. I. 1908) ihrer Unters. über Vakuumdest. u. Dampfdest. bei der Benzolgewinnung (Glückauf 61. 574; C. 1925. II. 440.) (Glückauf 62. 506.)

BÖRNSTEIN.

M. Schachnasarow, *Produktion und Ausnutzung des Gases auf der Halbinsel Apsheron.* Übersicht der Geschichte u. der gegenwärtigen Lage der Gewinnung des Naturgases, dessen Produktion im Jahre 1925 ca. 340 Mill. cbm erreicht hat. (Neftjanoe Chozjajstwo 10. 355—65.)

BIKERMAN.

K. C. Sclater, *Die Bedeutung des Gasgehalts für die Erdölproduktion.* Menge u. Druck des mit dem Öl aus einem Erdölbrunnen austretenden Gases sind von Einfluß auf Dauer u. Ergiebigkeit der Ölausbeute; durch eine Regelung der erstoren kann letztere vergrößert werden. (Mining and Metallurgy 7. 169—71.)

BÖRNSTEIN.

F. C. Gaisser, *Über Braunkohlen aus dem Ries.* Bericht über Analysen von stark verwitterten Braunkohlen des Obermiozäns im Ries. (Metallbörse 16. 1041. 1113—14. 1169—71. Geolog. Abt. des württemberg. statist. Landesamts.)

BEHRLE.

F. Bössner, *Petrol- und Teerkohlenwasserstoffe.* Vf. zählt einige KW-stofftypen auf, geht auf die unterschiedliche Zus. von Erdölen ein u. stellt Erdölaspalt dem Teer gegenüber. Er erzählt einiges über die Entstehung von Erdöl u. Kohle, von Urteergewinnung, Hochtemperaturteer, seinen Bestandteilen u. ihrer Fraktionierung. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. 66. 13—17.)

FRIEDMANN.

N. Zelinsky und **W. Smirnow**, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptanaphthen.* (Neftjanoe Chozjajstwo 9. 372—78. 1925. — C. 1926. I. 73.)

ANDRUSSOW.

D. B. Dow und **L. P. Calkin**, *Löslichkeit und Einfluß von natürlichen Gasen und von Luft in Rohöl.* (Unter Mitarbeit von C. E. Reistle, jr.) Ausführliche Unters. über den Einfluß von Druck u. Temp. auf die Löslichkeit von Gasen in rohen Erdölen verschiedener Provenienz, sowie hiervon abhängende Faktoren, wie z. B. die Viscosität. Aus den Diagrammen geht die Gültigkeit der Gesetze von HENRY u. DALTON hervor, doch erweist sich die Löslichkeit je nach dem Rohöl als sehr verschieden. Auch die Viscosität wird in erster Linie vom Rohöl, dann von der Menge u. von der Art des darin gel. Gases bestimmt. Tritt Oxydation ein, so wächst die Viscosität, andernfalls sinkt sie. (Oil Gas Journ. 24. No. 49. 122—32. Bureau of Mines und Wyoming, Univ.)

HELLER.